

Das Calciumsalz, $C_{16}H_{12}O_4Ca$, krystallisiert beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in wasserklaren Säulchen, die nach 24-stündigem Liegen schon etwas Verwitterung zeigten. Der Rest des Wassers geht aber sehr schwer fort. Bei $160-170^\circ$ verlieren sie ihr Krystallwasser nur etwa zur Hälfte; bei 200° betrug der Gewichtsverlust nach 4—5 Stunden 9.82% Wasser, das Salz war aber noch nicht ganz wasserfrei, wie folgende Analysen zeigten. Berechnet für 2 Mol. H_2O 10.46% H_2O . Bei 200° getrocknetes Salz gab:

0.1839 g Sbst.: 0.0798 g $CaSO_4$. — 0.1727 g Sbst.: 0.3878 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_4Ca$. Ber. Ca 12.98, C 62.33, H 3.90.

Gef. » 12.76, » 61.24, » 4.61.

Ursprünglich enthält das Calciumsalz wohl mehr wahrscheinlich 3 Mol. Wasser.

Bei 1-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid gab die Säure kein Anhydrid, sondern blieb unverändert. Im Sublimationstiegel erhitzt, gibt sie aber ein schönes Sublimat weißer Nadeln, die bei 198° schmelzen und Anhydrid enthalten, gleichzeitig aber auch durch Kohlendioxyd-Abspaltung gebildete Monocarbonsäure.

191. Ludwig Kalb: Über Dehydroindigo.

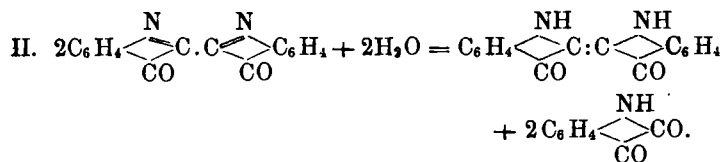
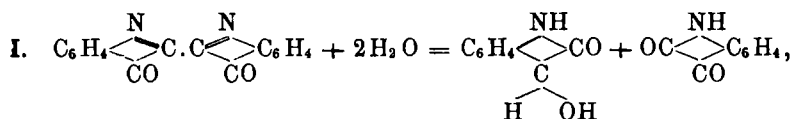
III. 1) Zersetzung durch Säuren und Alkalien.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1911).

Säurespaltung.

Bei der Einwirkung wäßriger Mineralsäuren zerfällt Dehydroindigo zum weitaus größten Teil in je 1 Mol. Dioxindol und Isatin (I). Neben dieser Reaktion tritt eine andere, von ihr sicher abhängige auf, nach welcher 2 Mol. des Körpers 1 Mol. Indigo und 2 Mol. Isatin liefern (II).



1) I. und II. Mitteilung B. 42, 3642, 3653 [1909].

Bezüglich Reaktion II sei vorweg bemerkt, daß sie zur Hauptreaktion wird, wenn man Dehydroindigo mit Wasser allein kocht. Sie ist in diesem Falle von Ch. O'Neill¹⁾, sowie später von L. Marchlewski und L. G. Radcliffe²⁾ an dem schon seit längerer Zeit als »Oxyacetindigotin« bekannten Acetat des Dehydroindigos³⁾ studiert worden.

Reaktion I erklärt die auffallende Erscheinung, daß eine unter Erwärmen hergestellte Auflösung von Dehydroindigo in starker Salzsäure beim Übersättigen mit Natronlauge eine klare Indigoküpe liefert. Es beruht dies auf einer Reduktionswirkung des Dioxindols, welches unter dem Einfluß des Alkalis die geringe, nach Reaktion II entstandene Menge von Indigo in Indigweiß verwandelt und dabei zu Isatinsäure oxydiert wird⁴⁾.

Der Isolierung des Dioxindols war das immer gleichzeitig entstehende Isatin, mit dem es leicht zu unlöslichem Isatyd⁵⁾ zusammentritt, hinderlich. Es wurde daher auf seine Abscheidung in Substanz verzichtet, zumal gerade die Isatyd-Bildung ein bequemes Mittel zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung beider Spaltstücke bot. Durch längere Einwirkung kalter, verdünnter Salzsäure erhielt ich Isatyd in einer Ausbeute von 78 % der Theorie neben Indigo und Isatin, so daß also unter diesen Bedingungen die Spaltung zu etwa $\frac{4}{5}$ nach I und zu $\frac{1}{5}$ nach II verläuft.

