

Wenn nach der letzterwähnten anhydritischen Formel dieser Peroxydverbindung die hälftige Wiederabgabe des Sauerstoffs bei Oxydationswirkungen nicht ohne weiteres erklärlich ist, ein Einwand, der auch für die oben erwähnte oxydirende Wirkung gegenüber der arsenigen Säure Geltung hat, so darf wohl angenommen werden, dass das Job'sche feste Salz in wässriger Kaliumcarbonatlösung eine theilweise oder vollständige hydrolytische Aufspaltung in das Cerperoxydhydrat erleidet, welches dann den Sauerstoff hälftig abgibt.

Durch den oben entwickelten Reactionsmechanismus ist auch die von Job mit vollem Recht betonte Beobachtung erklärt, dass die Menge des bei Autoxydation der Cerlösungen aufgenommenen Sauerstoffs immer kleiner ist als dem Peroxyd entspricht. In der That könnte bei glatter Reactionsfolge nur die Hälfte des in Form der Cerogruppe in die Reaction eingeführten Cers in Peroxyd übergehen¹⁾.

451. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf Benzylcyanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

Es ist allgemein bekannt, dass Halogencyanverbindungen auf Kohlenstoffverbindungen mit sogenannten activen Wasserstoffatomen analog den Halogenalkylen einwirken. Acetessigester liefert in alkalischer Lösung mit Chlorcyan den Cyanacetessigester²⁾, Methylencyanid wird durch Bromcyan glatt in Cyanoforn übergeführt³⁾ u. s. w.

¹⁾ In dem Verhalten der Cerosalzlösungen bei der Autoxydation ist auch ein Fingerzeig gegeben für die Erklärung des Vorgangs im Auerbrenner. Gerade so wie die niedrigeren Oxyde des Cers bei Gegenwart von Luft gegenüber Glucose z. B. als katalytische auerstoffüberträger wirken, indem die Glucose das durch Autoxydation gebildete Peroxyd jeweils wieder zu Cerosalz reducirt, sodass dieses »ungesättigte Metallsalz« neuerdings Sauerstoff aufnehmen und an neue Mengen Glucose übertragen kann, ebenso kann durch ein ähnliches Spiel von reducirenden und antoxydirenden Reactionen zwischen den entsprechenden anhydritischen Oxyden des Cers (Ce_2O_3 , CeO_2 , CeO_3), welches durch den Gehalt des noch unverbrannten Flammgasgemisches an reducirenden Gasen und an Sauerstoff unterhalten wird und dadurch Localisirung und Concentrirung an den Certheilchen des Auerstrumpfes bewirkt, die Intensität des Verbrennungsprocesses, damit aber auch die Eigentemperatur und die Lichtstrahlung entsprechend hoch gesteigert werden. Dass man im letzteren Fall einen directen, bei den Cerosalzlösungen einen indirecten Autoxydationsvorgang vor sich hat, ist selbstverständlich. E.

²⁾ Haller, Ann. Chim. Phys. [6] 17, 204.

³⁾ Hantzsch und Oswald, diese Berichte 32, 643 [1899].

Die kürzlich¹⁾ von mir gemachte Beobachtung, dass Sulphydrylgruppen mit Brom- und Jod-Cyan in derselben Weise (unter Kuppelung der Schwefelatome) wie mit freiem Halogen reagiren, veranlasste mich zu untersuchen, ob sich nicht unter Umständen auch eine ähnliche Verknüpfung von Kohlenstoffatomen bei der Einwirkung von Halogencyan beobachten liesse.

Während diesbezügliche Versuche in Gang waren, fand ich eine aus neuerer Zeit stammende Notiz von Nef²⁾, worin — allerdings ohne nähere Angaben — mitgetheilt wird, dass Acetessigester, Malonsäureester und Cyanessigester, die durch Chlorcyan glatt cyanirt werden, mit Bromcyan in Diacetbernsteinsäureester, resp. Acetylen-tetracarbonsäureester und Dicyanfumarsäureester übergeben. Die Bildung des Diacetbernsteinsäureesters und Acetylen-tetracarbonsäureesters stellt den erwarteten Oxydationsvorgang dar, wie er auch mit Hilfe von Jod realisirt werden kann. Für die Entstehung des Fumarsäurederivats ergibt sich eine plausible Erklärung aus dem nachstehend beschriebenen Verhalten des Benzylcyanids gegen Bromcyan.

