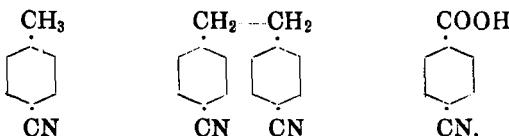


491. P. Kattwinkel und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Persulfaten auf aromatische Nitrile.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen von Hrn. Wolffenstein in der Sitzung vom 14. März 1904; eingegangen am 12. Juli 1904.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Tolunitril und über die dabei stattfindende Bildung von Dibenzylidinitril und *p*-Cyanbenzoësäure berichtet:



Zur Gewinnung dieser wenden wir jetzt vortheilhafter folgendes Verfahren an. *p*-Tolunitril (20 g) wird mit Ammoniumpersulfat (80 g) und Wasser (320 ccm) bei 90° in einem Rundkolben mit aufgesetztem Kühler 4 Stdn. kräftig gerührt. Die Ausbeute hierbei beträgt 2 g *p*-Dibenzylidinitril, 3.5 g *p*-Cyanbenzoësäure und 2.5 g eines hochmolekularen Nitrils, das weiter unten besprochen wird. 8.4 g *p*-Tolunitril wurden unverändert wiedergewonnen.

Betreffs der *p*-Cyanbenzoësäure liegt bisher nur eine Angabe von Sandmeyer vor, wonach diese Säure eine sehr unbeständige Verbindung sein soll, indem sie schon beim Versuch, sie aus Wasser umzukristallisiren, in die Terephthalaminsäure übergehe. Dies ist aber, wie wir gefunden haben, nicht der Fall; zugleich involvirt die Annahme von dem leichten Uebergang der Cyanbenzoësäure in Terephthalaminsäure einen zweiten Irrthum, indem nämlich jene Säure, welche bisher für Terephthalaminsäure gehalten wurde, in der That Cyanbenzoësäure ist.

Wir haben nun zunächst zur näheren Charakterisirung der *p*-Cyanbenzoësäure eine Reihe von Derivaten derselben dargestellt.

Das Silbersalz lässt sich in der gewöhnlichen Weise aus dem Ammoniumsalz mittels Silbernitrat gewinnen.

0.2055 g Sbst.: 0.0867 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 42.5. Gef. Ag 42.2.

Der Methylester entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

0.1827 g Sbst.: 0.4471 g CO_2 , 0.0759 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 67.08, H 4.34.

Gef. » 66.74, » 4.61.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2423 [1901].

Durch Addition von Schwefelwasserstoff¹⁾ bildet sich das Mono-thiamid der Terephtalsäure, $C_6H_4(COOH).CS.NH_2$. Dieses Thioterephthalimid wurde zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert und hatte den Schmp. 247° .

0.2036 g Sbst.: 0.3981 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.2074 g Sbst.: 14 ccm N (21°, 747 mm). — 0.3414 g Sbst.: 0.4347 g $BaSO_4$.

$C_8H_7NSO_2$. Ber. C 53.03, H 3.86, N 7.73, S 17.68.
Gef. » 53.32, » 4.12, » 7.54, » 17.45.

Bei dieser Thioterephtalsäure sei bemerkt, dass Brömmel²⁾, als er auf die isomere *m*-Cyanbenzoësäure Schwefelwasserstoff einwirken liess, hierbei einen anderen Reactionsverlauf fand, indem 2 Mol. der Säure mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff reagirten.

Das Amidoxim der *p*-Cyanbenzoësäure, das Terephthalhydroxamsäureamid, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säure nach folgender Gleichung:



p-Cyanbenzoësäure (1 g) wurde mit einer alkoholischen Lösung von salzaurem Hydroxylamin (0.6 g) und einer wässrigen Lösung von calcinirter Soda (0.6 g) in einem Kölbchen einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Soda-Lösung aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat wurde das Amidoxim (1 g) durch Salzsäure ausgefällt. Beim Erhitzen ist es bis 320° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkristallisiert.

0.2156 g Sbst.: 0.4225 g CO_2 , 0.0919 g H_2O . — 0.2379 g Sbst.: 32.7 ccm N (20°, 766 mm).

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.
Gef. » 53.44, » 4.73, » 15.80.

Wir versuchten nun ferner, die bisher unbekannte Terephthalaminsäure darzustellen. Hierzu gingen wir von der Terephtalsäure aus, verwandelten diese über das Chlorid in den Dimethylester über und verseiften denselben partiell zur Monomethylestersäure³⁾.