Der Mechanismus der Gleichung I läßt sich am besten erklären, wenn man, wie dies Marchlewski und Radcliffe auch für II getan haben, annimmt, daß ein zunächst entstehendes Wasser-Additions-

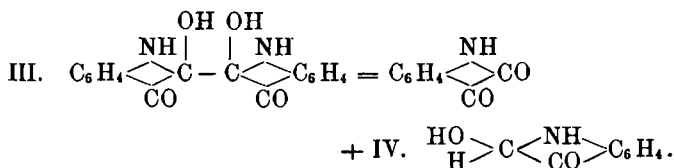
¹⁾ Chem. N. 65, 124 [1892]. ²⁾ J. pr. [2] 58, 102 [1898].

³⁾ Bei den Zersetzungen durch Säuren, Alkalien und kochendes Wasser ist es gleichgültig, ob man vom Dehydroindigo selbst oder von dessen Acetat ausgeht. — Was die Konstitution der Säure-Additionsprodukte des Dehydroindigos betrifft, so sind sie wahrscheinlich alle gemäß der von Marchlewski und Radcliffe (l. c.) für das Acetat aufgestellten Formel als 2.2'-Indigweiß-Substitutionsprodukte aufzufassen. Die Untersuchung hierüber ist noch im Gange.

⁴⁾ Diese Küpenwirkung bildet einen ziemlich scharfen Nachweis des Dioxindols, den ich besonders in Gegenwart anderer Substanzen der Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung vorziehe. Man suspendiert in der zu untersuchenden Flüssigkeit sehr wenig fein verteilten Indigo, der sich dann auf Zusatz von Natronlauge gegebenenfalls bereits in der Kälte auflöst.

⁵⁾ Die Konstitution des Isatyds steht meiner Ansicht nach noch nicht fest. Die G. Hellersche Auffassung (B. 37, 941 [1904]) kann ich nicht teilen.

produkt, ein hypothetisches 2,2'-Dioxy-indigweiß, in Isatin und das noch unbekannte 2-Oxy-indoxyl zerfällt.



Die im weiteren Verlauf bei Reaktion I anzunehmende Isomerisation des Oxyindoxyls zu Dioxyindol ist im Hinblick auf die Identität der Enolform beider Körper (das Hydroisatin A. Baeyers) leicht begreiflich. Es liegt hier ein Analogon der bekannten Umlagerung von Phenylglyoxal in Mandelsäure und nur ein weiteres Beispiel für die allgemeine Übergangstendenz der Glyoxalderivate in die der Glykolsäure vor, der wir auch bei der Alkalisplaltung begegnen werden.

Zur Erklärung von Reaktion II sprachen Marchlewski und Radcliffe die Vermutung aus, daß das Oxyindoxyl (ein hypothetisches Dihydroisatin) spontan Indigo erzeugen könnte. Es deuten aber Anzeichen darauf hin, daß die Indigobildung eher durch Reduktionswirkung des Dioxindols oder auch des Oxyindoxyls auf noch unangegriffenen Dehydroindigo oder dessen Wasser-Additionsprodukt zustande kommt.

Alkalisplaltung.

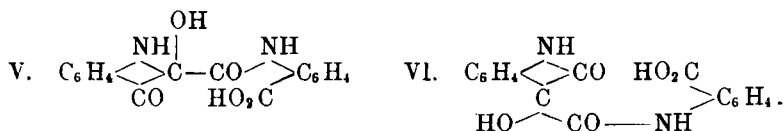
Ch. O'Neill (l. c.) hat gezeigt, daß »Oxyacetindigotin« (Dehydroindigo selbst verhält sich ebenso) beim Behandeln mit Natronlauge teils Indigo regeneriert, teils in eine farblose Säure (»Indigosäure«) übergeht, deren Zusammensetzung einem Vielfachen der Isatinsäure entspricht. Später haben Marchlewski und Radcliffe festgestellt, daß diese Säure einbasisch ist, ein Molekül Krystallwasser enthält und die Molekularformel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Sie nannten sie demgemäß Diisatinsäure.

