Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLI. Zur Kenntniss des Kyaphenins und einiger substituierter Benzonitrile;

von

Ad. Claus.

Im Folgenden theile ich aus zwei Arbeiten, die schon vor mehreren Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt sind, kurz eine Reihe von Beobachtungen mit, welche bisher ausser in den betreffenden Dissertationen¹⁾ noch nicht publicirt sind, aber doch ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürften. — Es handelte sich damals zur Aufklärung seiner theoretischen Beziehungen um ein specielleres Studium des Kyaphenins, und die erwähnten Untersuchungen beschäftigten sich namentlich mit der Frage nach der Gewinnung von substituirten Kyapheninen aus den entsprechenden Derivaten des Benzonitrils. —

Von Substitutionsprodukten des Kyaphenins ist bis jetzt nur ein einziges bekannt, nämlich das Trinitroderivat, welches schon von Cloëz²⁾ durch directes Nitriren des Kyaphenins dargestellt, aber abgesehen von der analytischen Bestimmung nicht weiter definirt ist. Dieses Produkt wird leicht und in guter Ausbeute durch 4—5stündiges Digeriren von Kyaphenin mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf dem Wasserbade erhalten und scheidet sich beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser in Gestalt von farblosen Flocken ab, welche zu amorphen Bröckchen von poröser, kreideähnlicher Structur zusammentrocknen. Krystallisirt erhält man die Verbindung, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, höchstens von Toluol und von Schwefelkohlenstoff in Spuren aufgenommen wird, nur beim Erkalten der heissgesättigten salpetersauren Lösung, und zwar in Form

¹⁾ Hans R. Langen, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888. Albert Busch, Inaugur.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.

²⁾ Ann. Chem. 115, 23.

kleiner Nadelchen. — Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da unscharf etwa zwischen 250° — 260° zugleich mit dem Schmelzen Zersetzung eintritt.

	Berechnet für $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_3$:	Gefunden:
N	18,91	18,54 %.

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird im Gegensatz zum Kyaphenin selbst (das erst unter Druck im Rohr im gleichen Sinn Zersetzung erleidet) diese Nitroverbindung leicht verseift, und da hierbei nur die bei 141° schmelzende m-Nitrobenzoësäure entsteht, so ist damit die gleichartige Metastellung der drei Nitroreste direct bewiesen. — Im Uebrigen zeigt sich das m-Trinitrokyaphenin zu einfachen Umsetzungen wenig geeignet, und nicht einmal die Reduction¹⁾ der Nitrogruppen scheint ohne gleichzeitige Umsetzung des Prussiankernes zu gelingen. Zinn und Salzsäure üben in der Kälte auch bei wochenlangem Stehen keine Einwirkung aus, liefern aber beim Kochen (auch in verdünnter alkoholischer Lösung) nur ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und m-Amidobenzoësäure. Ebenso wird durch Schwefelammonium beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° fast gar keine Einwirkung erzielt, beim Erhitzen auf höhere Temperatur — etwa von 200° an — aber evident weiter gehende Umsetzung unter Bildung harzartiger Produkte bewirkt, aus denen eine zur Untersuchung geeignete Verbindung zu isoliren auf keine Weise gelungen ist.

Die Versuche, auch die nitrirten Benzonitrile zu polymerisiren und auf diese Weise event. auch die anderen stellungs-isomeren Trinitrokyaphenine darzustellen, haben nur negative Resultate ergeben, liessen dagegen eine interessante Reihenfolge in dem Verhalten der drei isomeren Mononitrobenzonitrile feststellen.

Metanitrobenzonitril²⁾ wird beim Eintragen in Schwefel-

¹⁾ Vergl. Albert Busch, Inaug.-Dissert. S. 18—22.

²⁾ Bei der Darstellung dieses Präparates, das man nach der von Schöpf beschriebenen Methode in guter Ausbeute und durch einmaliges Umkrystallisiren des gelben Rohproduktes aus kochendem Wasser leicht rein in farblosen, bei 118° schmelzenden, verfilzten Nadelchen erhält, haben wir Gewicht darauf gelegt zu untersuchen, ob analog wie bei der

säurehydrat unter gelinder Wärmeentwicklung aufgelöst. Giesst man die so erhaltene Lösung, nachdem man sie bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Stunden lang sich selbst überlassen hat, in Wasser, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Haufwerk von feinen Krystallnadeln aus, die sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lassen, dann den Schmelzp. 142° – 143° zeigen und sich durch Analyse, wie durch ihre Eigenschaften als m-Nitrobenzamid charakterisiren. Durch Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. unter Umständen, unter denen nichtnitrirtes Benzonnitril ganz unverändert bleibt, wird die Metanitroverbindung also schon vollkommen und glatt unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu dem Säureamid verseift.

