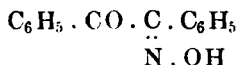
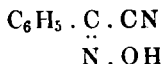


haben. (Anders die Einwirkung der salpetrigen Säure.) Das Desoxybenzoïn wird durch diese leicht in die Isonitrosoverbindung



übergeführt, und ebenso verhält sich das Benzylcyanid, welches bei gleicher Behandlung eine schön krystallisirende Verbindung von der Formel



liefert. Diese verhält sich, wie bei der Anhäufung saurer Gruppen in ihrem Molekül nicht zu verwundern, wie eine ausgesprochene Säure, und es konnten daher auch die Salze derselben dargestellt und des Näheren untersucht werden.

In Vorstehendem sind die unsern Gegenstand betreffenden Untersuchungen, welche in letztem Semester im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen und zum Theil schon beendet sind, ihren Umrissen nach skizzirt. Ausser dem Verfasser dieser Mittheilung haben sich an denselben die HH. Hausknecht, Knövenagel, Alexander Meyer, Neure, Oelkers, Pöpcke, Rattner, Schneidewind und Seliwanoff betheiligt. Eine ausführliche Publication der erlangten Resultate, sowie die Beschreibung der zahlreichen neuen Verbindungen, welche zur Feststellung der Ergebnisse dargestellt werden mussten, beabsichtige ich zu verschieben, bis ein einigermaassen abschliessendes Gesamtergebniss und ein vollkommenerer Ueberblick über die Weite des Gebiets erzielt sein wird.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 607. F. Ahrens: Ueber die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction zur Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan.

(Eingegangen am 1. November).

Wie ich vor einiger Zeit, Heft X dieser Berichte XIX, 1634, mittheilte, lässt sich Amidoterephthalsäure durch die Sandmeyer'sche Reaction in Cyanterephthalsäure und Trimellithsäure überführen.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer habe ich noch eine Reihe anderer substituierter Amidverbindungen der Sandmeyer'schen Reaction unterworfen, um den Einfluss der verschiedenartigen Substituenten auf den Verlauf der Reaction festzustellen.

# I. Umwandlung der Amidophenole in Cyanphenole und Oxysäuren.

Die Ueberführung des Orthoamidophenols in Orthocyanphenol gelang bei Anwendung einer in üblicher Weise — durch Eintragen von Nitrit in die salzsaure Lösung des Amidophenols — hergestellten Lösung der Diazoverbindung nur schlecht. Bessere Resultate wurden erzielt, als das Diazochlorid des Amidophenols zunächst isolirt wurde.

In die alkoholische Lösung von 1 g salzsauren Amidophenols wurde Aethylnitrit unter starkem Abkühlen eingetragen; auf Zusatz von Aether fällt das Diazophenolchlorid krystallinisch zu Boden. Die oben stehende Flüssigkeit wurde decantirt und der Krystallbrei in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln in die Cyankaliumkupfersulfatlösung — 5.5 g Cyankalium, 5 g Kupfersulfat, 30 g Wasser — eingetragen. Unter sehr heftiger Stickstoffentwicklung entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher das Cyanphenol nach dem Erkalten durch Säuren als schmutzigbraunes Oel ausgefällt wird.

Von den gleichzeitig ausfallenden Kupfercyaniden wird es durch Ausschütteln mit Aether getrennt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als braunes Oel, das erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen auf einem Thonteller und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol wurde die Substanz rein erhalten und erwies sich zufolge ihres Schmelzpunktes 195° C. und der Analyse als identisch mit dem schon früher dargestellten Orthocyanphenol.

0.1560 g der Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 14° C. und 762 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ CN \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 11.7	11.5 pCt.

Zur näheren Charakterisirung wurde das Nitril durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmolz bei 155—156°, gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, zeigte demnach alle Eigenschaften der Salicylsäure. Als solche erwies sie sich auch durch die Analyse des Silbersalzes.

0.2500 g Substanz lieferten 0.1104 g Silber.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ COO Ag \end{smallmatrix}$	Gefunden
Ag 44.08	44.2 pCt.

Für die Umwandlung von Metaamidophenol in Metacyanphenol ist die Isolirung des Diazophenolchlorids nicht nöthig. Die Diazotirung kann in gewöhnlicher Weise ausgeführt werden.

1 g *m*-Amidophenol wird in 1 g conc. Salzsäure und 10 g Wasser gelöst, nach einiger Zeit tropfenweise 0.5 g Natriumnitrit in 2 g Wasser

gelöst zugegeben und diese Lösung dann in eine heisse Lösung von 5 g Kupfersulfat, 5.5 g Cyankalium und 30 g Wasser unter heftigem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung mit verdünnten Mineralsäuren angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; der Aether hinterlässt ein braunes Oel, das allmählig erstarrt. Durch Abpressen auf einem Thonteller und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol resultirten schöne Blättchen, welche den Schmelzpunkt  $82^{\circ}$  C. des Metacyanphenols zeigten.

0.1980 g der Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei  $20^{\circ}$  C. und 751 mm. Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 11.7	11.45 pCt.

