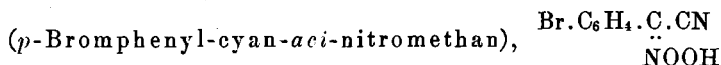


638. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert: Über die Kondensation von Äthylnitrat und *p*-Brom-benzylcyanid.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. November 1908.)

Äthylnitrat läßt sich mit *p*-Brombenzylcyanid durch Natriumäthylat in gleicher Weise kondensieren, wie dies früher mit dem Benzylcyanid¹⁾, den Xylylcyaniden²⁾ und den Naphthylacetonitrilen²⁾ ausgeführt worden ist³⁾. Das aus der zuerst entstehenden Natriumverbindung durch Ansäuern in Freiheit gesetzte *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril



ist ebenso reaktionsfähig, wie die bereits beschriebenen analogen Substanzen, jedoch im freien Zustande etwas beständiger, so daß es wenigstens bei Winterkälte rein dargestellt und für kurze Zeit unverändert erhalten werden konnte. Dementsprechend konnten auch die zahlreichen Umwandlungsprodukte etwas vollständiger untersucht werden, als in den anderen Fällen. Die Zersetzungen verlaufen im allgemeinen so, daß aus der Natriumverbindung bezw. den alkalischen Lösungen zuerst die Cyangruppe abgespalten wird, während die freie Verbindung zuerst die Nitrogruppe in Form von Stickoxyden abwirft. Die Natriumverbindung kann als bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung von *p*-Bromphenyl-nitromethan, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NO}_2$, *p*-Dibrom-stilben, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH.C}_6\text{H}_4.\text{Br}$ und *p*-Brombenzoyl-cyanid, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.CN}$, bezw. *p*-Brombenzoyl-ameisensäure, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.COOH}$ benutzt werden.

Darstellung von *p*-Brombenzyl-cyanid, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CN}$.

Die Substanz ist schon von Jackson und Lowery⁴⁾ dargestellt worden. Da die Ausbeuten sehr von der Art des Arbeitens abhängen, so teilen wir unsere Versuchsanordnung mit, bei der etwa 80—90% der theoretischen Menge erhalten werden konnten. Es scheint, als ob die Reaktion um so glatter verlief, je kürzer ihre Dauer ist, jedenfalls beeinträchtigt längeres Kochen die Ausbeute.

¹⁾ W. Wislicenus und A. Endres, diese Berichte **35**, 1755 [1902]; **36**, 1194 [1903].

²⁾ W. Wislicenus und H. Wren, diese Berichte **38**, 502 [1905].

³⁾ Die Versuche mit dem *p*-Brombenzylcyanid sind im Tübinger Laboratorium von E. Wöhnlich begonnen worden, der sie aber abzubrechen genötigt war.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. **3**, 247 [1881].

In einem gutziehenden Abzuge wird ein recht geräumiger Rundkolben mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 300 g Cyankalium beschickt und ein weiter Rückflußkühler zum Verschlusse bereit gehalten. Die Cyankaliumlösung wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt und mit einer gleichfalls heißen Lösung von 1000 g *p*-Brombenzylbromid in 1000 g Alkohol rasch versetzt. Darauf wird der Kühler aufgesetzt. Die Reaktion tritt namentlich beim Umschütteln unter stürmischem Aufsieden sofort ein, worauf man den Abzug wegen der ungemein angreifenden Dämpfe des Bromids verschließt. Man überläßt nun das Gemisch eine Zeitlang sich selbst, dampft nach Beendigung der Umsetzung einen Teil des Alkohols in offenen Schalen ab und versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser. Das abgeschiedene gelbliche Öl erstarrt nach einigen Stunden in der Kälte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das *p*-Brombenzylcyanid in schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 46–47° in den von Jackson und Lowery beschriebenen charakteristischen Krystallen erhalten.

Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils,
Br. C₆H₄.C(CN):NOONa.

