

sonstige Eigenschaft desselben zu erwähnen; da nun die HH. Bentley und Warren ihr Dinitrotoluidin auf keine Weise mit diesem Staedel'schen Körper identificiren konnten, so waren sie genöthigt, die Constitution ihrer Substanz durch Eliminiren der Amidogruppe zu bestimmen. Das so erhaltene Dinitrotoluol schmolz bei 71° , besitzt also die Constitution $\text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 2, 4$. Hieraus geht hervor, dass dem Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 193° die Constitution $\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 3, 4, 6$ zukommt, und dass es mit dem von Staedel erwähnten Körper identisch sein muss.

Es ist damit bewiesen, dass der Bromdinitrophenylmalonsäureester die Constitution $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{NO}_2, 1, 3, 4, 6$ besitzt, indem der Malonsäureesterrest ein zwischen dem Wasserstoff und einer Nitrogruppe des Tribromdinitrobenzols sich befindendes Bromatom ersetzt hat, während das Bromatom, welches durch Wasserstoff ersetzt wird, zwischen den beiden Nitrogruppen steht. Ferner ist es bemerkenswerth, dass das dritte Bromatom, welches dieselbe Stelle in dem Tribromdinitrobenzolkömmol einnimmt wie dasjenige, welches durch den Malonsäureesterrest ersetzt wurde, bei der Reaction garnicht angegriffen wurde. Wir haben jedoch gefunden, dass dieses letzte Bromatom durch Anilin unter Bildung eines Anilidodinitrophenylmalonsäureesters leicht ersetzt werden kann, aber unsere Versuche, es durch den Malonsäureesterrest zu ersetzen, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Die HH. Bentley und Warren werden den ausführlichen Bericht ihrer Arbeit an anderem Orte veröffentlichen. An dieser Stelle möchte ich nur noch hinzufügen, dass sie ein neues bei 143° schmelzendes Bromtrinitrotoluol erhalten haben.

Harvard Universität, Cambridge, U.S.A., den 23. April 1889.

251. A. Rossolymo: Zur Kenntniss der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid.

(Eingegangen am 17. Mai.)

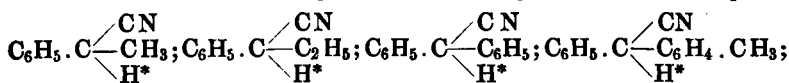
Bekanntlich war V. Meyer bei seinen Untersuchungen über die Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome des Benzylcyanides, welche er in Gemeinschaft mit Janssen¹⁾ und Neure²⁾ durchgeführt hatte, auf höchst eigenthümliche Verhältnisse gestossen. Es

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 125.

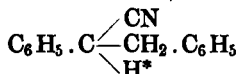
²⁾ Ibid. 140.

hatte sich herausgestellt, dass im methylylirten und im äthylirten Benzylcyanid das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe mit Leichtigkeit durch Benzyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 -$, ersetzt werden kann, zumal wenn man bei der Reaction statt des sonst gebräuchlichen alkoholischen Natriumäthylats festes Aetznatron anwendet. Ganz anders verhielt sich dagegen das benzylylirte Benzylcyanid, indem es auf keine Weise gelang, in diesen Körper einen zweiten Benzylrest einzuführen. Umgekehrt erwiesen sich das phenylirte Benzylcyanid, das Nitril der Diphenyllessigsäure, und ebenso das Toluylbenzylcyanid, das Isomere des Benzylbenzylcyanids als äusserst reactionsfähig, denn der Ersatz des zweiten Methylenwasserstoffatoms durch Benzyl erfolgte bei diesen Verbindungen noch weit leichter als bei dem Methyl- oder Aethylbenzylcyanid.

Man stand also vor folgender merkwürdigen Reihe von Körpern:



substituierbar,



nicht substituierbar.

Zur Erklärung dieser auffallenden Thatsachen bot sich in erster Linie folgende Annahme dar. Ersetzt man im Benzylcyanid ein Methylenwasserstoffatom der Reihe nach durch immer höher moleculare Reste, so wird der Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Benzyl, der anfangs leicht erfolgt, mit wachsender Atomzahl der ersten Substituenten immer schwieriger zu bewerkstelligen sein, bis man schliesslich an eine Grenze gelangt, von der ab diese Substitution überhaupt nicht mehr zu erzielen ist.