Die Analyse des gereinigten m-Nitrobenzamids, für das wir den Schmelzp. zu 143° , den Siedep. zu 310° – 315° bestimmten, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$:	Gefunden:
C	50,6	50,3 %
H	3,6	3,5 „

Die folgende krystallographische Bestimmung der aus wässriger Lösung erhaltenen m-Nitrobenzamidkrystalle verdanken wir Dr. C. C. Stuhlmann:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,3473 : 1 : ?$$

$$\beta = 109^{\circ} 14'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{001\} \text{ OP, } \{110\} \infty \text{ P.}$$

Aus wässriger Lösung erhaltene, bis 4 Mm. lange, bernsteingelbe Prismen. Die Flächen sind meist gekrümmt oder verzogen und geben keine einheitlichen Reflexe. Die c-Axe konnte nicht berechnet werden.

Nitrirung der Benzoësäure auch beim Nitriren des Benzonnitrils neben der Meta- auch die Ortho- und die Para-Nitroverbindung gebildet werden. Es ist dieses nach den Versuchen von Dr. Langen nicht der Fall, denn auch beim sorgfältigsten Aufarbeiten der Mutterlaugen konnte immer nur die Metaverbindung constatirt werden, von der hier noch hervorgehoben sei, dass sie mit Wasserdampf flüchtig ist; allerdings weniger leicht flüchtig, als das einfache Benzonnitril, sodass man die beiden Verbindungen recht wohl durch fractionirtes Uebertreiben mit Wasserdämpfen trennen kann.

	Gemessen:	Berechnet:
(110):(110) =	*103° 40'	—
(110):(001) =	*78° 15'	—
(100):(001) =	—	70° 46'.

Wird m-Nitrobenzonitril in rauchende Schwefelsäure der Concentration, wie sie sich am besten zur Darstellung des Kyaphenins eignet (spec. Gew. 1,845), eingetragen, so löst sie sich unter gelinder Bräunung und unter Wärmeentwicklung auf und nach kurzer Zeit macht sich starker Geruch von schwefliger Säure bemerkbar. Trägt man die Lösung nach mehrstündigem Stehen in das zehnfache Volum kaltes Wasser nach und nach ein, so erhält man einen flockigen Niederschlag von gelblichrother Farbe, der durch seine geringe Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. ausgezeichnet ist, sich dagegen in Eisessig und in Aceton leicht auflöst. Durch Umkrystallisiren aus dem letzteren Lösungsmittel unter gleichzeitigem Entfärben mit Knochenkohle erhält man farblose, tafelförmige Krystalle, welche bei 199° schmelzen und bei den analytischen Bestimmungen sich als

Di-Metanitrobenzoyl-imid: $(\overset{3}{\text{NO}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CO}})_2 \cdot \text{NH}$ zu erkennen gaben.

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	53,3	53,6	53,1 %
H	2,8	2,77	3,0 „
N	13,3	13,7	13,6 „

Beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Schwefelsäurehydrat und Wasser wird dieses Imid leicht und glatt unter Bildung von m-Nitrobenzoësäure und Ammoniumsulfat verseift; in gleicher Weise entsteht beim Kochen mit überschüssigem Alkali das betreffende Salz der m-Nitrobenzoësäure unter Entwicklung von Ammoniak. Eine salzartige Verbindung des Di-Metanitrobenzoyl-imides mit Natrium, wie man sie nach den Angaben von Barth und Senhofer über Dibenzoyl-Imid¹⁾ hätte erwarten sollen, dar-

¹⁾ Ber. 9, 975. Der Widerspruch, in dem unsere Beobachtungen an der Nitroverbindung zu den Angaben Barth und Senhofer's über

zustellen, ist uns in keiner Weise gelungen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das nitrirte Imid in verdünnter Natronlauge nur sehr wenig löslich, und wenn man die Lösung durch Erwärmen unterstützt und auf dem Wasserbad etwas eingengt hat, so scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln m-Nitrobenzamid ab, das ohne weitere Reinigung an seinem Schmelzpunkt und seinen übrigen Eigenschaften zu erkennen ist. Aus der abfiltrirten Lösung entsteht nach dem Ansäuern mit verdünnten Säuren eine reichliche Ausscheidung von m-Nitrobenzoësäure, so dass zweifelsohne die Zersetzung des Imides mit einem Molekül Natronhydrat nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

