

Die Versuche mit Lupeose, deren Resultate an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen, habe ich unter Mitwirkung von U. Pfenninger ausgeführt.

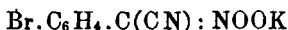
Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

**355. Wilhelm Wislicenus und Max Fischer:
Über die Kondensation von Äthylnitrat mit *o*-Brombenzyl-
cyanid.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Äthylnitrat kondensiert sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit *o*-Brombenzylcyanid etwas weniger glatt als mit dem entsprechenden *para*-Derivat¹⁾. Durch die Anwendung von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gelang es indessen, eine gute Ausbeute der Kaliumverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils



zu erhalten. Diese ist durch einen ähnlichen Reaktionsreichtum ausgezeichnet wie die früher beschriebenen analogen Substanzen²⁾. Aus der freien Verbindung wird leicht salpetrige Säure abgespalten, während die Cyangruppe intakt bleibt; unter Zusammentreten zweier Reste³⁾ entsteht dann das *o,o'*-Dibrom- α, α' -dicyan-stilben. In alkalischer Lösung haftet die Isonitrogruppe fester, dagegen geht beim Kochen die Cyangruppe heraus, und man erhält die Natriumverbindung des *o*-Bromphenyl-nitromethans. Bei stärkerem Erhitzen der alkalischen Lösung wird auch die Isonitrogruppe in Form von Natriumnitrit abgeworfen: es bildet sich *o,o'*-Dibrom-stilben; Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd verwandeln die Cyangruppe in die Carbonamidgruppe. Durch Behandeln mit Brom und darauf folgende Abspaltung von Stickoxyd und Brom aus dem Einwirkungsprodukt kann man *o*-Brombenzoyl-cyanid darstellen. Durch Reduktion erhält man die *o*-Bromphenylamido-essigsäure.

Um das *o*-Brombenzyl-cyanid in möglichst einfacher Weise als Ausgangsmaterial zu gewinnen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4121 [1908].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1755 [1902]; **36**, 1194 [1903]; **38**, 502 [1905].

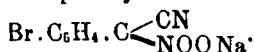
³⁾ Über die Neigung der in der Methylgruppe substituierten Toluol-derivate, durch Zusammentritt zweier Moleküle Dibenzyl-derivate zu bilden, vergl. Bamberger, diese Berichte **19**, 2639 [1886].

Toluol wird zunächst in der Kälte bei Gegenwart von etwas Jod als Halogenüberträger bromiert und das entstandene Gemenge von *o*- und *p*-Bromtoluol ohne weitere Trennung in der Wärme (etwa 100°) und im Sonnenlicht mit einer neuen, die berechnete nicht ganz erreichenden Menge von Brom behandelt. Läßt man das flüssige Produkt nun einige Zeit in der Kälte stehen, so krystallisiert die Hauptmenge des *p*-Brombenzyl-bromids in schönen langen, fast farblosen Nadeln (Schmp. 61°) aus, während die ölige Mutterlauge das *o*-Brombenzyl-bromid mit unverändertem Bromtoluol und noch etwas *para*-Verbindung enthält. Man destilliert sie mit Wasserdampf, wobei man zweckmäßig Wasser anwendet, in das man den bei den vorausgehenden Bromierungen entstandenen Bromwasserstoff eingeleitet hat. Nach Jackson¹⁾ wird hierdurch die Bildung des *o*-Brombenzylalkohols vermieden. Die ersten Fraktionen enthalten neben dem *o*-Brombenzylbromid Bromtoluol, die letzten noch etwas *p*-Brombenzylbromid, das man durch Abkühlen auf -10—12° ausfrieren läßt. Das ölige, noch bromtoluolhaltige Produkt wird nun in der früher angegebenen Weise²⁾ mit Cyankalium behandelt. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit viel Wasser scheidet sich das *o*-Brombenzylcyanid als braunes Öl ab. Jackson und White³⁾ geben an, daß es sich bei der Destillation zersetze. Es läßt sich aber in Portionen von etwa 40 g durch Vakuumdestillation leicht reinigen, wodurch man es auch am besten von dem beigemengten Bromtoluol trennt. Die Ausbeute erreichte nicht ganz die Hälfte des angewendeten rohen *o*-Brombenzylbromids.

Das *o*-Brombenzylcyanid siedet nnzersetzt bei 145—147° unter einem Druck von 13 mm.