Da die Konstitution des Körpers bis heute unaufgeklärt blieb, ihre Kenntnis aber für das Verständnis der Alkalisplaltung des Dehydroindigos unerlässlich war, habe ich die Untersuchung der Säure fortgesetzt.

Konstitution der Diisatinsäure und Carboxylwanderung im Indolring.

Während die Einwirkung von Säuren auf Diisatinsäure zu keinen wohldefinierten Spaltungsprodukten führte, gelang durch Erwärmen

mit Kalilauge ein glatter Abbau in je ein Molekül Dioxindol, Anthranilsäure und Kohlensäure. Für die Konstitution der keine freie Amidogruppe enthaltenden Verbindung kommen nur zwei Formeln ernstlich in Betracht:



Formel V steht dem Dehydroindigo insofern noch nahe, als im Atomskelett der Muttersubstanz lediglich eine oxydative Ringsprengung stattgefunden hat. Die Eigenschaften der Diisatinsäure sprechen jedoch vielmehr für Formel VI, bei welcher man außerdem noch eine Umlagerung annehmen muß.

Formel V leitet sich nämlich von einer 2-Oxyindoxyl-2-carbonsäure ab, von der ein längst bekanntes Derivat im Indoxanthinsäureäther (VII) A. Baeyers¹⁾ vorliegt. Diesem entsprechend, müßte nun auch unsere Verbindung durch Reduktion leicht in ein Indoxylsäurederivat, durch Oxydation in Oxalyldianthranilsäure übergehen. Sie müßte gelbe Farbe²⁾ zeigen und durch Alkalien äußerst leicht unter Entfärbung verändert werden.

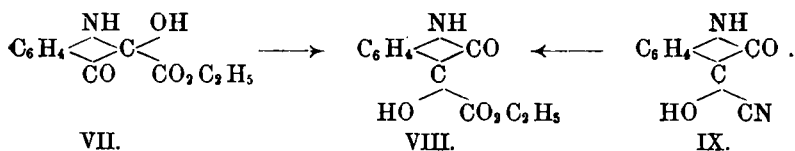
Diisatinsäure liefert hingegen weder mit Zinkstaub und Essigsäure, noch mit verdünnter Jodwasserstoffsäure ein Indoxylsäurederivat. Von Oxydationsmitteln wird sie nur schwer angegriffen; die Überführung in ein Oxalsäurederivat gelang nicht. Endlich ist sie, auch im krystallwasserfreien Zustand, absolut farblos und gegen Alkalien in der Kälte recht beständig.

Dieses Verhalten ist mit Formel VI wohl vereinbar. Es war nunmehr noch der Beweis zu erbringen, daß Oxyindoxyl-carbonsäure-Derivate — denn die Bildung eines Körpers der Formel V geht zweifellos voraus — sich unter dem Einfluß kalten Alkalis, den Entstehungsbedingungen der Diisatinsäure, in Derivate der Dioxindolcarbonsäure (VI) umlagern. Der Beweis ist am Indoxanthinsäureäther (VII) geglückt.

¹⁾ B. 15, 775 [1882].

²⁾ Man hat wohl auch von der Grundsubstanz des Indoxanthinsäureäthers, dem Oxyindoxyl, wenigstens seiner Ketoform (IV), gelbe Farbe zu erwarten. Dasselbe gilt für das verdoppelte Oxyindoxyl, das schon erwähnte, noch unbekanntes Dioxindigweiß (III), dessen Äther und Ester in den gelb gefärbten Dehydroindigo-Additionsprodukten vorliegen.

Dieser verwandelt sich schon beim Behandeln mit kalter Sodalösung in den isomeren, schön krystallisierenden, farblosen Dioxindol-3-carbonsäureester (VIII):



Zur Sicherheit wurde die Synthese des letzteren auch auf anderem Wege vorgenommen. Das von G. Heller¹⁾ bereits erwähnte Hydrocyanisatin (IX) lieferte beim kurzen Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unter Ammoniakabspaltung und Veresterung denselben Körper.

