

b) 3 g β -[Methylendioxy-phenyl]- γ -benzoyl-buttersäure (VII) und 30 g Zink-amalgam werden mit 50 ccm rauchender Salzsäure und 50 ccm Methanol in lebhaftem Sieden gehalten. Innerhalb 36 Std. werden noch 9-mal 20 ccm rauchender Salzsäure und 6-mal 5 ccm Methanol nachgefüllt. Das nach dem Verdampfen des Methanols mit Hilfe von Äther isolierte dunkle Öl (2,5 g) gibt an Soda nur wenig ab. Die aus der Sodalösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird allmählich fest. Nach 2-maliger Krystallisation aus Essigsäure erhält man die gleichen Prismen vom Schmp. 138° wie unter a).

Lacton der δ -Oxy- δ -phenyl- β -[methylendioxy-phenyl]- n -valeriansäure (IX).

2,4 g des ungesättigten Lactons II werden in der üblichen Weise in Aceton-Lösung hydriert, bis 200 ccm Wasserstoff (1 Mol.) aufgenommen sind. Die beim Verdunsten des Filtrats hinterbleibende schmierige Masse zerfällt beim Durcharbeiten mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung zu einem grauweißen Pulver; in der Bicarbonat-Lösung befinden sich 0,7 g tetrahydriertes Produkt (V). Die restlichen 1,7 g Material — eine Mischung von ungesättigtem (II) und gesättigtem (IX) Lacton — werden in verd. Kalilauge gelöst. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure das gesättigte Lacton wieder aus, während das ungesättigte nicht als solches, sondern in Form der bei der Verseifung entstandenen δ -Ketosäure VII niederschlägt. Aus dem Niederschlag zieht Sodalösung die Ketosäure aus, das neue Lacton (1 g) bleibt zurück. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen vom Schmp. 132 bis 133°.

0,1258 g Subst.: 0,3364 g CO₂, 0,0638 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72,94, H 5,15. Gef. C 72,9, H 5,7.

Berlin, Pharmazeut. Institut.

68. Wssegolod Nekrassow und A. W. Ssokolow: Über die Chlorierung des *p*-Nitro-benzylcyanids. (Zur Frage der „chinoiden“ Tautomerie.)

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

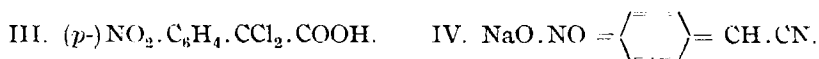
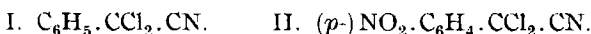
Der Angriff der Halogene auf das Benzylcyanid ist nicht nur bei höherer Temperatur und beim Belichten¹⁾, sondern auch in der Kälte bei Gegenwart von Katalysatoren²⁾ ausschließlich auf die Seitenkette gerichtet. Die Reaktion führt zur Bildung des Nitrils der Phenyl-chlor-(brom-)essigsäure, wobei nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Halogen substituiert wird. Das zweimal in der Literatur beschriebene Phenyl-dichlor-acetonitril (I) ist nach anderen Methoden erhalten worden³⁾. Die Halogenierung der Nitro-benzylcyanide wurde bisher noch nicht untersucht.

¹⁾ Chrzaszczewska, Popiel, Roczniki Chemji 7, 74 [1927]; Reimer, B. 14, 1797 [1881]; Steinkopf, Mieg, B. 53, 1046 [1920]; A. Nekrassow, Journ. prakt. Chem. [2] 119, 108 [1928].

²⁾ Opolski, Weinbaum, B. 47, 1560 [1914].

³⁾ Claisen, B. 12, 626 [1879]; Durrans, Journ. chem. Soc. London 121, 44 [1922].

Bei der Chlorierung des zugänglichsten der Isomeren, nämlich des *p*-Nitro-benzylcyanids, ergab sich, daß die Reaktion bei höherer Temperatur und starkem Belichten ziemlich energisch verläuft, und daß das Chlor beide Wasserstoffatome der Methylengruppe glatt substituiert. Das gebildete *p*-Nitrophenyl-dichlor-acetonitril (II) stellt ein Öl dar, das im Gegensatz zu den halogen-substituierten Benzylcyaniden keine tränen-erregenden Eigenschaften besitzt. Bemerkenswert ist, daß die betreffende Substitution wie in diesem, so auch in den anderen Fällen⁴⁾ den Siedepunkt des Nitrils erheblich erniedrigt.



Bei Oxydation des Nitrils (II) in alkalischer Lösung bildet sich *p*-Nitro-benzoesäure, was seine Konstitution bestätigt. Die Verseifung durch wäßrige Säuren geht nur sehr langsam vor sich; die Anwendung stärkerer Reagenzien (z. B. HBr und H₂SO₄) führt ebenfalls zur Abspaltung der Seitenkette und Bildung von *p*-Nitro-benzoesäure. Es gelang jedoch, bei Einwirkung von Salzsäure in Äther-Lösung mit guter Ausbeute zur bisher ebenfalls noch nicht beschriebenen *p*-Nitrophenyl-dichlor-essigsäure (III) zu kommen.

