

Die Krystalle sind spaltbar nach {122} und nach {001}, jedoch mit unebenen Spaltflächen. Gerade Auslöschung. Die optische Achsenebene ist {010}; wahrscheinlich ist die *c*-Achse erste Bisectrix. Die Krystalle sind dichroitisch; für Schwingungen nach der *c*-Achse sind sie auf {100} farblos, für senkrecht darauf jedoch gelb gefärbt.

Nitrierung des 4-Chlor-3-nitro-benzophenons.

Die Nitrierung dieser Verbindung erfolgte in derselben Weise wie die des 4-Brom-3-nitro-benzophenons. Ebenso wie bei der Nitrierung des 4-Chlor-benzophenons (siehe oben) wurden auch hier die beiden Produkte 4-Chlor-3.3'-dinitro- und 4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon isoliert, mit denselben Schmelzpunkten und Mischschmelzpunkten.

237. St. Opolski, Z. Kowalski und J. Pilewski: Über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile¹⁾.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

Unlängst haben J. Lifschitz und F. W. Jenner²⁾ die permanenatrotten und grünen Salze, sowie die grünen Ester des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils beschrieben. Diese interessante Publikation zwingt uns, die Ergebnisse unserer Untersuchungen³⁾, die zwar von anderem Standpunkte unternommen wurden, aber ihr sehr nahe kommen, zu ver-

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

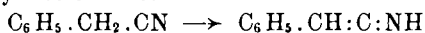
²⁾ B. 48, 1730 [1915].

³⁾ Mit der Untersuchung des Phenyl-acetonitrils bin ich seit 1912 beschäftigt, wie die am 27. April 1914 diesen Berichten zugeschickte und der Akademie der Wissenschaften in Krakau schon früher vorgelegte Publikation (B. 47, 1560 [1914]) beweist. Am Schlusse dieser kleinen Abhandlung habe ich angedeutet, daß ich mich mit Nitrophenyl-acetonitrilen und ihrem Verhalten gegen Alkalien und Alkoholate befasse. In der Tat waren damals die Untersuchungen über die Salze des *o*-Nitrils (Dissert. des Hrn. Kowalski, im Juni 1912 vorgelegt) und des *p*-Nitrils, die ich selbst ausführte, abgeschlossen. Die Salze der *meta*-Verbindung wurden 1913—1914 von Hrn. Pilewski bearbeitet (Dissert. vorgelegt gegen Ende 1914). Ich habe die Absicht gehabt, das Ganze zu veröffentlichen; da wurde jedoch meine Tätigkeit durch die Kriegereignisse auf längere Zeit unterbrochen. Infolge späterer Anhäufung der zu erfüllenden Pflichten habe ich die Abhandlung der HHrn. Lifschitz und Jenner erst vor kurzer Zeit gelesen. Jetzt gebe ich die Resultate der erwähnten Arbeiten bekannt, ohne irgendwelche Prioritätsansprüche erheben zu wollen. Im Gegenteil, ich überlasse die ev. Weiterführung dieser Untersuchungen den genannten Forschern in der Hoffnung, daß in ihren Händen in kürzerer Zeit als in den meinigen noch manches Interessante auf diesem Gebiete zutage gefördert werden wird.

S. Opolski.

öffentlichen. Bei dem teilweise gemeinschaftlichen Thema greifen unsere Untersuchungen wenig in die Arbeit der HHrn. Lifschitz und Jenner ein, vielmehr beide Arbeiten vervollkommen sich gegenseitig.