Die geschilderte Carboxylwanderung ist wie die Umlagerung des 2-Oxyindoxyls in Dioxindol als Übergang eines (cyclischen) Glyoxalderivates in ein solches der Glykolsäure zu betrachten und erinnert von diesem Gesichtspunkte aus lebhaft an die Benzilsäure-Umlagerung.

Reaktionsverlauf der Alkalisplaltung.

Zusammenfassung.

Für die Zersetzung wurden die für die Bildung der Diisatinsäure günstigen Bedingungen, welche Marchlewski und Radcliffe angegeben haben, gewählt. Dabei wurden im Durchschnitt etwa 50 % des Dehydroindigos in Indigo, gegen 30 % in Diisatinsäure und 16—19 % in Anthranilsäure und Isatin verwandelt. Letztere beiden Körper deuten auf einen teilweisen, gänzlichen Zerfall des Dehydroindigo-Moleküls hin, bei dem wohl primär Bildung von Anthranilsäure und Dioxindol²⁾ (neben Kohlensäure) stattfinden dürfte, welches aber durch den anwesenden Indigo oder noch unangegriffenen Dehydroindigo zu Isatinsäure oxydiert wird.

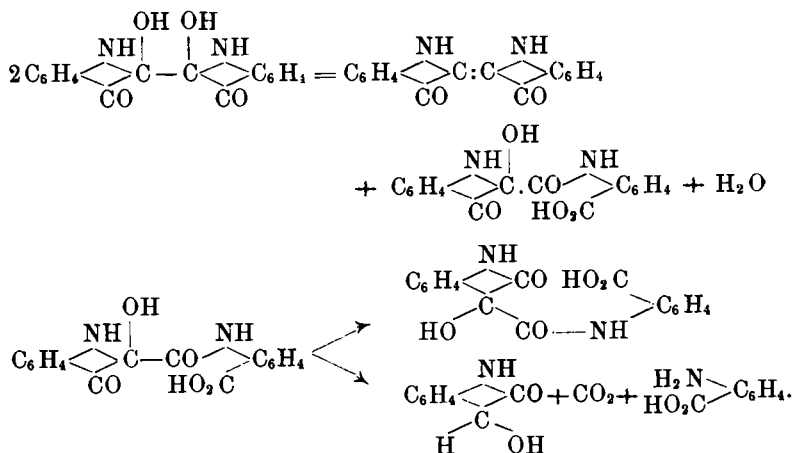
Auf Grund dieser Resultate läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit folgendes Gesamtbild des Reaktionsverlaufs entwerfen.

1. Das primär anzunehmende Wasseradditionsprodukt des Dehydroindigos, Dioxy-indigweiß, zersetzt sich unter Sauerstoffverschiebung in Indigo und eine hypothetische 2-Oxy-indoxyl-2-carbonsäure-anilid-2'-carbonsäure.

¹⁾ J. pr. [2] 77, 171.

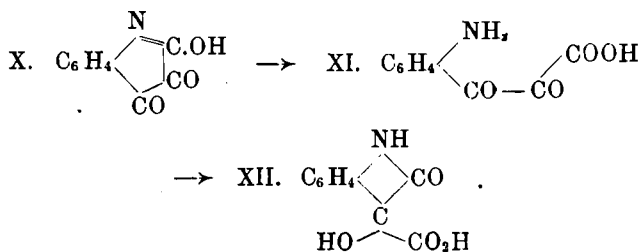
²⁾ Auch bei der Umlagerung des Indoxanthinsäureäthers findet als Nebenreaktion unter Abspaltung der Carboxylgruppe Bildung von Dioxindol statt.

2. Die genannte Säure lagert sich größtenteils in Diisatinsäure um, der Rest zerfällt in Dioxindol, Kohlensäure und Anthranilsäure.



Anhang. Notiz über Chinisatin.