Zu einer gekühlten Lösung von 11.5 g Natrium in 200 g ganz absoluten Alkohols wird ein Gemisch aus 98 g *p*-Brombenzylcyanid, 46 g Äthylnitrat, 100 g absolutem Alkohol und ebensoviel Äther in mehreren Portionen hinzugegeben. Die Lösung färbt sich braunrot und beginnt alsbald, einen krystallinischen Niederschlag abzuscheiden. Diese Natriumverbindung wird am anderen Tag abgesaugt und durch Waschen mit Äther fast rein weiß erhalten. Aus der Mutterlauge fällt Äther oft noch weitere Portionen. Die Gesamtausbeute erreicht 85–90% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann sie analysenrein in Form fast farbloser, stark glänzender, langgestreckter Blättchen gewonnen werden.

0.1568 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.2334 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 20.5 ccm N (24°, 740 mm). — 0.2091 g Sbst.: 20.8 ccm N (25°, 736 mm). — 0.1751 g Sbst.: 0.1258 g AgBr. — 0.2843 g Sbst.: 0.2054 g AgBr. — 0.2105 g Sbst.: 0.0584 g Na₂SO₄. — 1.0053 g Sbst.: 0.2707 g Na₂SO₄.

C₈H₄O₂N₂BrNa.

Ber. C 36.5, H 1.5, N 10.7, Br 30.4, Na 8.8.

Gef. » 36.9, 36.8, » 1.8, 1.9, » 10.7, 10.8, » 30.6, 30.7, » 9.0, 8.7.

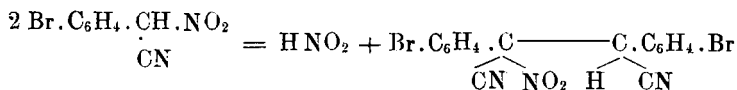
Das Salz ist beständig und läßt sich unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen über 300° tritt eine plötzliche Zersetzung unter Aufblähen und Aufblähen zu einem kohligen Rückstand ein. In Wasser löst es sich mit neutraler Reaktion. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von schwarzgrünen Flocken, die alkoholische Lösung färbt sich durch wenig Eisenchlorid tief grünlichbraun. Auffallenderweise tritt in alkoholisch-wäßriger Lösung keine der beiden Reaktionen

durch eine Kältemischung bis nahe an ihren Gefrierpunkt abgekühlt sein. Selten gelingt es, gleich einen pulverförmigen festen Niederschlag zu erhalten, meist scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das sich bald rosa färbt und beim Stehen in der kalten Lösung allmählich erstarrt. Die Substanz wird rasch auf abgekühlten Tonscherben abgepreßt, bis sie trocken ist. Dann wird sie wiederholt mit der 10—20-fachen Menge kalten Petroläthers geschüttelt, wobei man fast alles mit etwas gelblicher Farbe in Lösung bringen kann. Nun vertreibt man das Lösungsmittel durch einen Luftstrom. Mit steigender Konzentration scheidet sich an den Gefäßwänden immer mehr von einer farblosen krystallinischen Masse aus; die aus feinen flachen, beim Stehen sich leicht rosa färbenden Nadelchen besteht. Bei raschem Erwärmen kleiner Proben tritt erst diese Färbung intensiver auf, dann erfolgt bei etwa 64° das Schmelzen zu einer roten Flüssigkeit, die sich unter Gasentwicklung zersetzt, und dabei in eine über 100° schmelzende neue Verbindung übergeht. Bei Winterkälte kann man die Kryställchen einige Tage unverändert erhalten, bei Zimmertemperatur beginnt die Zersetzung schon nach wenigen Stunden.

0.1191 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0250 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1337 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 729 mm). — 0.0940 g Sbst.: 0.0739 g AgBr. — 0.1536 g Sbst.: 0.1207 g AgBr.

