

Vor dem Indigodarstellungsverfahren mit Phenylglycocoll zeichnet sich das Verfahren mit der aus Anthranilsäure gewonnenen Phenylglycin-*o*-carbonsäure dadurch aus, dass die Reaction leichter verläuft und z. B. bei Anwendung von Kali die Reactionstemperatur um 60 bis 80° tiefer liegt als bei der erstgenannten Methode.

Das Verfahren ist ebenfalls von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a/Rh. übernommen und in verschiedenen Ländern zu Patent angemeldet worden. Die stattfindenden Reactionen beabsichtige ich noch eingehender zu untersuchen und danke Hrn. Assistent Ernst Schmid bestens für seine Unterstützung bei vorstehender Arbeit.

Zürich, technisch-chem. Laboratorium des Polytechnikum.

567. M. Schöpff: Ueber Brombenzonitrile.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Von bromirten Benzonitrilen ist bisher nur das *m*-Brombenzonitril näher beschrieben worden; Engler ¹⁾ erhielt es aus dem entsprechenden Amid durch Wasserabspaltung und Sandmeyer ²⁾ nach seiner bekannten Methode aus *m*-Bromdiazobenzolchlorid. Das *p*-Brombenzonitril ist zwar von Weith & Landolt ³⁾ zur Darstellung von *p*-Brombenzoësäure aus *p*-Bromphenylsenföl mit Kupferpulver bereitet, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Da ich für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche die Mononitroproducte des *o*- und *p*-Brombenzonitrils gebrauchte, war ich genöthigt, zunächst diese Lücke auszufüllen. Anfangs stellte ich diese Körper aus den entsprechenden Säuren her, indem ich sie in bekannter Weise zunächst in die Chloride beziehungsweise Amide überführte und diese mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Es zeigte sich aber bald, dass diese Methode sich ohne wesentliche Einbusse an Ausbeute bedeutend abkürzen liess durch Anwendung des von E. A. Letts ⁴⁾ angegebenen

¹⁾ Diese Berichte IV, 708.

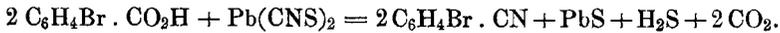
²⁾ Diese Berichte XVIII, 1495.

³⁾ Diese Berichte VIII, 717.

⁴⁾ Diese Berichte V, 669.

und von G. Krüss¹⁾ verbesserten Verfahrens der Destillation der Säuren mit Rhodanblei. Man gelangt auf diese Weise in einer Operation von der Säure zum Nitril.

Die Reaction erfolgt allgemein nach folgender Gleichung:



Die Ausbeute an Nitril scheint bei diesem Verfahren um so besser zu sein, je niedriger der Schmelzpunkt der Säure liegt, während sie zu wünschen übrig lässt, wenn der Schmelzpunkt wie bei der *p*-Brombenzoësäure höher als 200° liegt.

o-Brombenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{N}}$.

20 g *o*-Brombenzoësäure wurden mit einem Ueberschuss von Rhodanblei (36 g) innig gemengt und aus einer Retorte destillirt; es geht eine schwach gelbliche, alsbald erstarrende Flüssigkeit über, die das gewünschte Nitril gemengt mit unveränderter Säure enthält. Zur Trennung behandelt man das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen, mit denen das *o*-Brombenzonitril sehr leicht flüchtig ist. Infolge seines niedrigen Schmelzpunktes scheidet es sich in der Vorlage zunächst flüssig ab, krystallisirt aber beim Erkalten in weissen Nadeln aus, die bei 51° schmelzen. Es ist in heissem Wasser, wie in Alkohol leicht löslich, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem Bittermandelöl und Benzonitril ähnlich ist. Der Siedepunkt wurde bei 251—253° (uncorr.) bei 754 mm Barometerstand gefunden. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{NBr}$	Gefunden
N 7.69	7.77 pCt.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug 45 pCt. der theoretischen.

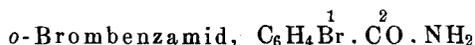
Durch Ueberführung der *o*-Brombenzoësäure in das Chlorid und Amid und Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht der gleiche Körper. Da ich diese beiden Körper in der Literatur nicht beschrieben finde, theile ich ihre Darstellung und Eigenschaften hier gleichfalls mit.

o-Brombenzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{COCl}$.

