

19.2 g Äthylschwefelchlorid tropfenweise zugegeben, wobei lebhaftes HCl-Abspaltung eintritt. Dann wird zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Man gießt nun auf Eiswasser, gibt Salzsäure zu und trennt nach Zugabe von etwas Äther im Scheidetrichter. Man äthert nach, schüttelt mit Natriumhydrogencarbonat, trocknet mit Calciumchlorid, zieht den Äther und nicht umgesetztes Benzol ab und destilliert i. Vak.: Gelbliches, unangenehm riechendes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 123°. Diese Verbindung wurde schon auf anderem Wege dargestellt<sup>3)</sup>.

Methylmercapto-*m*-dimethylbenzol (XXII): Man mischt 21.2 g *m*-Xylol mit 16.5 g Methylschwefelchlorid und trägt unter Rühren und Kühlen in kleinen Portionen 13.3 g frisches Aluminiumchlorid ein, wobei starke HCl-Abspaltung erfolgt. Zur Reaktionsbeendigung erwärmt man noch einige Zeit am Rückflußkühler. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei XXI. Hellgelbes, dumpf riechendes Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 120°. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>S (154.2) Ber. C 70.05 H 9.15 S 20.7 Gef. C 70.36 H 8.03 S 18.8

## 50. Friedrich Nerdel und Gottfried Bankwitz\*): Notiz über die Umsetzung von *p*-Nitro-benzylcyanid mit Säurechloriden

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 1. Dezember 1953)

Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von *p*-Nitro-benzylcyanid mit Säurehalogeniden werden beide Wasserstoffatome der Methylen-Gruppe durch Acylreste ersetzt.

Bei unseren Untersuchungen über die Nitro-hydratropasäuren<sup>1)</sup> hatten wir gefunden, daß für die Darstellung des *p*-Isomeren die Methylierung von Benzylcyanid zum Hydratropasäure-nitril und dessen Nitrierung ein brauchbarer Weg ist. In diesem Zusammenhang tauchte die Frage auf, ob nicht auch die Methylierung von *p*-Nitro-benzylcyanid in analoger Weise durchführbar sein könnte.

Bei der Durchsicht der Literatur stießen wir auf die Angabe von J. Lifschitz und F. W. Jenner<sup>2)</sup>, daß aus dem Natriumsalz des *p*-Nitro-benzylcyanids mit Methyljodid ein *aci*-Nitroester zu erhalten sei, der sich beim Stehenlassen oder auch schon bei unvorsichtiger Aufarbeitung in das *m*-Methyl-*p*-nitro-benzylcyanid umlagere. Hierbei ist zu erwähnen, daß nach den Literaturangaben vom *p*-Nitro-benzylcyanid 2 Reihen chromoisomerer Salze existieren, eine rote und eine grüne Reihe. Die roten Salze sind labil, sie entstehen zuerst und lagern sich unter verschiedenartigen Einflüssen in die grünen Salze um. Eine eindeutige Entscheidung über die Struktur dieser Salze gibt es bisher nicht. Ohne auf die Frage einzugehen, ob derartige *aci*-Nitroderivate aromatischer Nitroverbindungen überhaupt existieren, erschien uns die Umlagerung in das *m*-Methylderivat, bei der die Methylgruppe in die *o*-Stellung zur Nitrogruppe wandern soll, außerordentlich unwahrscheinlich, denn sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte der Nitrogruppe und der Cyangruppe sind nicht die zur Nitrogruppe *o*-ständigen, sondern die *m*-ständigen Wasserstoffatome aktiviert. Falls es sich aber bestätigen sollte, daß diese Umlagerung eintritt, wäre damit ein sehr interessanter Weg zur Darstellung von *m*-Di-

<sup>3)</sup> E. O. Beckmann, J. prakt. Chem. 17, 457 [1878]; R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1275 [1880]; O. Stadler, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2078 [1884].

\* ) G. Bankwitz, Dissertat., Techn. Universität Berlin-Charlottenburg, 1953.

<sup>1)</sup> F. Nerdel u. L. Fischer, Chem. Ber. 87, 217 [1954].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1730 [1915].

alkylbenzol-Derivaten gegeben. Aus diesen Gründen haben wir die Lifschitzschen Angaben nachgearbeitet, sie aber nicht reproduzieren können. Ebenso wenig gelangen uns analoge Versuche mit Äthyljodid, Benzyljodid, Benzylbromid und Allylbromid. Es entstehen hierbei allerdings stets in geringem Umfang nicht kristallisierende Reaktionsprodukte, die mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln auffallende Farbeffekte geben, deren Natur wir bisher nicht klären konnten.