0.2187 g Sbst.: 0.4848 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$C_9H_8O_4$. Ber. C 60.0, H 4.4.
Gef. » 60.4, » 4.93.

Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes des Monomethylesters im zugeschmolzenen Rohre während 4—5 Stdn. auf 220° liess sich die Ueberführung in die Terephthalaminsäure erreichen. Der Röhren-

¹⁾ Gabriel und Heymann, diese Berichte 23, 158 [1890].

²⁾ Brömmel, diese Berichte 20, 521 [1887].

³⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 141.

inhalt wurde nach beendeter Reaction in verdünnter Sodalösung aufgelöst, dann die gebildete Terephthalaminsäure durch Salzsäure ausgefällt und von unveränderter Monoterephtaestersäure durch Behandlung mit Aceton getrennt. Die Terephthalaminsäure ist auch in heissem Wasser unlöslich und schmilzt noch nicht bei 300°.

0.2024 g Sbst.: 0.4297 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.2049 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 751 mm).

C₈H₇NO₃. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 57.95, » 4.60, » 8.24.

Die Terephthalaminsäure lässt sich durch Kochen mit wässrigen Alkalien leicht in die Terephtalesäure überführen, die analysirt wurde:

0.2201 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.83, H 3.61.
Gef. » 57.44, » 3.80.

Das bei der Reaction entstandene Ammoniak wurde in titrirter Salzsäure aufgefangen und als Salmiak bestimmt.

0.55 g Sbst.: 0.0543 g NH₃.
C₈H₇NO₃. Ber. N 8.48. Gef. N 8.13.

Von der Terephthalaminsäure wurden folgende Derivate dargestellt.

Das Silbersalz, das einen weissen, amorphen Niederschlag bildet.

0.2081 g Sbst.: 0.0817 g Ag.
C₈H₆NO₃Ag. Ber. Ag 39.7. Gef. Ag 39.26.

Der Methylester, aus dem Silbersalz erhalten, lässt sich aus heissem Wasser umkristallisiren. Schmp. 201°.

0.2151 g Sbst.: 0.4737 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.2256 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 759 mm).

C₉H₉NO₃. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.
Gef. » 60.07, » 5.30, • 8.15.

Die Terephthalaminsäure sollte sich noch auf einem anderen Wege erhalten lassen, und zwar durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *p*-Cyanbenzoësäure, eine Reaction, die Radziszewsky¹⁾ zur Ueberführung von Benzonitril in Benzamid benutzt hatte.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde *p*-Cyanbenzoësäure (2.3 g) in verdünnter Soda gelöst, mit Wasserstoffsuperoxyd (100 ccm 3-prozentige Lösung) bis zum Aufhören der Sauerstoffentwickelung bei 40° im Wasserbade erwärmt. Die filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Terephthalaminsäure ausfiel. Die Entfernung der unveränderten *p*-Cyanbenzoësäure (0.3 g) geschah durch Waschen mit Aceton. Die so erhaltene Terephthalaminsäure ist in den gewöhn-

¹⁾ Radziszewsky, diese Berichte 17, 1289 [1884]; 18, 355 [1885].

lichen organischen Solventien unlöslich und zeigt beim Erhitzen von circa 250° an Sublimation. Die Ausbeute betrug 1.8 g, gleich 70 pCt. der Theorie.

0.2070 g Sbst.: 0.4394 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.2053 g Sbst.: 15.3 ccm N (22° , 752.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. \rightarrow 57.89, \rightarrow 4.54, \rightarrow 8.36.

Durch Kochen mit Alkali lässt sie sich zur Terephtalsäure unter Ammoniakabspaltung verseifen.

0.2035 g Sbst.: 0.4293 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.
Gef. \rightarrow 57.53, \rightarrow 3.91.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzonitril liess sich auch auf die drei Tolunitrile übertragen.

Das so entstehende *p*-Toluylsäureamid kann man aus heissem Wasser umkristallisiren; es hat dann den Schmp. 165° , während er in der Literatur niedriger angegeben wird¹⁾. In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

0.2403 g Sbst.: 0.6244 g CO_2 , 0.148 g H_2O . — 0.2031 g Sbst.: 18.4 ccm N (20° , 751 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. \rightarrow 70.87, \rightarrow 6.8, \rightarrow 10.20.

Das *o*-Toluylsäureamid bildet kleine, glänzende Nadeln vom Schmp. 147° . Die Reaction gelingt auch bei dem *m*-Tolunitril ganz leicht, trotzdem Deinert angiebt, dass sie ihm hierbei versagt hätte.