Unser Zweck war, die Isomerisationsmöglichkeiten des Phenyl-acetonitrils und seiner Derivate bei der Salzbildung zu beleuchten und dabei die Cyangruppe in Bezug auf ihre reaktivierende Wirkung auf benachbarte Wasserstoffatome mit anderen ungesättigten Gruppen (Nitro- und Carbonylgruppe) zu vergleichen. Die tautomere Isomerisation des Phenyl-acetonitrils:



hat schon V. Meyer¹⁾ in Erwägung gezogen, aber auf Grund seiner Alkylierungsversuche sich gezwungen gesehen, sie abzuweisen. Jetzt wird sie für aliphatische und aromatisch-aliphatische Nitrile fast allgemein angenommen²⁾, obwohl sie nicht unmittelbar bewiesen wurde. Die Schwierigkeit eines solchen Beweises liegt wahrscheinlich in den Existenzbedingungen der Gruppierung $\text{CH}:\text{C}:\text{NH}$. Es ist möglich, daß die *aci*-Form der Nitrile nur an ihre Salze gebunden ist und bei anderen Derivaten gar nicht oder nur in Ausnahmefällen vorkommt. Solcher Fall dürfte vielleicht in dem von Lifschitz und Jenner³⁾ dargestellten grünen Dimethylester des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils vorliegen. Die Nitrile unterliegen der tautomeren Isomerisation schwer: ihrer Salzbildung gesellen sich Nebenreaktionen (Zersetzungs- und Polymerisationsprozesse) zu, die E. v. Meyer⁴⁾ eingehend untersucht hat. Die Produkte derselben verunreinigen die gebildeten Salze und machen es unmöglich, diese rein zu erhalten.

Auf diese Schwierigkeiten sind wir gestoßen, als wir zu den reinen Salzen des Phenyl-acetonitrils und seines *p*-Bromderivates zu gelangen versuchten. Unsere Bemühungen, durch Einwirkung von Natrium, Natriumäthylat und Natriumamid das Ziel zu erreichen, sind erfolglos geblieben. Die Salzgemenge, die wir z. B. aus Phenyl-acetonitril erhalten haben, enthielten immer zu viel (20—30 statt 16.5%) Natrium.

Wir wandten uns also zu den Nitroderivaten dieses Nitrils, deren Salze zur Zeit unserer Untersuchungen noch nicht im reinen, festen Zustande erhalten wurden. In den letzten Jahren haben Hewitt, Pope und Willett⁵⁾ die Absorptionsspektren des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils in alkalischer Lösung bestimmt und daraus auf die chinoide Konstitution der Salze dieser Verbindungen geschlossen. Die Salze haben sie nicht isoliert. Lifschitz und Jenner stellten die reinen violetten

¹⁾ A. 250, 120 [1889].

²⁾ Wislicenus, B. 43, 2727 [1910]. V. Meyer und P. Jacobson. Lehrb. d. org. Chem., II. Aufl., I. Bd., 1. T., S. 486.

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ J. pr. [2] 42, 1 [1890]. ⁵⁾ C. 1913, I, 102.

(permanganatroten) Kalium- und Natriumsalze derselben Verbindung dar, indem sie die heiße absolut-alkoholische Lösung des Nitrils mit Alkoholat versetzten und das gebildete Salz mit trockenem Äther fllen.

Wir haben die drei isomeren Nitrophenyl-acetonitrile auf ihre Fähigkeit zur Salz- und Esterbildung geprüft. Die Alkalisalze wurden auf kaltem Wege in üblicher Weise erhalten. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit bereitet ihre Darstellung keine Schwierigkeiten. Was die Kalium- und Natriumsalze des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils anbelangt, so können wir nur die Angaben von Lifschitz und Jenner bestätigen. Ihre Lösungen im absoluten Alkohol oder Aceton sind dunkelviolett und werden mit der Zeit grün. Auch die Veränderung ihrer Farbe (speziell die des Natriumsalzes) beim Aufbewahren, deren Verfolgung die genannten Autoren zur Entdeckung der grünen Salzreihe führte, haben wir beobachtet, aber näher nicht untersucht. Wir können noch hinzufügen, daß die vierjährigen Präparate des Natriumsalzes dunkelgrün, des Kaliumsalzes augenscheinlich fast unverändert sind; beide lösen sich aber in Alkohol mit schöner, grüner Farbe.

