

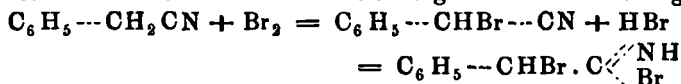
334. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° Dicyanstilben entsteht, während nahezu alles Brom als Bromwasserstoff entweicht. Diese Reaktion ist aber keine glatte, insofern neben Dicyanstilben ein zweiter, krystallisirbarer, bromfreier Körper und ausserdem schwarze, amorphe Produkte in grosser Menge entstehen. Da die Reinigung des Dicyanstilbens hierdurch sehr erschwert wird, so habe ich die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei niedrigerer Temperatur untersucht, in der Hoffnung so vielleicht ein reineres Produkt zu erhalten. Es zeigte sich, dass bei 120—130° das Brom ebenfalls sehr vollständig absorbiert wird, dass aber hierbei keine Spur von Dicyanstilben gebildet wird, sondern bromhaltige Körper auftreten.

Es wurde, wie früher, ein Molekül Brom auf ein Molekül Benzylcyanid angewendet, und nach Zusatz des Broms in dem früher beschriebenen Apparat so lange erhitzt, als sich Bromwasserstoff entwickelte. Das Produkt ist eine schwerbewegliche, schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch und beissendem Geschmack. Ihre Dämpfe erzeugen schon in sehr geringer Menge heftige Schmerzen in den Augen. Beim Stehen scheidet das Oel allmählig farblose Krystalle ab; viel rascher findet die Ausscheidung statt, wenn man Aether in grossem Ueberschuss zufügt. Man filtrirt nach mehrtägigem Stehen ab und wäscht mit Aether gut aus. Die Analyse der Krystalle ergab die Formel $C_6H_7NBr_2$. Es lag nahe, dieselben als eine Verbindung von Monobrombenzylcyanid mit Bromwasserstoff aufzufassen und ihre Entstehung durch die Gleichung:



auszudrücken. Das Verhalten des Körpers bestätigt im Allgemeinen diese Auffassung, ich will ihn daher Phenylbromacetimidbromid nennen.

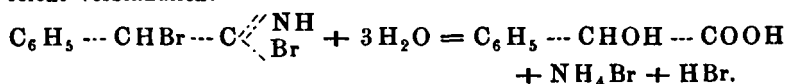
Dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Durch Wasser wird er schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bromammonium und Bildung eines braunen, dickflüssigen Harzes zersetzt; auch in heissem Alkohol löst er sich unter Zersetzung. Kalilauge zersetzt ihn schon bei gewöhnlicher Tempe-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 742.

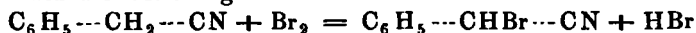
ratur, ebenso Ammoniak. Mit letzterem nimmt er eine schön zinnoberrothe Färbung an, die beim Erwärmen in ein schmutziges Braun übergeht. Gegen Säuren ist der Körper dagegen viel beständiger als gegen Wasser; concentrirte Salzsäure und Eisessig verändern ihn auch beim Kochen nicht. Gegen 200° schmilzt er unter völliger Zersetzung und hinterlässt eine kohlige Masse.

In einem zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, lieferte der Körper neben Salmiak ein bromhaltiges Oel, das in kochendem Wasser sich löste und beim Erkalten wieder abgeschieden wurde. In kohlensaurem Natron löste es sich leicht unter Aufbrausen. Ich vermuthete daher Phenylbromessigsäure in Händen zu haben, doch gelang es mir nicht, dieselbe im reinen Zustande zu erhalten.