Im Anschluß an die Umlagerung des Indoxanthinsäureäthers schien es mir von Interesse zu untersuchen, ob auch eine in offener Kette befindliche Glyoxalcarbonsäure Glykolsäure-Umlagerung erleide. Ein naheliegendes Objekt war die Chinisatinsäure (XI), welche nach A. Baeyer und B. Homolka¹⁾ aus Chinisatin (X) durch Aufnahme von Wasser unter Ringaufspaltung entstehen soll. Sie müßte durch Alkali in Dioxindol-carbonsäure (XII) überführbar sein:



Der Versuch hat zu keinem entscheidenden Resultat geführt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Chinisatinring fester ist als die Entdecker der Substanz annahmen, und daß die fragliche Chinisatinsäure als Chinisatin-hydrat anzusehen ist. Für die Umlagerung waren

¹⁾ B. 16, 2216 [1883]; 17, 985 [1884].

daher die gelinden Bedingungen, wie sie sich beim Indoxanthinsäureäther als vorteilhaft erwiesen hatten, nicht anwendbar. Bei der durch Natronlauge wohl erfolgenden Aufspaltung tritt neben anderen Zersetzungsprodukten Dioxindol auf; dessen Carbonsäure konnte jedoch nicht isoliert werden. Daraufhin kann man aber der Chinisatinsäure die Umlagerungsfähigkeit nicht absprechen, da die zu erwartende Dioxindolcarbonsäure sicher bereits durch kalte Natronlauge ihr Carboxyl allmählich abspaltet, wie dies auch beim Äthylester der Fall ist (vergl. experiment. Teil).

Bezüglich der Aufspaltung des Chinisatins sei bemerkt, daß weder die blaß strohgelbe, bisher als »Chinisatinsäure« bezeichnete Verbindung, noch deren kaum gefärbtes Alkalisalz, noch auch die intensiv gelbe, mit überschüssiger Natronlauge erhältliche Lösung auf Zusatz von Nitrit und Salzsäure eine mit R-Salz kuppelnde Diazoniumsalzlösung liefern. Daraus folgt, daß in keinem Falle eine freie Amidogruppe vorhanden, der Ring also unaufgespalten ist. Im Einklang damit steht, daß die freie Verbindung blaues Lackmuspapier kaum violett färbt, und daß sie aus ihrer Lösung in Alkali durch Kohlensäure gefällt wird. Erst bei einigem Stehen wird die stark alkalische, gelbe Lösung farblos. Die nun in geringem Maße vorhandene Diazotierbarkeit nimmt in der Folge allmählich zu, parallel mit ihr aber auch das gleichzeitig eingetretene Reduktionsvermögen, also der Gehalt an Dioxindol, ein Beweis, daß mit der Aufspaltung eine tiefgreifende Zersetzung Hand in Hand geht. Nach einigen Stunden ließ sich einer solchen Lösung nach dem Ansäuern ein Gemisch von Dioxindol, Isatin und 2.3.4-Trioxy-chinolin durch Ausschütteln mit Äther entziehen.

Zur Darstellung des als Kontrollsubstanz oft benötigten Dioxindols sei eine bequeme Methode am Schluß des experimentellen Teils mitgeteilt.

Hrn. Dr. Heinrich Schneider, welcher mich bei den vorliegenden Untersuchungen unterstützte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Experimentelles.

Isatyd aus Dehydroindigo und Salzsäure.

100 g Dehydroindigo-acetat wurden durch 16-stündiges Schütteln mit einer Mischung von 800 ccm rauchender Salzsäure und 400 ccm Wasser in eine durch beigemengten Indigo blaugrau gefärbte, mikrokristallinische Suspension von 67.5 g Isatyd verwandelt. Zwecks Bestimmung seines Indigo-Gehaltes wurde das Produkt in Natronlauge gelöst, wodurch bekanntlich Isatyd in Isatinsäure und Dioxindol zer-

fällt. Infolge der Reduktionswirkung des letzteren entstand im vorliegenden Fall eine Indigoküpe. Durch Einblasen von Luft wurde die Wiederabscheidung des Farbstoffs und gleichzeitig die völlige Oxydation des noch vorhandenen Dioxindols zu Isatinsäure bewirkt. Gef. 6.7 g Indigo = 7.7 % der Theorie, bezogen auf Dehydroindigo. Hieraus berechnet sich eine Reinausbeute von 60.8 g Isatyd = 78.0 % der Theorie. Eine dem Indigo entsprechende Menge Isatin (vergl. Reaktion I) mußte sich in der salzsauren Mutterlauge befinden, die sich in der Tat als stark isatinhaltig erwies.