Außer diesen Salzen haben wir im Gegensatze zu Lifschitz und Jenner auch das violette Silbersalz durch einfache doppelte Umsetzung in verhältnismäßig reinem Zustande erhalten. Wir schließen daraus, daß die Darstellungsmethode der Alkalisalze, deren wir uns bedienten, reinere violette Salze liefert, während Lifschitz und Jenner wahrscheinlich Salze erhalten haben, die infolge höherer Temperatur oder der Anwesenheit größerer Mengen von Alkohol zum kleinen Teil in die grüne Modifikation umgewandelt waren und mit Silbernitrat grünes Silbersalz ergeben haben. Unser Salz fällt beim Versetzen der frischen absolut-alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischem Silbernitrat unter peinlichster Vermeidung der Feuchtigkeit als ein schwarzer Niederschlag aus, der sich leicht filtrieren läßt. In Benzol ist er schwer, aber mit violetter Farbe löslich. Im Alkohol tritt die grüne Farbe auf. Mit Methyljodid gibt es, wie unten gezeigt wird, einen violetten Ester. Die einzige Analyse dieses Salzes, die wir ausgeführt haben, hat 39.2 % Ag statt 40.1 ergeben.

Die *o*- und *m*-Nitrophenyl-acetonitrile lassen sich mit derselben Leichtigkeit in violette Kalium-, Natrium- und Silbersalze überführen. Die violetten Lösungen der Alkalisalze in Alkohol oder Aceton verfärben sich langsam und werden rotbraun. Die Entstehung einer grünen Färbung haben wir nicht bemerkt. Die *o*- und *m*-Silbersalze haben bessere Analysenresultate (39.5) gegeben als das *p*-Silbersalz.

Erwärmt man eines von diesen Silbersalzen mit einem Überschuß von frisch destilliertem reinen Methyljodid, so färbt sich das letztere tief violett, indem sich der violette Methylester bildet. Die Lösung

enthält kein Silber. Die Isolierung dieses Esters im festen Zustande gelingt am leichtesten beim *m*-Silbersalze. Nach dem Abdampfen des Methyljodids im Vakuum hinterbleibt der *m*-Ester als ein dunkler, amorpher Körper, der sich in Alkohol, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe löst. Aus diesen Lösungen kann man ihn nicht wiedergewinnen. Die Analyse des rohen Produktes stimmt beinahe mit der Formel eines Methylesters überein. Die violette Farbe der alkoholischen Lösung dieses Esters verschwindet momentan nach dem Versetzen mit Alkali. Die *o*- und *p*-Ester scheiden sich beim Verdunsten des Methyljodids schmierig aus. Manchmal ist es uns gelungen, den *p*-Ester in fester Form, jedoch nur in sehr kleinen Mengen zu gewinnen.

Wie wir schon erwähnt haben, schrieben Hewitt, Pope und Willett den Salzen des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils auf Grund des optischen Verhaltens ihrer Lösungen die chinoide Konstitution zu. Um einen chemischen Beweis dafür zu geben, hat einer von uns die Nitrophenyl-essigester der Untersuchung unterworfen¹⁾. Für die Salze dieser Verbindungen haben Hewitt, Pope und Willett die chinoide Konstitution auf physikalischem Wege wahrscheinlich gemacht²⁾. Die Versuche von Opolski und Zwislocki brachten eine große Analogie der Salze der Nitrophenyl-essigester mit denen der Nitrophenyl-acetonitrile zum Vorschein. Die beiden Salzreihen sind zum Verwechseln ähnlich. Im festen Zustande dunkelbraun (manchmal mit violetter Schimmer), lösen sie sich in Alkohol und Aceton mit intensiv violetter Farbe, die sich bald verändert.

Bei den Salzen der Nitrophenyl-essigester muß die chinoide Konstitution angenommen werden, denn mit der Enol-Isomerisation, die bei ihnen möglich wäre, könnte man die ungemein große, bei der Salzbildung eintretende Farbenvertiefung nicht erklären. Für die Salze der Nitrophenyl-acetonitrile ist also keine andere Wahl zu treffen. Sie sind — wie Lifschitz und Jenner es auch annehmen — chinoid.

Dasselbe gilt auch für die violetten Ester, deren Existenz von uns bewiesen worden ist. Es ist bemerkenswert, daß eben der Ester des *m*-Nitrophenyl-acetonitrils am leichtesten im festen Zustande erhalten wird und infolgedessen als der widerstandsfähigste angesehen werden dürfte. Trotz der Versuchsergebnisse von W. Schlenk und M. Brauns³⁾, sowie von E. Bamberger⁴⁾, die gegen die Annahme des *meta*-chinoiden Zustandes zu sprechen scheinen, muß man diesen Ester, wie auch die Salze des *m*-Nitrophenyl-acetonitrils, die sich von ihren *o*- und *p*-Isomeren nicht unterscheiden, als *meta*-chinoid betrachten.

¹⁾ St. Opolski und T. Zwislocki, B. 49, 1606 [1916].

²⁾ loc. cit. ³⁾ B. 48, 661 [1915]. ⁴⁾ B. 48, 1354 [1915].

Um die Existenz zweier Reihen (der farblosen und violetten) von Derivaten der untersuchten Nitrile festzustellen, haben wir ein farbloses Methylderivat, in welchem die Alkylgruppe zweifellos an Kohlenstoff der Methylengruppe gebunden ist, dargestellt. Es ist das *p*-Nitrohydratropasäurenitril, das durch Nitrieren des Hydratropasäurenitrils erhalten wurde und farblose Krystalle bildet.

Experimenteller Teil.

Die Nitrophenyl-acetonitrile.

Das *m*-Nitril entsteht bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf das *m*-Nitro-benzylchlorid¹⁾ mit der Ausbeute ca. 38 %. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin einige Male umkrystallisiert, wird es fast farblos und schmilzt bei 61–62°. Seine *o*- und *p*-Isomeren bilden sich bei Anwendung derselben Darstellungsmethode nur in kleinen Mengen. Das Kaliumcyanid gibt mit *o*-Nitro-benzylchlorid, -bromid oder -jodid und mit *p*-Nitro-benzylchlorid nur 3–4 % der Nitrile. Deshalb stellten wir die *para*-Verbindung durch Nitrieren des Phenylacetonitrils und die *ortho*-Verbindung aus dem *o*-Nitro-toluol dar, welches wir nach Reissert²⁾ in *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure und diese nach Pschorr und Hoppe³⁾ in das *o*-Nitrophenyl-acetonitril übergeführt haben. Das *p*-Nitril schmilzt bei 115–116.5°, das *o*-Nitril bei 83.5–84°. Das letztere konnte nicht von einem leichten gelblichen Stiche befreit werden. Mit konzentrierten Alkalien geben diese Nitrile eine violette Färbung, die augenblicklich in rot übergeht.

Die Salze der Nitrophenyl-acetonitrile.

Versetzt man trockne ätherische Lösungen der Nitrile mit frisch bereitetem ätherischen Natrium- oder Kaliumäthylat, so scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag des Salzes aus, der sich im trocknen Luftstrom ohne Veränderung filtrieren, mit Äther auswaschen und trocknen läßt. Im absoluten Alkohol und Aceton lösen sich diese Salze mit dunkelvioletter Farbe, die sich bald ändert. Die Lösungen der Salze des *p*-Nitrils werden langsam rot und im Laufe einiger Tage grün. Das Ligroin fällt aus der grünen Lösung einen ebenfalls grünen Niederschlag. Auch die violetten Salzlösungen der *ortho*- und *meta*-Verbindungen verfärben sich langsam, sie werden rot und endlich rotbraun.

Die violette Farbe des *p*-Natriumsalzes geht bei längerem Aufbewahren im festen Zustande in die grüne über. Die Farbe des Kalium-

¹⁾ Salkowski, B. 17, 506 [1884]. ²⁾ B. 30, 1036 [1897].

