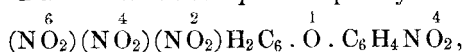
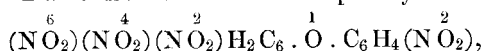


3. Der Pikrinsäure-*p*-nitrophenyläther,

lieferte bei der Verbrennung 40.84 statt 41.14 pCt. Kohlenstoff und 2.48 statt 1.71 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 153° und sie krystallisirt aus Alkohol in dünnen, wasserhellen, kleinen Blättchen, die, wenn sie beim Aufbewahren dem Lichte ausgesetzt werden, eine röthliche Färbung annehmen. In Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen sich diese Krystallblättchen schon beim Uebergiessen auf; in Aether und Petroläther lösen sie sich schwieriger.

4. Der Pikrinsäure-*o*-nitrophenyläther,

schmilzt bei 172—173° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln. Gegen die übrigen angeführten Lösungsmittel verhält er sich wie die vorhergehende Verbindung. Auch hier wurde die Formel durch eine Verbrennung bestätigt.

	Gefunden	Berechnet
C	40.81	41.14 pCt.
H	2.18	1.71 »

Freiburg i./B., den 27. Juli 1884.

## 418. Gerhard Krüss: Ueber eine neue Darstellungsmethode für Nitrile.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August.)

Zur Darstellung von Nitrilen aus aromatischen Säuren, im Besonderen zur Darstellung von Benzonitril, verfährt man am Besten nach E. A. Letts<sup>1)</sup>, welcher zeigte, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf aromatische Säuren fast ausschliesslich Nitrile gebildet werden, während durch gleiche Einwirkung auf die Fettsäuren zum grössten Theile Amide entstehen.

Wenn auch das Letts'sche Verfahren das vortheilhafteste zur Darstellung von Nitrilen war, so lieferte dasselbe immerhin keine grossen Ausbeuten, da bei Einwirkung von einem Molekül Rhodan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 669.

kalium auf zwei Moleküle Säure nur ein Molekül der Letzteren zur Bildung von Nitril verwendet wird, während das andere als Kaliumsalz der zur Verwendung gebrachten Säure im Rückstande bleibt und bei der Destillation des Nitriles leicht zum Theil verkohlen kann.

Ein Versuch, nach dem von ihm angegebenen Verfahren Benzonitril darzustellen, lieferte Letts 80 pCt. der berechneten Menge Nitril, nach welcher Angabe man aus 100 g Benzoësäure circa 33 g Benzonitril erhalten kann.

Kurze Zeit darauf bestätigte A. Kekulé<sup>1)</sup> die Angaben von Letts, wenngleich — wie er sagt — die Ausbeuten an Benzonitril bei mehrfachen Darstellungen desselben hinter den Angaben von Letts zurückblieben. Letzteres ergab sich ebenfalls aus mehreren von mir angestellten Versuchen.

Bei Weitem günstigere Resultate erzielt man, wenn man sich den bei der Reaktion:

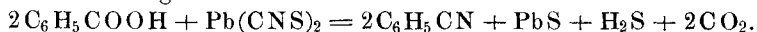
$$2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{CN}\cdot\overset{\text{I}}{\text{SR}} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{I}}{\text{COOR}} + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$$

entwickelnden Schwefelwasserstoff zum Theil nutzbar macht und anstatt Rhodankalium das thiocyan-saure Salz eines Schwermetalles — am Besten Rhodanblei — anwendet. Es wird dann das eventuell sich bildende Bleisalz der Säure durch den in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff sofort zersetzt und alle angewandte Säure zur Bildung von Nitril in Reaktion gezogen.

Rhodanblei kann leicht durch Fällung aus löslichen Rhodanverbindungen in grösserer Menge erhalten werden und ist ein in der Wärme sehr reaktionsfähiger Körper. In trockenem Zustande erhitzt, beginnt dasselbe bei circa 190—195° sich zu zersetzen, welche Temperatur die gleiche ist, bei welcher die Bildung von Nitrilen durch Einwirkung von Rhodanblei auf Säuren stattfindet.

#### Benzonitril.

Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanblei entwickelt sich ausser dem Benzonitril noch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, während Bleisulfid als Rückstand verbleibt. Hiernach findet diese Reaktion in folgender Weise statt:



Benzonitril wurde auf diese Weise zu wiederholten Malen dargestellt und hierbei wegen der leichten Zersetzlichkeit des Rhodanbleies in der Wärme immer etwas mehr als die berechnete Menge desselben in Anwendung gebracht. Die Benzoësäure, wie das Rhodanblei wurden in trockenem Zustande in einer Retorte gemischt und in derselben am Rückflusskühler erwärmt. Mit dem Schmelzen der Benzoësäure beginnt schon die Reaktion; dieselbe wird nach Steigerung

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 111.

der Temperatur auf circa 190° ziemlich lebhaft. Das Erwärmen der Flüssigkeit, welche das Bleisulfid suspendirt enthält, wird hierauf so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schwach geworden ist, und dann das gebildete Benzonitril abdestillirt. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge und Aether geschüttelt, um das Nitril von mitübergegangener Benzoëssäure zu trennen und das Benzonitril fraktionirt. Siedepunkt 191°. Dasselbe wurde in Thiobenzamid übergeführt und für Letzteres der richtige Schmelzpunkt erhalten.

Nach obiger Methode können aus 100 g Benzoëssäure im Durchschnitt 50—55 g Benzonitril erhalten werden, so lieferten in einem ungünstigen Fall 30 g Benzoëssäure 15 g Benzonitril, in einem günstigeren Fall 70 g der Säure 39 g Nitril.

#### Zimmtsäurenitril.

Dasselbe konnte von Letts durch Einwirkung von Rhodan-kalium auf Zimmtsäure nicht erhalten werden, »denn die Zimmtsäure scheint sich« — wie er sagt (l. c.) — »noch ehe sie von der Schwefelcyanwasserstoffsäure angegriffen wird, in Kohlensäure und Cinnamol zu zersetzen«.

Durch trockene Destillation von Zimmtsäure mit Rhodanblei jedoch konnte ich bei analogem Verfahren wie bei der Darstellung des Benzonitrils das Zimmtsäurenitril erhalten, und zwar lieferten 15 g der Säure circa 5 g Nitril. Der Siedepunkt des Zimmtsäurenitrils wurde zwischen 255° und 256° gefunden; derselbe wurde von J. v. Rossum <sup>1)</sup>, welcher das Nitril der Zimmtsäure durch Erwärmen von Cinnamid und Phosphorpentachlorid erhielt, auf 254—255° bestimmt.

Thiocinnamid erwähnt J. v. Rossum als einen Körper, welcher sich aus wässriger Lösung in gelblichen, blätterigen Krystallen ausscheidet. Dasselbe wurde aus nach obiger Methode dargestelltem Nitril in prächtigen langen, gelblichen Nadeln erhalten, nachdem die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff übersättigt und einige Zeit stehen gelassen war. Der Schmelzpunkt des Thiocinnamids wurde bei 112° gefunden.

Ich theile obige Methode zur Darstellung von Nitrilen mit, weil sie vor dem Letts'schen Verfahren den Vortheil doppelter Ausbeute besitzt, ausserdem wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Rhodanbleies vielleicht in manchen Fällen zur Anwendung gelangen kann, wo das bisherige Verfahren der direkten Darstellung eines Nitriles aus der Säure ohne Erfolg war.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1866, 362. — Bull. soc. chim. [2] VII, 175.