Hierdurch würde es verständlich werden, dass sich Methyl- und Aethylbenzylcyanid leicht benzylyliren lassen, das Benzylbenzylcyanid dagegen gar nicht. Das abweichende Verhalten des Phenyl- und Tolybenzylcyanids, in denen ja auch das erste Wasserstoffatom durch einen hochmolecularen Rest ersetzt ist, findet seine genügende Erklärung in der negativen Natur der eingetretenen Phenyl-, bezw. Tolygruppe, welche den sauren Charakter des zweiten Wasserstoffatoms derartig verstärken, dass eine Substitution desselben durch Benzyl ohne Schwierigkeit erfolgen kann.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, war es nothwendig eine Reihe höherer Alkyle in das Benzylcyanid einzuführen und zu untersuchen, ob in der That von einer bestimmten Moleculargrösse dieser Alkyle an die entstandenen alkylirten Benzylcyanide einer weiteren Substitution durch Benzyl nicht mehr fähig seien.

Die experimentelle Bearbeitung dieser Frage wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen, und ich erlaube mir in Folgendem die Ergebnisse dieser Arbeit mitzutheilen.

Propylbenzylcyanid.

Zunächst wurde das propylirte Benzylcyanid dargestellt und einer näheren Untersuchung unterworfen.

28.5 g (1 Mol.) Benzylcyanid, 30 g (1 Mol.) norm. Propylbromid und 9.8 g (1 Mol.) festes trocknes Aetznatron wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammengebracht und ca. 2 Stunden über freier Flamme digerirt. Um aus dem Reactionsproduct etwa vorhandenes, unverändertes Benzylcyanid zu entfernen, wurde das Gemisch mit Benzaldehyd und Natriumäthylat versetzt: das Benzylcyanid wird

hierdurch quantitativ in Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown \\ CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, übergeführt, und da dasselbe sehr hoch — bei 360° — siedet, so kann es leicht durch fractionirte Destillation von dem alkylirten Benzylcyanid, welches mit Bittermandelöl nicht reagirt, getrennt werden.

Bei der genannten Verarbeitung des Reactionsproductes, die auch in allen folgenden Fällen inne gehalten wurde, zeigte es sich indessen, dass das erwartete Propylbenzylcyanid sich nicht gebildet hatte. Ich stellte daher einen zweiten Versuch an, bei dem ich an Stelle des Propylbromides Propyljodid anwandte.

Aus 20 g Benzylcyanid, 27.3 g normalem Propyljodid und 7.8 g Aetznatron erhielt ich auf die oben beschriebene Weise eine farblose Flüssigkeit, die bei 260 — 261° unzersetzt siedete, und deren Analyse folgende auf die Formel eines Propylbenzylcyanides stimmende Resultate lieferte.

I. 0.1855 g Substanz gaben bei $11^{\circ} C.$ und 758 mm Druck 13.8 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1754 g Substanz gaben bei $13^{\circ} C.$ und 758 mm Druck 13.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$	Gefunden	
	C_3H_7	I.	II.
N	8.81	8.84	8.87 pCt.

n-Propylphenylelessigsäure.

Um den Körper näher zu charakterisiren, stellte ich durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Salzsäure im Rohre auf 180 — 190° die entsprechende Säure, die Propylphenylelessigsäure, dar. Dieselbe krystallisirt aus Lignoïn in kleinen weissen Nadeln, welche bei 51 — 52° schmelzen. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

0.0635 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0261 g Silber.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot COOAg$	Gefunden
	C_3H_7	
Ag	37.90	38.21 pCt.

Propylbenzylbenzylcyanid.

Das Propylbenzylcyanid lässt sich leicht nach der Aetznatronmethode benzyliren.

Aus 5 g Propylbenzylcyanid, 4.5 g Benzylchlorid und 1.5 g Aetznatron erhielt ich ein Oel, welches zwischen 330—340° überdestillirte und nach einigen Tagen zu einer weissen festen Masse erstarrte. Die Substanz krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°.

Analyse:

0.1890 g Substanz gaben bei 10.5° C. und 739 mm Druck 9.3 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H_2 \cdot C_6H_5$	Gefunden
	C_3H_7	
N	5.62	5.70 pCt.

Die Thatsache, dass das Propylbenzylcyanid sich leicht benzyliren lässt, steht völlig im Einklang mit den Beobachtungen, welche V. Meyer am Methyl- und Aethylbenzylcyanid machte.

Amylbenzylcyanid.

Ich schritt darauf weiter zur Darstellung eines Amylbenzylcyanides. Das Amyljodid, sowie die zu den späteren Versuchen nöthigen Jodide (mit Ausnahme vom Hexyljodid), stellte ich mir selbst dar, indem ich die betreffenden Alkohole mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erhitzte und die Reactionsproducte rectificirte.