Anders verlief die Zersetzung des Phenylbromacetimidbromids beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Nach etwa 12-stündigem Erhitzen war fast alles in Lösung gegangen. Durch Ausschütteln mit Aether wurde der Lösung eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure entzogen, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Mandelsäure zeigte. Die Entstehung derselben ist leicht verständlich:



Die Ausbeute an Phenylbromacetimidbromid beträgt nur gegen 15 pCt. des angewandten Benzylcyanids. Das Hauptprodukt der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid löst sich in dem zugesetzten Aether auf. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt wiederum ein Oel zurück. Ich habe dasselbe nicht rein erhalten können, da es sich schon bei 150° zersetzt und nicht destillirbar ist. Sein Verhalten spricht jedoch dafür, dass es das Nitril der Phenylbromessigsäure ist, also nach der Gleichung:



entsteht. Der Körper spaltet nämlich sehr leicht Bromwasserstoff ab und liefert dann Dicyanstilben oder Derivate desselben.

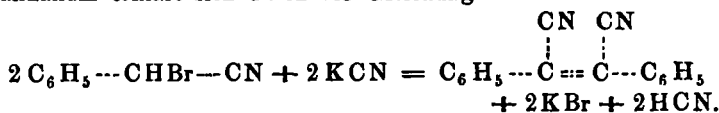
Erhitzt man das Oel auf 160—170°, so findet reichliche Bromwasserstoffentwicklung statt und es bleibt eine Masse zurück, welche vollkommen dasselbe Aussehen hat, wie die durch Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° erhaltene. Aus derselben lässt sich auf die früher beschriebene Weise Dicyanstilben gewinnen, doch kann ich diese Methode nicht zur Darstellung grösserer Mengen empfehlen.

Viel glatter verläuft die Umwandlung des Phenylbromacetimidnitrils, wenn man dasselbe in Alkohol löst und mit alkoholischem Cyankalium einige Stunden kocht. Es scheidet sich zunächst Brom-

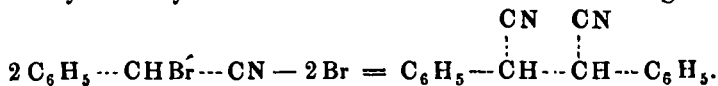
kalium ab, beim Erkalten bilden sich alsdann lange Nadeln oder auch Blättchen, die nur schwach gefärbt sind. Man filtrirt sie ab, wäscht zuerst mit Alkohol aus, dann mit Wasser, um Bromkalium zu entfernen, und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Der so gereinigte Körper wurde durch Analyse und Eigenschaften als Dicyanstilben erkannt.

Wendet man 1 Theil Cyankalium auf 3 Theile Phenylbromacetonitril an, so bleibt eine erhebliche Menge des letzteren unangegriffen, aber das erhaltene Dicyanstilben ist sehr rein. Nimmt man einen Ueberschuss von Cyankalium, so steigt die Ausbeute, es bildet sich aber neben Dicyanstilben ein zweiter krystallisirbarer Körper. Derselbe konnte mittelst Chloroform, in welchem er schwerer löslich ist, als Dicyanstilben, von diesem getrennt werden. Nach mehrfacher Krystallisation lag sein Schmelzpunkt bei 214° . Eine Analyse stimmte annähernd auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2$. Ich vermuthete, dass hier Dicyandibenzyl vorliege, und versuchte dasselbe aus Dicyanstilben durch Reduktion mit Natriumamalgam darzustellen. In der That wurde hierbei ein Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen zeigte, nur lag der Schmelzpunkt ein wenig höher, bei 218° . Da auch die Analyse dieses Körpers die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ ergab, so liegt ohne Zweifel Dicyandibenzyl vor.

Die Bildung von Dicyanstilben aus Phenylbromacetonitril und Cyankalium erklärt sich durch die Gleichung:



Das Dicyandibenzyl entsteht ohne Zweifel nach der Gleichung:



In welcher Weise das Cyankalium bromentziehend wirkt, habe ich bis jetzt nicht feststellen können. Ich erinnere aber an eine ganz analoge Beobachtung, die Hr. Prof. Franchimont¹⁾ bereits vor Jahren gemacht hat. Er erhielt aus Phenylbromessigäther durch alkoholisches Cyankalium Dibenzyl dicarbonsäure.

