

# Über die Umsetzung von Acrylsäurenitril mit aromatischen Diazoniumsalzen.

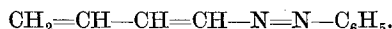
Von

W. H. Brunner und H. Perger.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 6. August 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

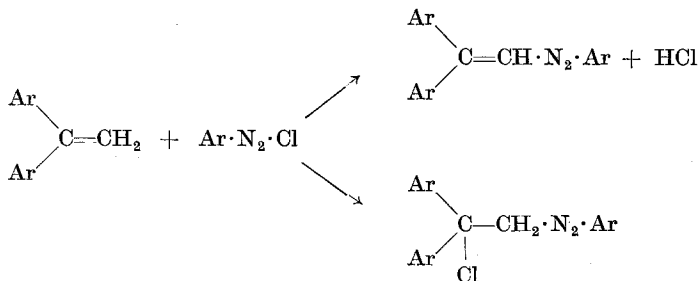
Die Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit olefinischen Verbindungen ist erst in neuerer Zeit gelungen. Erstmals gelang es *K. H. Meyer*<sup>1</sup> Kohlenwasserstoffe mit *konjugierten* Doppelbindungen wie Butadien, Isopren,  $\alpha$ -Methylbutadien und besonders  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadien mit aromatischen Diazoverbindungen in Eisessiglösung zu kuppeln, wobei er gemischte Azoverbindungen folgender Struktur erhielt:



Bei isolierten Doppelbindungen wie beim Äthylen und Propylen gelang ihm die Kupplung nicht.

*Quilico*<sup>2</sup> gelang es nicht, aromatische Diazoverbindungen in alkalischer Lösung mit Zimtsäure, p-Methoxyzimtsäure, Piperinsäure und deren Estern umzusetzen.

*Dilthey*<sup>3</sup> setzte aromatische Diazoniumhalogenide mit asymmetrischen Diaryläthylenen in Eisessig um und erzielte dabei Kupplung am  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Das Anion des Diazoniumsalzes lagerte sich dabei in einigen Fällen an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom an.



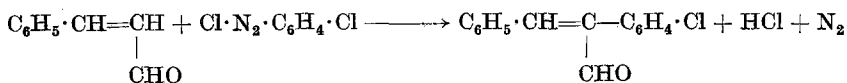
<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1468 (1919).

<sup>2</sup> Chem. Zbl. **31 I**, 1276.

<sup>3</sup> J. prakt. Chem. **142**, 189 (1935).

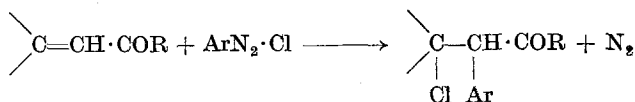
*Meerwein*<sup>4</sup> fand, daß  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen und deren Derivate unter geeigneten Versuchsbedingungen mit aromatischen Diazoniumhalogeniden reagieren. Er erhielt dabei jedoch *keine Azoverbindungen*, sondern der Diazostickstoff wurde quantitativ abgespalten und in der Mehrzahl der untersuchten Fälle wurde das am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

So erhielt er aus Zimtaldehyd und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid  $\alpha$ -(4-Chlorphenyl)-zimtaldehyd:



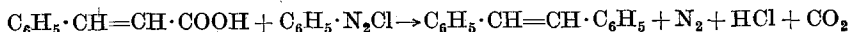
Analog reagierten Zimtsäurenitril, Cumarin, Umbelliferon.

In anderen Fällen erhielt er neben den  $\alpha$ -arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der bei dem Zerfall der Diazoniumhalogenide auftretenden Reste (Aryl und Halogen) an die Doppelbindung, wobei das Halogen an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom, die Arylgruppe an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom herantrat:



Dies war der Fall bei den Estern der Zimtsäure, Maleinsäure und Fumar-säure.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigte die Zimtsäure insofern, als im Verlauf der Reaktion außer Stickstoff und Halogenwasserstoff auch die Carboxylgruppe zum größten Teil als  $\text{CO}_2$  abgespalten wurde, so daß an Stelle der  $\alpha$ -arylierten Zimtsäuren als *Hauptprodukt* Stilbene auftraten:



Die nebenher entstehenden  $\alpha$ -arylierten Zimtsäuren konnten nur bei Verwendung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in reinem Zustand isoliert werden.

