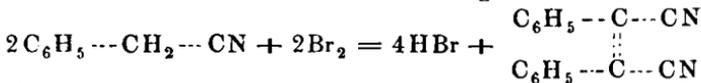


194. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenyllessigsäure bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Vor etwa zwei Jahren liess Hr. J. W. Doyer¹⁾ im hiesigen Laboratorium Brom auf Benzylcyanid bei 150 — 160° einwirken, um ein in der Seitenkette bromirtes Produkt darzustellen. Statt dessen erhielt er aber einen bromfreien, bei 158° schmelzenden Körper, dem er die empirische Formel C₈H₆N zuschrieb. Derselbe lieferte ihm beim Verseifen eine bei 155° schmelzende Säure, für welche er die Formel C₂₃H₁₆O₄ aufstellte. Da die Natur der obigen Reaktion durch diese Formeln nicht aufgeklärt war, so habe ich, von Prof. Franchimont veranlasst, die Untersuchung von Neuem aufgenommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das von Doyer erhaltene Nitril ein dicyanirtes Stilben ist und nach der Gleichung:



entsteht.

Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid.

Bei der Darstellung des bei 158° schmelzenden Körpers verfuhr ich im Wesentlichen nach der Vorschrift von Doyer. Das Benzylcyanid, welches nach der Methode von Canizzaro²⁾ bereitet war, wurde in einen Kolben gebracht, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging das Rohr eines Tropftrichters, dessen in eine Spitze ausgezogenes Ende fast bis auf den Boden reichte, durch die andere ein Rohr zur Ableitung des gebildeten Bromwasserstoffs, welches in eine mit Wasser gefüllte Vorlage tauchte. In den Tropftrichter wurde das Brom gebracht, und zwar 27 g Brom auf 20 g Benzylcyanid. Der Kolben wurde im Oelbad auf etwa 170° erhitzt und dann das Brom in kleinen Mengen zufließen gelassen. Es findet heftige Bromwasserstoffentwicklung statt. Im Anfang scheiden sich in geringer Menge Krystalle ab, die sich aber im Laufe der Operation wieder auflösen. Nachdem alles Brom zugesetzt ist, hört auch die Gasentwicklung bald auf und das Wasser steigt aus der Vorlage zurück. Man lässt nun erkalten, wobei das Reaktionsprodukt zu einem schwarzen Kuchen erstarrt. An der Luft stösst es Dämpfe von stechendem Geruch aus, welche die Augen ausserordentlich angreifen. Es wurde durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Bromwasserstoff befreit, durch Kochen mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst und die Lösung

¹⁾ Inauguraldissertation, Leiden 1878.

²⁾ Ann. de Chim. et Phys. 1855, t. 45, 468.

in einer Schale eingedampft. Der hierbei ausgeschiedene Krystallbrei wurde unter wiederholtem Befeuchten mit Aether zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst, wobei das beigemengte, schwarze Harz grösstentheils entfernt wird, und dann mit Benzol gekocht. Dabei löst sich der grösste Theil auf, während ein gelbes, krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Dicyanstilben.

Beim Erkalten der benzolischen Lösung scheiden sich glänzende, röthlich gefärbte Blättchen ab, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigsäure farblos erhalten werden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und namentlich in Chloroform. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Doyer's Angabe bei 158° . Bei der Analyse erhielt ich indess andere Resultate als Doyer, welche zu der empirischen Formel C_8H_5N führten:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	83.48	83.19	83.27	82.98	—
H_5	5	4.35	4.41	4.68	4.57	—
N	14	12.17	—	—	—	12.21.

Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 25 — 30 pCt. des angewandten Benzylcyanids.

Diphenylfumarsäureanhydrid.

Durch Kochen mit einem gleichen Gewicht Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird der obige Körper unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rest unter Zusatz von Wasser verjagt und dann Salzsäure zugefügt. Es fällt ein flockiger, gelblicher Niederschlag, welchen man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblich gefärbten, bei 155° schmelzenden Nadeln erhält. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Körper in gut ausgebildeten, gelben Prismen. Beim Erhitzen sublimirt er unzersetzt in feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich, in kochendem löst er sich in geringer Menge und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab die Formel $C_{16}H_{10}O_3$:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{16}	192	76.80	76.36	76.99	77.18
H_{10}	10	4.00	4.04	4.02	4.23.

Hieraus folgt, dass die empirische Formel des Nitrils zu verdoppeln und demnach $C_{16}H_{10}N_2$ oder $C_{14}H_{10}(CN)_2$ zu schreiben

ist. Die ihm entsprechende Säure würde die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ haben; der durch Verseifung des Nitrils erhaltene Körper muss daher als das innere Anhydrid dieser Körper aufgefasst werden. Diese Auffassung wurde durch die Analyse der Silbersalze und des Aethyläthers bestätigt, welche in der That einer Säure von der Formel $C_{16}H_{12}O_4$ entsprechen. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig, sondern geht bei ihrer Abscheidung sofort in ihr Anhydrid über.

Das neutrale Kaliumsalz erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrids mit alkoholischem Kali in langen, farblosen Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und starker Kalilauge schwer löslich.

Das Ammoniumsalz ist schwer in reinem Zustande zu erhalten. Das Anhydrid löst sich nur in einem grossen Ueberschusse von Ammoniak auf, beim Eindampfen der Lösung erhält man ein Gemisch von Anhydrid und Ammoniumsalz.