Zur Identifizierung wurde das Isatyd vom beigemengten Indigo durch mehrstündiges Schütteln mit kalter, schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung gereinigt. Es war dann nur mehr ganz schwach blau gefärbt, zeigte den Schmelzpunkt eines reinen, nach G. Heller¹⁾ bereiteten Präparates und lieferte stimmende Analysenwerte. Dies gilt auch von einem farblosen Reinigungsprodukt, welches durch Auflösen des Rohisatyds in kaltem Pyridin, Behandeln der mit Äther verdünnten Lösung mit Tierkohle und Fällen des indigofreien Filtrats mit viel Äther und Gasolin in Nadelchen erhalten wurde. Den Schmelzpunkt des nach G. Heller dargestellten Isatyds fand ich um 230°, den des aus Pyridin umgelösten übereinstimmend mit einem ebenso behandelten Vergleichspräparat um 220°.

Spaltung der Diisatinsäure.

Bei Ermittlung günstiger Spaltungsbedingungen war die Empfindlichkeit des entstehenden Dioxindols gegen stärkeres Alkali zu berücksichtigen. Sie konnte, wie an reinem Dioxindol festgestellt wurde, bei folgender Methode als äußerst gering vernachlässigt werden.

In einer Wasserstoff-Atmosphäre wurden 2 g Diisatinsäure mit 20 ccm 10-prozentiger Kalilauge während 2 Stunden im Wasserbad auf 85° erhitzt. Die abgekühlte, zunächst schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung gab an Äther 0.8 g Anthranilsäure, welche etwas Dioxindol enthielt, ab. Dann wurde stark angesäuert und weiter ausgeäthert, wobei erst wenig (0.1 g) isatinhaltiges, von da ab aber reines Dioxindol, im ganzen 0.7 g, in Lösung ging.

Zur quantitativen Bestimmung wurde bei einem anderen Versuch die Anthranilsäure aus schwach essigsaurer Lösung als Kupfersalz ausgefällt. 1.1 g = 0.77 g Anthranilsäure (92.8 % der Theorie). Das Filtrat wurde mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, zur Überführung des Dioxindols in Isatin einige Zeit gekocht und letzteres durch Ausäthern isoliert. 0.78 g (87.6 % der Theorie). Für die Be-

¹⁾ B. 87, 940 [1904]. Vergl. A. Baeyer, ebenda 12, 1309 [1879].

stimmung der Kohlensäure wurde die Spaltung mit einer entsprechend starken, aus Natriumäthylat hergestellten Lauge vorgenommen und hierauf unter Luftausschluß Bariumchloridlösung zugegeben. 1.1 g Bariumcarbonat = 0.25 g Kohlensäure (89.3 % der Theorie).

Dioxindol-3-carbonsäure-äthylester, $C_{11}H_{11}O_4N$.

Zur Herstellung des bereits bekannten Hydrocyanisatins werden 10 g Isatin in feiner Verteilung in eine gekühlte Lösung von 20 g Cyankalium in 80 ccm Wasser unter Umschütteln eingebracht. Die sofort stattfindende Abscheidung eines weißen, labilen Reaktionsproduktes vermehrt sich beim Ansäuern mit Salzsäure zunächst, geht dann aber in ein körniges Krystallpulver von Hydrocyanisatin über, das nach halbstündigem Stehen isoliert wird (10.8 g = 91.5 % der Theorie).

1. Aus Hydrocyanisatin.

10 g Hydrocyanisatin werden mit 100 g 20-prozentiger, alkoholischer Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Es tritt bald reichliche Chlorammonium-Abscheidung ein, nach deren Beendigung man im Vakuum bis zur Bildung eines dicken Breies einengt. Beim Verreiben desselben mit Wasser geht das Salz in Lösung, während sich der Ester in Form eines weißen Krystallbreies abscheidet. 9.4 g = 74.0 % der Theorie.