Bei der Einwirkung gleicher Gewichtstheile Phosphorpentachlorid und *o*-Brombenzoësäure tritt unter starker Erwärmung sehr energische Reaction ein; die Masse verflüssigt sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure. Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, vollendet man die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorid steigt das Thermometer rasch über 200° und es geht eine farblose Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Fraction einen Siedepunkt von 241—243° (uncorr.) bei

¹⁾ Diese Berichte XVII. 1767.

757 mm B. zeigte. Das *o*-Brombenzoylchlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich krystallinisch wird; es hat ein dem Benzoylchlorid ähnlichen, aber nicht so stechenden Geruch. Es zersetzt sich mit kaltem Wasser nur langsam, schneller mit heissem, mit Ammoniak äusserst energisch. Die Ueberführung in das



wurde mit feingepulvertem Ammoniumcarbonat bewerkstelligt. Auf dem Wasserbade wurde das Chlorid solange mit überschüssigem Ammoniumcarbonat erwärmt, bis der Geruch des Chlorids gänzlich verschwunden war. Nach Entfernung des überschüssigen Ammoniumcarbonats wurde das Amid aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt; aus diesem wird es in langen, derben Nadeln erhalten, die rasch erhitzt bei 156° schmelzen. Es sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes, etwas über 100°. Die Elementaranalyse bestätigte die geforderte Zusammensetzung.

	Ber. für C_7H_6NOBr		Gefunden		
C ₇	84	42.00	42.02	—	pCt.
H ₆	6	3.00	3.26	—	»
N	14	7.00	—	7.20	»
O	16	8.00	—	—	»
Br	80	40.00	—	—	»
	200	100.00			



Bei der Destillation von *m*-Brombenzoësäure mit Rhodanblei wurde ein öliges, alsbald krystallinisch erstarrendes Destillat erhalten. Zur Entfernung unverändert übergegangener Brombenzoësäure wurde das mit Ammoniak und Wasser versetzte Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieben Nadeln, die bei 38° schmolzen und bei 225° siedeten, was mit den von Engler schon früher gemachten Angaben übereinstimmt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für C_7H_4NBr	Gefunden
N	7.69	7.58 pCt.

Die Ausbeute ist auch bei Anwendung dieser Methode durchaus befriedigend.



Die Ausbeute an Nitril bei der Destillation der *p*-Brombenzoësäure mit Rhodanblei ist infolge des hohen Schmelzpunktes dieser Säure geringer, da die Masse in der Retorte nicht gut zusammen-

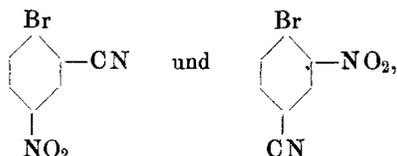
schmilzt, und beträgt nur ca. 33 pCt. der theoretischen. Es geht eine sofort erstarrende, ölige Flüssigkeit über, die noch etwas unveränderte Brombenzoesäure enthält. Das Nitril ist von dieser leicht durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen zu trennen und zu reinigen. Der besseren Ausbeute halber habe ich in diesem Falle der Ueberführung der *p*-Brombenzoesäure in das Chlorid und Amid und dessen Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zur Darstellung grösserer Mengen trotz seiner Umständlichkeit den Vorzug gegeben.

Weith und Landolt¹⁾ beschreiben das durch Destillation von *p*-Bromphenylsenföf mit Kupferpulver erhaltene *p*-Brombenzonnitril als eine bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, während die zuletzt übergehenden Antheile kleine Mengen feinnadliger Krystalle enthielten, die aber nicht näher untersucht wurden. Sie waren jedenfalls reines Nitril, da das aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Nitril, wie ich gefunden habe, feine weisse Nadeln bildet und bei 113° schmilzt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, indessen etwas schwerer als die entsprechende Orthoverbindung; es sublimirt in weissen Nadeln und siedet bei 235—237° (uncorr.)

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth:

Ber. für C ₇ H ₄ NBr	Gefunden
N 7.69	7.55 pCt.

Es war zu erwarten, dass bei der Nitrirung von *o*- bezüglich *p*-Brombenzonnitril folgende Bromnitrobenzonnitrile entstehen würden:



da die Nitrogruppe in die Metastellung zur Cyangruppe, dagegen in Para-, oder wenn diese besetzt ist, in Orthostellung zum Halogen tritt. Dies ist in der That der Fall. Durch Verseifung des aus *o*-Brombenzonnitril erhaltenen Nitrokörpers entsteht die bei 179—180° schmelzende *o*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure, aus dem Nitrokörper des *p*-Brombenzonnitrils die bei 199° schmelzende *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure. Die angenommene Constitution ist somit erwiesen.