Bemerkenswert ist, daß die alkoholische Lösung des Nitrils (II) sich bei Zugabe von Alkali intensiv permanganatrot färbt; beim Stehen geht die Farbe allmählich in gelb über. Beim Ansäuern verschwindet die Färbung, beim Zufügen eines Alkali-Überschlusses erscheint sie jedoch wieder. Nach den Beobachtungen, die der eine von uns gemacht hat, zeigen nicht nur die Nitrierungsprodukte des Phenyl-chlor-(brom-)acetonitrils, sondern auch die des oben erwähnten⁵⁾ Phenyl-dichlor-acetonitrils (I) eine ganz analoge Reaktion.

Die Farbenreaktionen solcher Nitro-benzylcyanide, die CH₂.CN-Gruppen enthalten, sind schon mehrmals untersucht worden. Lifschitz und Jenner⁶⁾ haben die gefärbten Salze des *p*-Nitro-benzylcyanids gewonnen, deren Konstitution durch spektrochemische Untersuchungen als chinoid (IV) bewiesen wurde. Ähnlich gefärbte Salze der *o*- und *m*-Isomeren wurden von Opolski⁷⁾ dargestellt und auch von diesem als chinoid aufgefaßt; es ist jedoch zweifelhaft, ob die Salze des meta-Isomeren eine chinoid Struktur besitzen können, da *m*-Chinone bisher in keinem Falle beobachtet wurden.

Nitrile, welche die Gruppe —CH(X).CN enthalten, können ihre α -Wasserstoffatome noch direkt durch Metall ersetzen, oder aber hierbei sich zunächst zur „Imidform“: —C(X):C:NH isomerisieren⁸⁾. Im vorliegenden Falle jedoch enthält das Nitril (II) die Atomgruppierung —CCl₂.CN, besitzt also keine durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome

⁴⁾ vergl. Steinkopf, Bohrmann, B. **41**, 1046 [1908].

⁵⁾ Es wurde nach Claisen aus Benzoylcyanid und Phosphorpentachlorid dargestellt.

⁶⁾ B. **48**, 1730 [1915].

⁷⁾ Opolski, Kowalski, Pilewski, B. **49**, 2276 [1916]; vergl. Hausknecht, B. **22**, 324 [1889]; Reissert, B. **41**, 3810 [1908].

⁸⁾ vergl. Rising, Tcho Wu Zee, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1699 [1928].

und kann deshalb weder chinoid konstituiert sein, noch sich zur Imidform isomerisieren. Deshalb kann man die Frage nach der Konstitution der gefärbten, salzartigen Derivate der Nitro-benzylcyanide und analoger Verbindungen zurzeit noch nicht als geklärt betrachten.

Beschreibung der Versuche.

Das *p*-Nitro-benzylcyanid wurde durch Nitrieren von Benzylcyanid nach Pschorr⁹⁾ dargestellt.

p-Nitrophenyl-dichlor-acetonitril (II).

Man chloriert das geschmolzene *p*-Nitro-benzylcyanid mit Chlorgas bei 120° (Ölbad); bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein. Nach 11-stdg. Chlorieren bei hellem Tageslicht zeigten 30 g Ausgangsmaterial eine Gewichtszunahme von 12 g, d. h. um fast den theoretischen Betrag. Beim Fraktionieren des entstandenen hellgelben Öles im Hochvakuum (0.8 mm Druck) ging der Hauptteil bei 149–151° über. Der Rückstand siedete unter geringer Zersetzung bei etwa 175° (v. Braun¹⁰⁾ gibt für das *p*-Nitro-benzylcyanid den Sdp.₁₂ 195–197° an). Die erste Fraktion lieferte bei zweimaligem Destillieren 28 g des reinen Produktes. Gelbliches Öl; Sdp._{0.6} 149–149.5°, $d^{20} = 1.4465$, $n^{20} = 1.5710$. Unlöslich in Wasser.

0.2079 g Sbst.: 22.1 ccm N (12°, 750 mm). — 0.2902 g Sbst. (mit CaO): 0.3555 g AgCl.

$C_8H_4O_2N_2Cl_2$. Ber. N 12.12, Cl 30.69. Gef. N 12.36, Cl 30.31.

p-Nitrophenyl-dichlor-essigsäure (III).

8.5 g des Nitrils wurden in einer Mischung von 60 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) mit 100 ccm Äther gelöst. Nach 10-stdg. Kochen am Rückflußkühler trennte man die obere ätherische Schicht ab. Die wäßrige Schicht, die wenig Krystalle (wahrscheinlich Amid) enthielt, wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 5 g eines festen Rückstandes, der aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Die Säure bildet glänzende Prismen (aus Benzol). Schmp. 171–172° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwerer in Wasser, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid. Leicht titrierbar mit Phenol-phthalein in wäßrig-alkoholischer Lösung.