Die Kondensation mit Äthylnitrat durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung liefert nur ungefähr 30% der theoretischen Menge an

Natrium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril,



Das braunrote Reaktionsgemisch enthielt die Natriumverbindung als gelblich gefärbten Niederschlag, dessen Menge sich durch Zusatz von Äther erheblich vermehrte. Aus heißem Alkohol krystallisiert sie in kleinen farblosen Blättchen, die bei 283—285° unter Zersetzung unscharf schmelzen, bei weiterer rascher Temperatursteigerung aber unter Feuererscheinung verpuffen.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 1, 101 [1879—80].

²⁾ Diese Berichte 41, 4122 [1908].

³⁾ Amer. Chem. Journ. 2, 316 [1880—81].

0.1113 g Sbst.: 0.1480 g CO₂, 0.0187 g H₂O. — 0.0938 g Sbst.: 8.7 ccm N (14°, 745 mm). — 0.1706 g Sbst.: 0.1219 g AgBr. — 0.4310 g Sbst.: 0.1192 g Na₂SO₄.

C₈H₄O₂N₂BrNa. Ber. C 36.5, H 1.4, N 10.7, Br 30.4, Na 8.8.
Gef. » 36.3, » 1.9, » 10.8, » 30.4, » 8.9.

Kalium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril.

Besser gelingt die Kondensation mit der alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung, deren Bereitung früher beschrieben worden ist¹⁾. Gibt man zu dieser portionenweise und unter Kühlung eine ätherische Lösung gleichmolekularer Mengen von Äthylnitrat und *o*-Brombenzylcyanid, so tritt die Reaktion sofort ein. Die Flüssigkeit färbt sich braun, und die Ausscheidung der Kaliumverbindung beginnt, wenn etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung hinzugesetzt ist.

Man läßt einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, filtriert von dem etwas rötlich gefärbten Niederschlag ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute ca. 70% der Theorie. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, bildet das Salz farblose glänzende Blättchen, die sich beim Erhitzen ebenso verhalten wie die Natriumverbindung.

0.1033 g Sbst.: 0.1313 g CO₂, 0.0175 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 746 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.1106 g AgBr. — 0.2593 g Sbst.: 0.0808 g K₂SO₄.

C₈H₄O₂N₂BrK. Ber. C 47.5, H 2.8, N 10.0, Br 28.4, K 14.0.
Gef. » 34.7, » 1.5, » 10.1, » 28.6, » 14.0.

Die beiden Salze lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Sie sind durch einige auffallende Reaktionen von der isomeren *para*-Verbindung leicht zu unterscheiden. Die wäßrige Lösung gibt mit etwas Eisenchlorid weder eine Fällung noch eine besonders hervortretende Färbung (*para*-Derivat: schwarzgrüner Niederschlag), dagegen färbt sich die alkoholische Lösung mit diesem Reagens tief braunrot (*para*-Derivat: grünlichbraun bis dunkelgrün). Vor allem aber sind die Lösungen durch einen sehr intensiven, schon bei großer Verdünnung wahrnehmbaren süßen Geschmack ausgezeichnet, während das *para*-Derivat ohne Geschmack ist, höchstens auf der Zunge etwas brennt.

o-Bromphenyl-isonitro-acetonitril.

Wenn man verdünnte wäßrige Lösungen der Salze unter guter Kühlung ansäuert, so scheidet sich ein Öl aus, das unter leichter Rotfärbung bald wachsartig erstarrt. Dies ist das freie *o*-Bromphenyl-

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte **43**, 1827 [1910].

isonitro-acetonitril. Zur Reinigung nimmt man es am besten gleich nach der Ausfällung in viel kaltem Petroläther auf und überläßt die Lösung im Vakuum der langsamen Verdunstung. Die Substanz bildet schwach gelbliche Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die bei 51–52° schmelzen.

0.1539 g Sbst.: 0.2250 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1259 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 713 mm). — 0.1845 g Sbst.: 0.1432 g AgBr.

C₉H₅O₂N₂Br. Ber. C 39.8, H 2.1, N 11.6, Br 33.2.

Gef. » 39.9, » 2.4, » 11.6, » 33.0.