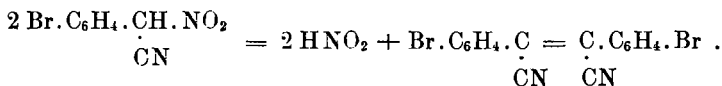
C₈H₄O₂N₂Br. Ber. C 39.8, H 2.1, N 11.6, Br 33.2,
Gef. » 40.3, » 2.3, » 11.2, 11.4, » 33.5, 33.5.

Dieses *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril gibt in alkoholischer Lösung eine starke trübrote Eisenchlorid-Reaktion. Bei der Selbstzersetzung spaltet sich salpetrige Säure in Form von Oxyden des Stickstoffs und Wasser ab. Je nach der Temperatur entstehen dabei drei verschiedene Körper, meist erhält man Gemische derselben. Verläuft die Reaktion langsam und bei niedriger Temperatur, so reagieren zunächst zwei Moleküle unter Verlust eines Moleküls salpetriger Säure, und es entsteht als erstes Zersetzungsprodukt ein Bis-*p*-bromphenyl-mononitro-bernsteinsäurenitril (Schmp. 130—134°), dessen Bildung sich am besten formulieren läßt, wenn man vorher eine an sich ja nicht unwahrscheinliche Umlagerung der Iso- oder *aci*-Nitroverbindung in den echten Nitrokörper annimmt:

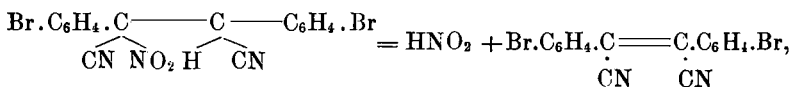


Diese in Alkohol leicht lösliche Substanz ist immer gemengt mit dem zweiten Zersetzungsprodukt, dem schwerer löslichen *p,p'*-Dibrom- α,α' -dicyan-stilben oder Bis-*p*-bromphenyl-maleinsäure-

nitril (Schmp. 214—215°). Es wird zum Hauptprodukt, wenn die Zersetzung bei etwas erhöhter Temperatur vor sich geht:



Da sich das erste in das zweite Zersetzungsprodukt durch einfaches Erwärmen umwandeln läßt:



so ergibt sich, daß die Abspaltung von salpetriger Säure (bez. von Wasser und Stickoxyden) in zwei Stufen verläuft.

Als drittes Zersetzungsprodukt erhält man bei heftigerer Reaktion die bekannte *p*-Brom-benzoesäure, Br.C₆H₄.CO OH (Schmp. 250—252°), jedoch nicht in quantitativer Ausbeute. In diesem Falle ist die abgespaltene salpetrige Säure gleichzeitig als Oxydationsmittel in Wirkung getreten.

I. *Bis-p*-bromphenyl-mononitro-bernsteinsäurenitril.

Diese Substanz kann man aus dem ursprünglichen Natrium-*p*-bromphenyl-isonitro-acetonitril direkt erhalten, wenn man die wäßrige Lösung, wie oben erwähnt, mit kalter Schwefelsäure ansäuert, den Niederschlag mit Benzol aufnimmt und die gelbliche Lösung bei gelinder Wärme einengt. Vorübergehend tritt eine Rotfärbung und darauf die Entwicklung von Stickoxyden ein. Es bleibt ein gelblicher Rückstand, der durch sehr kleine Mengen Alkohol weiß gewaschen werden kann und sich in heißem Alkohol mehr oder weniger vollständig löst.

Der ungelöste Teil ist das *p-p'*-Dibrom- α, α' -dicyan-stilben, aus dem Alkohol krystallisierten beim Erkalten schöne farblose Nadeln vom Schmp. 130—134°, dessen Gesamtmenge etwa 30% der theoretisch möglichen beträgt.

0.1197 g Sbst.: 0.1958 g CO₂, 0.0235 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 735 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.1796 g AgBr.

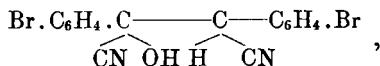
C₁₆H₈O₂N₃Br₂. Ber. C 44.1, H 2.1, N 9.7, Br 36.8.

