

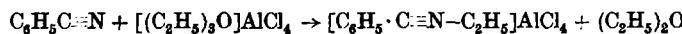
33. Hans Meerwein, Peter Laasch, Rudolf Mersch und Jürgen Spille: Über Nitriliumsalze, I. Mitteil.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]
(Eingegangen am 16. August 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden verschiedene Methoden zur Gewinnung von aliphatischen und aromatischen Nitriliumsalzen der allgemeinen Formel $[R-C≡N \cdot R']X$ beschrieben, in der R = Alkyl oder Aryl, R' = Alkyl, Aryl oder Acyl und X ein Halogenosäureanion bedeuten. Die Verbindungen zeigen ausgesprochenen Salzcharakter und sind durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet.

Die Trialkyloxoniumsalze der Halogenosäuren verhalten sich bei chemischen Umsetzungen wie die nicht existenzfähigen, heteropolaren Ester der Halogenosäuren. In dieser Form addieren sie sich an fast sämtliche Verbindungen, die ein unverbundenes Elektronenpaar besitzen. In früheren Abhandlungen¹⁾ sind zahlreiche derartige Umsetzungen der Trialkyloxoniumsalze mit Äthern, Carbonylverbindungen, Aminen, Sulfiden usw. beschrieben. Unter anderem hatten wir auch versucht, durch Einwirkung von Triäthylxonium-tetrachloroaluminat auf Benzonitril einen Vertreter der bis dahin noch unbekannten Klasse von *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalzen herzustellen:



Die Isolierung des Salzes gelang damals nicht. Wir konnten lediglich nachweisen, daß bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser *N*-Äthylbenzamid entstand, was auf das Vorliegen des erwarteten Nitriliumsalzes hindeutete.

Inzwischen haben wir diese Versuche unter Verwendung verschiedener Nitrile und verschiedener Trialkyloxoniumsalze wieder aufgenommen und konnten ohne Schwierigkeit die folgenden Nitriliumsalze erhalten:

Tafel 1. Nitriliumsalze

Nr.	Nitriliumsalz	Zersp.	Ausb. in %
1	$[CH_3 \cdot C≡N \cdot C_2H_5]BF_4 \dots$	—	89
2	$[C_2H_5 \cdot C≡N \cdot C_2H_5]BF_4 \dots$	68—75°	70
3	$[C_6H_5 \cdot C≡N \cdot C_2H_5]BF_4 \dots$	92—98°	64
4	$[C_6H_5 \cdot C≡N \cdot C_2H_5]SbCl_6 \dots$	170—172°	64
5	$[C_6H_5 \cdot C≡N \cdot C_2H_5]AlCl_4 \dots$	—	36

Die Salze bilden sich leicht und rasch beim gelinden Erwärmen des Nitrils mit dem Triäthylxoniumsalz und Abdestillieren des freiwerdenden Äthers. Wie fast sämtliche Oniumsalze kristallisieren sie ausgezeichnet. Die Fluoroborate sind jedoch ungemein hygroskopisch, so daß sie an der Luft fast augenblicklich zerfließen. Die angegebenen Zersetzungspunkte sind daher, wenn

¹⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 147, 257 [1937]; 154, 83 [1939].

wir sie überhaupt bestimmen konnten, wenig charakteristisch. Sehr unbeständig ist auch das *N*-Äthyl-benzonitrilium-tetrachloroaluminat (Nr. 5). Es zersetzt sich auch im Vak.-Exsiccator über Diphenyldiphosphorpenoxyd in kurzer Zeit unter Braunfärbung. Es besitzt daher keinen definierten Zersetzungspunkt.

Die *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze gleichen in vieler Hinsicht den Trialkyloxoniumsalzen. Dies kommt auch in der zweiten Bildungsweise dieser Salze zum Ausdruck. Ebenso wie die Trialkyloxoniumsalze der Halogenosäuren durch Anlagerung von Halogenalkanen an die Metall- und Nichtmetall-haloid-ätherate entstehen, erhält man die *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze durch Anlagerung von Halogenalkanen an die Molekülverbindungen der Nitrile mit elektrophilen Metallchloriden, z. B.



Im Gegensatz zu der Anlagerung der Alkyhalogenide an die Metall- und Nichtmetall-haloid-ätherate wird die Anlagerung an die Nitrilkomplexe nicht durch eine sterische Behinderung beeinträchtigt. Da es sich hierbei um eine typische S_N1 -Reaktion handelt, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ionisation des Halogenalkans darstellt, addieren sich die tertiären Alkylchloride an die Nitrilkomplexe außerordentlich rasch, die sekundären erheblich langsamer und die primären äußerst langsam.

Die folgende Tafel 2 gibt einen Begriff von den enormen Unterschieden in der Anlagerungsgeschwindigkeit der verschiedenen Alkylchloride an die Antimonpentachlorid-Verbindung des Benzonitrils.

Tafel 2. Anlagerungsgeschwindigkeit von primärem, sekundärem und tertiärem Alkylchlorid an die Antimonpentachlorid-Verbindung des Benzonitrils

Nr.	Alkylchlorid	Nitriliumsalz	Moll. Benzonitril-SbCl ₅ ; Moll. Alkylchlorid	Beginn der Kristallisation nach	Ausbeute Zeittdauer
1	Äthylchlorid	[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]\text{SbCl}_6	1:12	10 Tagen	75% nach 1 Monat
2	Isopropylchlorid	[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{SbCl}_6	1:10	1 Stde.	83% nach 1 Tag
3	tert.-Butylchlorid	[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{SbCl}_6	1:2.2	sofort	90% sofort

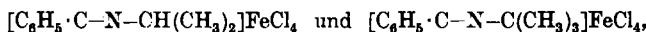
Bei Versuch 3 mußte, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, die Benzonitril-SbCl₅-Verbindung in der vierfachen Gewichtsmenge *o*-Dichlorbenzol gelöst und das *tert*.-Butylchlorid tropfenweise zugegeben werden. Angesichts der enormen Unterschiede haben wir von einer exakten Bestimmung der Anlagerungsgeschwindigkeiten abgesehen.

Der Unterschied in dem sterischen Einfluß bei der Anlagerung der Halogenalkane an die Metall- bzw. Nichtmetall-haloidkomplexe der Äther und Nitrile kommt in eindrucksvoller Weise darin zum Ausdruck, daß sich das *tert*.-Butylchlorid zwar sehr glatt an die SbCl₅-Verbindungen der Nitrile addiert,

mit dem SbCl_5 -Ätherat jedoch überhaupt keine Anlagerung eintritt. Das *tert*.-Butylchlorid zerfällt vielmehr sofort in Isobutylen und Salzsäure, die sich mit dem SbCl_5 -Ätherat zu dem von F. Klages und H. Meuresch²⁾ beschriebenen Diäthyloxonium-hexachloroantimonat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]\text{SbCl}_6$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vereinigt. Das zweifellos auch in diesem Falle primär entstehende *tert*.-Butylion stabilisiert sich infolge Platzmangels nicht unter Addition an das Äthersauerstoffatom, sondern unter Abspaltung eines Protons.

Ebenso wie die Anlagerung der Alkylhalogenide an die Metall- und Nichtmetall-haloid-ätherate ist auch die Geschwindigkeit der Anlagerung der Chloralkane an die Nitrilkomplexe stark von der Natur des Komplexbildners abhängig, der die Ionisation des Halogenids erleichtert bzw. überhaupt erst ermöglicht.