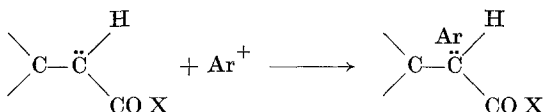
Als Nebenreaktion bei allen seinen Versuchen konnte *Meerwein* die Bildung von Halogenbenzolen als Produkte einer normalen *Sandmeyer*-Reaktion und bei Verwendung von Aceton als Verdünnungsmittel die Bildung von Halogenaceton beobachten.

Über den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung hat *Meerwein* die Anschauung, daß sich wahrscheinlich keine azostickstoffhaltige Zwischenprodukte bilden. Eine 1,4-Addition schließt er ebenfalls aus durch die nicht näher belegte Angabe, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen (Butadien) unter seinen Versuchs-

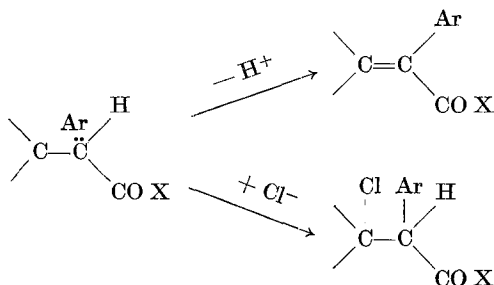
<sup>4</sup> J. prakt. Chem. 152, 237—266 (1939).

bedingungen im Gegensatz zu der erwähnten Arbeit von *K. H. Meyer* unter Abspaltung von Diazostickstoff wie die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen reagieren.

Er nimmt deshalb an, daß „der erste Schritt der vorliegenden Reaktion in einem Zerfall des Diazoniumsalzes in Stickstoff und Arylion besteht, begünstigt durch die starke Polarisationswirkung der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung“.<sup>5</sup> Das Arylion addiert sich unter Ergänzung seines Elektronensextetts an die polare, reaktionsfähige Form der Doppelbindung, und zwar an das negative, das einsame Elektronenpaar tragende Kohlenstoffatom:



Das entstehende Carbeniumion kann sich nun entweder durch Abstoßen eines Protons oder durch Einfangen eines Halogenions stabilisieren:



Über die katalytische Wirkung der Cuprisalze und den Einfluß des Lösungsmittels macht er keine näheren Aussagen, doch schließt er die Bildung von Salzen der Cuprichlorwasserstoffsäure aus, mit der Begründung, daß sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

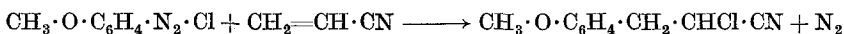
Die *Meerweinsche* Auffassung vom Reaktionsmechanismus, so bestechend einfach sie auch scheint, vermag doch nicht alle seine Versuche zwanglos zu erklären, denn, würde der Zerfall des Diazoniumsalzes durch die Polarisation der Doppelbindung bedingt sein, so dürfte der nicht polarisierte, weil symmetrische Fumarsäureester mit Diazoniumhalogeniden nicht reagieren.

Bei der Umsetzung von Acrylsäurenitril mit Benzoldiazoniumchlorid nach der *Meerweinschen* Methode wurde an Stelle des erwarteten  $\alpha$ -Phenylacrylsäurenitrils das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril erhalten, daneben konnte Chlorbenzol isoliert werden:



<sup>5</sup> l. c. S. 245.

