

fordert sehr lange Zeit, wie dies Hr. Heintz selbst bemerkt. Man erhält diesen Körper leicht und schnell bei der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf Natriumalkoholat. Ein Atom Natrium für ein Molecül Aether.

Man fügt die Auflösung des Natriumalkoholats in absolutem Alkohol nach und nach zu dem Monochloressigsäureäther; die Reaction ist lebhaft und es fällt Na Cl nieder. Man erhitzt während einiger Zeit am Rückflusskühler. Wenn man zu der filtrirten alkoholischen Lösung Wasser giesst, wird nichts ausgefällt. Man muss daher den Alkohol destilliren, das Thermometer steigt hierbei rasch auf 150°. Das alsdann übergehende Product wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und dann rectificirt.

Die Dichte dieses Körpers bei 150° is. = 6,9770.
Loewen, Juli 1871.

209. C. Engler: Ueber das Brombenzonitril.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Schon früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIII., S. 144) habe ich Versuche ausgeführt, welche die Darstellung eines gebromten Benzonitrils zum Zweck hatten. Es gelang mir damals nicht, auch beim Erhitzen des Benzonitrils mit dem Brom bis auf 150°, einigermaassen beträchtliche Mengen der gesuchten Verbindung zu erhalten. Die Darstellung eines Monobrombenzonitrils gelingt jedoch leicht, wenn man von der Brombenzoësäure ausgeht, diese in den Aether, dann in das Amid und letzteres in das Nitril überführt. Bei den folgenden Versuchen ging ich von der nach der Methode von Reinecke dargestellten Brombenzoësäure aus.

Brombenzoësäure-Aether, C⁶H⁴Br. CO. OC²H⁵, wurde beim Hindurchleiten von salzsaurem Gas durch eine siedende, alkoholische Lösung der Brombenzoësäure erhalten. Die Operation muss ziemlich lange Zeit fortgesetzt werden, wenn sämtliche Brombenzoësäure in den Aether übergeführt werden soll. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Aether mit Wasser gefällt, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 259° siedet.

Da der von V. Meyer dargestellte Brombenzoësäure-Methyläther fest ist, vermuthete ich, dass vielleicht mein Brombenzoësäure-Aether nur durch irgend eine Beimengung flüssig sei. Ich erhielt jedoch auch nach oft wiederholtem Fractionniren immer nur denselben flüssigen Aether.

Brombenzamid, C⁶H⁴Br. CO. NH². Die Umsetzung des Brombenzoësäure-Aethers in das Amid geht nicht mit derselben Leich-

keit von Statten, wie die des Benzoësäure-Aethers in Benzamid. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen Rohr circa 1 Vol. des Aethers mit 1 Vol. alkoholischer und 2 Vol. wässriger Ammoniaklösung 24 Stunden auf 130—140°, verdunstet hierauf den Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur und erhält das Brombenzamid aus dem zurückbleibenden Wasser in Form einer Krystallmasse. Die Amidbildung kann auch mit wässrigem Ammoniak allein ausgeführt werden, doch ist die Temperatur schwer zu treffen, bei welcher neben vollständiger Umsetzung nicht ein beträchtlicher Theil des zuerst gebildeten Amids durch Aufnahme von Wasser wieder in die Säure übergeht. Nimmt man zur Umsetzung dagegen nur alkoholisches Ammoniak, so gelingt es meist auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 150° nicht, den Aether vollständig in das Amid umzuwandeln.

Das Brombenzamid krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, perlenmutterglänzenden Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser; schmilzt bei 150° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unzersetzt über. Mit heissem Wasser zusammengebracht, bildet es leicht Brombenzoësäure.

Das Brombenzonitril, $C^6H^4Br.CN$, habe ich durch trockne Destillation gleicher Gewichtstheile Brombenzamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt. Um das unzersetzt mit übergegangene Amid vollständig in das Nitril zu verwandeln, wurde das erste Product noch zweimal mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt und destillirt. Man erhält dann schliesslich das Brombenzonitril als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallinische Masse, die bei 38° schmilzt und, einmal geschmolzen, bis gegen 20° flüssig bleibt. Der Siedepunkt liegt bei circa 225°. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und kann aus letzterer Lösung in Form von spiessigen Krystallen erhalten werden.

Ich habe diese Untersuchung seiner Zeit begonnen in der Hoffnung, von dem Brombenzonitril ausgehend, die Stellung des Broms in der Brombenzoësäure ermitteln zu können. Es lag in meiner Absicht, das methyirte Nitril darzustellen, um von da aus zu einer Toluylsäure, womöglich Phtalsäure zu gelangen; denn wenn es auch nicht gelingt, mittelst der Fittig'schen Reaction Methyl statt Brom in die Brombenzoësäure einzuführen, erschien es mir doch denkbar, dass die Einführung von CH^3 mittelst derselben Reaction in das Nitril der Säure gelingen könnte. Die Frage, ob die Ersetzung des Br durch CH^3 nicht leichter geht, wenn sich jenes in dem Benzoëkern gegenüber CN befindet, als gegenüber CO^2H , ist ja noch nicht entschieden.

Ich nahm die Einwirkung zuerst genau nach der von Fittig angegebenen Methode mit Brombenzonitril, Jodmethyl und Natrium in vollkommen entwässertem Aether vor. Es war ausser der Zersetzung

des Jodmethyls nicht die geringste Umsetzung nachzuweisen. Auch bei dem in der verschiedensten Weise variirten Versuch zeigte sich keine Umsetzung.

Ich machte darauf in Gemeinschaft mit Hrn. Naumann eine Reihe von Versuchen, um Cyan an Stelle des Broms in das Brombenzonitril einzuführen, erhielt jedoch auch hierbei nur negative Resultate.