Aus 13 g Benzylcyanid, 23 g Amyljodid und 4.5 g Aetznatron erhielt ich das Amylbenzylcyanid als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 276°.

Analyse:

0.1818 g Substanz gaben bei 11° und 749 mm Druck 11.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CN$	Gefunden
	C_5H_{11}	
N	7.49	7.49 pCt.

Amylbenzylbenzylcyanid.

Auch das Amylbenzylcyanid lässt sich leicht benzyliren. Das aus 5 g Amylbenzylcyanid, 3.4 g Benzylchlorid und 1.1 g Aetznatron erhaltene Product ging zwischen 330 und 350° über, erstarrte nach

einiger Zeit und krystallisirte aus Alkohol in schönen, farblosen Krystalldrusen, deren Schmelzpunkt bei 73—74° lag.

Analyse:

0.1774 g Substanz gaben bei 13° und 742 mm Druck 8.00 ccm feuchten Stickstoff.

	$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CN}$	Gefunden
	C_6H_{11}	
N	5.06	5.20 pCt.

Als nächst höheres Homologes stellte ich das

Hexylbenzylcyanid

dar aus 11 g Benzylcyanid, 20 g normalem secundären Hexyljodid und 4 g Aetznatron. Ich erhielt den Körper als eine gelbe ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 287°.

Analyse:

0.1943 g Substanz gaben bei 11° und 755 mm Druck 11.5 ccm feuchten Stickstoff.

	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	
Ber. für	$\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	Gefunden
N	6.96	7.01 pCt.

Während sich das Amylbenzylcyanid noch, wie bemerkt, ohne Schwierigkeit benzyliren liess, scheiterten bei diesem Körper alle dahin zielenden Versuche; auf keine Weise gelang es, den Benzylrest in das Hexylbenzylcyanid einzuführen.

Zu dem gleichen Ergebnisse führten die Versuche, welche ich mit dem

Heptylbenzylcyanid

anstellte.

Dasselbe wurde aus 14.5 g Benzylcyanid, 28 g Heptyljodid und 5 g Aetznatron in der üblichen Weise gewonnen. Die Verbindung stellte eine gelbe, ölige Flüssigkeit dar, die bei 327° C. siedete.

Analyse:

0.2201 g Substanz gaben bei 11° und 752 mm Druck 12.0 ccm feuchten Stickstoff.

	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	
Ber. für	$\dot{\text{C}}_7\text{H}_{15}$	Gefunden
N	6.51	6.43 pCt.

Auch dieser Körper erwies sich der Benzylirung unzugänglich. Endlich stellte ich noch das

Octylbenzylcyanid

dar. Ich erhielt dasselbe aus 14 g Benzylcyanid, 29 g Octyljodid und 4.8 g Aetznatron als ein bei 328° siedendes dickes gelbes Oel.

Analyse:

0.2047 g Substanz bei 14° und 757 mm Druck gaben 11 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CN$	Gefunden
	C_8H_{17}	
N	6.11	6.29 pCt.

Wie zu erwarten war, liess sich auch das octylirte Benzylcyanid nicht benzyliren.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich Folgendes: Während ein Methylenwasserstoffatom im Benzylcyanid ohne Schwierigkeit durch Substituenten von beliebig hohem Moleculargewicht ersetzt werden kann, hängt die Substituierbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms im allgemeinen von der Moleculargrösse des ersteingetretenen Substituenten ab. Methyl- bis einschliesslich Amylbenzylcyanid können ihr zweites Wasserstoffatom gegen Benzyl austauschen, während diejenigen Benzylcyanide, in welche höhere Alkyle eingeführt sind, diese Fähigkeit nicht besitzen. Nur wenn ein solches höheres Radical negativen Charakter besitzt, wie z. B. das Phenyl oder Toly, bleibt die Reactionsfähigkeit des zweiten Wasserstoffatoms erhalten, wie das Beispiel des Phenylbenzylcyanides und des Tolybenzylcyanides zeigen, welche im Gegensatz zum Benzylbenzylcyanid reactionsfähig sind.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

252. A. Hantzsch: Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung entsteht, wie bereits Berichte XX, 2780 mitgetheilt worden ist, eine Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$; dieselbe wurde als eine Dioxy-monocarbonsäure erkannt und daher im Sinne der einfachsten, ja damals fast allein möglichen Auffassung als eine Fettsäure mit normaler Kette der sechs Kohlenstoffatome angesehen. Da ferner bei dieser Reaction das gewöhnliche, d. i. symmetrische Trichlorphenol als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde, so machte man vorläufig ebenfalls die