0.1606 g Sbst.: 0.1856 g AgCl. — 0.3020 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 748 mm). — 0.1197 g Sbst. verbrauchten 9.5 ccm $n/_{20}$ -NaOH. — 0.1094 g Sbst. verbrauchten 8.85 ccm $n/_{20}$ -NaOH.

$C_8H_5O_4NCl_2$ (einbas.)

Ber. N 5.60, Cl 28.40, Äquiv.-Gew. 250. Gef. N 5.61, Cl 28.59, Äquiv.-Gew. 252, 247.

Oxydation der Seitenkette.

3 g Nitril (II) wurden mittels einer Lösung von 5.5 g Kaliumpermanganat und 6.5 g Ätznatron in 300 ccm Wasser durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade oxydiert. Der Überschuß an $KMnO_4$ wurde mit Alkohol zerstört; aus dem Filtrat ließen sich nach dem Erkalten durch Zugabe von Schwefel-

⁹⁾ Pschorr, Wolfes, Buckow, B. 33, 170 [1900].

¹⁰⁾ J. v. Braun, Blessing, B. 56, 2153 [1923].

säure (1:1) 1.5 g *p*-Nitro-benzoesäure gewinnen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz die Säure scharf bei 234^0 (unkorr.).

0.1005 g Sbst. verbrauchten 11.9 ccm n_{20} -NaOH.

$C_8H_5O_3N$ (einbas.). Ber. Äquiv.-Gew. 167.0. Gef. Äquiv.-Gew. 168.0.

Moskau, Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin.

69. O. Schmitz-Dumont und E. Motzkus: Über die Nebervalenzkräfte des Indol-Stickstoffs.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.

(Eingegangen am 8. Januar 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von O. Schmitz-Dumont¹⁾ wurde über die Additionsfähigkeit des Pyrrol-Stickstoffs berichtet. Dem Pyrrol sehr nahe steht das Indol, dessen Verbindungen oft an Stelle von Pyrrol-Verbindungen zu Modellversuchen verwendet wurden. Wir haben zur Ergänzung auch die Nebervalenzkräfte einiger Indol-Derivate untersucht. In der Hauptsache dienten hierfür die Additionsreaktionen mit Zinn(IV)-chlorid und -bromid; jedoch wurde in einigen Fällen auch das Verhalten der Indole gegenüber Titan(IV)-chlorid und Aluminiumbromid studiert.

Der Grundkörper, das Indol, verhält sich gegenüber Zinn(IV)-chlorid vollkommen anders als Pyrrol, indem er die normale Verbindung (I) $SnCl_4 \cdot 2C_8H_7N$ bildet, aus der das Indol fast restlos regeneriert werden kann. Auffällig ist die blaugrüne Farbe, die das Reaktionsprodukt besitzt. Es ist nicht anzunehmen, daß dieser Farbeffekt durch die Addition von Zinn(IV)-chlorid an den Indol-Stickstoff hervorgerufen wird. Die Verbindung sollte höchstens gelb gefärbt sein. In der Tat entsteht bei der Vereinigung der Komponenten zuerst ein gelber Niederschlag, der aber sehr bald eine blaugrüne Farbe annimmt. Die Versuche wurden in den verschiedensten Lösungsmitteln und auch bei tiefen Temperaturen von -60^0 ausgeführt, ohne daß sich das Reaktionsbild änderte. Der Farbeffekt wird jedenfalls durch die Bildung eines intensiv blau gefärbten Nebenproduktes bedingt²⁾. In der Existenz einer stabilen Indol-Zinn(IV)-chlorid-Verbindung kommt die bedeutend größere Additionsfähigkeit des Indol-Stickstoffs gegenüber dem Pyrrol-Stickstoff zutage; dieses ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Basizität des ersteren. Sie reicht jedoch nicht aus, um das schwächer addierende Zinn(IV)-bromid zu einer stabilen Verbindung an den Indol-Stickstoff zu binden.

Mit Titan(IV)-chlorid und Aluminiumbromid bildet dagegen Indol die normal zusammengesetzten Verbindungen (II) $TiCl_4 \cdot 2C_8H_7N$ und (III) $AlBr_3 \cdot C_8H_7N$, in denen das Indol-Molekül ohne Zweifel eine Koordinationstelle einnimmt. Aus beiden Substanzen kann das Indol unverändert regeneriert werden. Während die Aluminiumbromid-Verbindung

¹⁾ B. 62, 226 [1929].

²⁾ Die Isolierung des blauen Nebenproduktes gelang durch Behandeln mit Nitrobenzol; die Additionsverbindung geht vollkommen in Lösung, während die blaue Substanz als unlöslicher Rückstand verbleibt. Hierüber wird in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet.