

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-ester<sup>1)</sup>.

(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-

<sup>1)</sup> Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

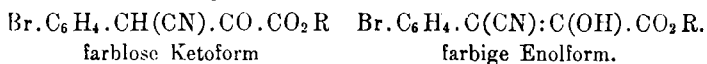
lungen ist, die beiden desmotropen Formen der untersuchten Ester zu isolieren.

Die freien Ester sind farblos, ihre Salze gelb. Säuert man die wäßrige (gelbliche) Lösung ihrer Alkalisalze an, so scheidet sich der Ester farblos aus. Löst man aber den *p*-Bromester in einem Überschuß von Natronlauge und fügt dann verdünnte Salzsäure hinzu, so bildet sich im ersten Augenblicke ein farbloser Niederschlag, der sich in wenigen Sekunden orange färbt, um im Laufe einiger Minuten wieder farblos zu erscheinen. Den orangefarbenen Körper kann man im trocknen Zustande erhalten, wenn man bei 0° arbeitet und das Abfiltrieren und Trocknen möglichst rasch ausführt. Einmal trocken erhalten, bleibt er durch längere Zeit unverändert. Er schmilzt unter Zersetzung bei 60° und ist viel schwerer löslich als der farblose Ester. Seine Zusammensetzung und sein Molekulargewicht stimmen mit denen des farblosen Esters überein.

Chemisch unterscheiden sich diese zwei Körper wie die typischen Keto- und Enolformen. Der orangefarbige gibt in essigsaurer Lösung mit wasserfreiem Eisenchlorid eine rote Färbung und verbindet sich mit Brom, während der farblose Ester in derselben Lösung keine Eisenchloridreaktion gibt und durch kleine Mengen der Bromlösung dauernd gefärbt wird. In wäßriger Soda geht die farbige Verbindung etwas schneller in Lösung als die farblose. Phenylisocyanat wirkt bei Zimmertemperatur auf keinen der beiden Körper ein. Das Phenylhydrazin gibt bei dieser Temperatur mit dem farblosen Ester kein normales Hydrazon. Obwohl diese beiden Reagenzien versagt haben, reicht das Verhalten mit Eisenchlorid und Brom vollkommen aus, um feststellen zu können, daß die orangefarbige Verbindung die Enolform des farblosen Esters bildet.

Ganz ähnliche Verhältnisse haben wir auch beim *o*-Bromester gefunden. Seine Enolform ist gelb und im feuchten Zustande noch weniger stabil. Bei ihrer Ausscheidung haben wir die Temperatur unter 0° gehalten. Zwischen ihr und dem farblosen Ester, der die Ketoform bildet, ist der gleiche Unterschied vorhanden, wie bei den *para*-Verbindungen, nur löst sich der gelbe Ester in wäßriger Soda viel leichter als der farblose.

Die *o*- und *p*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester existieren also in zwei desmotropen Formen:



Bei der Darstellung des gelben *o*-Bromesters hat der eine von uns (L. Czaporowski) bemerkt, daß einige Minuten nach dem Abfiltrieren des Esters in der sauren Flüssigkeit sich ein krystallinischer Nieder-

schlag bildet. Filtriert und trocknet man ihn sogleich, so schmilzt er unter Entwicklung von Gasbläschen bei 82°. Läßt man ihn länger in Berührung mit der Mutterlauge stehen, so wächst seine Menge, und sein Schmelzpunkt steigt, bis er 148—150° erreicht hat. Die nähere Untersuchung beider Körper hat es wahrscheinlich gemacht, daß man es hier mit zwei desmotropen Formen der *o*-Bromphenyl-oxalessigsäure,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zu tun hat.

Die Existenz dieser Säure in zwei Formen findet man natürlich, wenn man berücksichtigt, daß auch ihre Stammsubstanz, die Oxalessigsäure, durch A. Wohl und C. Oesterlin<sup>1)</sup> in zwei Modifikationen erhalten wurde. Die Art dieser Isomerie ist noch nicht aufgeklärt. Nach K. H. Meyer<sup>2)</sup> geben beide Formen die Eisenchloridreaktion, beide vereinigen sich in frischer Alkohollösung mit der theoretischen Menge von Brom, sind also in krystallisiertem Zustande als Enole zu betrachten. Zu ähnlichen Resultaten ist auch A. Hantzsch<sup>3)</sup> gekommen, indem er mittels seiner Absorptionsmethode feststellte, daß beide Formen dieser Säure in ätherischer Lösung sich identisch und zwar als Enole verhalten.

Die niedriger schmelzenden Krystalle unserer Säure werden durch Auflösen in Alkohol und durch Füllen mit Wasser in die höher schmelzenden umgewandelt. Die letzteren kann man leichter in verhältnismäßig größerer Menge erhalten, indem man den farblosen *o*-Bromester in Natronlauge auflöst und bei ca. 50° ansäuert. In essigsaurer Lösung gibt die bei 82° schmelzende Verbindung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung; sie wäre also die Enolform. Die höher schmelzende Substanz, die die Ketoform repräsentieren würde, gibt diese Reaktion nicht. Beide Körper enthalten keinen Stickstoff mehr. Wegen des Mangels an Material konnten wir nur diese letztere analysieren. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen auf Bromphenyl-oxalessigsäure, welche das Produkt der vollständigen Verseifung des Esters darstellt.

Die Konstitution dieser beiden Körper geben wir mit allem Vorbehalt an. Der eine von uns führt die Untersuchungen mit diesen Körpern und auch mit Phenyl-oxalessigsäure weiter und wird später darüber berichten.

Einen Einblick in den Entstehungsvorgang der Enolform dieser Säure und der Ester gestattet die Wahrnehmung, daß sie beim Ansäuern wäßriger Lösungen der reinen Natriumsalze der Ester ausbleiben. Zu ihrer Entstehung ist also ein Überschuß von Natronlauge

<sup>1)</sup> B. 34, 1139 [1901]. Vergl. auch B. 40, 2308 [1907].

<sup>2)</sup> B. 45, 2860 [1912].

<sup>3)</sup> B. 48, 1419 [1915].

unbedingt nötig. Man könnte dies folgendermaßen verständlich machen. Es muß angenommen werden, daß beim Übergang des Natriumsalzes in den freien Ester primär die labile Enolform desselben entsteht, die sich bald in die stabile Ketoform umlagert. Eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes enthält infolge der Hydrolyse eine kleine Menge des freien Esters, der dort im ersten Moment nach der Auflösung in der Enolform und später in der Ketoform existiert. Diese kleine Menge der Ketoform wirkt auf die beim Ansäuern einer solchen Lösung freiwerdenden Estermoleküle »infizierend«; die letzteren scheiden sich infolgedessen direkt als Ketoform aus, wodurch die Entstehung des gelben Esters verhindert wird. Ist die Natronlauge im Überschuß vorhanden, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, die Lösung enthält nur die Salzmoleküle (wohl elektrolitisch dissoziiert), also nur die Enolform. Der Überschuß von Alkali wirkt zugleich im geringen Grade verseifend ein, wodurch eine kleine Menge des Trinatriumsalzes<sup>1)</sup> der Bromphenyl-oxalessigsäure — welches auch Enol-Konstitution hat — entsteht. Wird diese Lösung angesäuert, so werden der Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester und die Bromphenyl-oxalessigsäure, beide in der Enolform, frei, und da keine Keime der Ketoform vorhanden sind, behalten sie diese Konstitution beim Ausscheiden bei. Der schwerer lösliche Körper (der Ester) scheidet sich sofort als der gelbe Ester aus. Die leichter lösliche Bromphenyl-oxalessigsäure beginnt sich einige Minuten später in Form der bei 82° schmelzenden Krystalle auszuscheiden. Wie man die Tatsache, daß beim Ausscheiden der farbigen Ester zuerst ein weißer Niederschlag entsteht, der höchstens in einigen Sekunden in den farbigen übergeht, erklären soll, das muß noch dahingestellt gelassen werden.

### Experimenteller Teil.

#### *p*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Diesen Ester stellten wir, ähnlich wie Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> den Phenyl-cyan-brenztraubensäureester, dar. Zu einer Lösung von 11.5 g (0.5 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol (125 g) fügten wir 73 g (0.5 Mol.) Oxaläthylester und 98 g (0.5 Mol.) des trocknen *p*-Bromphenyl-acetonitrils hinzu. Während einer halbstündigen Erwärmung auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung dunkel und scheidet nach dem Erkalten einen dunkelgelben, körnigen Niederschlag des Natriumsalzes ab. Wir lösten ihn in einer kleinen Menge Wasser auf, säuerten mit Essigsäure an und verdünnten stark mit Wasser. Den hierbei entstandenen gelben Niederschlag reinigten wir durch Erwärmen mit

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 48, 1416 [1915].

<sup>2)</sup> A. 271, 173 [1892].

Tierkohle in Benzollösung und durch Krystallisieren aus dem nämlichen Lösungsmittel. Auf diese Weise erhält man farblose, bei  $147.5^{\circ}$  schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure und heißem Benzol lösen.

0.1687 g Sbst.: 0.3019 g  $\text{CO}_2$ , 0.0511 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1728 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$ . Ber. C 48.64, H 3.37, Br 27.02.

Gef. » 48.80, » 3.38, » 27.49.

Das Natriumsalz dieses Esters entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Ester in ätherischer Lösung. Es stellt einen gelben, in Wasser und Alkohol löslichen Körper dar.

0.1676 g Sbst.: 0.0378 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBrNa}$ . Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.30.

Das Kaliumsalz ist gelb, hat aber einen Stich ins grüne.

0.1640 g Sbst.: 0.0423 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBrK}$ . Ber. K 11.72. Gef. K 11.58.

Das Ammoniumsalz entsteht als gelber Niederschlag beim Sättigen der ätherischen Lösung des Esters mit Ammoniakgas. Bei  $90^{\circ}$  färbt es sich dunkel und zersetzt sich. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral.

0.1972 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $15^{\circ}$ , 730 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. N 8.91. Gef. N 9.34.

Das Silbersalz kann durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Natrium- oder Kaliumsalz in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhalten werden. Es ist gelb und gegen die Einwirkung des Lichtes empfindlich.

0.1340 g Sbst.: 0.0472 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBrAg}$ . Ber. Ag 26.78. Gef. Ag 26.51.

Das Phenylhydrazon entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade einer konzentrierten Lösung des Esters in Eisessig mit einer äquivalenten Menge von Phenylhydrazin. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, den wir durch Krystallisation aus heißem Alkohol gereinigt haben. Das Phenylhydrazon bildet gelbe, bei  $118^{\circ}$  schmelzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0.2380 g Sbst.: 23.7 ccm N ( $19^{\circ}$ , 736 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. N 10.87. Gef. N 11.16.

Ein Überschuß von Phenylhydrazin liefert bei Einwirkung ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur nicht das obige Phenylhydrazon, sondern eine gegen  $260^{\circ}$  schmelzende, in Alkohol, Äther und Benzol unlösliche Verbindung. Dieselbe enthält kein Brom. Bei der Einwirkung einer äquivalenten Menge von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur erhielten wir eine Verbindung, welche ebenfalls kein Brom enthielt, bei  $119-120^{\circ}$  schmilzt und in Alkohol leicht löslich ist.

Die Enolform des Esters. Wenn man zu einer Lösung des Esters in Natron- oder Kalilauge langsam verdünnte Salzsäure hinzufügt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher fast augenblicklich orange wird, um dann im Laufe von einigen Minuten immer heller und zum Schluß wieder rein weiß zu werden. Diese Farbenänderung, die schneller oder langsamer verlaufen kann, beobachteten wir zu wiederholten Malen. Sie findet nicht statt, wenn man die wäßrigen Lösungen des Natrium- oder Kaliumsalzes ansäuert; ein Überschuß von Alkalien scheint also für die Farbenänderung unentbehrlich zu sein. Die orangefarbige Verbindung verliert die Färbung um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist. Man kann sie trocken erhalten, wenn man die Lösung bei 0° ansäuert, den entstandenen orangefarbenen Niederschlag augenblicklich filtriert und auf einem Tonteller im Exsiccator trocknet. Der so gewonnene Körper läßt sich längere Zeit ohne Änderung der Farbe halten, ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, etwas leichter in Aceton und wasserfreier Essigsäure. Gegen 60° schmilzt er unter Zersetzung. Einige Proben dieses Präparates zersetzten sich bei viel höherer Temperatur (90—120°). Sein Stickstoffgehalt und Molekulargewicht beweisen, daß es eine mit dem farblosen *p*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester isomere Verbindung ist.

0.2048 g oranger Ester: 8 ccm N (18°, 732 mm).

0.0878 g » » in 26.7 g Essigsäure — Erniedrigung 0.042°.

0.1068 g » » » 26.7 g » » 0.051°.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$ . Ber. N 4.76, M 296. Gef. N 4.34, M 306, 288.

Zum Vergleich haben wir das Molekulargewicht des farblosen Esters bestimmt.

0.1062 g farbloser Ester in 27.3 g Essigsäure — Erniedrigung 0.054°.

0.1200 g » » » 27.3 g » » 0.055°.

Mol.-Gew. Gef. 281, 309.

Der orangefarbige Ester löst sich in wäßriger Soda leicht mit gelber Farbe auf. In einer Eisessiglösung liefert er mit wasserfreiem, ebenfalls in Eisessig gelöstem Eisenchlorid eine rote Färbung. In demselben Lösungsmittel verbindet er sich mit Brom. 0.3 g des Esters nahmen erst nach Zusatz von 5 ccm essigsaurer  $n_{10}$ -Bromlösung eine beständige Färbung an<sup>1)</sup>. Nachdem 0.3 g des Esters 10 ccm der Bromlösung aufnehmen sollten, muß angenommen werden, daß entweder der orangefarbige Ester im trocknen Zustande fast die Hälfte der farblosen Form, welche sich mit Brom nicht verbindet, enthielt, oder was auch

<sup>1)</sup> Die essigsäure Lösung des Esters ist gelblich, wodurch das Titrieren erschwert wird.

viel wahrscheinlicher ist, daß die Hälfte des farbigen Esters in der Essigsäurelösung sich in die farblose Form umgelagert hat.

Der farblose Ester löst sich langsam in wäßriger Soda, liefert mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung keine Färbung und verbindet sich gar nicht mit Brom. 0.3 g des Esters in Essigsäure verfärbten sich bereits bei Zusatz von 0.1 ccm der genannten Bromlösung.

*o*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Das zur Darstellung dieses Esters benötigte *o*-Bromphenyl-acetonitril haben wir durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Brom-benzylbromid erhalten. Durch Destillation (145—147° bei 14 mm) gereinigt, wird es bei  $-10^{\circ}$  fest und schmilzt bei  $0-1^{\circ}$ . Jackson und White<sup>1)</sup>, die dieses Nitril zum ersten und wahrscheinlich einzigen Male erhielten, beschreiben es als ein nicht erstarrendes Öl.

Mit Äthyloxalat kondensiert sich das *o*-Bromphenyl-acetonitril in Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht. Das Reaktionsprodukt, *o*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester, bildet farblose, bei 140—142° schmelzende Krystalle, die in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure leicht löslich sind.

0.1819 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 48.64, H 3.37.

Gef. » 48.34, » 3.28.

Das Natriumsalz ist hellgelb. In Wasser löst es sich sehr leicht.

0.2196 g Sbst.: 0.0480 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBrNa. Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.08.

Das Silbersalz ist ebenfalls hellgelb.

0.2005 g Sbst.: 0.0535 g Ag (nach dem Ausglühen).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBrAg. Ber. Ag 26.78. Gef. Ag 26.68.

Das Phenylhydrazon dieses Esters haben wir nicht erhalten, obwohl wir die Einwirkung von Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen geleitet haben. Es entstanden immer sehr kleine Mengen von Verbindungen, welche wir nicht näher untersuchten, oder es bildeten sich die bei 260° und 119° schmelzenden Körper, welche auch aus dem *p*-Bromester erhalten wurden. Diese Körper enthalten kein Brom und sind Produkte der Einwirkung des Phenylhydrazins und der gleichzeitigen Zersetzung des Esters. Die gegen 260° (in reinem Zustande bei 264—266°) schmelzende Verbindung ist das Dihydrazid der Oxalsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH.CO)<sub>2</sub>, welches E. Fischer<sup>2)</sup> aus Oxalsäure und Phenylhydrazin erhalten hat. Die Eigenschaften unseres Präparates stimmen mit denen von E. Fischer angegebenen überein.

<sup>1)</sup> Am. Acad. Proc. 2, 316 [1879].

<sup>2)</sup> A. 190, 131 [1878].

0.1451 g Sbst.: 26.3 ccm N (16.5°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ . Ber. N 20.70. Gef. N 20.51.

Die bei 119° schmelzende, leicht in Alkohol lösliche Verbindung ist höchstwahrscheinlich das Phenylhydrazid des Oxalmonoäthylesters,  $C_6H_5.NH.NH.CO.CO_2C_2H_5$ , für welches C. Bülow<sup>1)</sup> denselben Schmelzpunkt angibt. Diese beiden Hydrazide entstehen, wie schon E. Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> gezeigt hat, auch bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Die Enolform des *o*-Bromesters entsteht unter denselben Bedingungen, wie die des *p*-Bromesters. Infolge ihrer kleineren Stabilität stellten wir sie unter 0° dar. Die gelblich gefärbte, gekühlte alkalische Lösung des Esters wird beim Hinzufügen von kalter Salzsäure immer gelber. Nachdem der Überschuß von Natronlauge neutralisiert ist, ruft ein weiterer Zusatz von Salzsäure eine weiße Trübung hervor, die augenblicklich gelb wird, bis sich endlich ein gelber, krystallinischer Körper ausscheidet. Oberhalb von 0° fällt diese Verbindung als gelbe, plastische Masse aus. Die gelben Krystalle schmelzen unter Entwicklung der Gasbläschen nicht scharf zwischen 98—120°. Sie lösen sich ziemlich schwer in Eisessig, sind unlöslich in Äther und Benzol.

0.1549 g des gelben Esters: 0.2738 g  $CO_2$ , 0.0445 g  $H_2O$ . — 0.2296 g des gelben Esters: 9.9 ccm N (15°, 734 mm). — 0.0736 g des gelben Esters in 39.4 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.026°. — 0.1018 g des gelben Esters in 39.4 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.035°.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$ . Ber. C 48.64, H 3.37, N 4.76, M 296.

Gef. » 48.21, » 3.21, » 4.86, » 286, 285.

0.1088 g des farblosen Esters in 39.5 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.037°.

Mol.-Gew. Gef. 299.

Zwischen der gelben und der farblosen *ortho*-Verbindung stellten wir dieselben Unterschiede fest, welche die beiden Formen des *p*-Bromesters aufweisen. In wäßriger Soda löst sich die gelbe Verbindung etwas leichter als die farblose, obwohl in diesem Falle kein so ausgesprochener Unterschied besteht wie zwischen dem farblosen und farbigen *p*-Bromester. Mit wasserfreiem Eisenchlorid in essigsaurer Lösung liefert die farblose Verbindung keine Färbung, die gelbe dagegen eine tief rote. Die essigsauen Lösungen der farblosen Verbindung werden durch Brom augenblicklich gefärbt, während die gelbe sich erst mit einer bestimmten Menge davon verbindet. Es wurden 0.3 g dieser Ester in 20 g Eisessig gelöst und mit einer Bromlösung

<sup>1)</sup> A. 236, 197 [1886].

<sup>2)</sup> B. 33, 2592 [1900].



titriert, welche 0.0125 g Brom in 1 ccm enthielt. Die Lösung des farblosen Esters färbte sich schon nach Zusatz von 0.1 ccm Brom, die des farbigen Esters dagegen erst, nachdem mehr als 3 ccm (anstatt 12.8) hinzugefügt wurden. Der farbige Ester hat sich also mit ca. 23 % der theoretischen Menge Brom verbunden.