Die Nitrirung der Brombenzonnitrile lässt sich am besten durch ein Gemenge von Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure erreichen, bei Anwendung rauchender Salpetersäure wurde unverändertes Nitril wieder erhalten.

¹⁾ loc. cit.

o-Brom-*m*-nitrobenzonitril, Br. C₆H₃(NO₂)²CN¹.

20 g *o*-Brombenzonitril wurden allmählich in eine Lösung von 11 g Salpeter in concentrirter Schwefelsäure eingetragen, geeignetenfalls unter Abkühlung, wenn hierbei starke Erwärmung eintreten sollte. Ist alles Nitril in Lösung gegangen, so giesst man in Wasser. Der Nitrokörper scheidet sich in Flocken aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen weiter gereinigt werden. Er krystallisirt in Nadeln, die bei 117° schmelzen, und sublimirt. Einmal aus Wasser umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für C ₇ H ₃ N ₂ O ₂ Br		Gefunden		
C ₇	84	37.00	37.46	—	pCt.
H ₃	3	1.32	1.87	—	»
N ₂	28	12.34	—	12.13	»
O ₂	32	14.10	—	—	»
Br	80	35.24	—	—	»
	227	100.00			

p-Brom-*m*-nitrobenzonitril, Br. C₆H₃(NO₂)⁴CN¹.

Auf gleiche Weise wird aus *p*-Brombenzonitril ein bei 120° schmelzendes Nitroproduct erhalten, das in weissen Nadeln krystallisirt. Der Körper ist mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als die entsprechende Orthoverbindung, löst sich gut in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, etwas weniger in Chloroform, schwieriger in Benzol und ist fast unlöslich in Ligroin. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für C ₇ H ₃ N ₂ O ₂ Br		Gefunden		
C ₇	84	37.00	36.78	—	— pCt.
H ₃	3	1.32	2.04	—	— »
N ₂	28	12.34	—	12.14	— »
O ₂	32	14.10	—	—	— »
Br	80	35.24	—	—	34.80 »
	227	100.00			

Das Nitril geht mit grosser Leichtigkeit in das entsprechende Säureamid über. Es ist daher bei der Nitrirung, sobald alles Nitril in Lösung gegangen ist, sofort in Wasser zu giessen. Indessen auch so gelingt es nicht, ein vollkommen reines Nitronitril zu erhalten, es enthält immer etwas Bromnitrobenzamid, das aber leicht zu trennen ist, da es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Nach kurzem Stehen mit der Nitrirungsflüssigkeit ist fast alles Nitril in Amid umgewandelt; es tritt hierbei deutlich der Geruch nach schweflicher Säure auf. Eine

Analyse des mehrfach aus Wasser umkrystallirten Körpers gab die für das Amid geforderte Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_3Br \begin{matrix} < N O_2 \\ C O . N H_2 \end{matrix}$			Gefunden		
C ₇	84	34.29	34.03	—	— pCt.
H ₅	5	2.04	2.50	—	— »
N ₂	28	11.43	—	11.54	11.80 »
O ₃	48	19.59	—	—	— »
Br	80	32.65	—	—	— »
	245	100.00			

Das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 156°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das von A. Grohmann¹⁾ aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid erhaltene Amid.

568. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest. II.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Anilin wirkt, wie ich vor einiger Zeit²⁾ zeigte, auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoëssäure mit Leichtigkeit ein; es entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff Nitrodiphenylamincarbonsäure. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Beweglichkeit des Halogens die gleiche bleibt, wenn die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe aufgehoben sind. Mit demselben Erfolg kann man an Stelle der Säure deren Aether oder das Anilid verwenden³⁾, auch das Amid wirkt in gleicher Weise; in diesem Falle entsteht, besonders wenn die Einwirkung etwas länger fortgesetzt wird, in grösserer Menge unter Ammoniakentwicklung Säureanilid neben dem Säureamid. Die Reaction verläuft auch mit gleicher Leichtigkeit, wenn man das Natriumsalz der Säure anwendet. Es ist in diesem Falle in Glycerin zu lösen, da das Salz in Anilin unlöslich ist. Es scheint daher nicht die saure Eigenschaft der Carboxylgruppe, sondern vielmehr die negative Natur der Carbonylgruppe den Einfluss auf die Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Ver-

¹⁾ cf. die folgende Abhandlung No. 569.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3281.

³⁾ Vergl. die folgende Abhandlung von A. Grohmann.