Das neutrale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralisirten Lösung des Anhydrids als amorphem, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Eine Silberbestimmung ergab:

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	44.81	44.63.

Das saure Silbersalz entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrids mit alkoholischem Silbernitrat. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, lässt sich aber aus viel kochendem umkrystallisiren. Es bildet farblose Nadeln. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet auf $C_{16}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
C_{16}	192	51.20	51.03
H_{11}	11	2.93	3.54
Ag	108	28.80	28.55.

Bei vorsichtigem Erhitzen zerfällt dies Salz in Silberoxyd, Wasser und das Anhydrid.

Das Baryumsalz, durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Baryumchlorid erhalten, ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Das Calciumsalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurde durch Kochen des Anhydrids mit Kalkmilch und Eindampfen der Lösung erhalten.

Bei der Destillation des Kalksalzes mit Aetzkalk ging ein hellbraunes Oel über, welches rasch krystallinisch erstarrte. Es wurde in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich glänzende Nadeln aus, welche durch ihren bei 121° liegenden Schmelzpunkt und den sehr charakteristischen, ziegelrothen Niederschlag, der auf Zusatz von Fritzsche's Reaktiv (Dinitroanthrachinon) zu der

	Berechnet auf $C_{20}H_{20}O_4$		Gefunden
C_{20}	240	74.07	74.20
H_{20}	20	6.18	6.67.

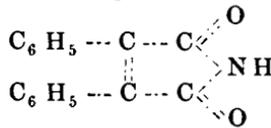
Bei der Destillation zersetzt sich der Aether, anscheinend unter Bildung von Stilben.

Diphenylfumarimid.

Erhitzt man Diphenylfumarimid in einem zugeschmolzenen Rohr mit wässrigem Ammoniak auf 180° , so erhält man grosse, gelbe Nadeln, welche bei 213° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Bei der Analyse erwies sich der Körper als Diphenylfumarimid:

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}O_2NH$		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	77.11	76.70	—
H_{11}	11	4.42	4.42	—
N	14	5.62	—	5.50.

Die Constitution dieses Körpers wird durch die Formel



ausgedrückt.

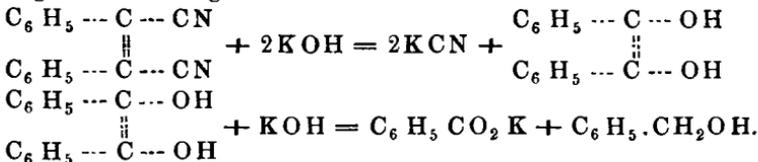
Das Diphenylfumarimid ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. In Kalilauge löst es sich beim Kochen auf, beim Erkalten krystallisirt diphenylfumarisaures Kalium aus.

Benzoësäure aus Dicyanstilben.

Neben dem Diphenylfumarimid entstehen bei der Verseifung des Dicyanstilbens stets geringere Mengen von Blausäure und Benzoësäure, von welchen die erstere durch den Geruch und die Bildung von Berlinerblau, die zweite durch den bei 121° liegenden Schmelzpunkt und eine Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde:

	Berechnet auf $C_7H_5O_2Ag$	Gefunden
Ag	47.11	46.90.

Zur Gewinnung der Benzoësäure braucht man nur die vom Diphenylfumarimid abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln. Die Bildung von Benzoësäure und Blausäure lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung ausdrücken:



Verhalten des Dicyanstilbens gegen Zink und Salzsäure.

Eine alkoholische Lösung von Dicyanstilben wurde mit Zink versetzt und nach und nach Salzsäure zugefügt, bis die anfangs röthlich gefärbte Flüssigkeit völlig entfärbt war. Sie wurde filtrirt und mit viel Wasser versetzt. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher aus Alkohol in kleinen, bei 208° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig. Die Ergebnisse der Analyse stimmen am besten auf die Formel C_8H_7N , obwohl der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde:

Berechnet auf C_8H_7N			Gefunden		
	I.	II.	III.		
C_8	96	82.05	81.76	81.86	—
H_7	7	5.98	5.35	5.66	—
N	14	11.97	—	—	11.99.

Die Molekularformel des Körpers ist vermuthlich $C_{16}H_{14}N_2$, jedoch lässt sich über seine Constitution einstweilen nichts Gewisses sagen, da er sehr wenig reaktionsfähig zu sein scheint. Er zeigt weder die Eigenschaften eines Nitrils noch die einer Base. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali wird er unter Bildung von Cyankalium und harzigen Produkten zersetzt, auch beim Kochen mit Mineralsäuren verharzt er.

Wie schon oben bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid neben Dicyanstilben ein zweiter, in Benzol fast unlöslicher Körper. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, orangegelben Nadeln, welche bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Er scheint dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Dicyanstilben zu besitzen. Durch Säuren und Alkalien wird er äusserst schwer angegriffen. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt.

Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäure.

Es lag die Frage nahe, ob andere Toluolderivate mit Brom in ähnlicher Weise, wie Benzylcyanid reagiren. Zunächst habe ich die Phenylessigsäure in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass sie in der That durch Brom in Diphenylfumarsäureanhydrid übergeführt werden kann. Die Reaktion erfordert aber eine sehr hohe Temperatur und verläuft weit weniger glatt als beim Benzylcyanid.

20 g Phenylessigsäure wurden auf $230 - 240^{\circ}$ erhitzt und allmählig 24 g Brom zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die schwarz gefärbte Masse in wenig Alkohol gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit viel Wasser verdünnt, wodurch eine er-