Während sich die SbCl_5 -Verbindungen der Nitrile glatt, wenn auch langsam mit den primären aliphatischen Alkylchloriden vereinigen, gelang eine Addition von Äthylchlorid an die FeCl_3 - und AlCl_3 -Verbindung des Benzonitrils bisher nicht. Aus der Benzonitril-Eisenchlorid-Verbindung erhielten wir mit Isopropylchlorid und *tert*.-Butylchlorid leicht die Nitriliumsalze



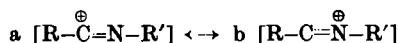
nicht dagegen mit der Benzonitril-Aluminiumchlorid-Verbindung. Die SnCl_4 -Verbindung des Benzonitrils addiert weder primäre noch sekundäre und tertiäre Alkylchloride. Nur mit Benzylchlorid gelang die Isolierung des Additionsproduktes $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{N} - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2 \text{SnCl}_6$, und zwar nur in einer Ausbeute von 14 %.

Durch Anlagerung von Chloralkanen an verschiedene Nitril-Metallchlorid-Komplexe haben wir die in der Tafel 3 aufgeführten *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze $[\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N} \cdot \text{R}']\text{X}$ dargestellt.

Tafel 3. *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze

Nr.	R	R'	X	Schmp. bzw. Zersp.	Ausbeute in %
1	C_6H_5	C_2H_5	SbCl_6	172—174°	75
2	CH_3	C_2H_5	SbCl_6	78—82°	61
3	C_6H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	SbCl_6	138°	83
4	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	SbCl_6	118—120°	90
5	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	SbCl_6	103—104°	56
6	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	SbCl_6	100—101°	46
7	C_6H_5	CH_2OCH_3	SbCl_6	146—148°	54
8	C_6H_5	$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	SnCl_6	123—127°	14
9	C_6H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	FeCl_4	94—95°	88
10	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	FeCl_4	89—91°	96

Die Nitriliumsalze reagieren im Sinne der beiden folgenden Grenzstrukturen der Nitriliumionen



²⁾ Chem. Ber. 85, 863 [1952].

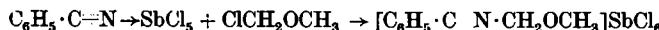
Hierbei überwiegen die Reaktionen der Grenzstruktur a mit dem Elektronensextett am Kohlenstoffatom bei weitem. Sie ist für die zahlreichen Umsetzungen der Nitriliumsalze mit nucleophilen Agenzien (OH^- , H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 usw.) verantwortlich, die zur Bildung der Säureamide, der Iminoäther, Amidine usw. führen. Die Bildung der *N*-alkylierten Säureamide bei der Zersetzung der Nitriliumsalze mit Wasser oder verd. Natronlauge:



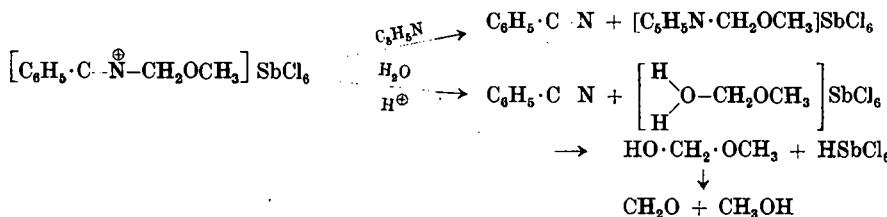
haben wir zur Konstitutionsbestimmung der Nitriliumsalze benutzt³⁾).

Reaktionen gemäß der zweiten mesomeren Grenzstruktur der Nitrilium-
ionen mit der positiven Ladung am Stickstoffatom, wonach die *N*-Alkyl-
acyl-nitriliumsalze den Trialkyl-oxoniumsalzen ähneln, sind selten. Die Alkyl-
gruppen sind im allgemeinen sehr fest an das Stickstoffatom gebunden und
lösen sich nur in Ausnahmefällen vom Stickstoff als Kation ab.

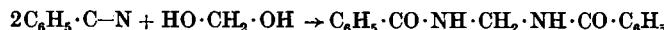
Ein Beispiel für eine derartige Reaktionsweise fanden wir bei dem aus Benzonitril, Antimonpentachlorid und Monochlormethyläther entstehenden *N*-Methoxymethyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat



Bei der Einwirkung von Wasser oder Pyridin auf dieses Nitriliumsalz wird die Methoxymethylgruppe vom Stickstoff abgelöst und auf das Wasser bzw. Pyridin übertragen:



Beim kurzen Erwärmen des Nitriliumsalzes mit einer 30-proz. Weinsäurelösung erhält man Benzonitril in einer Ausbeute von 78 % d. Theorie. Beim längeren Erhitzen entsteht an Stelle des Benzonitrils dessen Kondensationsprodukt mit dem gebildeten Formaldehydhydrat, das Methylen-dibenzamid⁴⁾:



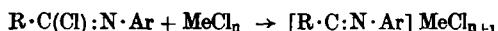
N-Aryl-acyl-nitriliumsalze

Diese Salze, die für die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene Chinazolinsynthese von besonderem Interesse sind, lassen sich nach den für

³⁾ Ob bei der Darstellung *N*-alkylierter Säureamide nach G. W. Cannon und Mitarbb. (J. org. Chemistry 18, 516 [1953]) durch Einwirkung sekundärer Alkylchloride auf Nitrile unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid und Salzsäure und anschließende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser Nitriliumsalze als Zwischenprodukte auftreten, bleibt unentschieden. Das gleiche gilt für die *N*-Alkylierung der Nitrile mit Diphenylmethylbromid und Silbersulfat (J. Cast u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1953, 4180). ⁴⁾ E. E. Magat u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 73, 1028 [1951].

die Darstellung der *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze angegebenen Verfahren nicht gewinnen, da sich die Arylhalogenide nicht an die Metallhalogenid-Verbindungen der Nitrile addieren und aromatische tertiäre Oxoniumsalze nicht bekannt sind. Ihre Darstellung gelingt jedoch leicht auf folgenden beiden Wegen:

1. durch Einwirkung elektrophiler Metallchloride auf *N*-Aryl-acyl-imidchloride:



2. durch Umsetzung der Nitrile mit Aryldiazonium-fluoroboraten:



Die Herstellung der Nitriliumsalze nach dem ersten Verfahren erfolgt in einfacher Weise durch Zusammengießen der Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel: Äthylchlorid, *o*-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol. Die Reaktion setzt sofort unter mehr oder weniger starker Erwärmung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Nitriliumsalz in schön kristallisierter Form ab (Ausbeuten um 80%). Nach dieser Methode wurden, ausgehend von Benz-anilid-imidchlorid, die folgenden *N*-Phenyl-benzonitriliumsalze verschiedener Halogenosäuren hergestellt⁵⁾:

Tafel 4. *N*-Phenyl-benzonitriliumsalze

1	$[C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5] SbCl_6$	4	$[C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5] AlCl_4$
2	$[C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5]_2 SnCl_4$	5	$[C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5] BiCl_4$
3	$[C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5]_2 TiCl_6$		