Für die Darstellung des Natriumsalzes des *p*-Nitro-benzylcyanids haben wir ein sehr bequemes Verfahren gefunden. Es scheidet sich nahezu quantitativ ab, wenn man die absolut benzolische Lösung von *p*-Nitro-benzylcyanid mit einer konzentrierten Natriummethylatlösung versetzt. Übersichtlich und eindeutig verliefen die Umsetzungen dieses Natriumsalzes mit Benzoylchlorid. Versetzt man die Benzol-Suspension dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid, so verschwindet die dunkle Farbe des Salzes nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad. Beim Aufarbeiten erhält man die Hälfte des angewandten *p*-Nitro-benzylcyanids unverändert zurück, während eine etwa gleich große Menge einer Verbindung der Bruttoformel  $C_{22}H_{14}O_4N_2$  vom Schmp. 192–193° zu isolieren ist, die sich als [*p*-Nitro-phenyl]-dibenzoylcyan-methan erwies. Es sind also beide Wasserstoffatome der Methylen-gruppe durch Benzoylgruppen ersetzt. Die Verbindung gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure und *p*-Nitro-benzoesäure. Bei der Verseifung werden die Cyangruppe und ein Benzoylrest abgespalten, und es bildet sich Phenyl-[*p*-nitro-benzyl]-keton.

Um auszuschließen, daß eine Benzoylgruppe anhydrid- oder esterartig an die Nitrogruppe gebunden ist, wurde die Verbindung katalytisch hydriert; es entstand hierbei unter Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe ein Amin der Bruttoformel  $C_{22}H_{16}O_2N_2$ , das als Acetylverbindung charakterisiert wurde. Es enthält noch beide Benzoylgruppen, wodurch die oben angegebene Konstitution gesichert ist.

In völlig analoger Weise erhielten wir aus dem Natriumsalz des *p*-Nitro-benzylcyanids mit *p*-Nitro-benzoylchlorid das [*p*-Nitro-phenyl]-bis-[*p*-nitro-benzoyl]-cyan-methan der Bruttoformel  $C_{22}H_{12}O_8N_4$ , Schmp. 156–158°.

### Beschreibung der Versuche

Natriumsalz des *p*-Nitro-benzylcyanids: In einem mit Rückflußkühler und Calciumchlorid-Rohr versehenen Rundkolben wurde aus 7.05 g *p*-Nitro-benzylcyanid und der eben genügenden Menge (etwa 40 ccm) trockenem Benzol eine heiß gesättigte Lösung bereitet. Die äquivalente Menge von 1 g Natrium wurde in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Die etwas abgekühlte alkohol. Lösung des Methylats wurde unter intensivem Rühren rasch in die klare benzolische Cyanidlösung gegossen und der entstandene schwarze Brei nach Kühlung mit Eiswasser abgesaugt und mit Äther gewaschen bis dieser nur noch schwach rot-violett, fast farblos ablief. Das zusammengebackene Rohsalz wurde im Vak.-Exsiccator über Diphosphorpentoxyd und Paraffinöl getrocknet. Die Ausbeute an dem ohne weitere Reinigung verwendbaren Salz betrug über 90% der Theorie.

[*p*-Nitro-phenyl]-dibenzoyl-cyan-methan: Unter 100 ccm trockenem Benzol wurden 9 g des Natriumsalzes fein zerrieben, in einen 250-ccm-Rundkolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Calciumchlorid-Rohr übergeführt und auf dem Wasserbad erwärmt. Es wurden 7 g Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben und  $\frac{1}{2}$  Stde. im Sieden gehalten. Die schwarze Farbe der Suspension war schmutzig-grün geworden. Zusatz von weiteren 3.5 g Benzoylchlorid ließen das Reaktionsgemisch nach 10 Min. Kochen gelb werden. Noch heiß wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt, mit heißem Benzol gewaschen und das klare Filtrat auf etwa 10 ccm eingeeengt. Zu der noch

warmen braunen Lösung wurden 30 ccm absol. Methanol hinzugefügt, wobei sich neben Ester ein schon ziemlich reines, gelbes krist. Produkt bildete. Schmp. 189–190°. Ausb. 4 g (44.5% d.Th.). Aus Alkohol/Dioxan im Verhältnis 2:1 umkristallisiert, schmolz die reine Verbindung bei 192–193°.