Gef. » 44.6, » 2.2, » 9.7, » 37.2.

Wird die Substanz mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht eine purpurrote Färbung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sie, wie erwähnt, noch einmal die Elemente der salpetrigen Säure HNO₂ ab. Eine andere Umwandlung tritt ein, wenn man öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Krystallisationen wird höher, und nach 4-maliger Wieder-

holung konstant 162°. Nach der Analyse halten wir diese Substanz für ein

Bis-p-bromphenyl-äpfelsäurenitril,



ohne vorerst diese Annahme beweisen zu können. Sie ist wahrscheinlich durch die Wirkung des im Alkohol enthaltenen Wassers entstanden, in dem die Nitro- durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden ist.

0.1337 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.0298 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 7.0 ccm N (13°, 732 mm). — 0.2310 g Sbst.: 0.2135 g AgBr.

C₁₆H₁₀ON₂Br₂. Ber. C 47.3, H 2.5, N 6.9, Br 39.4.
Gef. » 47.0, » 2.5, » 7.1, » 39.3.

Beim Erwärmen mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure beobachtet man keine Rotfärbung.

Die beiden Nitrile vom Schmp. 130—134° und 162° geben bei der Verseifung durch Kochen mit verdünnter Natronlauge *p*-Brombenzoesäure.

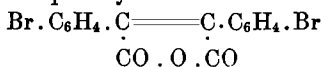
II. *Bis-p-bromphenyl-maleinsäurenitril* (*p,p'*-Dibrom- α,α' -dicyan-stilben),

entsteht neben dem oben beschriebenen Mononitrokörper und ist das Hauptprodukt, wenn man die Benzol- oder Ätherlösung des freien *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils solange erwärmt, bis keine Stickoxyde mehr abgespalten werden. Beim Verdunsten bleibt eine rötliche, durch ölige Beimengungen verunreinigte Krystallmasse zurück. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol erhält man fast farblose Prismen, die bei 214—215° schmelzen.

0.1354 g Sbst.: 0.2465 g CO₂, 0.0274 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 7.5 ccm N (18.5°, 744 mm). — 0.2000 g Sbst.: 12.8 ccm N (26°, 736 mm S. — 0.0909 g Sbst.: 0.0879 g AgBr. — 0.1438 g Sbst.: 0.1390 g AgBr.

C₁₆H₈N₂Br₂. Ber. C 49.5, H 2.1, N 7.2, Br 41.2.
Gef. » 49.5, » 2.3, » 7.5, 7.1, » 41.2, 41.1.

Am besten (fast quantitativ) ist die Ausbeute, wenn man die oben beschriebene ursprüngliche Natriumverbindung bei Zimmertemperatur direkt und ohne weitere Vorsichtsmaßregeln mit verdünnter Schwefelsäure übergießt. Die Stickoxyde spalten sich dann glatt ab. Beim Kochen mit Salzsäure bleibt das Nitril unverändert, durch Erwärmen mit etwa 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung verseift. Beim Ansäuern erhält man das

Bis-p-bromphenyl-maleinsäureanhydrid,

neben etwas *p*-Brombenzoesäure, von der es durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff getrennt wird. Es bildet gelbe Nadelchen vom Schmp. 208—210°.

0.1423 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 0.1185 g AgBr.

C₁₆H₈O₃Br₂. Ber. C 47.1, H 2.0, Br 39.2.
Gef. » 47.3, » 2.4, » 39.2.

III. *p*-Brom-benzoesäure.

Diese Säure entsteht u. a., wenn man durch die angesäuerte Lösung des Natrium-*p*-bromphenyl-isonitro-acetonitrils Wasserdampf leitet, der mit Stickoxyden beladen fortgeht und einen Teil der *p*-Brombenzoesäure mit sich führt. Es bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche ein Gemisch von *p*-Brombenzoesäure und von Di-*p*-bromphenylmaleinsäurenitril ist. Durch Ausziehen mit heißem Alkohol, in welchem die Säure leichter löslich ist, kann man eine Trennung herbeiführen. Farblose, sublimierbare Nadeln aus Alkohol, Schmp. 250—251°.