Die zweite Bildungsweise der *N*-Aryl-acyl-nitriliumsalze durch Umsetzung der Nitrile mit Aryldiazonium-fluoroboraten ist die theoretisch interessantere. Bei dieser Darstellung dürfen Temperaturen von 50–60° nicht überschritten werden, um eine weitere Reaktion der entstandenen Nitriliumsalze mit einem zweiten Nitrilmolekül unter Bildung von Chinazoliniumsalzen zu verhindern (vergl. die folgende Abhandlung). Aus diesem Grunde kommen, wenn es sich um die Isolierung der Nitriliumsalze handelt, nur die bereits bei niedrigen Temperaturen zerfallenden positiv substituierten Diazonium-fluoroborate in Betracht. Aber auch die Natur des Nitrils ist von ausschlaggebender Bedeutung. Mit den rein aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Nitrilen, wie Acetonitril, Propionitril und Benzylcyanid tritt die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ein, als mit Benzonitril. Im letzteren Fall erhält man nur dann Nitriliumsalze, wenn, wie es bei den Diazonium-fluoroboraten aus *vic.-m*-Xyldin und Mesidin der Fall ist, die beiden *o*-Stellungen zur Diazogruppe substituiert sind. Andernfalls entstehen unter Überspringen der Nitriliumsalzstufe sofort Chinazoliniumsalze. Das gleiche ist der Fall bei Verwendung negativ substituierter Diazonium-fluoroborate, die im allgemeinen beim Siedepunkt des Acetonitrils (81.5°) beständig sind.

⁵⁾ Nach dem gleichen Verfahren haben kürzlich F. Klages u. W. Grill (Liebigs Ann. Chem. 594, 28 [1955]) das *N*-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat hergestellt.

Die Zusammenstellung in Tafel 5 bringt die von uns nach diesem Verfahren dargestellten Nitrilium-fluoroborate der allgemeinen Formel $[R \cdot C \cdot N \cdot Ar]BF_4$. In der fünften Spalte (Reaktionstemperatur) ist die Temperatur der beginnenden Stickstoffabspaltung angegeben, sowie diejenige Temperatur, die bei der präparativen Herstellung des Nitriliumsalzes nicht überschritten werden darf. Ebenso wie die am Stickstoff alkylierten Nitriliumsalze zersetzen sich auch die *N*-Aryl-acyl-nitrilium-fluoroborate beim Erhitzen im allgemeinen ohne definierten Schmelzpunkt. Nur bei den Salzen Nr. 3, 5 und 7 liegt der Zersetzungspunkt einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

Tafel 5. *N*-Aryl-acyl-nitrilium-fluoroborate, $[R \cdot C \cdot N \cdot Ar]BF_4$, aus Diazonium-fluoroboraten und Nitrilen

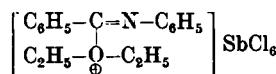
Nr.	Diazonium-fluoroborat aus	R	Ar	Reaktions-temperatur	Schmp.	Ausb. in %
1	<i>p</i> -Xyldin	CH ₃	C ₆ H ₅ (2.5) (CH ₃) ₂	15—35°	156—157°	9.5
2	<i>vic.-m</i> -Xyldin ...	CH ₃	C ₆ H ₅ (2.6) (CH ₃) ₂	15—40°	168°	35
3	<i>asymm.-o</i> -Xyldin.	CH ₃	C ₆ H ₅ (3.4) (CH ₃) ₂	35—50°	142°	23.5
4	Mesidin	CH ₃	C ₆ H ₂ (2.4.6) (CH ₃) ₃	25—45°	146—148°	9.1
5	6-Pseudocumidin	CH ₃	C ₆ H ₂ (2.3.5) (CH ₃) ₃	20—35°	169—170°	47.5
6	Mesidin	C ₆ H ₅	C ₆ H ₂ (2.4.6) (CH ₃) ₃	35—50°	170—171°	39.5
7	<i>p</i> -Xyldin	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ (2.5) (CH ₃) ₂	25—45°	165—166°	54
8	<i>vic.-m</i> -Xyldin ...	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ (2.6) (CH ₃) ₂	40—55°	158°	17
9	Mesidin	C ₆ H ₅	C ₆ H ₂ (2.4.6) (CH ₃) ₃	40—55°	190°	26.8

Die Ausbeuten an isolierten Nitrilium-fluoroboraten liegen, wie aus der Tafel 5 ersichtlich ist, zwischen 9 und 54 % d. Theorie. Durch Überführung in die Acylarylide bei der Zersetzung der nach Abtrennung der Nitriliumsalze erhaltenen Filtrate mit Wasser läßt sich zeigen, daß die Ausbeuten in Wirklichkeit erheblich größer sind, und zwar liegen sie zwischen 50 und 80 %. Nur die Leichtlöslichkeit in Acetonitril verhindert eine vollständige Abscheidung der Nitriliumsalze. Auch die Diazonium-fluoroborate des Anilins, *o*-, *m*- und *p*-Toluidins liefern mit Acetonitril die entsprechenden Nitrilium-fluoroborate, doch sind sie in Acetonitril so leicht löslich, daß sie sich nicht in fester Form abscheiden. Durch Überführung in die Acetylarylide läßt sich ihre Entstehung leicht nachweisen⁶⁾. Die Ausbeuten an Nitrilium-fluoroboraten werden beeinträchtigt durch die nicht vermeidbare thermische Spaltung der Diazonium-fluoroborate in Borfluorid und Arylfluoride, die wir in einzelnen Fällen isoliert haben.

In chemischer Hinsicht gleichen die *N*-Aryl-acyl-nitriliumsalze weitgehend den *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalzen. Sie reagieren wie diese in der

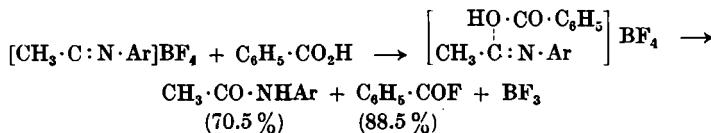
⁶⁾ W. E. Hanby u. W. A. Waters (J. chem. Soc. [London] 1939, 1792) erhielten bei der Zersetzung von festem Benzoldiazoniumchlorid unter Acetonitril in Gegenwart von Kalk bis zu 10% Acetanilid, zweifellos über das primär entstehende Nitriliumsalz. In allerneuester Zeit sind von L. G. Makarova u. A. N. Nesmejanov (Izv. Akad. SSSR. 1954, 1019) ähnliche Versuche mit Diazonium-fluoroboraten ausgeführt worden, wobei als Umwandlungsprodukte der nicht isolierten Nitriliumsalze Säurearylide in Ausbeuten bis zu 40% erhalten wurden.

Carboniumgrenzstruktur leicht mit allen nucleophilen Agenzien. Erwähnenswert ist ein Anlagerungsprodukt von Äther an das *N*-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat, in dem wahrscheinlich ein Oxoniumsalz vorliegt.



Es ist zerfleißlich und spaltet das angelagerte Äthermolekül sehr leicht wieder ab.