Aus Wasser, welches heiß leicht, kalt sehr schwer löst, krystallisiert die Substanz in langgestreckten, sehr schmalen, sechsseitigen Blättchen (Analysepräparat I), seltener in breiten, sechsseitigen oder rautenförmigen. Letztere Form erhält man gewöhnlich aus Äther, welcher ziemlich leicht löst. Alkohol und Aceton lösen sehr leicht, Benzol schwer. Leicht löslich in kalter, verdünnter Natronlauge, daraus mit Säuren unverändert fällbar. Beim längeren Stehen mit Lauge tritt Spaltung in Dioxindol und Kohlensäure ein, beim Erhitzen sofort. Die Verbindung schmilzt um 152°.

2. Aus Indoxanthinsäureäther.

2 g Indoxanthinsäureäther werden mit 15 ccm doppeltnormaler Sodalösung unter mehrmaligem Verreiben einige Stunden stehen gelassen. Die intensiv gelb gefärbte Substanz verwandelt sich dabei in schwach bräunliche, rautenförmige und sechsseitige Blättchen des Umlagerungsproduktes, das man mit wenig Wasser wäscht. 1.55 g (77.5 % der Theorie). Die aus Äther umgelöste Verbindung (Analyse II) stimmt im Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften mit dem nach 1. erhaltenen Ester überein.

I. 0.1288 g Sbst.: 0.2818 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.2401 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 216 mm). — II. 0.2483 g Sbst.: 0.5447 g CO_2 , 0.1103 g H_2O . — 0.2399 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N$. Ber. C 59.70, H 5.02, N 6.34.

I. Gef. » 59.67, » 5.31, » 6.63.

II. » » 59.84, » 4.97, » 6.53.

Darstellung von Dioxindol.

Man versetzt die Mischung von 250 ccm Wasser und 80 g Natriumhydrosulfid mit einem gelinden Überschuß von trockner Soda und trägt unter gründlichem Verreiben 20 g Isatin ein. Nachdem dieses vollständig verschwunden ist, übersättigt man den weißen Brei von Dioxindol und anorganischen Salzen stark mit Kohlensäure, saugt dann ohne zu waschen ab und trocknet im Schwefelsäure-Exsiccator. Die gepulverte Masse wird nun im Extraktionsapparat, aus dem man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt hat und auch während der Operation abhält, vorsichtig mit Äther ausgezogen. Das Dioxindol setzt sich so in prachtvollen, farblosen bis schwach gelblichen Krystallkrusten ab. Erhalten wurden 15 g reines und als letzter Anteil 1 g weniger schönes Produkt, entsprechend 78.9 % der Theorie.

192. J. v. Braun und W. Sobbecki:

Über die Darstellung von Chlor- und Bromverbindungen aus organischen Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Mai 1911.)

In einer Anzahl von Mitteilungen hat der eine von uns in den letzten Jahren gezeigt, daß der zuerst von Pechmann am Methylbenzimidchlorid, $C_6H_5.C(Cl):N.CH_3$, beobachtete Zerfall eines Imidchlorids mit aromatischem Säurerest in ein aromatisches Säurenitril und Chloralkyl ($C_6H_5.CN$ und $Cl.CH_3$), eine außerordentlich verallgemeinerungsfähige Reaktion darstellt: sie findet statt bei einer Reihe von Homologen der Methylverbindung [z. B. bei den von $C_6H_5.CO.NH.C_3H_7$ ¹⁾ und $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.C_6H_5$ ²⁾ sich ableitenden Imidchloriden], sie wird nicht beeinträchtigt durch Gegenwart von Substituenten wie der Phenoxyrest (vergl. das Verhalten von $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.O.C_6H_5$ ³⁾ und $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_6.O.C_6H_5$ ⁴⁾ gegen PCl_5), sie verläuft in ganz entsprechender Weise bei Derivaten von Diaminen [z. B. bei den von $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_7.NH.CO.C_6H_5$ sich ableitenden Bis-imidchloriden⁵⁾]; sie erfolgt ferner glatt bei Amidchloriden $C_6H_5.C(Cl)_2.NR_2$ mit zwei einwertigen Alkylen am Stickstoff⁶⁾ und bei Amidchloriden

¹⁾ B. 43, 3596 [1910]. ²⁾ B. 43, 2837 [1910]. ³⁾ B. 38, 961 [1905].

⁴⁾ B. 39, 4112 [1906]. ⁵⁾ B. 38, 2340 [1905]. ⁶⁾ B. 37, 2812 [1904].