Im Gegensatz zu allen *Meerweinschen* Ergebnissen trat also hier der Arylrest nicht an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Dieses zunächst überraschende Ergebnis war die Veranlassung, weitere Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufes anzustellen und es wurde dabei festgestellt, daß auch p- oder o-methoxy-, m- oder p-nitro-, p-sulfo-, p-carboxy-, p-chlorsubstituierte Diazoniumhalogenide die entsprechenden  $\alpha$ -Chlorhydrozimtsäurenitrile gaben. So z. B. gab p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(4-methoxyphenyl)-propionitril:



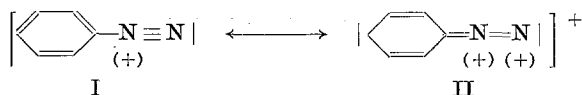
Um die Wirkung der Cuprisalze zu untersuchen, wurde zunächst Benzoldiazoniumsulfat mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$  umgesetzt, wobei in schlechter Ausbeute  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril erhalten wurde. Ebenso wurde Benzoldiazoniumbromid in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$  mit Acrylsäurenitril umgesetzt und bei der Aufarbeitung wurde neben  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionitril auch  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril erhalten, und zwar verhielten sich die gewonnenen Ausbeuten von Chlor- und Bromderivat wie 1 : 1. Bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von  $\text{CuBr}_2$  verhielten sich die erhaltenen Ausbeuten an Chlor- und Bromderivat wie 1 : 13.

Diazoanion	Kupferanion	Reaktionsprodukt	Gesamt-Ausbeute
$\text{SO}_4$	Cl	24% $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril . . . . .	24%
Br	Cl	42,3% $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril . . . . .	81,8%
		39,5% $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionitril . . . . .	
Cl	Br	6% $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril . . . . .	83,5%
		77,5% $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionitril . . . . .	

#### Deutung der experimentellen Befunde.

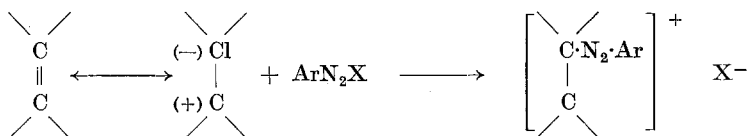
Auf Grund der Versuche mit Wechsel des Anions in der Diazokomponente und im Kupfersalz wird angenommen, daß sich, wie bei der *Sandmeyer*-Reaktion, ein komplexes Anion  $[\text{CuCl}_4]^{--}$  bzw.  $[\text{CuCl}_2\text{Br}_2]^{--}$  bildet.<sup>6</sup>

Durch die starke Polarisation dieses komplexen Anions und unter dem Einfluß polarisierender Lösungsmittel, wie Wasser, Aceton, Pyridin, Acetonitril, sowie durch Zusatz von Salzen (Natriumacetat, Natriumchloracetat bzw. Pyridinacetat) wird die Mesomerie des Diazoniumkations in Richtung auf die stark polare unbeständige Form II verschoben:



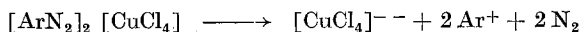
<sup>6</sup> H. H. Hodgson, J. chem. Soc. London 1942, 720.

Bei der Annäherung dieses polaren Kations an die Doppelbindung wird letztere polarisiert bzw. eine bereits vorhandene Polarisation wird verstärkt. Im Hinblick auf die Arbeiten von *K. H. Meyer*, *Wizinger* und *Dilthey* könnte man annehmen, daß sich das Diazoniumkation nun an das negative Kohlenstoffatom anlagert unter Bildung eines Azokörpers, der bei den Versuchsbedingungen von *Meerwein* und uns in Stickstoff, Arylkation und Carbeniatanion zerfällt, während unter den Versuchsbedingungen von *K. H. Meyer*, *Wizinger* und *Dilthey* der Azokörper sich isolieren läßt:



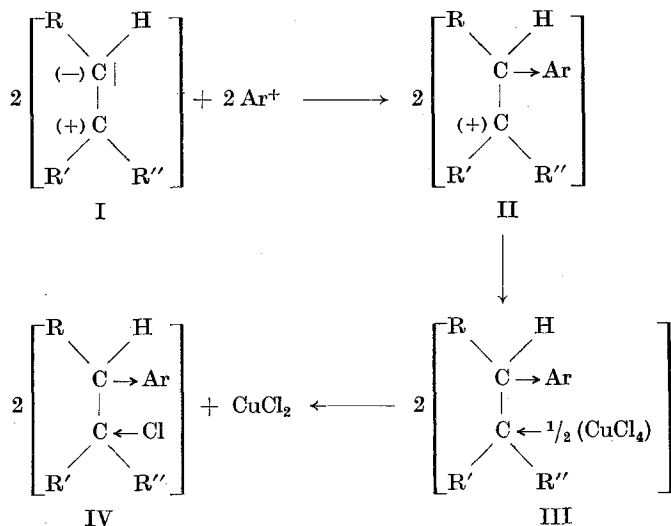
Es ist sehr bedauerlich, daß nur bei *K. H. Meyer* die Versuchsbedingungen genau angegeben sind, nach welchen bei Butadien die Bildung des gemischten Azokörpers erfolgt, während *Meerwein* nicht angibt, wie er am Butadien den zweiten Reaktionsverlauf, die Arylierung des Butadiens, erzielt.

Nach den Ergebnissen von *K. H. Meyer* sind diese von ihm isolierten gemischten Azoverbindungen sehr beständig. Es scheint daher wenig wahrscheinlich, daß die Arylierung in unseren und *Meerweins* Versuchen die Stufe der von *K. H. Meyer* isolierten Azoverbindungen durchläuft. Wahrscheinlicher scheint jedoch, daß bei der Annäherung des Diazoniumkomplexes an die Doppelbindung nicht nur diese polarisiert wird, sondern auch das Diazoniumkation soweit polarisiert wird, daß es in Arylkation, Stickstoff und komplexes Anion zerfällt:

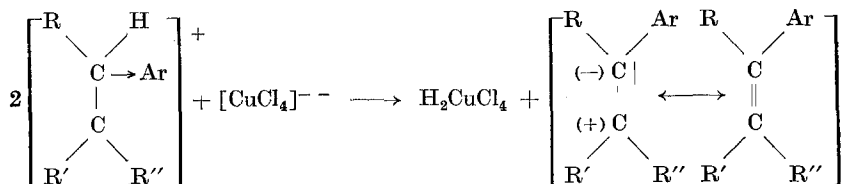


Eine Entscheidung darüber, welcher der beiden Reaktionsverläufe den Tatsachen entspricht, kann noch nicht getroffen werden; dies wird erst möglich sein 1. nach der Behandlung der *K. H. Meyerschen* bzw. *Dilthey'schen* Azokörper mit Metallsalzen, 2. nach der Umsetzung der *Meerweinschen* Olefine mit Diazoniumsalzen in Abwesenheit von Metallsalzen.

Das bei dem Zerfall entstehende Arylkation addiert sich nun unter Ergänzung seines Elektronensextetts an das negativierte Kohlenstoffatom (II). Das am zweiten Kohlenstoffatom befindliche Elektronensextett hat das Bestreben, sich aufzufüllen. Hier greift nun das komplexe Anion ein und es bildet sich ein normales Additionsprodukt (III), das wegen seiner Labilität unter Abspaltung von  $\text{CuCl}_2$  sofort in ein Halogenadditionsprodukt (IV) übergeht:



Das Anion kann jedoch auch das am Kohlenstoffatom  $\text{C}_1$  befindliche Proton einfangen und mit ihm eine komplexe Säure bilden. Das am Kohlenstoffatom zurückbleibende Elektronenpaar muß sich als überschüssige negative Ladung mit der am unteren Kohlenstoffatom befindlichen positiven Ladung ausgleichen unter Rückbildung der Doppelbindung, wodurch ein Substitutionsprodukt entsteht:



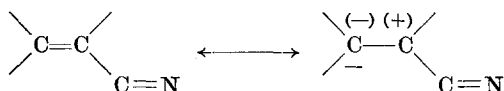
Daß sich intermediär ein Carbeniumsalz des komplexen Anions bildet, wird dadurch gestützt, daß bei einem der Versuche nach der Stickstoffabspaltung und Alkalisieren des Reaktionsgemisches in den ätherlöslichen Anteilen Kupfer nachgewiesen werden konnte.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß das Kupfer durch Komplexbildung als Halogenüberträger wirkt. Analog dürfte die Wirkung des Pyridins zu erklären sein, das sich unter Bildung von Pyridiniumsalzen anlagern kann.<sup>7</sup> So konnte bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril unter Zusatz von Pyridinacetat nach der Stickstoffabspaltung eine kristallisierte Verbindung erhalten werden, die bei der Wasserdampfdestillation in Pyridin und  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril zerfiel. Das Aceton ist an der Reaktion wahrscheinlich auch als

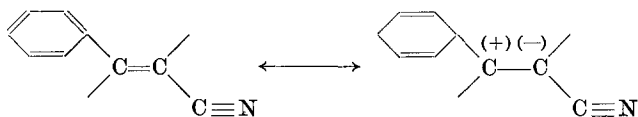
<sup>7</sup> Vgl. Pfeiffer-Wizinger, Liebigs Ann. Chem. 461, 139 (1928).

Halogenüberträger beteiligt, denn, wie *Meerwein* zeigen konnte, erhöhen die Faktoren, welche die Arylierungsreaktion begünstigen, auch die Ausbeute an Halogenaceton, doch kann darüber noch keine nähere Aussage gemacht werden.

Das abweichende Verhalten des Acrylsäurenitrils gegenüber den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen von *Meerwein* erklärt sich damit, daß im Acrylsäurenitril durch die Anhäufung von Elektronen in der Nitrilgruppe das  $\beta$ -Kohlenstoffatom negativiert wird.



Beim Zimtsäurenitril dagegen ist der elektronenabstoßenden Wirkung der Nitrilgruppe die elektronenabgebende Eigenschaft des Phenylrestes entgegengerichtet, und zwar muß die polarisierende Wirkung des Phenylrestes größer sein als die der Nitrilgruppe, so daß das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom negativiert wird.



Wird die polarisierende Wirkung des Phenylrestes durch negativierende Substituenten ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$  usw.) in p-Stellung abgeschwächt, so wird unter Umständen eine Kompensation der beiden entgegengerichteten Effekte eintreten und es kann keine Umsetzung stattfinden. So konnte *Meerwein* wahrscheinlich aus diesem Grunde p-Nitrozimtsäure mit Diazoniumsalzen nicht zur Umsetzung bringen. Auch die Herabsetzung der Kupplungsfähigkeit von asymmetrischen Diaryläthylenen mit aromatischen Diazoverbindungen durch negativierende Substituenten am  $\beta$ -Kohlenstoffatom<sup>8</sup> dürfte auf diesen Effekt zurückzuführen sein.

### Experimenteller Teil.

Das Acrylsäurenitril wurde aus Äthylencyanhydrin durch Wasserabspaltung hergestellt. Die Wasserabspaltung wurde nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie<sup>9</sup> durchgeführt. 400 g Äthylencyanhydrin wurden in einem Rundkolben mit aufgesetzter Fraktionierkolonne und angeschlossenem Kühler mit 40 g granuliertem Zinn zum Sieden erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde so geregelt, daß die Temp. der übergelenden Dämpfe nicht über 100° anstieg. Das Acrylsäurenitril wurde vom Wasser abgetrennt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vorgetrocknet und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  abdestilliert. Anschließend wurde es noch einmal rektifiziert. Die Reinheit des Präparates wurde durch Bestimmung des Brechungsindex kontrolliert.  $\text{Sdp}_{720}$  75 bis 76°,  $n_D^{15} = 1,3960$ . Ausbeute 250 g (83,8% d. Th.).

<sup>8</sup> *Wizinger*, Z. angew. Chem. **46**, 756 (1933).

<sup>9</sup> DRP. 496372; Frdl. XVI/286 (1927—1929).

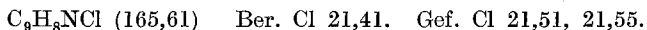
Die erforderliche Diazoniumsalzlösung wurde, wie bei *Meerwein*, im allgemeinen aus 1 Mol Amin, 2,7 bis 3,5 Mol Salzsäure (25%ig) und ein Mol  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in der doppelten Menge Wasser, bereitet.

Die Umsetzung des Acrylsäurenitrils mit der Diazoniumsalzlösung wurde nach den *Meerweinschen* Angaben durchgeführt.

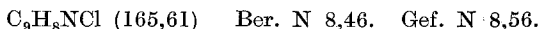
### 1. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril.

Eine auf 5° abgekühlte Lösung von 31,8 g (0,6 Mol) Acrylsäurenitril in 400 ccm Aceton, in dem 200 g kristallisiertes Natriumacetat suspendiert waren, wurde mit 0,6 Mol Benzoldiazoniumchloridlösung vermischt. Unter Rühren wurden 25 g Cuprichlorid, in wenig Wasser gelöst, zugegeben, worauf die Stickstoffentwicklung einsetzte. Reaktionstemp. 10 bis 11°, Versuchsdauer 1½ Stdn. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand ausgeäthert, der Äther zur Entfernung saurer Bestandteile mit Soda ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein braunschwarzes Öl, das der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge (81 g) ging bei 134 bis 138° (15 mm) als gelbrotcs Öl über, das nochmals im Vak. rektifiziert wurde. Sdp.<sub>12</sub> 127 bis 128°. Die weitere Reinigung gelang durch Ausfrieren in einer Kältemischung und anschließende Umkristallisation aus Petroläther. Es wurden derbe farblose Prismen erhalten vom Schmp. 21 bis 22,5°:  $n_D^{15} = 1,5370$ . Diese Verbindung wurde von *A. H. Cook*<sup>10</sup> hergestellt. Er gibt Sdp.<sub>13</sub> 128 bis 130°, jedoch keinen Schmp. an. Ausbeute 79 g (81% d. Th.).

Die Chlorbestimmung wurde nach *Rosenmund-Zetsche* durch katalytische Hydrierung durchgeführt:<sup>11</sup>



Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*:



Die alkalische Verseifung gab Zimtsäure. Schmp. 135°. Die katalytische Hydrierung im Methanol mit Palladiumkohle bei Atmosphärendruck gab neben HCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Hydrozimtsäurenitril (Sdp.<sub>1,2</sub> 103 bis 105°;  $n_D^{15} = 1,5236$ ), das bei der Verseifung Hydrozimtsäure, Schmp. 48 bis 49° (Literatur 49°), gab. Beim Kochen mit Chinolin wurde Zimtsäurenitril Schmp. 22°,  $n_D^{23} = 1,6043$  erhalten.

### 2. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(4-methoxyphenyl-)propionitril.

Die Reaktion verlief bei 12°, Versuchsdauer 4 Stdn. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 1. Bei der Vak.-Destillation ging die Hauptfraktion bei 174 bis 179° (25 mm) über. Die Reinigung erfolgte durch

<sup>10</sup> J. chem. Soc. London 1941, 506.

<sup>11</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 578 (1918).



Ausfrieren und Umkristallisieren aus Alkohol-Benzin (1 : 1). Es wurden derbe farblose Kristalle vom Schmp. 41 bis 42° erhalten. Ausbeute 76,2%.

$C_{10}H_{10}ONCl$  (195,64) Ber. Cl 18,12. Gef. Cl 18,11, 18,24.

Die alkalische Verseifung gab p-Methoxyzimtsäure. Schmp. 187° (bei 170° kristalline Flüssigkeit, Literatur-Schmp. 188°).

Die katalytische Hydrierung gab in quant. Ausbeute p-Methoxyhydrozimtsäurenitril (Sdp.<sub>13</sub> 164 bis 165°), das bei der Verseifung in p-Methoxyhydrozimtsäure (Schmp. 103 bis 104°) übergeführt wurde (Literatur-Schmp. 103 bis 105°).