Auch die Umsetzung des *N*-*vic.-m*-Xylol-acetonitrilium-fluoroborats mit Benzoesäure, wobei recht glatt *Acet-vic.-m*-xylidid und Benzoylfluorid entstehen, ist neuartig und verläuft wahrscheinlich unter Zwischenbildung eines nicht faßbaren Anlagerungsproduktes von Benzoesäure an das Nitriliumsalz in folgendem Sinne:



N-Acyl-acyl-nitriliumsalze

Ebenso wie Alkylchloride addieren sich auch die Säurechloride an die Molekülverbindungen der Nitrile mit elektrophilen Metallchloriden. Die Zusammensetzung der entstehenden Nitriliumsalze ist stark von der Natur des Nitrils, des Metallchlorids und des Säurechlorids abhängig. Folgende Salze wurden hergestellt:

Tafel 6. *N*-Acyl-acyl-nitriliumsalze

1	$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \text{ZnCl}_3$	7	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(p)\text{Cl} \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{SbCl}_6$
2	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{AlCl}_4$	8	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{SCH}_3 \end{array} \right] \text{SbCl}_6$
3	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p)\text{Cl} \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{AlCl}_4$	9	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{SbCl}_6$
4	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p)\text{Br} \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{AlCl}_4$	10	$3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}, \text{CH}_3\text{COCl}, \text{SbCl}_5$
5	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (p)\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{AlCl}_4$	11	$3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{SnCl}_4$
6	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{SbCl}_6$	12	$3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}, \text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3$

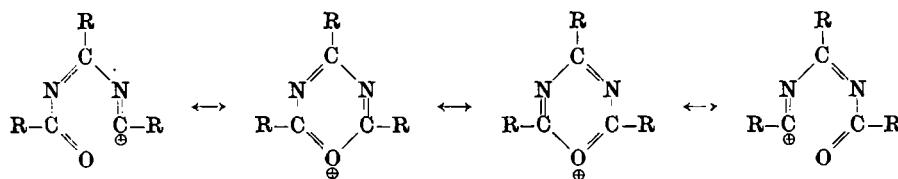
Wie man sieht, enthalten alle Salze mit Ausnahme des Salzes Nr. 1 auf 1 Mol. Säurechlorid 2 oder mehrere Moll. des Nitrils. Auch die Verwendung eines großen Überschusses an Säurechlorid ändert nichts an der Zusammensetzung. Auch die kompliziert zusammengesetzten Salze Nr. 10 bis 12 sind zweifellos Salze von Halogenosäuren, da stets nur soviel Moleküle des Säurechlorids aufgenommen werden, wie zur Bildung des Halogenosäureanions aus

dem Metallhaloid erforderlich sind. Mit der Konstitution dieser Salze haben wir uns nicht beschäftigt. Vielleicht sind es Salze des 1.3.5-Triphenyl-triazins.

Sämtliche Salze sind leuchtend gelb. Sie bilden sich leicht beim kurzen Erhitzen der Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel (meist *o*-Dichlorbenzol) mit hohen bis theoretischen Ausbeuten. Nur die Anlagerung von Benzolsulfochlorid an die Nitrile verläuft schwierig. Das Salz Nr. 9 entsteht nur in 15-proz. Ausbeute. Eine besondere Erwähnung verdient das Salz Nr. 8, das zeigt, daß nicht nur die Säurenitrile, sondern auch andere Verbindungen, die die Cyangruppe enthalten, z. B. die Alkyrhodanide zur Bildung von Nitriumsalzen befähigt sind.

Die Hexachloroantimonate sind sehr beständig und lassen sich i. Vak. fast ohne Zersetzung destillieren. Dagegen spalten die Tetrachloroaluminate (Nr. 2 bis 5) beim Erhitzen das überschüssige Nitrilmolekül mehr oder weniger leicht wieder ab. Das Salz Nr. 2 ist bereits von P. Eitner und F. Krafft⁷⁾ durch Erhitzen von Benzonitril, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt, aber naturgemäß nicht als Nitriumsalz formuliert worden.

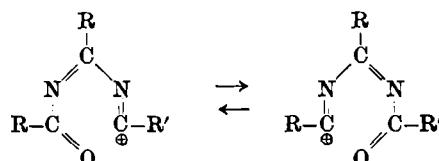
Ein besonderes Interesse besitzen diejenigen Salze, die auf ein Molekül Säurechlorid zwei Moleküle Säurenitril enthalten. Bei ihnen besteht die Möglichkeit, daß sie nach folgendem Schema leicht reversibel in Oxoniumsalze übergehen können:



Für eine derartige Möglichkeit spricht, wie bereits von P. Eitner und F. Krafft festgestellt wurde, daß das aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid entstehende Salz Nr. 2 beim Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniumchlorid in 1.3.5-Triphenyl-triazin übergeht, was der bekannten Umwandlung der Pyryliumsalze in Pyridine entspricht⁸⁾.

Die durch die obigen Formeln zum Ausdruck kommende starke Resonanzstabilisierung erklärt die z. Tl. außerordentlich große Beständigkeit dieser Salze.

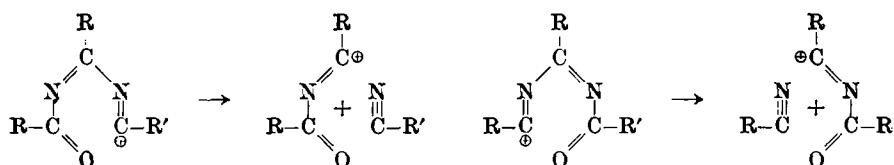
Sind die an den endständigen Kohlenstoffatomen befindlichen Substituenten verschieden, so kann das Nitriumsalz in zwei isomeren Formen auftreten, die in der oben wiedergegebenen Weise über das Oxoniumsalz ineinander übergehen können:



⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2263 [1892].

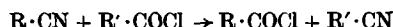
⁸⁾ A. v. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 217 [1911]; W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] 102, 209 [1921].

Die thermische Spaltung dieser isomeren Nitriliumsalze sollte, wenn diese Vorstellung richtig ist, zu zwei verschiedenen Nitrilen führen:

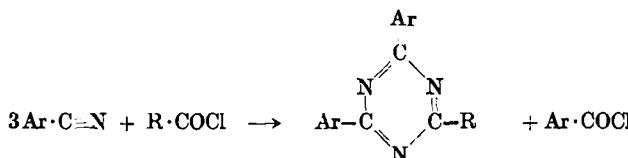


Diese theoretisch vorherzusehende Möglichkeit konnte in der Tat realisiert werden. Die aus zwei Molekülen Benzonitril, einem Molekül *p*-Chlorbenzoylchlorid bzw. *p*-Brombenzoylchlorid und Aluminiumchlorid entstehenden Nitriliumsalze Nr. 3 und 4 lieferten bei der Destillation i. Vak. neben Benzonitril *p*-Chlor-benzonitril bzw. *p*-Brom-benzonitril in einer Ausbeute von 27.5 bzw. 16.5 %, berechnet unter der Voraussetzung, daß die beiden isomeren Nitriliumsalze in gleicher Menge vorlagen. Auch das Nitriliumsalz Nr. 5 aus zwei Molekülen Benzonitril, einem Molekül *p*-Tolylsäurechlorid und Aluminiumchlorid lieferte bei der thermischen Spaltung *p*-Tolunitril, das aber nicht als solches von dem mitentstandenen Benzonitril abgetrennt werden konnte. Zu seiner Identifizierung wurde es durch Bromierung in das *p*-Cyanbenzylbromid übergeführt.