0.0875 g Sbst.: 0.1345 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 0.1434 g AgBr. — 0.1630 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

C₇H₅O₂Br. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.
Gef. » 41.9, » 2.6, » 40.0, 39.8.

Die Säure entsteht auch bei der Behandlung der ursprünglichen Natriumverbindung mit konzentrierten Mineralsäuren oder mit Kaliumpermangatlösung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das
p-Bromphenyl-isonitro-acetonitril.

Da das *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril im Moment, wo es aus seiner Natriumverbindung durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, so leicht die Elemente der salpetrigen Säure verliert, so wurde der Versuch gemacht, diese Reaktion in einer bereits salpetrige Säure enthaltenden Lösung durchzuführen, um die Zersetzung möglichst zu vermeiden. Das Resultat war aber ein anderes. Die Natriumverbindung wurde zusammen mit der dreifachen Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst und tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure bei einer 0° wenig übersteigenden Temperatur angesäuert. Es entstand ein weißer voluminöser Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trockenpressen auf Ton aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die farb-

losen flachen Nadelchen schmelzen bei 131—132°. Die Substanz ist das bekannte *p*-Brom-isonitroso-benzylcyanid und offenbar unter Verdrängung der Nitrogruppe entstanden:



0.1245 g Sbst.: 0.1955 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 725 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.1240 g AgBr.

C₈H₅ON₂Br. Ber. C 42.7, H 2.2, N 12.4, Br 35.8.

Gef. » 42.8, » 2.1, » 12.4, » 35.7.

Die Verbindung zersetzt sich nach längerem Aufbewahren. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge trat Verseifung des Nitrils unter Ammoniak-Entwicklung ein. Nach den Erfahrungen, die Russanow¹⁾ an dem Oxim der analogen *o*-Bromphenylessigsäure gemacht hat, wurde das Kochen nur so lange fortgesetzt, als Ammoniakgeruch wahrnehmbar war. Beim Ansäuern fiel die *p*-Bromphenyl-isonitroso-essigsäure, Br·C₆H₄·C(N.OH)·COOH (Oxim der *p*-Brombenzoylameisensäure) aus. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in Benzol schwer löslich und wurde aus einem Gemisch von viel Benzol mit einigen Tropfen absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die farblosen Nadelchen zeigen fast denselben Schmelzpunkt (160—161°), wie die entsprechende *o*-Verbindung Russanows (162—164°). Auch hier tritt beim Schmelzen eine starke Gasentwicklung ein. Die alkoholische Lösung gibt eine starke, hellrote Eisenchlorid-Reaktion.

0.1735 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 730 mm). — 0.1043 g Sbst.: 0.0807 g AgBr.

C₈H₅O₃NBr. Ber. N 5.7, Br 32.8.

Gef. » 5.7, » 32.9.

Methylester des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils,



Wenn man die Natriumverbindung in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so erhält man an Stelle des erwarteten Methyläthers das oben erwähnte *p*-Brom-isonitroso-benzylcyanid, Br·C₆H₄·C(CN):N.OH, in analoger Weise, wie früher²⁾ Isonitrosobenzylcyanid aus der Silberverbindung des Phenylisonitroacetonitrils dargestellt worden ist. Hantzsch³⁾ hat dann in diesem Falle gezeigt, daß die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur normal verläuft. Dies ist auch bei der *p*-Bromverbindung

¹⁾ Diese Berichte **25**, 3299 [1892].

²⁾ W. Wislicenus und A. Endres, diese Berichte **35**, 1761 f. [1902].

³⁾ Diese Berichte **40**, 1541 [1907].

der Fall. Wenn man die trockne Silberverbindung, welche eingangs erwähnt ist, mit Jodmethyl einige Zeit bei Zimmertemperatur digeriert, so kann man aus dem Reaktionsgemisch durch Äther den Methyläther in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie ausziehen. Aus Äther krystallisiert er in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 110°, die einen schwachen, aromatischen Geruch besitzen. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung unter Braunfärbung.