Auch bei dem Metacyanphenol wurde zur völligen Identificirung die Verseifung ausgeführt; es resultirte eine in heissem Wasser leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$ , welche unzersetzt sublimirt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, demnach mit Metaoxybenzoësäure identisch ist. Die Analyse ihres Silbersalzes ergab:

0.2196 g der Substanz gaben 0.0974 g Silber.

Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ CO \end{smallmatrix} OAg$	Gefunden
Ag 44.08	44.3 pCt.

Das Paramidophenol konnte in genau derselben Weise wie die Metaverbindung in Paracyanphenol übergeführt werden. Letzteres wurde in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt  $113^{\circ}$  erhalten und ergab bei der Analyse:

0.1196 g der Substanz lieferten 12.5 ccm Stickstoff bei  $18^{\circ}$  C. und 751 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 11.7	11.9 pCt.

Durch Verseifen des Paracyanphenols resultirte eine Säure, die sich identisch mit der Paraoxybenzoësäure erwies; ihr Schmelzpunkt lag bei  $210^{\circ}$ , sie wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern gab einen amorphen gelben Niederschlag. Das Silbersalz wurde analysirt:

0.2102 g der Substanz lieferten 0.0932 g Silber oder 44.25 pCt.

Ber. für $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ COO \end{smallmatrix} Ag$	Gefunden
Ag 44.02	44.25 pCt.

Die Umwandlung der Amidophenole in Cyanphenole verläuft ziemlich glatt und bietet demnach einen bequemen Weg zur Gewinnung dieser bisher nur schwer zugänglichen Substanzen.

Im Anschluss an die hierauf bezüglichen, im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurde ferner die Anwendbarkeit der Sand-

meyer'schen Reaction auf Aether der Amidophenole untersucht. Als Beispiel wählte ich das Orthoanisidin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ .

Beim Eintragen der Diazochloridlösung des Orthoanisidins in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung entwickelte sich reichlich Stickstoff, ein braunes Oel schied sich ab, das der Reaktionsflüssigkeit durch Extrahiren mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers resultirte ein dickes Oel, das fast reines Cyanid darstellte, denn bei der fractionirten Destillation ging die grösste Menge bei 265—66° C. über.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen eines methoxylirten Benzonitrils  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ CN \end{smallmatrix}$ .

0.2004 g der Substanz lieferten 17.5 ccm Stickstoff bei 10° C. und 763 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ CN \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 10.5	10.33 pCt.

Ein Hydroxylaminderivat dieses Körpers darzustellen gelang trotz vieler Versuche nicht. Bei der Verseifung wurde eine Säure erhalten, die bei 98° schmolz und identisch mit der Methyalsalicylsäure war.

Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

0.2487 g der Substanz lieferten 0.1030 g Silber oder 41.4 pCt., entsprechend der Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COOAg \end{smallmatrix}$ .

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COOAg \end{smallmatrix}$	Gefunden
Ag 41.69	41.4 pCt.

## II. Umwandlung der Amidoketone in Cyanketone und Ketonsäuren.

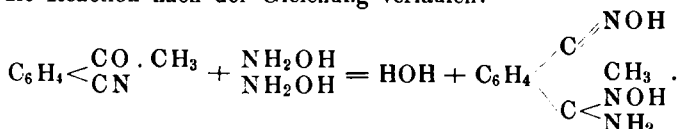
Paraamidoacetophenon,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} COCH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ , wurde mit Natriumnitrit diazotirt und die Diazochloridlösung allmählich in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung unter fortwährendem Umschütteln eingetragen; es trat heftige Stickstoffentwicklung ein, das in Wasser fast unlösliche Reactionsproduct schwimmt nach dem Erkalten des Gefässes als harzige, feste Masse auf der Flüssigkeit. Das so gebildete Cyanid wird mit dem zugleich ausgefallenen Kupfercyanür abfiltrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelber Krystallbrei, der mit Thierkohle gekocht und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 60—61° liefert; sie sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die Reaction in der vorausgesetzten Weise zu einem Cyanacetophenon geführt hatte.

0.1562 g der Substanz lieferten 13 cem Stickstoff bei 11° und 764 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CN \end{smallmatrix} CH_3$	Gefunden
N 9.6	9.9 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers liess ich Hydroxylamin auf denselben einwirken; es konnte hierbei sowohl die Cyan- wie auch die Carbonylgruppe von Hydroxylamin angegriffen werden und demnach die Reaction nach der Gleichung verlaufen:



Die alkoholische Lösung des Cyanacetophenons wurde mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron auf dem Wasserbade zwei Tage lang gekocht, der Alkohol dann zum Theil verdampft und das Reactionproduct mit Wasser gefällt; es resultirt eine harzige, amorphe Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist, deshalb aus diesen Lösungen schlecht krystallisirt. Sie wird am besten aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie beim Erkalten in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 160° ausfällt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass nur die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin in Reaction getreten war; die Cyangruppe wird selbst dann nicht angegriffen, wenn man das reine Cyanoxim nochmals mit Hydroxylamin behandelt.