Die Gesamtreaktionsfolge der Bildung und Spaltung dieser Nitriliumsalze läuft letzten Endes auf einen Austausch der funktionellen Atomgruppen zwischen einem Säurenitril und einem Säurechlorid hinaus:



Damit ist eine plausible Erklärung für eine schon lange zurückliegende Beobachtung von F. Krafft und A. von Hansen⁹⁾ gefunden worden, die feststellten, daß beim Erhitzen von Arylcyaniden mit Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid 2-Alkyl-4,6-diaryl-1,3,5-triazine entstehen:



Die Herkunft des dritten Stickstoffatoms war bisher vollkommen rätselhaft¹⁰⁾. Jetzt erscheint die Bildung der Alkyl-diaryl-triazine als Beispiel einer Mischpolymerisation zwischen zwei Molekülen eines aromatischen Säurenitrils mit einem Molekül des aus dem aliphatischen Säurechlorid durch Austausch der funktionellen Gruppen entstandenen aliphatischen Säurenitrils. Derartige Mischpolymerisationen von Nitrilgemischen sind vor einiger Zeit

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 803 [1889].

¹⁰⁾ P. Eitner u. F. Krafft, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2267 [1892].

von Ch. Grundmann und Mitarbb.¹¹⁾ beschrieben worden. Bei einer Wiederholung der Versuche von F. Krafft und A. von Hansen konnte das beim Erhitzen von Benzonitril mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid gemäß obiger Reaktionsgleichung entstehende Benzoylchlorid, dessen Bildung seinerzeit nicht erkannt wurde, leicht in einer Ausbeute von 21% nachgewiesen werden.

Der überraschende Austausch der funktionellen Atomgruppen zwischen einem Säurenitril und einem Säurechlorid bildet ein schönes experimentelles Beispiel für die Richtigkeit und Nützlichkeit unserer Mesomerievorstellungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, den Farbenfabriken Bayer und der chemischen Fabrik Schering A. G. sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

A. *N*-Alkyl-acyl-nitriliumsalze [R-C=N-R']X

1. Bildungsweise: Einwirkung von Triäthyloxoniumsalzen auf Nitrile (Formeln s. Tafel 1)

N-Äthyl-acetonitrilium-fluoroborat (Nr. 1): 19 g (0.1 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat werden in 4.1 g sorgfältig getrocknetes Acetonitril eingetragen. Das Salz löst sich auf. Nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur hat sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten getrennt. Man erwärmt noch 3 Stdn. auf 40° und destilliert den Äther ab. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Das Salz kann aus Benzonitril umkristallisiert werden, wobei man allerdings nur gelinde erwärmen darf und die erhaltene Lösung rasch abkühlen muß. Dasselbe gilt für das Umkristallisieren der meisten weiter unten beschriebenen Nitriliumsalze. Das *N*-Äthyl-acetonitrilium-fluoroborat bildet farblose Nadeln, die so zerfließlich sind, daß ein Schmp. nicht bestimmt werden konnte. Ausb. an reinem Salz 14 g (89% d. Th.).

$C_4H_9NBF_4$ (156.9) Ber. BF_4 55.3 Gef. BF_4 55.2, 55.0

Im Gegensatz zum Triäthyloxonium-fluoroborat entsteht beim Eintragen des Nitriliumsalzes in eine konz. Lösung von Natrium-quecksilberjodid kein Niederschlag. Das gilt für sämtliche Nitrilium-fluoroborate.

N-Äthyl-propionitrilium-fluoroborat (Nr. 2): Darstellung analog wie vorstehend. Das Salz kann aus Benzonitril oder β,β' -Dichloräthyläther umkristallisiert werden. Sehr hygroskopisch, Zersp. 68–75°. Ausb. 70% d. Theorie.

$C_5H_{10}NBF_4$ (171.0) Ber. BF_4 50.78 Gef. BF_4 49.69

Beim Zerlegen des Salzes mit Wasser entsteht *N*-Äthyl-propionsäureamid, Sdp.₁₂ 100–108° (Lit.¹²⁾, Sdp.₁₀ 100°.

N-Äthyl-benzonitrilium-fluoroborat (Nr. 3): Darstellung wie vorstehend. Ausb. 64% d. Theorie. Kann aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert werden. Zersp. 92–98°.

$C_9H_{10}NBF_4$ (219.0) Ber. BF_4 39.68 Gef. BF_4 38.44

Beim Zerlegen mit Wasser entsteht *N*-Äthyl-benzamid, Schmp. 67–68°.

N-Äthyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 4): 22 g Triäthyloxonium-hexachloroantimonat (0.05 Mol) und 5 g Benzonitril (0.05 Mol) läßt man zwei Tage stehen und erwärmt anschließend 5 Stdn. gelinde unter Ätherrückfluß. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende dunkle Kristallmasse wird gründlich mit *o*-Dichlorbenzol und Petroläther gewaschen. Das erhaltene graue Nitriliumsalz (15 g = 64%) kann bei vorsichtigem Erwärmen aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert werden. Farblose Kristalle, Schmp. 170–172° (Zers.).

$C_9H_{10}NSbCl_6$ (466.7) Ber. Cl 45.59 Gef. Cl 46.19, 45.50

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 577, 82 [1952].

¹²⁾ J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 100 [1927].

Beim kurzen Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man *N*-Äthyl-benzamid, Schmp. 67°, in 87-proz. Ausbeute.

N-Äthyl-benzonitrilium-tetrachloroaluminat (Nr. 5): 11 g Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat¹³⁾ werden mit 3.9 g Benzonitril übergossen. Das Salz geht innerhalb einiger Stunden in Lösung. Man erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad und destilliert den Äther ab. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrt im Eisschrank vollständig. Nach dem Anreiben mit Äther wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 4.1 g (36% d. Th.).



Das Salz ist hygroskopisch und sehr unbeständig. Schon nach kurzer Zeit zersetzt es sich unter Braunfärbung. Es besitzt daher keinen definierten Schmelzpunkt. Beim Zersetzen mit Wasser erhält man *N*-Äthyl-benzamid, Schmp. 68°, in 87-proz. Ausbeute.

2. Bildungsweise: Anlagerung von Alkylchloriden an Nitril-Metallchlorid-Verbindungen (Formeln s. Tafel 3)

N-Äthyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 1): 15 g der Benzonitril-Antimonpentachlorid-Verbindung werden bei -50° mit 30 ccm Äthylchlorid (etwa 12facher Überschuß) in einem Rohr eingeschmolzen. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur geht die Molekülverbindung in Lösung. Nach 10 Tagen beginnen sich klare, große Kristalle abzuscheiden. Nach 1 Monat wird abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Ausb. 13 g (75% d. Th.), Schmp. 172-174°. Beim Zerlegen mit verd. Natronlauge erhält man *N*-Äthyl-benzamid in einer Ausbeute von 91%. Das Salz ist in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen, auf dem ersten Wege hergestellten Salz.

N-Äthyl-acetonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 2): Darstellung wie bei dem vorhergehenden Salz, nur geht in diesem Falle die Molekülverbindung nicht in Lösung. Man schüttelt daher auf der Schüttelmaschine. Nach etwa 3 Wochen beginnt die Kristallisation des Nitriliumsalzes in Form großer, durchsichtiger Kristalle. Nach 1½ Monaten ist die Molekülverbindung vollständig in Lösung gegangen. In gleichem Maße hat die Menge der großen Nadeln zugenommen. Man saugt ab, wäscht mit Petroläther nach und saugt trocken. Ausb. 13 g (61% d. Th.), Schmp. 78-82° (Zers.). Sehr hygroskopisch.



Beim Zerlegen mit verd. Natronlauge entsteht *N*-Äthyl-acetamid (74%), Schmp. des Hydrochlorids 55-60°.