0.2236 g Sbst.: 0.5811 g CO_2 , 0.1377 g H_2O . — 0.2265 g Sbst.: 20.8 ccm N (21° , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. \rightarrow 70.87, \rightarrow 6.84, \rightarrow 10.31.

Das *m*-Toluylsäureamid krystallisiert in rhombischen Prismen vom Schmp. 97° .

0.2374 g Sbst.: 0.6183 g CO_2 , 0.1447 g H_2O . — 0.2325 g Sbst.: 21.4 ccm N (23.5° , 759.6 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. \rightarrow 71.05, \rightarrow 6.9, \rightarrow 10.31.

Das *o*- und *m*-Toluylsäureamid zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die *p*-Verbindung, nur sind sie in Benzol etwas löslich.

¹⁾ Gattermann, Ann. d. Chem. **244**, 51; Spica, diese Berichte **9**, 382 [1876]; Fischl, diese Berichte **12**, 615 [1879]; Deinert, Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 431.

Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Tolunitril hatte sich ausser der besprochenen *p*-Cyanbenzoësäure und dem *p*-Dibenzyl-dinitril noch eine Verbindung gebildet, die bei der Isolirung des Dibenzyl-dinitrils als ein amorphes, braunes Pulver zurückblieb, indem sie sich durch ihre Löslichkeit in Sodalösung davon trennen liess. Die Substanz zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlte über 250°. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.1756 g Sbst.: 0.4579 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 768 mm).

Gef. C 71.13, H 5.82, N 8.7.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Landsberger-schen Methode mit reinem Aceton als Lösungsmittel ausgeführt.

Sbst. in g	Lösungsmittel in g	Erhöhung
1. 0.221	7.809	0.04°
2. 0.38	7.38	0.07°.
Molekulargrösse 1. 1228, 2. 1181.		

Was zunächst die Functionsbestimmung der eingetretenen Sauerstoffatome betrifft, so ergab ein dahin zielender qualitativer Versuch einen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Phenolgruppen, indem man mit Nitrodiazobenzolchlorid einen dunkelrothen Farbstoff bekam. Ein definitiver Beweis liess sich durch die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erbringen. 2 g des Pulvers wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat eine Stunde auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Die entstandene Acetylverbindung war in Sodalösung unlöslich.

0.2537 g Sbst.: 0.6269 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.2257 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 762 mm).

Gef. C 67.4, H 5.9, N 6.9.

Aus dem ganzen Verhalten dieser hochmolekularen Verbindung ist zu schliessen, dass dieselbe bei der Einwirkung von Persulfat auf Tolunitril so entsteht, dass in den Benzolring Hydroxylgruppen eingeführt werden. Die Verknüpfungsstellen, ebenso wie die Art der Verknüpfung der einzelnen Kerne mit einander ist noch nicht bestimmt.

Die Bildung eines solchen hochmolekularen, phenolartigen Körpers, der schon bei der *p*-Verbindung einen nicht unwesentlichen Theil des Reactionsproductes betrug, trat beim *m*- und *o*-Tolunitril noch mehr in den Vordergrund und beherrschte fast die ganze Reaction.

Das *m*-Tolunitril wurde mit Ammoniumpersulfat genau so wie die *p*-Verbindung behandelt. Aus dem Reactionsproduct liess sich durch Aetherextraction ausser unverändertem Ausgangsmaterial nur *m*-Cyanbenzoësäure (Ausbeute 10 pCt.) gewinnen. Aus heissem

Wasser umkristallisiert zeigte sie den Schmp. 217°. In der Hauptsache war der hochmolekulare Körper entstanden.

0.2132 g Sbst.: 0.5079 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.2346 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 760 mm).

C₈H₅NO₂. Ber. C 65.30, H 3.40, N 9.55.

Gef. » 64.97, » 3.14, » 9.18.

m-Dibenzylidinitril wurde überhaupt nicht erhalten.

Das *o*-Tolunitril lieferte dieselben Resultate. Ausser 8 pCt. *o*-Cyanbenzoësäure hatte sich nur der hochmolekulare Körper gebildet. Die *o*-Cyanbenzoësäure wurde aus Wasser umkristallisiert.

0.2157 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 750 mm).

C₈H₅NO₂. Ber. N 9.55. Gef. N 9.21.