In Alkohol und Äther ist die Verbindung leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt eine intensiv rote Eisenchloridreaktion. Während das entsprechende *para*-Derivat sich schon nach zweitägigem Stehen im Exsiccator völlig zersetzt, kann man die *ortho*-Verbindung längere Zeit aufbewahren, ohne daß sie sich stärker zersetzt. Erst nach Wochen zerfließt sie zu einer harzigen Masse, aus der nach langer Zeit das

Bis-*o*-bromphenyl-maleinsäure nitril (*o,o'*-Dibrom- α,α' -dicyanstilben), Br.C₆H₄.C(CN):C(CN).C₆H₄.Br,

auskristallisiert. Man kann es leichter, wenn auch nicht in beträchtlicher Ausbeute erhalten, wenn man das durch Ansäuern gefällte *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitril in Benzol aufnimmt und die Lösung auf dem Dampfbad erwärmt. Die erst gelbe Lösung wird vorübergehend rot, spaltet dann salpetrige Säure ab unter abermaliger Gelbfärbung. Nach starkem Einengen erstarrt die konzentrierte Benzollösung zu einem Krystallbrei, aus dem durch wenig Alkohol eine leicht lösliche, schwer krystallisierende, nicht näher untersuchte Substanz herausgelöst wird. Der Rückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen.

0.1011 g Sbst.: 0.1828 g CO₂, 0.0210 g H₂O. — 0.0754 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1622 g AgBr.

C₁₈H₈N₂Br₂. Ber. C 49.5, H 2.1, N 7.2, Br 41.2.

Gef. » 49.3, » 2.3, » 7.0, » 41.0.

Methyläther des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils,
Br.C₆H₄.C(CN):NOOCH₃.

Die Silberverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils kann man aus der wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes durch Silbernitrat ausfällen. Sie stellt ein gelbliches Pulver dar, das sich am Licht rasch dunkel färbt. Die Umsetzung mit Jodmethyl erfolgt am glattesten ohne Lösungsmittel etwa bei der Temperatur von 40–50°. Da sie aber unter Wärmeentwicklung verläuft und eine Überhitzung leicht zu einer unter

Feuererscheinung erfolgender Verpuffung Veranlassung gibt, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Gleiche Mengen des getrockneten Silbersalzes und Jodmethyl wurden bei der Temperatur der Eis-Kochsalz-Mischung zusammengegeben und vermengt. Nach einigen Minuten wurde das Gefäß mit der Reaktionsmasse aus der Kältemischung herausgenommen und mit dem Thermometer die Temperatur beobachtet. Die lebhafter werdende Reaktion zeigte sich durch eine immer rascher steigende Temperatur an. Wenn diese 60–70° erreicht hatte, wurde wieder energisch gekühlt und in dieser Weise fortgeföhren, bis keine Wärmeentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurde die Masse einige Stunden stehen gelassen und endlich mit Äther ausgezogen. Beim Einengen der Lösung erstarrt der Rest zu einem Krystallbrei. Die in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Substanz wurde nach dem Abpressen auf porösem Ton in Petroläther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben erhält man farblose Krystallaggregate vom Schmp. 104–105°, die sich nach längerem Aufbewahren unter Braunfärbung allmählich zersetzen.

0.0915 g Sbst.: 0.1412 g CO₂, 0.0250 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 735 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.1193 g AgBr.

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

Gef. » 42.1, » 3.0, » 11.0, » 31.1.

o-Brom-phenyl-nitromethan, Br.C₆H₄.CH₂.NO₂.

Man kocht das Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit etwa der zwanzigfachen Menge fünfprozentiger Natronlauge im offenen Gefäß, bis die Ammoniakentwicklung aufhört und dampft hierauf bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem bräunlich gefärbten Krystallkuchen. In ihm liegt das Kalium- bzw. Natriumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-methans vor, das durch Verseifung und Abspaltung der Cyangruppe entstanden ist. Nach dem Abpressen der Mutterlauge wird es in Wasser gelöst und eiskalt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, der bei ungefähr 100° schmilzt und eine tiefbraune Eisenchloridreaktion gibt. Danach ist er die *aci*-Nitroverbindung, die bei der langsam erfolgenden Umlagerung in die echte Nitroverbindung leicht ölig wird und dann schwer zu reinigen ist. Am besten läßt man die erste Fällung eine Zeitlang unter der Säure stehen. Man kann sie dann aus Petroläther umkrystallisieren und erhält so wenigstens einen Teil der Substanz analysenrein in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 55–56°. Da sie keine Eisenchloridreaktion mehr zeigen, so stellen sie den echten Nitrokörper dar.

0.1232 g Sbst.: 0.1744 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.1864 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1653 g Sbst.: 0.1420 g AgBr.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. C 38.9, H 2.8, N 6.5, Br 37.0.
Gef. » 38.6, » 3.0, » 6.6, » 36.6.

o,o'-Dibrom-stilben, $Br.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.Br$.