N-Isopropyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 3): Darstellung wie bei dem Salz Nr. 1, 10facher Überschuß an Isopropylchlorid. Die Kristallisation des Nitriliumsalzes beginnt bereits, bevor die Molekülverbindung in Lösung gegangen ist. Man schüttelt einen Tag lang, saugt ab und wäscht mit Petroläther nach. Ausb. 10 g (83% d. Th.), Schmp. 138° (Zers.) (aus *o*-Dichlorbenzol).



Beim Zersetzen mit verd. Natronlauge erhält man *N*-Isopropyl-benzamid (Schmp. 99°)¹⁴⁾ in 90-proz. Ausbeute.

N-*tert.*-Butyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 4): 6 g Benzonitril (0.06 Mol), in 80 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst, werden mit 18 g (0.06 Mol) Antimonpentachlorid versetzt. Die Lösung erwärmt sich bis auf 40°. Dann läßt man 7 g (0.075 Mol) *tert.*-Butylchlorid hinzutropfen. Sofort scheidet sich das Nitriliumsalz kristallin ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit *o*-Dichlorbenzol und Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 27 g (90% d. Th.). Schmp. 118-120° (Zers.).



¹³⁾ H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] 154, 116 [1940].

¹⁴⁾ Amer. Pat. 2518156 (1950), Du Pont de Nemours; C. A. 1951, 661; H. Kissman u. J. Williams, J. Amer. chem. Soc. 72, 5324 [1950].

Beim Zerlegen mit verd. Natronlauge erhält man *N*-*tert*.-Butyl-benzamid (89%) vom Schmp. 130°.

N-*tert*.-Butyl-acetonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 5): Zu einer Mischung von 1.3 ccm (0.025 Mol) Acetonitril und 3.5 g (0.035 Mol) *tert*.-Butylchlorid in 25 ccm *o*-Dichlorbenzol läßt man 3.3 ccm (0.025 Mol) Antimonpentachlorid eintropfen, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt und die Temperatur bis auf 60° ansteigt. Nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank wird abgesaugt und mit *o*-Dichlorbenzol und Petroläther nachgewaschen. Ausb. 6 g (56% d. Th.), Schmp. 103–104° (Zers.). Das Salz ist hygroskopisch und zersetzt sich ziemlich rasch unter Braufärbung.



Beim Zerlegen des Salzes mit verd. Natronlauge entsteht *N*-*tert*.-Butyl-acetamid (62%) vom Schmp. 96°.

N-*tert*.-Butyl-propionitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 6): Darstellung analog wie das vorhergehende Salz. Ausb. 46% d. Theorie. Perlmuttenglänzende Kristalle vom Schmp. 100–101° (Zers.).



Liefert mit verd. Natronlauge *N*-*tert*.-Butyl-propionsäureamid (82%), große Tafeln aus Wasser vom Schmp. 92°.

N-Methoxymethyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 7): 20 g Monochlormethyläther werden auf -70° abgekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 20 Min. 20 g der Benzonitril-Antimonpentachlorid-Verbindung portionsweise eingetragen, wobei durch Kühlung dafür gesorgt wird, daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Zum Schluß erwärmt man so lange auf 30–40°, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach mehrätigem Stehenlassen im Eisschrank wird abgesaugt und mit *o*-Dichlorbenzol und Petroläther nachgewaschen. Ausb. 13 g (54% d. Th.), Schmp. 146–148° (Zers.).



Liefert beim kurzen Erwärmen mit einer 30-proz. Weinsäurelösung Benzonitril in 78-proz. Ausbeute. Beim längeren Erwärmen mit Weinsäure (ca. 20 Min.) erhält man Methylen-dibenzamid (48%), Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 220–221°, Misch-Schmp. mit einem nach A. Einhorn¹⁵⁾ dargestellten Präparat 218–219°.

Umsetzung mit Pyridin: 2 g des Nitriliumsalzes werden in 10 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst und 0.35 g sorgfältig getrocknetes Pyridin hinzugegeben. Nach kurzem Stehenlassen wird das entstandene *N*-Methoxymethyl-pyridinium-hexachloroantimonat abgesaugt, mit *o*-Dichlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und mehrmals aus β, β' -Dichloräthyläther umkristallisiert. Orangefarbene, große Nadeln vom Schmp. 200–204°, Ausb. 1.7 g (89% d. Th.).



Das Salz wurde mit einem durch Zutropfenlassen von Antimonpentachlorid (6.5 ccm) zu einer Lösung von Pyridin (4 g) und Monochlormethyläther (4 g) in *o*-Dichlorbenzol (20 ccm) hergestellten Präparat identifiziert.

N-Benzyl-benzonitrilium-hexachlorostannat (Nr. 8): 5 g Benzonitril (0.05 Mol) werden in 40 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst und 6.5 g (0.025 Mol) Zinntetrachlorid hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich auf 30° unter geringer Kristallscheidung. Dann gibt man 6 ccm (0.05 Mol) Benzylchlorid tropfenweise hinzu und erwärmt anschließend 30 Min. auf 80° Innentemperatur. Beim Erkalten der dunkelbraunen Lösung kristallisiert das Nitriliumsalz aus. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit *o*-Dichlorbenzol und Petroläther nach. Nach dem vorsichtigen Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol erhält man farblose, sehr hygroskopische Kristalle vom Schmp. 123 bis 127° (Zers.). Ausb. 2.5 g (14% d. Th.).



Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man *N*-Benzyl-benzamid (85%) vom Schmp. 103°.

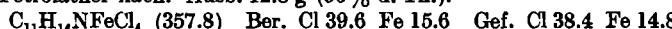
¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 343, 226 [1905].

N-Isopropyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat (Nr. 9): 8.0 g (0.05 Mol) frisch sublimiertes Eisen(III)-chlorid werden mit 30 ccm (ca. 0.5 Mol) Isopropylchlorid übergossen und unter Röhren, Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß mit 5.1 g (0.05 Mol) Benzonitril versetzt. Das Gemisch erwärmt sich langsam bis zum Sdp. des Isopropylchlorids (36°). Nach 10 bis 15 Min. beginnt das gelbe Nitriliumsalz auszukristallisieren. Nach 1 Stde. wird abgesaugt, mit Isopropylchlorid und Petroläther gewaschen und trocken gesaugt. Ausb. 15 g (88% d. Th.). Schmp. 94–95° unter geringer Zersetzung.



Das Salz bildet gelbe, hygroskopische Kristalle und läßt sich aus Chlorbenzol oder *o*-Dichlorbenzol umkristallisieren. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit ist es recht beständig. Beim Zerlegen mit Wasser erhält man *N*-Isopropyl-benzamid vom Schmp. 102° in 82-proz. Ausbeute.

N-*tert*-Butyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat (Nr. 10): 6 g frisch sublimiertes Eisen(III)-chlorid werden mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff übergossen und 5 g Benzonitril (kleiner Überschuß) hinzugefügt. Unter Erwärmung bildet sich die tiefrote Benzonitril-Eisenchlorid-Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{FeCl}_3$. Dann gibt man 5 ccm *tert*-Butylchlorid (kleiner Überschuß) hinzu. Eine Salzsäureabspaltung ist nicht zu bemerken. Nach 3 stdg. Röhren ist die tiefrote Eisenchlorid-Verbindung bis auf ganz kleine Reste verschwunden, und der Kolbeninhalt ist von den gelblichen Nadeln des Nitriliumsalzes erfüllt. Bei kurzem Stehenlassen sammeln sich die kleinen Reste der Eisenchlorid-Verbindung am Boden des Gefäßes an, so daß man leicht von ihnen abdekantieren kann. Man saugt ab und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther nach. Ausb. 12.8 g (96% d. Th.).