Die Reaction der Persulfate auf aromatische Nitrile mit Alkylseitenketten lässt sich also dahin zusammenfassen, dass aus den Letzteren entweder Wasserstoff wegoxydiert wird, wodurch zwei Moleküle sich zu Dibenzylkörpern verknüpfen, oder dass bei stärkerer Oxydation der Alkyle Cyanbenzoësäuren entstehen, oder schliesslich dass die Persulfate sauerstoffzuführend auf die Benzolringe wirken, wodurch die Bildung der phenolartigen Körper zu Stande kommt. Die Persulfate unterscheiden sich also in ihrer Wirkung auf Nitrile vollkommen vom Wasserstoffsuperoxyd, da Letzteres einzig und allein auf die Nitrilgruppe verseifend wirkt.

Im Anschluss an diese Untersuchung wurde auch die Einwirkung von Kaliumpermanganat, sowie von Chromsäure auf die Tolu-nitrile studirt.

p-Tolunitril (5 g) erwärmt man mit Kaliumpermanganat (2 Mol.-Gew. = 15 g und 400 ccm Wasser) in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler unter fortwährendem Rühren auf dem siedenden Wasserbade. Zur Neutralisation des gebildeten Alkalis wurde verdünnte Schwefelsäure (30 g [15.3-prozentig]) zugefügt. Nach etwa 5 Stunden ist die Lösung entfärbt und somit die Reaction beendet. Die klare Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt und dieser mit Aceton extrahirt. In dieses gingen das unveränderte *p*-Tolu-nitril (1 g) und *p*-Toluylsäureamid (0.3 g), welch' Letzteres sich aus der Lösung durch Aether aussäumen liess. Es zeigte den Schmp. 164°.

0.1756 g Sbst.: 0.4558 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₈H₅NO. Ber. C 71.1, H 6.6.

Gef. » 70.8, • 7.0.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Salzsäure fiel ein amorpher Niederschlag aus, der getrocknet und dann im Soxhlet-Apparat mit siedendem Aceton extrahirt wurde. Beim Verdunsten des Letzteren blieb *p*-Cyanbenzoësäure (0.3 g) zurück vom Schmp. 213°.

0.1784 g Sbst.: 14.3 ccm N (21°, 766 mm).

$C_8H_5NO_2$. Ber. N 9.55. Gef. N 9.2.

Der weitaus grösste Theil des Niederschlages (5.2 g) war in Aceton unlöslich und erwies sich als Terephthalaminsäure, für die hierdurch also eine dritte Methode der Darstellung gegeben ist, bei der sogar eine Ausbeute von 70 pCt. der Theorie erreicht wird. Die Säure war in heissem Wasser so gut wie unlöslich und zeigte beim Erhitzen Sublimation.

Kaliumpermanganat wirkt daher sowohl auf die Cyan- als auch auf die Alkyl-Gruppe ein.

In ähnlicher Weise wie Kaliumpermanganat reagirte auch Chromsäure. Der Versuch wurde zweckmässig so angestellt, dass *p*-Tolunitril (16 g) mit Chromsäureanhydrid (2 Mol.-Gew. = 30 g) versetzt und unter allmäthlichem Hinzufügen von Wasser (100 ccm) auf dem Wasserbade auf 80° unter stetem Rühren erwärmt wurde. Nach 6—7 Stunden war der Farbenumschlag eingetreten und die Reaction beendet. Das Reactionsproduct wird von der wässrigen Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit Aether extrahirt. Der Auszug wurde weiterhin mit Sodalösung geschüttelt und daraus durch Salzsäure ein stickstoffreier Niederschlag (4 g), der sich als *p*-Toluylsäure erwies, vom Schmp. 177—180° gefällt. Die Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

0.2190 g Sbst.: 0.5642 g CO_2 , 0.1080 g H_2O .

$C_8H_8O_2$ Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.26, » 5.46.

Aus dem Aether konnte *p*-Tolunitril (10 g) wiedergewonnen werden. Der in Aether unlösliche Theil wurde mit Aceton behandelt, welches das nur in geringer Menge gebildete *p*-Toluylsäureamid (0.15 g), Schmp. 164°, aufnahm. Der nun noch zurückbleibende Niederschlag löste sich in Sodalösung glatt auf; es war Terephtalsäure (0.6 g).

0.2257 g Sbst.: 0.4761 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.58, » 3.85.

Bei den oben angegebenen Verhältnissen entsteht also aus dem *p*-Tolunitril durch Einwirkung von Permanganat in der Hauptsache Terephthalaminsäure, von Chromsäure *p*-Toluylsäure.

Orgau. Labor. der königl. Techn. Hochschule Charlottenburg.