

0.1065 g Sbst.: 0.2736 g AgCl.

$C_3H_3ONCl_5$ P. Ber. Cl 63.96. Gef. Cl 63.54.

α -Dichlorpropionamid-phosphorigsäure-dichlorid,
 $CH_3.CCl_2.CO.NH.POCl_2$,

wird gewonnen durch Lösen von α -Dichlorpropionsäureimidchlorid-phosphorigsäuredichlorid in Ligroin und Verdunsten der filtrierten Lösung an der Luft. Der entstehende Körper wird auf Ton gepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Schneeweiße Nadelchen, die nach vorangehendem Sintern bei 127—128° schmelzen.

0.1219 g Sbst.: 0.0608 g CO_2 , 0.0196 g H_2O . — 0.1197 g Sbst.: 0.2645 g AgCl.

$C_3H_4O_2NCl_5$ P. Ber. C 13.90, H 1.55, N 54.83.

Gef. » 13.60, » 1.79, » 54.67.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und kaltem Benzol, kaum löslich in Wasser.

Außer diesen halogenierten Säureamiden wurden auch einige nitririerte Amide, wie Nitro-acetamid und Nitro-malonamid, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen. Reaktion trat auch hier ein, aber die entstehenden phosphorhaltigen Produkte waren so labil, daß eine Reinigung bisher nicht möglich war. Aus den Analysen der Rohprodukte aber können bestimmte Schlüsse in keiner Weise gezogen werden.

565. Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek: Über *o*-Bromphenyl- und Phenyl-brom-acetamid.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Ein Vergleich zwischen dem von dem einen von uns dargestellten Nitro-acetamid¹⁾ und dem noch unbekanntem Phenyl-nitro-acetamid schien uns in mancher Beziehung von Interesse. Wir versuchten daher auf die verschiedensten Weisen seine Darstellung, leider bisher immer vergebens.

Am nächsten liegt der Gedanke, Phenylnitroacetonitril, das leicht nach der Methode von Wislicenus²⁾ aus Benzylcyanid, Äthylnitrat

¹⁾ Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904].

²⁾ Wislicenus und Endres, diese Berichte **35**, 1757 [1902].

und Natrium erhalten werden kann, durch Verseifung in das Amid zu verwandeln, zumal die Überführung von Benzylcyanid in Phenylacetamid mit Schwefelsäure sehr glatt verläuft. Allerdings ließen Versuche von Wislicenus¹⁾, der aus Phenylnitroacetonitril weder mit heißem Wasser, noch mit Salzsäure, noch mit Kalilauge das Amid erhalten hatte, die Sache wieder weniger aussichtsreich erscheinen. Und in der Tat, keiner unserer Verseifungsversuche führte zum Ziel; wir erhielten stets Zersetzungsprodukte, die gar keinen oder einen nur ganz geringen Stickstoffgehalt zeigten. Nach den negativen Verseifungsversuchen, die der eine von uns in letzter Zeit mit dem Nitroacetonitril vorgenommen hat, muß angenommen werden, daß α -nitrierte Nitrile der Verseifung einen großen Widerstand entgegen zu setzen vermögen.

Wir wollten nun Phenylnitroessigester mit Ammoniak ebenso ins Amid überführen, wie es dem einen von uns gelungen war, aus Nitroessigester Nitroacetamid²⁾ herzustellen. Aber schon die Darstellung von Phenylnitroessigester aus Phenylessigester, Äthylnitrat und Natrium gelang uns weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung³⁾.

Die direkte Nitrierung von Phenylacetamid mit Salpetersäure ist schon von Purgotti⁴⁾ ausgeführt worden. Sie führt zum *p*-Nitrophenylacetamid. Äthylnitrat und Natrium, die wir auf Phenylacetamid einwirken ließen, reagierten nicht damit. Ebenfalls resultatlos verliefen Nitrierungsversuche mit Benzoylnitrat nach Francis⁵⁾; bei direkter Einwirkung trat Verpuffung ein, und in Tetrachlorkohlensstoff-Lösung reagierten die Körper nicht.

In Analogie der Victor Meyerschen Synthese aliphatischer Nitrokörper wollten wir noch die Einwirkung von Silbernitrit auf Phenylbromacetamid versuchen. Dazu war zunächst die Darstellung des bisher unbekanntem Phenylbromacetamids nötig.

Brom reagiert mit in Wasser suspendiertem Phenylacetamid schon in der Kälte; das entstehende Produkt, der Analyse nach ein bromiertes Phenylacetamid, ist jedoch das bisher gleichfalls nicht be-

¹⁾ Wislicenus, *ibidem*.

²⁾ Steinkopf, *loc. cit.*

³⁾ Wislicenus und Endres, *diese Berichte* **35**, 1755 [1902]. Hr. Prof. Dr. Wislicenus teilte uns in liebenswürdiger Weise privatim mit, daß nach neueren Untersuchungen Säureester im allgemeinen wegen der leichten Abspaltbarkeit der Caväthoxylgruppe nach seiner Methode nicht nitriert werden können.