Trägt man in eine mit 1 Molekül Natriumäthylat versetzte, alkoholische Lösung von Benzylcyanid in Alkohol gelöstes Bromcyan (1 Mol.) ein, so färbt sich die gelbroth gefärbte Flüssigkeit unter starker Erwärmung erst grün, dann dunkelroth und setzt nach kurzer Zeit einen festen, schwach röthlich gefärbten Körper ab. Derselbe ist in Wasser zum grössten Theil löslich; die wässrige Lösung enthält neben geringen Mengen Bromnatrium wesentlich Cyannatrium. Mit Säuren wird Cyanwasserstoff entwickelt, aus tetraalkylirten Thiuramdisulfiden werden die gelben Thiurammonosulfide gebildet³⁾. Der in Wasser unlösliche Theil stellt ein röthliches Krystallpulver dar, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei 160° schmilzt, halogenfrei und stickstoffhaltig ist und die Zusammensetzung des Diphenylmaleinsäurenitrils ($C_6H_5.C.CN$)₂ zeigt.

0.1366 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.17.

Kocht man den Körper in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat, verdampft den Alkohol und säuert an, so erhält man das gelbe, bei 156° schmelzende Diphenylmaleinsäureanhydrid

0.1185 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0406 g H₂O.

$C_6H_5.C.CO$
 $C_6H_5.C.CO$ > O. Ber. C 76.80, H 4.00.

Gef. » 76.55, » 3.81.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2275 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 260 [1898], Anmerkung 77.

³⁾ Vergl. J. v. Braun, diese Berichte 36, 2275 [1903]. Es möge bemerkt werden, dass bei nicht allzu verdünnten Lösungen man durch die Thiuramsulfidreaction Blausäure sehr schnell und bequem nachweisen kann.

Die vom Cyannatrium u. s. w. abfiltrirte, alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Alkohols neben einer geringen Menge des Diphenylmaleinsäurenitrils ein dunkelbraunes, bromhaltiges und stickstoffreies Oel, welches die Schleimhäute in ausserordentlich heftiger Weise angreift und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Dass man es hier mit dem gebromten Benzylcyanid, $C_6H_5.CHBr.CN$, zu thun hat, welches vor einer Reihe von Jahren von Reimer¹⁾ durch Bromirung des Benzylcyanids dargestellt worden ist, folgt aus dem glatten Uebergang in Diphenylmaleinsäureanhydrid, den der Körper beim Verseifen erleidet.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Benzylcyanid findet demnach nach der Gleichung statt:



wobei höchstwahrscheinlich das gebromte Benzylcyanid secundär in der alkalischen Lösung zum geringen Theil den für den Körper charakteristischen Uebergang in Diphenylmaleinsäurenitril erleidet. Ein analoger Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Brom mit Hülfe von Bromcyan ist meines Wissens bloss noch in einem Fall bekannt. Wie Scholl vor einigen Jahren gefunden hat²⁾, geht Nitromethan (als Natriumsalz) partiell in Bromnitromethan über, wobei aber kein reines Cyannatrium, sondern nur dessen Zersetzungsproducte (azulmsaure Salze u. s. w.) nachgewiesen wurden. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Bromcyan auf Cyanessigester zuerst ein Bromatom in die Methylengruppe eingeführt wird, und dann erst — analog der Entstehung des Diphenylmaleinsäurenitrils — ein Aethylenderivat gebildet wird.

Auf Methylengruppen mit beweglichen Wasserstoffatomen kann demnach Bromcyan auf drei Weisen einwirken: oxydirend, wie beim Acetessigester, cyanirend, wie beim Methylencyanid und bromirend, wie beim Benzylcyanid. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Natur einer gegebenen Verbindung und ihrem Verhalten gegen Bromcyan lässt sich aus den bisherigen Beobachtungen nicht entnehmen; indessen scheint es, als würde die Bromirung dort bevorzugt, wo sich benachbart zur Methylengruppe ein Phenylrest befindet. Analog dem Benzylcyanid liefert nämlich Desoxybenzoïn, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, wenn man es mit Bromcyan behandelt, wesentlich Cyannatrium und ein ätherlösliches, schwer bewegliches Oel, welches stark bromhaltig ist und wohl der Hauptmenge nach aus Desylbromid, $C_6H_5.CHBr.CO.C_6H_5$, besteht; dasselbe konnte aber nicht von Verunreinigungen getrennt und in reinem, krystallisirtem Zustand erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1797 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2416 [1896].