Schliesslich bemerke ich noch, dass das von mir früher durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt des Dicyanstilbens, welches damals bei der Analyse keine scharfen Zahlen geliefert hatte, ebenfalls Dicyandibenzyl zu sein scheint. Wenigstens habe ich dasselbe durch Umkrystallisiren aus Chloroform mit ganz

¹⁾ Diese Berichte V, 1048.

gleichen Eigenschaften (Schmelzpunkt 218°) erhalten, wie das mit Natriumamalgam dargestellte Produkt.

Weit leichter noch als Cyankalium wirkt alkoholisches Kali auf das Phenylbromacetonitril ein. Die Einwirkung ist so heftig, dass der Alkohol ins Sieden geräth, wenn man nicht für Abkühlung sorgt. Indessen selbst bei sehr langsamem Zusatz des Kali zu der alkoholischen Lösung des Phenylbromacetonitrils konnte in dem Reaktionsprodukt kein Dicyanstilben nachgewiesen werden. Dagegen erhält man durch kurzes Kochen der Lösung, Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz und Ansäuern mit Salzsäure das früher beschriebene Stilbendicarbonsäureanhydrid in sehr erheblicher Quantität, welche bis zu 45 pCt. des angewandten Benzylcyanids beträgt. Es musste also offenbar zuerst Dicyanstilben gebildet worden sein, aber durch das alkoholische Kali schon in der Kälte eine Veränderung erlitten haben.

Direkte Versuche zeigten in der That, dass eine kalte alkoholische Lösung von Dicyanstilben durch alkoholisches Kali sofort verändert wird. Fügt man Wasser hinzu, so scheidet sich kein Dicyanstilben mehr aus, auf Zusatz von Salzsäure aber entsteht ein flockiger, gelber Niederschlag. Derselbe löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in langen, gelben Nadeln. Sowohl die Eigenschaften, wie die Analyse dieses Körpers zeigten, dass er mit dem schon früher beschriebenen Stilbendicarbonimid identisch ist. Da dieses durch Kochen mit Alkalien sehr leicht in Stilbendicarbonsäureanhydrid übergeht, so erklärt sich hiermit die Bildung des letzteren aus Phenylbromacetonitril.

Das Stilbendicarbonimid hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Es löst sich in kaltem alkoholischen Kali sehr leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Auch habe ich durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit etwas Ammoniak und Silbernitrat ein krystallisirbares Silbersalz erhalten.

In Folge der leichten Veränderlichkeit des Dicyanstilbens durch Alkalien gelingt seine Reduktion durch Natriumamalgam nur in saurer Lösung.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei $160-180^{\circ}$ bildet sich neben Dicyanstilben noch ein zweiter bromfreier Körper. Man isolirt ihn am leichtesten, indem man das Reaktionsprodukt so lange mit kaltem Benzol behandelt, bis alle schwarzen Produkte gelöst sind. Es bleibt dann ein orangefarbiges Pulver zurück, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, bei kleineren Mengen besser aus Benzol reinigt. Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr verschieden, beträgt aber meist weniger als 5 pCt. des angewandten Benzylcyanids. Im reinen Zustand stellt er schön goldgelbe,

seidenglänzende Nadeln dar, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen und bei weiterem Erhitzen ausserordentlich viel Kohle hinterlassen. Die empirische Formel des Körpers ist C_8H_5N , er ist also isomer mit dem Dicyanstilben.

Um etwas Näheres über die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, versuchte ich ihn in eine Säure zu verwandeln. Es gelingt dies nur durch mehrtägiges Kochen mit sehr concentrirtem alkoholischen Kali, wobei Ammoniak sich entwickelt. Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches Kaliumsalz aus, aus welchem durch Salzsäure die Säure abgeschieden wurde. Dieselbe war noch stickstoffhaltig und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf die Formel $C_{14}H_{10}\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{---COOH} \end{smallmatrix}$ stimmten, aber zugleich zeigten, dass die Säure jedenfalls noch nicht rein war. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 222° . Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° ging die Säure in einen indifferenten Körper über, der aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirte und ebenfalls Stickstoff enthielt. Aus Mangel an Material habe ich diese Untersuchung nicht fortsetzen können.