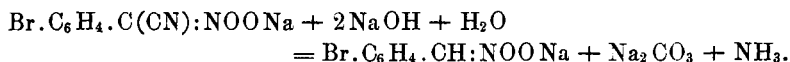
0.1123 g Sbst.: 0.1740 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.; 15.4 ccm N (19°, 733 mm). — 0.1292 g Sbst.: 0.0955 g AgBr.

C₉H₇O₂N₂Br. Ber. C 42.4, H 2.7, N 11.0, Br 31.3.

Gef. » 42.3, » 3.0, » 11.1, » 31.5.

Darstellung von *p*-Bromphenyl-nitro-methan.

Das Natriumsalz des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge unter Verseifung und Abspaltung der Cyangruppe in die Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-methans übergeführt:



Es wurden 10 g der Natriumverbindung in 200 g Wasser gelöst und mit etwa 50 g 10-prozentiger Natronlauge gekocht, bis die Ammoniak-Entwicklung aufhörte. Hierauf wurde die Lösung eingeengt und der beim Erkalten entstandene Krystallbrei durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, die noch Natriumcarbonat enthält. Die krystallinische Masse ist die Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-methans, Br·C₆H₄·CH:NOONa, welche in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann man sie in stark glänzenden Blättchen erhalten, die in Wasser mit neutraler Reaktion löslich sind und mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung geben.

0.1335 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 739 mm).

C₇H₅O₂NBrNa. Ber. N 5.9. Gef. N 5.6.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt das schon von Hantzsch und Schultze¹⁾ aus Benzyljodid und Silbernitrit gewonnene *p*-Bromphenyl-isonitro-methan aus, das sich rasch in die echte Nitroverbindung umlagert. Wir fanden den Schmelzpunkt eines aus Alkohol umkrystallisierten Präparates zu 56—57° (Hantzsch und Schultze: 60°).

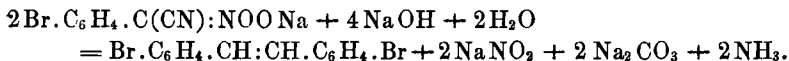
0.1790 g Sbst.: 0.2555 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.3665 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 732 mm). — 0.1770 g Sbst.: 0.1535 g AgBr.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2253 [1896].

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. C 38.9, H 2.8, N 6.5, Br 37.0.
Gef. » 38.9, » 2.8, » 6.1, » 36.9.

p, p'-Dibrom-stilben.

Die eben beschriebene Natriumverbindung des *p*-Bromphenylis-nitromethans oder (für die praktische Darstellung noch einfacher) die Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils zersetzen sich beim Erhitzen mit Natronlauge auf höhere Temperatur unter Bildung von *p*-Dibromstilben:



Es hat sich übrigens in diesem Falle als vorteilhaft erwiesen, beträchtlich weniger als die von obiger Gleichung geforderte Menge Natriumhydroxyd anzuwenden. Die Ausbeute an Dibromstilben erreicht dann 70—80% der Theorie, während sonst eine braune, amorphe, unlösliche Masse als Nebenprodukt gebildet wird, die nicht weiter untersucht worden ist. Auch bei Anwendung von weniger Natron, als es die Gleichung verlangt, finden sich Ammoniak, Carbonat und Nitrit in dem wäßrigen Teil der Reaktionsprodukte vor, während das Stilbenderivat ungelöst zurückbleibt.

Je 5 g Natriumsalz des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils wurden in 10 g Wasser gelöst und hierzu 5 ccm etwa 10-prozentiger Natronlauge gegeben. Diese Mischung wurde im Rohr oder bei größeren Mengen im Autoklaven 5—6 Stunden auf 150—160° erhitzt. In dem erkalteten Reaktionsgemisch fand sich das *p*-Dibromstilben als eine krystallinisch erstarrte, kompakte Masse vor. Die Substanz ist in Benzol leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich und bildet — aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert — glänzende Blättchen, welche bei 208—210° schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 0.1745 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_2$. Ber. C 49.7, H 3.0, Br 47.3.
Gef. » 50.0, » 2.9, » 47.3.