Durch Kochen mit Chinolin wurde p-Methoxyzimtsäurenitril (Schmp. 63°) erhalten (Literatur-Schmp. 64°).

### 3. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(2-methoxyphenyl-)propionitril.

Das Rohprodukt wurde durch Ausfrieren und Umkristallisieren aus Alkohol-Benzin gereinigt. Schmp. 35 bis 37°, Sdp.<sub>13</sub> 135 bis 140°. Ausbeute 17,2%.

$C_{10}H_{10}ONCl$  (195,64) Ber. Cl 18,12. Gef. Cl 18,10, 18,17.

Die Verseifung gab 2-Methoxyzimtsäure Schmp. 185 bis 186° (Literatur-Schmp. 186°).

### 4. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(4-nitrophenyl-)propionitril.

Der harzige Rückstand wurde mehrmals in 50%igem Alkohol mit Tierkohle umkristallisiert. Es wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 108 bis 109,5° erhalten. Ausbeute 90,9% d. Th.

Halogenbestimmung nach *Carius*:

$C_9H_7O_2N_2Cl$  (210,63) Ber. Cl 16,84. Gef. Cl 16,76, 16,68.

Die Verseifung gab p-Nitrozimtsäure, die durch Sublimation gereinigt wurde. Schmp. 285° (Literatur-Schmp. 286°).

### 5. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(3-nitrophenyl-)propionitril.

In 60 ccm Aceton wurden 2,7 g Acrylsäurenitril gelöst und 9 g Natriumacetat darin suspendiert. Unter Rühren wurden 0,05 Mol Diazoniumchloridlösung zugegeben und zuletzt 2 g  $CuCl_2$  in 5 ccm Wasser eingetragen. Reaktionstemp. 18°, Versuchsdauer  $\frac{1}{2}$  Stde. Aus Alkohol wurden 6,2 g (58,5% d. Th.) gelbe Prismen vom Schmp. 74 bis 76° erhalten.

$C_9H_7O_2N_2Cl$  (210,63) Ber. Cl 16,84. Gef. Cl 16,93, 16,98.

Bei der Verseifung wurde m-Nitrozimtsäure Schmp. 199 bis 200° erhalten (Literatur-Schmp. 200°).

6. *α-Chlorhydrozimtsäurenitril-4-sulfosäure.*

Nach dem Einengen des Rückstandes im Vak. fällt das Rohprodukt beim Abkühlen in farblosen Tafeln aus. Umkristallisieren aus verd. Salzsäure. Es wurden 22,8 g (92,7% d. Th.) farblose Schuppen erhalten. Schmp. 137 bis 139°.

Chlorbestimmung nach *Rosenmund-Zetsche*:

$C_9H_8O_3NCIS$  (245,68) Ber. Cl 14,44. Gef. Cl 14,58, 14,50.

Die Verseifung gab Zimtsäure-4-sulfosäure. *Titration*: 0,4893 g Subst. verbrauchen 43,04 cem n/10 NaOH. Ber. 42,88 cem n/10 NaOH.

7. *α-Chlor-hydrozimtsäurenitril-4-carbonsäure.*

Nach der Wasserdampfdestillation wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Der Sodauszug wurde angesäuert und die ausgeschiedenen Kristalle wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 108 bis 109°. Ausbeute 9,3 g (88,1% d. Th.).

$C_{10}H_8O_2NCl$  (209,63) Ber. Cl 16,91. Gef. Cl 16,89, 17,02.

Die Verseifung ergab Zimtsäure-p-carbonsäure. *Titration*: 0,4407 g Subst. verbrauchen 46,23 cem n/10 NaOH. Ber. 46,35 cem n/10 NaOH.

8. *α-Chlor-β-(4-chlorphenyl-)propionitril.*

Bei der Aufarbeitung wurden 17,2 g (85,3% d. Th.) *α-Chlor-β-(4-chlorphenyl-)propionitril* erhalten. Farblose Prismen, Schmp. 56 bis 59°, Sdp.<sub>15</sub> = 153 bis 159°.