Das Salz bildet gelbliche, feine Nadeln vom Schmp. 89–91° unter starker Zersetzung. Es ist nicht sehr beständig und zerfällt nach kurzer Zeit unter Abspaltung von Salzsäure und Isobutylen.

Zersetzung mit Natronlauge: 10.5 g des Nitriliumsalzes werden unter kräftigem Röhren und Kühlung mit Eis-Kochsalz in 200 ccm 2*n*NaOH in sehr kleinen Portionen eingetragen. Es wird angesäuert, abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Man löst in Äther, trocknet und dampft den Äther ab. Erhalten 4.2 g (81%) farbloses *tert*-Butyl-benzamid vom Schmp. 136°. Führt man die Zersetzung nicht so vorsichtig aus, wie angegeben, so erhält man an Stelle des *tert*-Butyl-benzamids mehr oder weniger Benzonitril.

B. *N*-Aryl-acyl-nitriliumsalze

N-Phenyl-benzonitriliumsalze, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \text{X}$, durch Anlagerung von Metallchloriden an Benzanilid-imidchlorid (Tafel 4)

N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (Nr. 1): Das Salz ist vor kurzem von F. Klages und W. Grill¹⁶⁾ durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Benzanilid-imidchlorid in flüssigem Schwefelkohlenstoff dargestellt worden. Wir verwandten als Lösungsmittel Äthylchlorid. Vermeidet man einen auch nur lokalen Überschuß an Antimonpentachlorid, so tritt die von den genannten Autoren beobachtete tiefe Braunkärbung nicht auf, und man erhält sofort ein reines, schwach gelblich gefärbtes Salz vom Schmp. 231–234°. Mit Äther entsteht ein farbloses, zerfließliches Additionsprodukt, das bei 143–146° (Zers.) schmilzt.

Nr.	Nitriliumsalz	Summenformel	Ausbeute in %	Schmp. bzw. Zersp.	Cl	
					Ber.	Gef.
2	Hexachlorostannat ...	$[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]_2\text{SnCl}_6$	87	80.7°	30.75	30.52
3	Hexachlorotitanat ...	$[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]_2\text{TiCl}_6$	80.7	85°	34.25	34.08
4	Tetrachloroaluminat ...	$[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}] \text{AlCl}_4$	62.8	215°	40.64	39.8
5	Tetrachlorobismutat ...	$[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}] \text{BiCl}_4$	87	151–156°	26.71	27.3

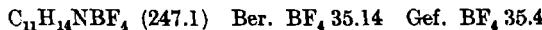
¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 594, 28 [1955].

In ähnlicher Weise wurden unter Verwendung von Nitrobenzol oder *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel die vorstehenden *N*-Phenyl-benzenonitriliumsalze hergestellt.

N-Aryl-acyl-nitrilium-fluoroborate, [R-C=N-Ar] BF₄, durch Umsetzung von Diazonium-fluoroboraten mit Nitrilen (Tafel 5)

Wir geben nachstehend nur ein charakteristisches Beispiel. Experimentelle Einzelheiten für die Darstellung der übrigen Nitrilium-fluoroborate sind der Tafel 5 und der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

N-6-Pseudocumyl-acetonitrilium-fluoroborat (Nr. 5): 23.4 g (0.1 Mol) 2.3.5-Trimethyl-benzoldiazonium-fluoroborat werden portionsweise in 20 ccm Acetonitril eingetragen. Die Stickstoffentwicklung beginnt bereits bei Zimmertemperatur. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 35° ansteigt. Es wird etwas Borfluorid abgespalten. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung fällt beim Erkalten das Nitriliumsalz als krist. Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung gibt man 100 ccm Äther hinzu, saugt ab, wäscht mit Äther nach und trocknet. Man erhält 11.8 g (47.5%) *N*-6-Pseudocumyl-acetonitrilium-fluoroborat, Schmp. 169–170° (Zers.).



Mit Wasser zersetzt sich das Salz unter Bildung von Acet-6-pseudocumidid, Schmp. 172°. Aus dem Filtrat des Nitriliumsalzes erhält man durch Zugabe von Wasser 6 g Acet-6-pseudocumidid (34% d. Th.) als Zersetzungprodukt des in Lösung gebliebenen Nitriliumsalzes.

Die folgende Zusammenstellung bildet eine Ergänzung zu den in Tafel 5 des allgemeinen Teils gemachten Angaben über die von uns dargestellten *N*-Aryl-acyl-nitrilium-fluoroborate.

Nr.	Diazonium-fluoroborat aus	Angewandtes Nitril	BF ₄		Zersetzungprodukt mit Wasser
			Ber.	Gef.	
1	<i>p</i> -Xylidin	Acetonitril	37.26	37.5	Acet- <i>p</i> -xylidid Schmp. 138–139°
2	<i>vic.-m</i> -Xylidin ...	„	37.26	37.4	Acet- <i>vic.-m</i> -xylidid Schmp. 177°
3	<i>asymm.-o</i> -Xylidin.	„	37.26	37.2	Acet- <i>asymm.-o</i> -xylidid Schmp. 97–98°
4	Mesidin	„	35.14	35.2	Acet-mesidid Schmp. 216–217°
5	6-Pseudocumidin .	„	35.14	35.4	Acet-6-pseudocumidid Schmp. 172°
6	Mesidin	Propionitril	33.25	32.6	Propionsäure-mesidid Schmp. 156–157°
7	<i>p</i> -Xylidin	Benzylcyanid	28.09	28.1	Phenyllessigsäure- <i>p</i> -xylidid Schmp. 169°
8	<i>vic.-m</i> -Xylidin ...	Benzonitril	29.42	28.7	Benzoesäure- <i>vic.-m</i> -xylidid Schmp. 163–164°
9	Mesidin	Benzonitril	28.08	28.5	Benzoesäure-mesidid Schmp. 204°

Umsetzung des *N*-*vic.-m*-Xylidyl-acetonitrilium-fluoroborats mit Benzoesäure: 4.66 g (0.02 Mol) des Nitriliumsalzes werden in 25 ccm Acetonitril gelöst und 2.44 g (0.02 Mol) Benzoesäure hinzugegeben, die sich unter leichter Erwärmung auflösen. Man erwärmt kurz auf 60° und destilliert i. Vak. aus dem Wasserbad, bis nichts mehr übergeht. Aus dem Destillat wird das Acetonitril durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt. Das zurückbleibende, stechend riechende Öl wird nach dem Trocknen

über Natriumsulfat destilliert. Erhalten werden 2.2 g (85.5% d. Th.) Benzoylfluorid vom Sdp. 148–153°.



Der Destillationsrückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus 20-proz. Essigsäure 2.3 g (70.5%) Acet-*vic.-m*-xylidid vom Schmp. 177°.