³⁾ B. 43, 2543 [1910].

salzes unterliegt augenscheinlich keiner Änderung, aber nach längerem Stehen löst sich das Salz in Alkohol mit grüner Farbe auf. Die Salze der *ortho*- und *meta*-Verbindungen wurden nach ihrer Darstellung gleich weiter verarbeitet, so daß wir über ihr Verhalten beim Aufbewahren keine Erfahrungen gemacht haben.

0.3086 g K-Salz des *p*-Nitrils: 0.1325 g K_2SO_4 . Gef. K 19.28.

0.1212 » » » » *m*- » 0.0520 » » • » 19.26.

0.1049 » » » » *o*- » 0.0450 » » » » 19.26.

0.1046 » Na- » » *m*- » 0.0396 » Na_2SO_4 : » Na 12.28.

0.1015 » » » » *o*- » 0.0377 » » » » 12.04.

$C_8H_5O_2N_2K$. Ber. K 19.55.

$C_8H_5O_2N_2Na$. » Na 12.52.

Wasser färbt sich mit diesen Salzen vorübergehend violett; die Färbung verschwindet aber augenblicklich, und das Salz unterliegt der Hydrolyse. Teilweise wird es dabei tiefer zersetzt; beim Ansäuern läßt sich ein unangenehmer Geruch wahrnehmen (nach Carbylaminen und Cyanwasserstoff), und die Flüssigkeit enthält kleine Mengen des Ammoniumsalzes.

Zur Darstellung der Silbersalze haben wir das frisch bereitete Alkalisalz, ohne es zu filtrieren, einige Male durch Dekantation mit Äther gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und gleich darauf mit alkoholischem Silbernitrat versetzt. Es scheidet sich sofort das dunkelbraune oder schwarze Pulver aus, das wir unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtrierten, mit Alkohol und Äther auswuschen und im Vakuumexsiccator trockneten. In Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol lösen sie sich violett, aber sehr schwer. Nur das *p*-Salz ging in die Alkohollösung grün ein.

0.3251 g des *p*-Salzes: 11.81 ccm $\frac{1}{10}$ - NH_4CNS . Gef. Ag 39.21.

0.1682 » » *m*- » 0.0884 g $AgCl$. » » 39.57.

0.1297 » » *o*- » 0.0682 » » » » 39.59.

$C_8H_5O_2N_2Ag$. Ber. Ag 40.13.

Die violetten Ester der Nitrophenyl-acetonitrile.

Beim Erwärmen der Silbersalze dieser Nitrile mit einem Überschuß von Methyljodid nimmt die Flüssigkeit allmählich eine rotviolette Färbung an. Nach zwei Stunden filtrierten wir ab und ließen im Vakuum verdampfen. Aus dem Silbersalze des *m*-Nitrophenyl-acetonitrils haben wir auf diese Weise ein dunkelrotes Pulver erhalten, welches kein Silber enthält. Es löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe, die bei Zusatz von einem Tropfen Natronlauge augenblicklich verschwindet. Bei 170° wird es weich und zersetzt sich. Aus ihren Lösungen kann man diese Ver-

bindung ohne Veränderung nicht wieder abscheiden. Alle Krystallisations- und Fällungsversuche sind vergeblich geblieben; man erhält nur schmierige und mißfarbige Produkte. Wir mußten die Substanz, ohne sie zu reinigen, analysieren:

0.0885 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 744 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.92. Gef. N 15.10.

Das nicht methylierte Nitril enthält 17.29 % N.

Die violetten Lösungen, welche bei Einwirkung von Methyljodid auf die Silbersalze der *o*- und *p*-Nitrophenyl-acetonitrile entstehen, hinterließen nach Abdampfen von Methyljodid klebrige Substanzen, die nicht zu reinigen waren. Nur bei einigen Versuchen ist es uns gelungen, aus dem *p*-Salze sehr kleine Mengen eines festen Körpers zu erhalten, der sich in Benzol und dergl. violett löste.