$C_{22}H_{14}O_4N_2$  (370.3) Ber. C 71.40 H 3.78 N 7.60 Gef. C 71.23 H 3.79 N 7.64  
Mol.-Gew. (nach Beckmann) Gef. 368.6.

[*p*-Amino-phenyl]-dibenzoyl-cyan-methan: 3 g vorstehender Nitroverbindung wurden, in 60 ccm Alkohol und 60 ccm Dioxan gelöst, mit Raney-Nickel hydriert. Die Hydrierung verlief bei Zimmertemperatur rasch und war nach Aufnahme der 3 Moll. Wasserstoff entspr. Menge beendet.

Der gelbe, in Methanol und Äther sehr leicht lösliche Rückstand des vom Katalysator abfiltrierten und eingeeengten Filtrats bildete aus Chloroform/Petroläther 1:5 ein intensiv gelbes Kristallmehl vom Schmp. 138–138.5°.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$  (340.3) Ber. C 77.80 H 4.70 N 8.25 Gef. C 78.45 H 4.61 N 8.03  
Mol.-Gew. (nach Beckmann) Gef. 340.8.

Acetylderivat: 0.5 g des gelben Amins wurden in Pyridin mit Acetylchlorid acetyliert, mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol, dann aus Benzol als weißes Pulver vom Schmp. 224–225° erhalten.

$C_{24}H_{18}O_3N_2$  (382.3) Ber. C 75.38 H 4.73 N 7.35 Gef. C 75.39 H 4.76 N 7.37

Verseifung des [*p*-Nitro-phenyl]-dibenzoyl-cyan-methans: Da die Cyangruppe weder mit 10-proz. Natronlauge, noch mit alkohol. Kalilauge oder mit Salzsäure verseifbar war, wurden 2 g der Verbindung mit 60 ccm 50-proz. reiner Schwefelsäure versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 30 Min. sublimierte fast reine Benzoesäure aus der Lösung in den aufgesetzten Kühler. Die erkaltete dunkle Lösung wurde auf Eis gegossen und die abgeschiedene graue Masse abgesaugt. Anschließend wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Sodalösung kurz erwärmt. Der ungelöste Rückstand ergab aus Benzol derbe, schwach grünliche Kristalle vom Phenyl- [*p*-nitro-benzyl]-keton vom Schmp. 142–142.5°. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat, dargestellt aus *p*-Nitro-phenyl-essigsäurechlorid und Benzol nach Friedel-Crafts, zeigte keine Depression.

$C_{14}H_{11}O_3N$  (241.2) Ber. C 69.75 H 4.60 N 5.80 Gef. C 69.64 H 4.69 N 5.89

[*p*-Nitrophenyl]-bis- [*p*-nitro-benzoyl]-cyan-methan: 9.5 g des frisch dargestellten Natriumsalzes des 4-Nitro-benzylcyanids wurden mit 100 ccm trockenem Benzol verrieben und diese Suspension mit der benzolischen Lösung von 9.6 g *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Die schwarze Suspension wurde nach 1/2stdg. Kochen unter Rückfluß grün. Man ließ nochmals 4.5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid zutropfen; nach 20 Min. weiterem Kochen stand über dem flockig ausgeschiedenen Kochsalz eine klare, gelbbraune Lösung, die noch heiß abgesaugt wurde. Das Benzol wurde abdestilliert, der ölige Rückstand mit wenig absol. Methanol versetzt, worauf nach 1/2stdg. Stehenlassen ein gelber Kristallbrei von *p*-Nitro-benzoesäure-methylester und dem substituierten Methan entstand. Der größte Teil des unveränderten *p*-Nitro-benzylcyanids blieb gelöst. Durch fraktionierte Kristallisation wurden schließlich etwa 0.5 g [*p*-Nitrophenyl]-bis- [*p*-nitro-benzoyl]-cyan-methan als ockergelbes krist. Pulver vom Schmp. 156–158° erhalten, das beim Erhitzen verpuffte.

$C_{22}H_{12}O_8N_4$  (470.3) Ber. C 57.40 H 2.62 N 12.2 Gef. C 56.71 H 2.70 N 12.47  
Mol.-Gew. (nach Beckmann) Gef. 470.1.