0.1690 g Substanz lieferten 25 cem Stickstoff bei 11° C. und 764 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} & NOH \\ & \diagup \\ C & \\ & \diagdown \\ & N \\ & \diagdown \\ & CH_3 \end{smallmatrix}$	Gefunden
N 17.5	17.7 pCt.

Das Cyanacetophenon wurde ferner durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in die zugehörige Säure übergeführt. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol verdampft und das zurückbleibende Kaliumsalz mit verdünnten Mineralsäuren zerlegt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 200° C. und war im übrigen vollständig identisch mit der von R. Meyer dargestellten Acetylbenzoesäure. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0.2135 g Substanz lieferten 0.0844 g Silber oder 39.8 pCt.

Ber. für  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOAg} \end{smallmatrix}$   
 Ag 39.8

Gefunden  
 39.5 pCt.

Die Umwandlung des Paramidobenzophenons in Cyanbenzophenon geschah in ganz ähnlicher Weise wie beim Paramidoacetophenon. Die Diazotirung verläuft zwar in diesem Falle infolge der geringen Basicität des Amidobenzophenons viel langsamer, aber nach heftigem Schütteln und längerem Stehenlassen erhält man auch eine Lösung des Diazochlorids. Beim Eintragen dieser Lösung in die heisse Cyankaliumkupfersulfatlösung trat eine heftige Reaction ein; das in Wasser unlösliche Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einer braunen harzigen Masse, die abfiltrirt und mit Aether ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gelbe Masse, die mit Thierkohle gekocht und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt sich in gelblich weissen Warzen vom Schmelzpunkt  $107-108^\circ$  ausschied. Die Analyse erwies das Vorliegen eines Cyanbenzophenons:

0.1983 g Substanz lieferten 12.5 ccm Stickstoff bei  $18^\circ$  C. und 751 mm Barometerstand.

Ber. für  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO C}_6H_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$   
 N 7.4

Gefunden  
 7.2 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers wurde auch hier das Hydroxylaminderivat dargestellt. Auch in diesem Falle trat, obwohl die alkoholische Lösung von Cyanbenzophenon mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron zwei Tage lang gekocht wurde, nur die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin in Reaction. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Fällern mit Wasser wurde eine harzige Masse, daraus durch Krystallisation aus heissem Wasser weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $176^\circ$

erhalten, welche das Oxim des Cyanbenzophenons  $CN \cdot C_6H_7C_2 \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{C}_6H_5 \end{smallmatrix}$  darstellten.

0.1196 g Substanz lieferten 13.1 ccm Stickstoff bei  $18^\circ$  C. und 751 mm Barometerstand.

Ber. für  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C : NOH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$   
 N 12.6

Gefunden  
 12.49 pCt.

Durch Verseifung der Cyanverbindung mit alkoholischem Kali resultirte eine aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt  $194-195^\circ$ , welche sich als identisch mit Parabenzoylebenzoesäure erwies. Zur Bestätigung wurde wiederum das Silbersalz analysirt:

0.2476 g Substanz lieferten 0.0801 g Silber.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ COO Ag \end{matrix}$	Gefunden
Ag 32.4	32.3 pCt.

### III. Umwandlung von Paraamidodimethylanilin in Dimethylamidobenzoësäure.

Paraamidodimethylanilin wurde in gewöhnlicher Weise unter starker Abkühlung diazotirt, die Diazochloridlösung in die heisse Cyanalkiumkupfersulfatlösung tropfenweise eingetragen und das Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt. Es resultirte nach dem Verdunsten des Aethers ein schmieriges Oel, welches das Dimethylamidobenzonitril  $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ CN \end{matrix}$  enthalten musste. Da indess bei der Destillation völlige Zersetzung eintrat, so wurde auf die Reindarstellung des Nitrils verzichtet und jenes Rohproduct direct mit alkoholischem Kali verseift; es entstand eine Säure, die aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisirte und den Schmelzpunkt  $235^{\circ}$  hatte. Sie war identisch mit Michler's *p*-Dimethylamidobenzoësäure. Das Silber Salz wurde analysirt:

0.2020 g der Substanz lieferten 0.0809 g Silber.

Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ COO Ag \end{matrix}$	Gefunden
Ag 39.7	40.01 pCt.

Im Vorstehenden ist der Nachweis geliefert, dass die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction zur Ersetzung einer Amidogruppe durch Cyan nicht aufgehoben wird durch die gleichzeitige Gegenwart einer Hydroxylgruppe, einer ätherificirten Hydroxylgruppe, eines Säureradicals oder einer alkylirten Amidgruppe im Benzolkern. Dagegen gelang es mir nicht, aus Sulfanilsäure nach jener Reaction Cyanbenzolsulfosäure zu erhalten. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob der Misserfolg meiner in dieser Richtung angestellten Versuche in der Schwierigkeit der Isolirung jener Cyanverbindung begründet ist oder ob etwa die Sulfogruppe überhaupt den Austausch der Amidgruppe gegen Cyan vermittelt der Diazoreaction verhindert.

Göttingen, Universitätslaboratorium.