#### Die *o*-Bromphenyl-oxalessigsäure (?).

Der gelbe Ester muß gleich nach seiner Ausscheidung, d. h. sogleich nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung des farblosen Esters, abfiltriert werden. In dem Filtrat entsteht nämlich oft schon nach einigen Minuten ein weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher, schnell abgesaugt und getrocknet, unter Gasentwicklung bei 82° schmilzt. Nach 12-stündigem Aufbewahren im Exsiccator stieg sein Schmelzpunkt bis zu 94°. In dem Filtrat, welches nach dem Absaugen dieser Krystalle zurückbleibt, entsteht nach Ablauf von ca. 1 Stunde ein neuer krystallinischer Niederschlag, welcher unscharf, aber viel höher unter Zersetzung schmilzt (gegen 110–135°). Nach weiteren 12 Stunden setzte sich gewöhnlich noch eine kleine Menge eines bei 148–150° schmelzenden Körpers ab. Wenn man das Filtrat von dem gelben Ester längere Zeit stehen läßt, ohne die gebildeten Niederschläge abzufiltrieren, so erhält man ausschließlich eine bei 148–150° schmelzende Substanz. Diese entsteht auch beim Ansäuern einer alkalischen Lösung des weißen Esters bei 50°. Man kann sie leicht aus der bei 82° schmelzenden Verbindung erhalten; es genügt, wenn man sie in Alkohol löst und durch Zusatz von Wasser ausfällt, um den bei 148° schmelzenden Körper zu erhalten.

Keine von den beiden Substanzen enthält Stickstoff. Sie sind wahrscheinlich Verseifungsprodukte des Esters, wovon auch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen in den Filtraten zeugt. Wir konnten nur die höherschmelzende der Analyse unterwerfen, denn nur diese war in genügender Menge zu erhalten.

0.1856 g Sbst.: 0.2852 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. C 41.81, H 2.43, Br 27.88.

Gef. » 41.91, » 2.64, » 27.60<sup>1)</sup>.

Die bei 82° schmelzende Verbindung, in wasserfreier Essigsäure gelöst, gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, während die

<sup>1)</sup> Nähere Daten dieser Brombestimmung kann ich nicht angeben, da es mir durch die Kriegereignisse unmöglich ist, mich mit Hrn. Czapowski, der diese Analysen ausgeführt hat, in Verbindung zu setzen. Aus demselben Grunde mußte ich in dieser Abhandlung auch andere Einzelheiten auslassen.

zweite damit farblos bleibt. Das spricht für die Vermutung, daß die niedriger schmelzende Substanz die Enolform, die höher schmelzende die Ketoform sei.

Lemberg, II. Chem. Institut der Universität.

### 239. Arthur Stähler: Synthese von Cyaniden im elektrischen Druckofen. 4. Mitteilung über Umsetzungen unter höheren Drucken.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 28. August 1916.)

Vor drei Jahren ist in diesen Berichten ein elektrischer Druckofen beschrieben worden<sup>2)</sup>, welcher Umsetzungen bis zu Temperaturen von ca. 2500° und bis zu Drucken von ca. 500 Atm. gestattete. In dem neuen Ofen ließ sich leicht die Synthese von hochprozentigem Borstickstoff aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bewerkstelligen.

Es war nun von Interesse, auch die Synthese von Cyaniden auf analogem Wege zu versuchen, da zwischen beiden Vorgängen eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Hier wie dort werden Oxyde mit Kohle und Stickstoff bei hoher Temperatur behandelt. Während aber beim Boroxyd das reduzierte Produkt nur Stickstoff anlagert, tritt bei der Cyanidbildung gleichzeitige Addition von Stickstoff und Kohlenstoff ein.

Das Problem, aus Alkali- und Erdalkali-Oxyden oder -Carbonaten, Kohle und Luftstickstoff direkt zu Cyaniden zu gelangen, ist bereits häufig Gegenstand von wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen gewesen. So haben in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Fownes<sup>3)</sup>, Bunsen (1845)<sup>4)</sup>, Delbrück<sup>5)</sup> u. a. m. Versuche hierüber angestellt. In neuerer Zeit hat sich Hempel<sup>6)</sup> auch mit der Frage beschäftigt, ob derartige Synthesen durch Erhöhung des Stickstoffdruckes erleichtert würden. Er verwandte zu seinen Versuchen einen kleinen elektrischen Druckofen, und konnte bei den als Beispiel gewählten Substanzen seine Vermutung bestätigen. So erhielt er bei 1 Atm. Stickstoff ca. 1 %, bei 60 Atm. dagegen 17 %

<sup>1)</sup> Die Versuche sind im Jahre 1913 ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Stähler und Elbert, B. **46**, 2060 [1913].

<sup>3)</sup> J. pr. [1] **26**, 412 [1842].

<sup>4)</sup> Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Hdbch. II, **1**, 180.

<sup>5)</sup> J. pr. [1] **41**, 161 [1847]; A. **64**, 294 [1847]. <sup>6)</sup> B. **23**, 3390 [1890].