Genau wie es beim *p*-Derivat beschrieben worden ist¹⁾, wurde die Kaliumverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit verdünnter Natronlauge 2—3 Stunden auf 150—160° erhitzt. In dem erkalteten Rohr findet sich unter der wäßrigen Lösung von Nitriten und Carbonaten eine gelbbraun gefärbte, krystallinisch erstarrte Schmelze, die man mit wenig Alkohol erwärmt, um eine ölige Verunreinigung zu entfernen. Krystallisiert man die Substanz hierauf aus siedendem Alkohol um, so erhält man farblose, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 206—208°.

0.1106 g Sbst.: 0.2012 g CO_2 , 0.0328 g H_2O . — 0.1612 g Sbst.: 0.1782 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_2$. Ber. C 49.7, H 3.0, Br 47.3.
Gef. » 49.6, » 3.3, » 47.1.

Die Ausbeute betrug nur etwa 30% der theoretischen Menge. Aus den oben erwähnten, in Alkohol leicht löslichen Verunreinigungen konnte noch eine aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 86° isoliert werden, die nach der Analyse isomer mit dem *o,o'*-Dibromstilben ist. Das letztere wurde in Eisessig mit der berechneten Menge Brom bis zur Entfärbung erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das *o,o'*-Dibromstilben-dibromid in farblosen Nadeln (Schmp. 225°).

0.1510 g Sbst.: 0.2280 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_4$. Ber. Br 64.2. Gef. Br 64.1.

o-Brombenzoyl-cyanid, $Br.C_6H_4.CO.CN$.

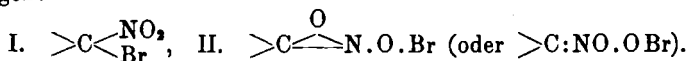
Versetzt man die Lösung des Kalium-*o*-bromphenyl-isonitro-acetonitrils mit Brom, so wird ungefähr die einem Molekül entsprechende Menge verbraucht, indem die Farbe des Broms verschwindet und eine milchige Trübung sich einstellt, die sich zu einem gelb gefärbten, schweren Öl ansammelt. Dieses krystallisiert nach dem Aufnehmen in Äther und dem Verdunsten des Lösungsmittels, konnte aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht gereinigt werden. Doch ist es nicht zweifelhaft, daß hier das *o*-Bromphenyl-cyan-brom-nitromethan, $Br.C_6H_4.CBr(NO_2)(CN)$, vorliegt, wie es auch in der *para*-Reihe erhalten worden ist²⁾. Vor allem verhält es sich ganz ebenso beim Erhitzen, indem es bei etwa 60° unter stürmischer Abspaltung von Stickoxyd und Brom in *o*-Brombenzoylcyanid übergeht. Die Reaktion entspricht der Zersetzung der Brom-nitro-

¹⁾ Diese Berichte 41, 4130 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 41, 4131 [1908].

malonsäureester zu Mesoxalsäureester beim Erhitzen unter dem gewöhnlichen Luftdruck, welche Willstätter und Hottenroth¹⁾ aufgefunden haben. Charakteristisch ist der Einfluß der Substituenten auf die Gruppe $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$. Sind diese Phenyl bzw. Bromphenyl und Cyan, so tritt die Spaltung schon bei 50–60° ein, sind es aber Carboxäthylgruppen, so erfolgt eine Zersetzung erst beträchtlich über 130°, denn Willstätter und Hottenroth konnten den Bromnitromalonsäureester im Vakuum bei 136–137° destillieren. Ähnlich verhält sich der Bromnitroessigester²⁾. Dazwischen steht das Bromnitro-fluoren³⁾, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$, in welchem der Diphenylenrest die Beständigkeit der Gruppe $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ beeinflusst. Es spaltet sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, der bei 107–108° liegt, und gibt Fluorenon. Beim Bromnitromethan, $\text{H}_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$, dagegen ist diese Zersetzung anscheinend noch nicht beobachtet worden; es siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 146°⁴⁾.

Willstätter und Hottenroth fassen die Reaktion als eine Abspaltung von Nitrosylbromid, NOBr , auf, während wir vorzogen, statt dessen die Abspaltung von Stickoxyd und Brom anzunehmen. Über die Existenz des Nitrosylbromids in Dampfform weiß man nichts sicheres, und da es schon bei seinem Siedepunkt (–2°) zu zerfallen beginnt, so ist es wahrscheinlich, daß es bei den eben erwähnten Reaktionstemperaturen, die teilweise weit über 100° liegen, nicht mehr besteht.