⁴⁾ Purgotti, *Gazz. chim. Ital.* **20**, 172, 593 [1890].

⁵⁾ Francis, *diese Berichte* **39**, 3798 [1906].

kannte *o*-Bromphenyl-acetamid; dies ging aus der Verseifung des Körpers mit salpetriger Säure, die zur bekannten *o*-Bromphenyl-essigsäure führte, hervor.

Die Einwirkung von Brom auf die kochende, wäßrige Lösung von Phenylacetamid führt zur fast völligen Zersetzung des Körpers; nach dem Erkalten hinterbleibt allerdings eine sehr geringe Menge eines bromhaltigen Körpers, der sich aber zu keiner der bekannten bromierten Phenylelessigsäuren verseifen läßt. Auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbromessigester¹⁾ konnte das Amid nicht gewonnen werden.

Dagegen gelangten wir zum Ziele, als wir auf Phenylbromessigsäurechlorid in Benzollösung trocknes, gasförmiges Ammoniak einwirken ließen. Phenylbromessigsäurechlorid wurde nach der Methode von E. Fischer²⁾ aus Bromessigsäure, die ihrerseits aus Mandelsäure und Bromwasserstoff gewonnen war³⁾ und Phosphorpentachlorid dargestellt. Das daraus gewonnene Amid ließ sich durch Umkrystallisieren aus Benzol von mit ausgefallenem Chlorammonium trennen. Durch Verseifung desselben mit salpetriger Säure erhielt man die bekannte Phenylbromessigsäure.

Die Überführung des Phenylbromacetamids in Phenylnitroacetamid ließ sich übrigens nicht verwirklichen.

Experimenteller Teil.

o-Bromphenyl-acetamid, *o*-Br.C₆H₄.CH₂.CO.NH₂.

Phenylacetamid wird in Wasser suspendiert, und dazu wird unter Umschütteln so lange tropfenweise Brom gefügt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Ein eventueller Bromüberschuß wird mit schwefliger Säure beseitigt, der auf dem Boden des Gefäßes bleibende Körper abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ihn in schönen, weißen Krystallen vom Schmp. 181°. Er ist in Wasser und den gewöhnlichen, organischen Solvenzien in der Kälte unlöslich, in der Wärme ist er löslich in Alkohol und Benzol.

0.1603 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 0.1256 g AgBr.

C₈H₈ONBr. Ber. C 44.86, H 3.74, Br 37.39.
Gef. » 44.66, » 4.10, » 37.01.

¹⁾ Hell und Weinzig, diese Berichte 28, 2445 [1895].

²⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 340, 191 [1905].

³⁾ Glaser und Radzischewski, Ztschr. für Chem. 1868, 142.

Zur Konstitutionsbestimmung wurden 0.5 g des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dazu tropfenweise unter Kühlung mit einer Kältemischung eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 1 g Natriumnitrit gefügt. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen des Gemisches auf 60—80° wurde es in kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein fester Körper aus, der nach dem Filtrieren und Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Er zeigte die Löslichkeit und den Schmelzpunkt der *o*-Bromphenyl-essigsäure (= 103—104°¹⁾).

Phenyl-brom-acetamid, $C_6H_5.CHBr.CO.NH_2$.

Phenylbromacetylchlorid, das durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt war, wurde in Benzol gelöst und durch die Lösung bei guter Kühlung trocknes Ammoniakgas geleitet. Vom entstehenden weißen Körper wird abfiltriert und im Filtrat geprüft, ob mit Ammoniak noch mehr ausfällt. Ist dies der Fall, so wird dieser Rest mit dem zuerst ausgefallenen vereinigt und das gewünschte Amid vom mit ausgefallenen Chlorammonium durch Umkrystallisieren aus Benzol getrennt. Man erhält schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 143—144°. Der Körper ist löslich in der Kälte in Methyl- und Äthylalkohol, in der Wärme in Wasser und Benzol; unlöslich ist er in Äther und Ligroin.

0.2118 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 757 mm). — 0.2113 g Sbst.: 0.1842 g AgBr.

C_8H_8ONBr . Ber. N 6.54, Br 37.39.

Gef. » 6.77, » 37.10.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde 1 g des Körpers wie beim Bromphenylacetamid mit salpetriger Säure verseift. Der resultierende Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 87°. Angegebener Schmelzpunkt der Phenyl-brom-essigsäure = 85°.

0.1100 g Sbst.: 0.1792 g CO_2 , 0.0346 g H_2O .

$C_8H_7O_2Br$. Ber. C 44.66, H 3.26.

Gef. » 44.43, » 3.50.

¹⁾ Beilstein, III. Aufl., II, 1316.