Von weiteren Versuchen stand ich ab, als die Arbeit von V. Meyer über die Umwandlung der Brombenzoëssäure in Isophtalsäure erschien; denn ich nahm keinen Anstand, auf Grund dieser Reaction und der Umwandlung der Sulfobenzoëssäure in Isophtalsäure, für die Stellung des Broms in der Brombenzoëssäure die Stellung 1.3 anzunehmen. Wollte man die von v. Richter ausgesprochenen Bedenken (diese Ber. IV, S. 464) auf alle Speculationen über die Constitution der aromatischen Verbindungen übertragen, so käme man schliesslich dazu, von jeder Gesetzmässigkeit in dem Verlaufe der einfachsten Reaction a priori abzusehen, und es würden z. B. eine nicht geringe Zahl von Reactionen, mit welchen dieser Forscher die Constitution verschiedener Benzoëderivate begründet, denselben Bedenken unterliegen. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass nicht eine sicherere Gewähr für die Constitution der secundären Benzoëderivate gegeben sei, wenn man nach der von v. Richter vorgeschlagenen Methode die drei analogen Derivate der Meta-, Ortho- und Para-Reihe mittelst analoger Prozesse in die Phtalsäuren überführt.

Im Uebrigen stimmen meine Resultate mit denen von V. Meyer erhaltenen vollkommen überein. Es ist danach namentlich auffallend, dass weder CH^3 noch CN sich statt Br oder Cl in den Benzoëkern einführen lassen, wenn diese in der Orthostellung gegenüber CH^3 , CO^2H und CN stehen.

Die Ursachen, welche dieses eigenthümliche Verhalten bedingen, sind bis jetzt noch vollkommen unbekannt; denn wollte man auch mit v. Richter annehmen, dass es nicht möglich sei, zwei CN in die Orthostellung zu bringen, indem sich die beiden CN abstossen, so erklärt dies noch nicht, weshalb im Orthobrombenzonitril, im Orthobromtoluol und in der Orthobrombenzoëssäure das Br nicht durch CH^3 , im Orthobromtoluol und in der Orthobrombenzoëssäure das Br nicht durch CN umgetauscht werden können, besonders wenn man mit v. Richter annimmt, dass die beiden Br in dem bei 89^0 schmelzenden Dibrombenzol die Orthostellung haben und man bedenkt, wie leicht sich diese beiden Br durch CH^3 vertreten lassen. Die Gleichmässigkeit, mit der das Br in der Orthostellung der verschiedensten Benzolderivate der Ersetzung durch Kohlenstoff-Complexe widersteht, deutet vielmehr auf eine gemeinsame Ursache.

Was den von Richter aufgestellten Satz betrifft, wonach es

nicht möglich sei, an ein C-Atom mehr als ein CN zu binden, so scheint er mir noch sehr des Beweises zu bedürfen. Der einzige Fall, dass das Aethylidenchlorid in gewöhnliche Bernsteinsäure übergeht, ist nicht ausreichend, um jenen allgemeinen Satz zu begründen, besonders wenn man die so leichte Umwandlung von $\text{CH} \cdot \text{CH}^3$ in $\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2$ bedenkt. Obigen Satz aber auch als richtig angenommen, so ist derselbe doch zum Mindesten zur Erklärung des Verhaltens des CN bei seiner Einführung statt Br in die Orthostellung gegenüber CN, CO^2H etc. nicht anwendbar, denn es handelt sich dabei nie um Bindung von zwei CN an ein C-Atom, sondern höchstens, falls man sogar die Orthostellung als 1.2 annähme, um Bindung an zwei benachbarte C-Atome. Da es nun aber ausserdem so viel wie sicher ist, dass den Orthoderivaten der Benzoësäure die Stellung 1.3 zukommt, so sind die beiden C-Atome, an welche CN gebunden werden soll, sogar noch durch ein C von einander getrennt.

210. Siegf. Friedlaender: Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Hr. A. Eghis veröffentlicht (diese Berichte S. 580 ff.) seine Untersuchungen über die obenbezeichnete Reaction, nach welchen er nicht Glycolin- sondern Glycolsäure erhalten hat. Es würde dies an und für sich nicht auffallend sein und einer besonderen Erwiderung nicht bedürfen, denn auch ich hatte, als ich dieselbe Reaction studirte, schon gefunden, dass die Resultate derselben sehr verschiedener Natur sein konnten, je nach der Zeit, während welcher man den Aether der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt und wahrscheinlich auch je nach der Höhe der Temperatur, welche man das Gemisch annehmen lässt; aber da Hr. Eghis an der Existenz der Glycolinsäure zu zweifeln scheint, halte ich es für nöthig darauf hinzuweisen, dass die von mir gefundene Säure in keinem Falle Glycolsäure sein konnte und selbst die Möglichkeit eines Irrthums in dieser Beziehung ausgeschlossen ist.

Die Glycolinsäure krystallisirt mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und ist in wasserfreiem Zustande unkrystallinisch; das glycolinsäure Calcium enthält $3\frac{3}{8}$ Calcium mehr als das glycolinsäure, dagegen nur $27,48\frac{3}{8}$ Wasser, während das glycolinsäure $53,16\frac{3}{8}$ enthält; das glycolinsäure Kupfer krystallisirt ohne Wasser, das glycolinsäure mit $22,68\frac{3}{8}$; dagegen sind die Krystalle des glycolinsäuren Silbers wasserfrei, während das glycolinsäure mit $4,3\frac{3}{8}$ Wasser krystallisirt. Beachtet man ausserdem die Uebereinstimmung der Formeln mit den Analysen, so ist die Verschie-