Das auffallende Verhalten der Brom-nitro-malonsäureester hat Willstätter und Hottenroth veranlaßt, der reagierenden Gruppe statt der nächstliegenden Konstitutionsformel (I) eine andere (II) beizulegen:



Da diese Formeln im Tautomerieverhältnis zu einander stehen, so ist die Entscheidung schwierig. Wenn sich durch weitere Untersuchungen die zweite Formulierung bestätigen läßt, so wird man sie auch für die Bromnitroderivate des Benzylcyanids und des Fluorens gelten lassen müssen.

Das *o*-Brombenzoyl-cyanid ist bereits von Russanow erwähnt worden (kurze, gelbe Prismen, Schmp. 62–64°). Wir erhielten es

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1778 [1904]. ²⁾ A. a. O., S. 1782.

³⁾ W. Wislicenus und Waldmüller, diese Berichte **41**, 3340 [1908].

⁴⁾ R. Scholl, diese Berichte **29**, 1824 [1896].

nach der oben erwähnten, auf dem Wasserbad durchgeführten Spaltungsreaktion als gelbliches, stechend riechendes, in der Kälte rasch erstarrendes Öl. Die Masse wurde nach dem Abpressen auf Ton aus siedendem Petroläther umkrystallisiert. Sie ergab dabei lange, flache, glänzende Nadeln, die nahezu farblos waren, und bei 65—67° schmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz erreichte etwa 54% der theoretischen Menge, wird aber bei der Verarbeitung größerer Mengen leicht zu steigern sein, da wir die Mutterlaugen nicht aufgearbeitet haben.

0.1520 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 732 mm). — 0.2200 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

C₈H₄ONBr. Ber. C 45.7, H 1.9, N 6.7, Br 38.1.
Gef. » 45.8, » 2.2, » 6.9, » 38.0.

Versetzt man die ätherische Lösung dieser Verbindung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich rasch und unter Wärmeentwicklung ein farblos Niederschlag aus, das *o*-Brombenzoesäure-phenylhydrazid, Br.C₆H₄.CO.N₂H₂.C₆H₅. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 190—198° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt es die Bülowische Reaktion (intensiv violette Färbung).

0.1246 g Sbst.: 0.2453 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1427 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.1170 g AgBr.

C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. C 53.6, H 3.8, N 9.6, Br 27.5.
Gef. » 53.8, » 4.0, » 9.8, » 27.3.

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

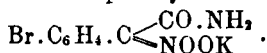
10 g des Kaliumsalzes des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils wurden in etwa 100 g Wasser gelöst, mit 50 g zehnpromzentiger Natronlauge versetzt und diese alkalische Flüssigkeit mit 10 g geraspelttem Zink einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierdurch wird die Nitrogruppe reduziert. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit ansäuert. Ist noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, so fällt es als ein Öl aus, das sich regelmäßig infolge beginnender Zersetzung rot färbt. Ein farbloser, in überschüssiger Säure löslicher Niederschlag zeigt die Beendigung der Reduktion an. In die Lösung wurde zur Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelzink wurde noch einmal mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die Filtrate vereinigt und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei entweicht infolge der Verseifung der Cyangruppe Ammoniak. Die eingeengte Flüssigkeit wird nunmehr mit Salzsäure neutralisiert und der farblose Niederschlag — die *o*-Bromphenyl-amino-essigsäure — aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Sie bildet blättrige Massen. Im offenen Rohr sublimiert die Säure bei 220—225°, im geschlossenen Röhrchen bemerkt man bei 221° Schmelzen unter Blasenbildung.

0.1462 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 9.0 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1826 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

C₈H₈O₂NBr. Ber. C 41.7, H 3.5, N 6.1, Br 34.8.
Gef. » 41.5, » 3.8, » 6.2, » 34.6.

Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetamids,



Diese Verbindung entsteht nach der Methode von Radziszewski¹⁾ bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die alkalische Lösung des Kalium-*o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils.

20 g des letzteren wurden mit 90 g dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd und 4 ccm 30-prozentiger Kalilauge übergossen. Bei 40—50° wurde die schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzende Sauerstoffentwicklung ziemlich lebhaft und war nach einer halben Stunde zu Ende. Die klare Lösung wurde dann im Exsiccator eingeeengt, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrt war. Die neue Verbindung ist das Kaliumsalz des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetamids. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, langen, noch ein wenig gelblich gefärbten Nadeln, die sich oberhalb 240° zu zersetzen beginnen.