Eine Verbindung des *p*-Dibromstilbens mit Pikrinsäure konnte nicht erhalten werden. Dagegen entsteht leicht ein Dibromid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Brom als farbloser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslicher Niederschlag aus. Aus Benzol krystallisiert die Substanz in kleinen Prismen, die bei etwa 220° braun werden und bei 235—240° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1506 g Sbst.: 0.2274 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_4$. Ber. Br 64.3. Gef. Br 64.2.

p-Bromphenyl-amino-essigsäure, Br. C₆H₄.CH(NH₂).COOH.

10 g der Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils wurden in 100 g Wasser gelöst, mit 50 g 10-prozentiger Natronlauge und 10 g geraspelten Zinks versetzt. Die Reduktion der Nitrogruppe und die Verseifung der Cyangruppe erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur während mehrtägigen Stehens. In die filtrierte Flüssigkeit wurde zur Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet, alles zusammen erwärmt und wieder filtriert. Nunmehr wurde die Lösung eingeengt, wobei Ammoniak entwich. Beim genauen Neutralisieren mit Salzsäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol, worin er sehr schwer löslich war, umkrystallisiert wurde. Die so dargestellte Substanz ist die *p*-Bromphenyl-amino-essigsäure. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen, sublimiert bei etwa 265°, ohne zu schmelzen, und löst sich schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht dagegen in verdünnten Säuren und Laugen. Die Ausbeute betrug etwa 40—50% der theoretischen Menge. Bei der Brombestimmung nach Carius mußte andauernd und hoch erhitzt werden, um eine völlige Zersetzung durch Salpetersäure herbeizuführen.

0.0990 g Sbst.: 0.1510 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 732 mm). — 0.1477 g Sbst.: 0.1200 g AgBr.

C₆H₅O₂NBr. Ber. C 41.7, H 3.5, N 6.1, Br 34.8.
Gef. » 41.6, » 3.8, » 6.1, » 34.6.

p-Bromphenyl-cyan-brom-nitro-methan¹⁾,
Br. C₆H₄.CBr(NO₂).CN.

Ein Abkömmling der echten Nitroverbindung ist das Bromid, welches man leicht durch Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des *p*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils erhält. Zu einer gekühlten Lösung von 10 g der Natriumverbindung wurde so lange Brom gegeben, als die Farbe desselben verschwand. Ein schwach gelblich gefärbtes Öl schied sich ab; es wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Da es sehr zersetzlich ist und schon beim Aufbewahren Brom abspaltet, wurde es so rasch wie möglich analysiert.

0.1425 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 731 mm). — 0.2681 g Sbst.: 0.3145 g AgBr.

Br. C₆H₄O₂N₂Br₂. Ber. N 8.76, Br 50.0.
Gef. » 9.15, » 49.9.

p-Brombenzoyl-cyanid.

Wenn man das oben erwähnte Öl auf dem Wasserbade erhitzt, so spaltet sich stürmisch Brom und Stickoxyd ab, und es bleibt *p*-Brombenzoyl-cyanid als ein beim Abkühlen bald erstarrendes Öl zurück:



Die Methode eignet sich zur Darstellung des *p*-Brombenzoyl-cyanids. Aus Petroläther krystallisiert es in großen, derben, fast farblosen Prismen vom Schmp. 65—66°. In organischen Lösungsmitteln ist es durchweg sehr leicht löslich.

0.1608 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.2396 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 736 mm). — 0.1763 g Sbst.: 0.1573 g AgBr.

C₈H₄ONBr. Ber. C 45.7, H 1.9, N 6.7, Br 38.1.

Gef. » 46.0, » 2.2, » 6.9, » 38.0.