C. *N*-Acyl-acyl-nitriliumsalze (Formeln s. Tafel 6)

N-Benzoyl-benzonitrilium-trichlorozinkat (Nr. 1): 4.8 g (0.02 Mol) der aus den Komponenten hergestellten Chlorzink-Verbindung des Benzonitrils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}, \text{ZnCl}_2$, werden mit 10 ccm Benzoylchlorid erwärmt. Die Molekülverbindung war bei 80° vollständig in Lösung gegangen. Beim weiteren Erhitzen beginnt bei 140° die Abscheidung des Nitriliumsalzes in Form großer, gelber Kristalle. Man erwärmt noch 5 Min. auf 150° und lässt dann erkalten. Das Nitriliumsalz wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 196 bis 199°. Ausb. 6.5 g (85.5% d. Th.).



Beim Zerlegen des Salzes mit Wasser entsteht quantitativ Dibenzamid, Schmp. 148°.

Nitriliumsalz aus Benzonitril, *p*-Chlorbenzoylchlorid und Aluminiumchlorid (Nr. 3): 6.6 g (0.05 Mol) frisch sublimiertes Aluminiumchlorid gibt man zu einer Lösung von 10.3 g (0.1 Mol) Benzonitril, 9 g (0.05 Mol) *p*-Chlorbenzoylchlorid in 25 ccm *o*-Dichlorbenzol. Die Lösung erwärmt sich dabei auf 40°. Man erwärmt 5 Min. auf 150–160°, lässt erkalten und saugt das ausgeschiedene Nitriliumsalz ab. Gelbe, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 179–181°. Ausb. 20.5 g (80% d. Th.).



Thermische Spaltung des Nitriliumsalzes: 51 g (0.1 Mol) des Salzes wurden bei 13 Torr destilliert. Bei einer Badtemperatur von 180–220° gingen im Verlauf von 3 Std'n. zwischen 80 und 95° 18.6 g einer farblosen Flüssigkeit über. Bei der anschließenden Rektifikation wurden 16 g Benzonitril und 1.9 g *p*-Chlorbenzonitril erhalten. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 92°.

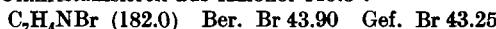


Beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure entsteht *p*-Chlorbenzoësäure vom Schmp. 234 bis 236°.

Nitriliumsalz aus Benzonitril, *p*-Brombenzoylchlorid und Aluminiumchlorid (Nr. 4): Darstellung analog wie Nr. 3. Gelbe Kristalle vom Schmp. 178–182°, Ausb. 83% d. Theorie.



Thermische Spaltung des Nitriliumsalzes: 56 g (0.1 Mol) des Salzes wurden bei 12 Torr destilliert. Bei einer Badtemperatur von 190–225° gingen innerhalb 2 Std'n. zwischen 80 und 100° 25 g einer gelblichen Flüssigkeit über, die zur Zerstörung von etwas Säurechlorid über Nacht mit verd. Natronlauge geschüttelt wurde. Bei der Rektifikation des in üblicher Weise isolierten Öls wurden neben 18 g Benzonitril (Sdp. 190–193°) 1.5 g *p*-Brombenzonitril als rasch erstarrendes Öl vom Sdp. 230–235° erhalten. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 113.5°.



Nitriliumsalz aus Benzonitril, *p*-Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid (Nr. 5): Darstellung analog wie die beiden vorhergehenden Salze. Gelbe Kristalle vom Schmp. 162–165°, Ausb. 38 g (77% d. Th.).



Thermische Spaltung des Nitriliumsalzes: 50 g (0.1 Mol) des Salzes wurden bei 14 Torr destilliert, Badtemperatur 180–220°. Erhalten wurden 20 g eines gelblichen Öls vom Sdp. 95–110°. Man schüttelte das Öl über Nacht mit verd. Natronlauge, isolierte es in üblicher Weise und destillierte. Erhalten wurden neben 14 g Benzonitril (Sdp. 191–193°) 5 g einer Fraktion vom Sdp. 200–205°, die aus einem Gemisch von Benzonitril und *p*-Tolunitril besteht. Zum Nachweis des letzteren wurde es nach

G. Banse¹⁷⁾ in das *p*-Cyanbenzylbromid übergeführt. Zu diesem Zweck wurde die Fraktion auf 190° erwärmt und tropfenweise mit 5 g Brom versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Benzonitril i. Vak. abdestilliert und der braune, beim Abkühlen erstarrende Rückstand (0.8 g) aus Alkohol umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 115°, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe.

Von den weiteren in der Tafel 6 aufgeführten Nitriliumsalzen sei nur noch die Darstellung des aus Methylrhodanid, Acetylchlorid und Antimonpentachlorid entstehenden Nitriliumsalzes (Nr. 8) beschrieben.

Zu einer Lösung von 7.3 g (0.1 Mol) Methylrhodanid in 35 ccm Nitrobenzol gibt man 15 g (0.05 Mol) Antimonpentachlorid, wobei die Temperatur bis auf 60° ansteigt. Man läßt auf 35° abkühlen und fügt 7.8 g (0.1 Mol) Acetylchlorid hinzu. Die Temperatur steigt bis auf 80°, und gleichzeitig scheidet sich das Nitriliumsalz als ockerfarbener, krist. Niederschlag ab. Man saugt ab, wäscht mit Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknet. Erhalten 16.3 g (62.5%) vom Schmp. 103–106°.



Umwandlung von Benzonitril in Benzoylchlorid durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (Reaktionsgleichung s. S. 217): 17.5 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid (1 Mol.) werden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 40 g Benzonitril (3 Mol.) und 16.5 g Acetylchlorid (1.5 Mol.) eingetragen. Das Gemisch wird 3 Stdn. im Wasserbad auf 80–85° erhitzt. Das etwas zähflüssige, goldgelbe Reaktionsprodukt wird anschließend, nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids, i. Vak. destilliert. Bei einer Badtemperatur von 160° geht beim Sdp.₁₄ 80–82° ein Gemisch von Benzonitril und Benzoylchlorid über. Das Destillat wird mit einem Überschuß an Anilin versetzt und das Benzonitril und das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Zurück bleibt reines, farbloses Benzanalid vom Schmp. 162°. Ausb. 3.95 g, entspr. 2.82 g Benzoylchlorid, das sind 21% d. Th., berechnet auf das angewandte Benzonitril.

34. Hans Meerwein, Peter Laasch, Rudolf Mersch und Joachim Nentwig: Über Nitriliumsalze, II. Mitteil.¹⁾: Eine neue Chinazolinsynthese

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 16. August 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird eine neue Chinazolinsynthese beschrieben, die auf der Kondensation von *N*-Aryl-acyl-imidchloriden oder *N*-Aryl-acyl-iminoäthern mit Säurenitrilen oder anderen Verbindungen, die die Cyangruppe enthalten, unter Mitwirkung äquivalenter Mengen elektrophiler Metallchloride beruht. Eine Variante dieser Methode besteht im Erwärmen von Aryldiazoniumsalzen von Halogenosäuren mit Säurenitrilen oder anderen Verbindungen, die die Cyangruppe enthalten. Der Reaktionsverlauf der neuen Methode zur Herstellung von Chinazolinen konnte im Sinne einer intramolekular verlaufenden Hoesch-Houbenschen Synthese aufgeklärt werden.

A. Darstellung der Chinazoline

a) Erste Methode

In der voranstehenden Abhandlung haben wir die Darstellung von *N*-Aryl-acyl-nitriliumsalzen von Chlorosäuren durch Einwirkung elektrophiler Metallchloride auf *N*-Aryl-acyl-imidchloride beschrieben. Diese außerordentlich

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2169 [1894].

¹⁾ I. Mitteil.: H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 88, 209 [1955], voranstehend.