0.1864 g Sbst.: 0.1928 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 0.0903 g AgBr. — 0.3042 g Sbst.: 0.0771 g AgBr.

C₈H₆O₂N₂BrK. Ber. C 28.5, H 1.8, Br 23.8, K 11.6.
Gef. » 28.2, » 2.1, » 23.6, » 11.4.

In Wasser ist das Salz mit neutraler Reaktion löslich. Der Geschmack ist schwach süßlich. Beim Ansäuern scheidet sich ein Öl aus, das sich bald rot färbt und salpetrige Säure abspaltet, sich mithin ähnlich verhält, wie das Nitril. Das freie *o*-Bromphenyl-nitroacetamid scheint also ebenso einer allmählichen Selbstzersetzung anheimzufallen.

Behandelt man die Lösung der Kaliumverbindung mit Brom, so scheidet sich wie beim Nitril ein öliges Brom-nitroderivat ab, das nach dem Aufnehmen in Äther und dem Verdunsten des Lösungsmittels teilweise erstarrt. Die Krystalle lösen sich in heißem Benzol und scheiden sich bei Zugabe von etwas Ligroin in Form farbloser, mikroskopischer Prismen aus, die bei 156—157° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist das *o*-Bromphenyl-bromnitroacetamid, Br·C₆H₄·CBr·(NO₂)·CO·NH₂.

0.1425 g Sbst.: 0.1574 g AgBr.

C₈H₆O₂N₂Br₂. Ber. Br 47.3. Gef. Br 47.0.

¹⁾ Diese Berichte 18, 355 [1885].

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spalten sich auch aus diesem Brom-nitroderivat Brom und Stickoxyd ab. Der Rückstand gab bei der Vakuumdestillation das oben bereits erwähnte *o*-Brombenzoyl-cyanid; es ist also auch noch Wasser ausgetreten unter Rückbildung der Cyan- aus der Carbonamidgruppe.

356. Hermann Pauly: Über jodierte Abkömmlinge des Imidazols und des Histidins.

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer orientierenden Untersuchung gemeinsam mit Hrn. K. Gundermann¹⁾ festgelegt, daß unter den in den Eiweißspaltkörpern nachgewiesenen Ringsystemen der Imidazolkern stark zur Jodaufnahme unter Kohlenstoff-Kernbindung befähigt ist. Das führte uns zu dem Schlusse, daß dieser Kern auch in dem als Imidazylalanin erkannten Histidin der Jodierung zugänglich sein müsse.

Unsere Voraussicht hat sich nun bestätigt, und man wird von jetzt ab mit der Möglichkeit rechnen müssen, in natürlichen Jodproteinen gelegentlich das Jod auch an Histidinkomplexe gebunden zu finden.

Wenn das bisher nicht der Fall war, so ist dies meiner Meinung nach weniger darauf zurückzuführen, daß das Jod in der Natur nicht an Histidinkomplexe gebunden vorkommt, als darauf, daß die Isolierung der Jodhistidine in reinem Zustande Schwierigkeiten zu bereiten scheint. Wenigstens habe ich bisher durch direkte Jodierung von Histidin zu einem Jod- resp. Dijodhistidin nicht gelangen können, wiewohl die angestellten Versuche deutlich erkennen lassen, daß Histidin ebenso leicht und ebensoviel Jod absorbiert, wie diejenigen seiner Derivate, von denen Jodverbindungen isoliert werden konnten. Die Ursache hierfür scheint mir hauptsächlich in der Empfindlichkeit des Glykokollrestes gegenüber basischen Jodlösungen zu suchen zu sein, der leicht zu Nebenreaktionen Anlaß gibt²⁾ und dadurch die Gewinnung einheitlicher Produkte erschwert. Ist aber die Amino- gruppe in demselben durch geeignete Acylreste substituiert, so bereitet die Abscheidung der Jodierungsprodukte keinerlei Umstände.

I. In der vorerwähnten Mitteilung war an dem Beispiele des Trijodimidazols gezeigt worden, daß im Imidazol- oder Glyoxalin- kern alle drei Ringkohlenstoffe Jod binden können, sofern sie vorher

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3999 [1908].

²⁾ Vergl. loc. cit., siehe auch Langheld, diese Berichte **42**, 392 [1909].