Löst man *p*-Brombenzoylcyanid in wenig Äther und fügt Phenylhydrazin in geringem Überschuß hinzu, so spaltet sich unter Erwärmung Blausäure ab, und es fällt *p*-Brombenzoyl-phenylhydrazin aus¹⁾:



Die Substanz ist in Benzol schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 198—200°. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid gibt sie eine intensive Violettfärbung (Bülow's Reaktion).

0.1238 g Sbst.: 0.2443 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.4900 g Sbst.: 43.2 ccm N (19°, 731 mm). — 0.2800 g Sbst.: 0.1810 g AgBr.

C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. C 53.6, H 3.8, N 9.6, Br 27.5.

Gef. » 53.8, » 3.8, » 9.9, » 27.5.

Verseifung des *p*-Brombenzoyl-cyanids.

Läßt man das *p*-Brombenzoylcyanid mit konzentrierter Salzsäure etwa 14 Tage an einem mäßig warmen Ort stehen, so geht es glatt in *p*-Brombenzoyl-ameisensäureamid, Br·C₆H₄·CO·CO·NH₂ über. Diese Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert aus Benzol in farblosen, mikroskopischen Blättchen vom Schmp. 128—129°.

¹⁾ Die Beobachtung, daß aromatische Säurecyanide sich gegen Phenylhydrazin nicht wie Ketoverbindungen, sondern analog den Säurechloriden verhalten, ist zuerst von H. v. Pechmann und Wiehsarg (diese Berichte 21, 2999 [1888]) am Acetyl- und Benzoylcyanid gemacht worden. Vergl. auch Hausknecht, diese Berichte 22, 329 [1889].

0.1181 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.2492 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 734 mm). — 0.1680 g Sbst.: 0.1283 g AgBr.

C₈H₆O₂NBr. Ber. C 42.1, H 2.6, N 6.1, Br 35.1.

Gef. » 42.5, » 2.7, » 6.0, » 35.0.

Beim Kochen mit Wasser unter Zugabe von ganz wenig Natronlauge liefert das Amid die schon bekannte *p*-Brombenzoyl-ameisensäure, Br.C₆H₄.CO.COOH. (Schmp. 108°.)

0.2190 g Sbst.: 0.1810 g AgBr.

C₈H₅O₃Br. Ber. Br 34.9. Gef. Br 35.2.

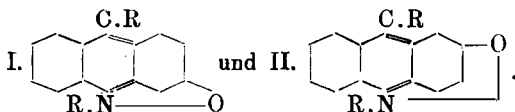
Mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol gibt die Säure eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser karmoisinrot wird und in die Benzolschicht übergeht (Claisens¹⁾ Reaktion auf Benzoylameisensäure).

639. F. Kehrman und A. Stépanoff: Über einige Derivate des 9-Phenyl-acridins.

[I. Mitteilung über Acridin-Derivate.]

(Eingegangen am 14. November 1908).

In der Gruppe des Acridins fehlen bisher die Analoga der Rosindone, Prasindone, Azoxone usw. So läßt die Theorie beispielsweise die Existenz folgender Körper voraussehen:



Formel I würde dem Rosindon, Formel II dem Prasindon der Acridinreihe entsprechen.

Wir haben Versuche begonnen, derartige Körper darzustellen und möchten die bisherigen Resultate nachstehend beschreiben.

W. Hess und A. Bernthsen²⁾ haben durch Kondensation von *p*-Amino-diphenylamin mit Benzoesäure das 2-Amino-9-phenyl-acridin in unreinem Zustand erhalten und es durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in das entsprechende 2-Oxy-9-phenylacridin umgewandelt. Letzteres entsteht ferner durch Kondensation von *p*-Oxy-diphenylamin mit Benzoesäure. Da für unsere Zwecke ein Weiterbauen auf den von Hess und Bernthsen vor mehr als 23 Jahren gelegten Grund-

¹⁾ Diese Berichte 12, 1505 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 18, 693 [1885].