Ich beschreibe hier endlich noch ein Nitroderivat des Stilbendicarbonsäureanhydrids. Das Anhydrid löst sich in kalter rauchender Salpetersäure ungemein leicht auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Er konnte aber aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Beim Verdunsten seiner Lösung in Chloroform bleibt er als ein durchsichtiger Firniss zurück. Bei 73° wird der Körper weich, ohne indess wirklich zu schmelzen, beim Erkalten wird er wieder hart und spröde wie Siegelack. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_8O_3(NO_2)_2$, der Körper ist daher als Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid zu bezeichnen.

In Alkalien, auch in Ammoniak löst sich das Anhydrid sehr leicht. Ein Imid daraus zu erhalten, gelang nicht, da es beim Erhitzen mit Ammoniak nur braune, harzige Massen liefert. Das Baryumsalz ist in Wasser fast unlöslich.

Durch Kaliumpermanganat wird das Anhydrid in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Es entsteht hierbei Paranitrobenzoesäure, welche durch ihren Schmelzpunkt (233°) und die Analyse identificirt werden konnte. Ortho- und Metanitrobenzoesäure liessen sich nicht nachweisen, es sind also beide Nitrogruppen in der Parastellung anzunehmen.

Durch Kochen mit Zinnchlorür wurde das Dinitrostilbendicarbonanhydrid reducirt. Es bildete sich ein ziemlich schwer lösliches Zinn-doppelsalz, welches, auf die gewöhnliche Methode mit Schwefelwasserstoff, dann mit essigsaurem Ammoniak behandelt, eine Amidosäure lieferte. Dieselbe ist in allen von mir angewandten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von Alkalien sowohl wie von starken Säuren leicht unter Bildung von Salzen gelöst. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Essigsäure als ein äusserst feines, gelbes Pulver abgeschieden, bei längerem Stehen scheiden sich noch in geringer Menge kleine Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als achteckige Tafeln erscheinen.

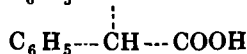
Bei der Analyse lieferte die Säure keine scharfen Zahlen, wohl weil sie noch nicht ganz rein war. Dieselben zeigten aber, dass jedenfalls kein Anhydrid, sondern eine Säure vorlag, und zwar wahrscheinlich eine Diamidodibenzylidicarbonsäure. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 280° .

Leiden, Universitätslaboratorium.

335. C. L. Reimer: Ueber zwei isomere Dibenzylidicarbonsäuren.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Vor längerer Zeit hat Hr. Prof. Franchimont¹⁾ eine Säure beschrieben, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther entsteht und der er die Formel



zuschrieb. Er hat dieselbe deshalb als Dibenzylidicarbonsäure oder Diphenylbernsteinsäure bezeichnet. Andererseits habe ich²⁾ durch Verseifung von Dicyanstilben einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ erhalten, welcher als inneres Anhydrid einer Stilbendicarbon-

säure, d. h. als

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CO} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CO} \end{array} \text{O},$$

aufzufassen ist. Die

Theorie machte es also sehr wahrscheinlich, dass das Stilbendicarbonsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff in die Franchimont'sche Säure übergeführt werden würde. Der Versuch zeigte, dass in der That diese Säure gebildet wird, daneben aber, meist in überwiegender Menge, eine zweite Säure entsteht, welche mit jener isomer ist.

Die Reduktion des Stilbendicarbonsäureanhydrids wurde durch Erwärmen der stark verdünnten alkalischen Lösung mit Natriumamalgam

¹⁾ Diese Berichte V, 1048; Bull. d. l. soc. chim. 1873, S. 105.

²⁾ Diese Berichte XIII, 742.