Das farblose Methylderivat des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils.
(*p*-Nitro-hydratopasäurenitril.)

Das Phenyl-acetonitril methylierten wir durch Einwirkung von Methyljodid und pulverisiertem Natriumhydroxyd¹⁾. Das entstandene Nitril der Hydratopasäure, $C_6H_5.CH(CH_3).CN$, befreiten wir von dem unveränderten Phenyl-acetonitril durch Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat und reinigten es durch Destillation (Sdp. 232°). Die reine Verbindung nitrirten wir, indem wir sie in neun Teile rauchender Salpetersäure bei 0° einträufelten. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ölige Nitrierungsprodukt durch Zusetzen eines großen Überschusses von Wasser ausgeschieden. Es verwandelt sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse und bildet, aus Benzol-Ligroin-Mischung umkrystallisiert, farblose Krystalle, die bei 73—75° schmelzen und in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Mit konzentrierten Alkalien färben sie sich vorübergehend rot.

0.1629 g Sbst.: 23.8 ccm N (25°, 738 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.92. Gef. N 15.60.

Es ist dies das Nitril der *p*-Nitro-hydratopasäure. In einer Lösung von Essigsäure mit Chromsäure oxydiert, gibt es die *p*-Nitro-benzoesäure (Schmp. 235°); einige Stunden mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, geht es in *p*-Nitro-hydratopasäure (Schmp. 87—88°) über.

o-Nitro-benzylbromid.

Wegen der kleinen Ausbeute des bei Einwirkung von Kaliumcyanid auf das *o*-Nitro-benzylchlorid entstehenden *o*-Nitrophenyl-aceto-

¹⁾ V. Meyer, A. 250, 123 [1889].

nitrils versuchten wir dasselbe Verfahren mit dem Bromid, ohne jedoch besseres Resultat erzielt zu haben. Dieses bisher unbekannte Bromid haben wir aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Kaliumbromid in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet farblose Krystalle, die sich im Lichte dunkel färben und bei 42° schmelzen.

0.1894 g Sbst.: 0.1644 g Ag Br.

$C_7H_6O_2N$ Br. Ber. Br 37.01. Gef. Br 36.93.

In Alkohol löst sich das *o*-Nitro-benzylbromid sehr leicht, etwas schwerer in Benzol, Äther und Ligroin.

Lemberg, II. Chemisches Institut der Universität.

238. St. Opolski, L. Czaporowski und J. Zacharski:
Über die desmotropen Formen der Bromphenyl-cyan-brenz-
traubensäure-ester¹⁾.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung auseinandergesetzt ist, verursacht der Eintritt der Nitrogruppe in das Molekül des Phenyl-acetonitrils eine starke Steigerung seiner Fähigkeit zur tautomeren Isomerisation. Die Nitrophenyl-acetonitrile sind ausgesprochene Pseudo-säuren, deren Pseudoform farblos und benzoid, die *aci*-Form aber violett und chinoid ist. Bei der Bildung dieser letzteren betätigt sich die Nitrogruppe.

In Weiterverfolgung desselben Problems haben wir uns die Frage gestellt, was für einen Einfluß auf die Natur des Phenyl-acetonitrils die Einführung der Carbonylgruppe in die Seitenkette haben wird. Diese Untersuchungen wurden an den Äthylestern der *p*- und *o*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure ausgeführt. Wir haben sie durch Kondensation der entsprechenden Nitrile mit Oxalester dargestellt und auf die Fähigkeit zur Salzbildung geprüft.

Mit Natriumäthylat geben diese Ester gelbe Salze, welche sich augenblicklich in reinem Zustande ausscheiden. Aus den Salzen kann man durch Ansäuern die freien Ester zurückgewinnen. Die Carbonylgruppe hat also ihren Einfluß völlig geltend gemacht, was man durch eine Keto-Enol-Isomerisation erklären muß. Zur Annahme dieser Isomerisationsart zwingt uns noch mehr die Tatsache, daß es uns ge-

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.