Chlorbestimmung nach *Carius*:

$C_9H_7NCl_2$  (200,06) Ber. Cl 35,44. Gef. Cl 35,29, 35,51.

Die Verseifung gab p-Chlorzimtsäure. Schmp. 241 bis 243° (Literatur-Schmp. 240 bis 242°).

9. *Umsetzung von Benzoldiazoniumsulfat mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von CuCl<sub>2</sub>.*

Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung wie bei den vorigen Versuchen. Der ätherische Auszug des Reaktionsgemisches wurde zunächst zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit gesättigter Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei sich ein brauner, kupferhaltiger Niederschlag ausschied. In der Bicarbonatlösung wurde sehr viel  $SO_4^{--}$  nachgewiesen. Nachdem die  $CO_2$ -Entwicklung beendet war, wurde der Äther mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert. Bei 14 mm ging zwischen 125° und 135° 4 g rotes Öl über, das sich nach der Reinigung als *α-Chlor-*

$\beta$ -phenylpropionitril erwies. Der harzige Destillationsrückstand wurde verascht und in der Asche konnte Kupfer nachgewiesen werden.

10. *Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von  $\text{CuBr}_2$ .*

An Stelle des Kupferchlorids wurde 0,1 Mol Kupferbromid auf 0,1 Mol Acrylsäurenitril verwendet. Reaktionstemp.  $22^\circ$ , Versuchsdauer 2 Stdn. Bei der Vakuumdestillation wurden zwei Fraktionen erhalten.

Fraktion 1: Sdp.<sub>15</sub> 129 bis  $133^\circ$  (1,0 g).

Fraktion 2: Sdp.<sub>15</sub> 143 bis  $145^\circ$  (16,3 g).

Beide Fraktionen wurden durch Ausfrieren und Umkristallisieren aus Benzin gereinigt. Fraktion 1 war  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril Schmp. 20 bis  $21^\circ$ ,  $n_D^{15} = 1,5372$ . Ausbeute 6,0%, Fraktion 2 war  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionitril. Schmp. 27 bis  $28^\circ$ . Sdp.<sub>16</sub> 144 bis  $145^\circ$ . (Literatur-Sdp.<sub>10</sub> 137 bis  $138^\circ$ . Schmp. nicht angegeben. [Baker-Lapworth.])

Brombestimmung nach *Rosenmund-Zetsche*:

$\text{C}_9\text{H}_8\text{NBr}$  (210,07) Ber. Br 38,04. Gef. Br 37,95.

11. *Umsetzung von Benzoldiazoniumbromid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$ .*

Die Reaktion wurde, wie oben, mit 0,1 molarer Menge durchgeführt. Es wurden bei der Aufarbeitung 7 g (42,3%)  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril und 8,3 g (39,5%)  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionitril isoliert.

12. *Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Acrylsäurenitril in Gegenwart von Pyridinacetat.*

Angewandt wurde  $\frac{1}{10}$  Mol Diazoniumsalz und  $\frac{1}{10}$  Mol Acrylsäurenitril unter Zusatz einer aus 13 g Pyridin, 10 g Eisessig und 50 ccm Wasser hergestellten Lösung von Pyridinacetat. Reaktionstemp. 12 bis  $25^\circ$ . Versuchsdauer 2 Stdn.

Im Laufe der Reaktion schied sich ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Versuche, diesen Niederschlag durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen fehl, da er sich immer zersetzte. Bei der Wasserdampfdestillation zerfiel er in Pyridin und  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylpropionitril. Ausbeute 12 g (72,5% d. Th.).

Nach Abschluß dieser Arbeit wurde den Verfassern das Referat einer ausländischen Arbeit<sup>12</sup> zugänglich, wonach Tyrosin und Phenylalanin aus Benzoldiazoniumchlorid und Acrylnitril dargestellt wird.

<sup>12</sup> *Gandry, Laval. Med. 9, 412 (1944); Canad. J. Res. 233, 88—90 (1945).*