Auch durch Vermischen einer Lösung des Imids in Aceton mit der Lösung von genau einem Molekül Natronhydrat in Alkohol und Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein anderes Resultat erhalten. Es gestand diese Lösung nach einiger Zeit zu einer gallertartigen Masse, aus der sich aber nichts Festes von Flüssigem trennen liess. Als dann die Masse im Vacuum vollkommen eingetrocknet war, lieferte sie beim Behandeln mit kaltem Wasser, in dem sie sich zum grössten Theil auflöste, wieder m-Nitrobenzamid und nitrobenzoësaures Natron.

das Dibenzoyl-Natriumimid stehen, hat Dr. Langen veranlasst, die Versuche der genannten Chemiker zu wiederholen. Indem ich auf die ausführlichen Angaben in Langen's Inaug.-Dissertat. S. 26—30 verweise, hebe ich hier nur hervor, dass ein Natriumsalz in fester Form zu isoliren auch mit dem Dibenzoylimid nicht gelingt. Das letztere Imid unterscheidet sich von der nitrirten Verbindung durch seine weit grössere Löslichkeit in verdünnten Alkalien, so dass man eine Lösung in zwei-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Schütteln erhält. In dieser Lösung ist, wie man an der auf Salzsäure-zusatz erfolgenden Ausscheidung erkennt, zunächst noch der grösste Theil des Imids als solches, d. h. unverseift, enthalten. Beim Stehen aber nimmt die Menge desselben immer mehr ab, und nach sechsständigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur — schneller beim Erwärmen — erfolgt überhaupt beim Ansäuern eine Abscheidung von Imid nicht mehr. In fester Form ein Natriumsalz des Dibenzoylimides zu erhalten, erscheint hiernach unmöglich, man erhält stets nur ein Gemenge von Benzamid und benzoësaurem Natron.

Das Di-Metanitrobenzoyl-imid schmilzt, wie bereits erwähnt, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmung bei 199° ; bei längerem Erhitzen auf 120° kann es aber auch schon bei dieser Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim raschen Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt. In diesem Zustand schmilzt die Substanz bei noch niedrigerer Temperatur, so dass der Schmelzpunkt sogar auf 80° herabgedrückt werden kann.

Mit den aus Acetonlösung gezogenen Krystallen hat Dr. C. C. Stuhlmann die folgenden Messungen ausgeführt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,3994 : 1 : ?$$

$$\beta = 120^{\circ} 15'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{001\} \infty P, \{110\} \infty P, \{100\} \infty P \infty.$$

Bis 5 Mm. grosse, farblose, dünne Tafeln, die häufig auf $\{001\}$ Streifungen parallel den äusseren Umrissen zeigen.

Unter den beobachteten Flächen konnte keine zur Berechnung der c-Axe dienen.

Gemessen: Beobachtet:

$$(100) : (110) = *64^{\circ} 14' \quad \text{—}$$

$$(100) : (001) = 59^{\circ} 30' \quad 59^{\circ} 45'$$

$$(110) : (001) = *77^{\circ} 21' \quad \text{—}$$

Auf $\{001\}$ tritt eine Axe aus. Die Axenebene ist die Symmetrieebene.

Paranitrobenzonitril stimmt in seinem Verhalten zu Schwefelsäurehydrat noch vollkommen mit seinem Meta-Isomeren überein: Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen entsteht in guter Ausbeute durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser das schon bekannte Paranitrobenzamid vom Schmelzpunkt 198° , wie durch seine anderen Eigenschaften, namentlich durch seine Ueberführung in die bei 238° schmelzende p-Nitrobenzoësäure und Ammoniak beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure charakterisirt. — Wesentlich anders dagegen, wie die Metaverbindung, verhält sich das Paranitrobenzonitril beim Zusammenkommen mit der rauchenden Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845, welche zur Gewinnung des Kyaphenins aus dem nichtnitrirten Benzonitril dient. Zwar erfolgt die Auflösung der p-Nitroverbindung in dieser Säure kaum unter bemerkbar grösserer Wärmeentwicklung, wie in den anderen Fällen, und auch die Entwicklung von schwefliger Säure fällt

gegenüber den bei dem m-Nitrobenzonitril beobachteten Erscheinung nicht auf. Erst wenn nach Verlauf einiger Stunden die mittlerweile beim Stehen nun auch tief dunkel gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser eingetragen wird, dann lässt sich nicht mehr verkennen, dass in diesem Falle zweifellos eine weit tiefer eingreifende Reaction stattgefunden hat, als der Bildung eines Dibenzoyl-imides entspricht. In einer dunkelbraun gefärbten Lösung erhält man einen schwarzen, klumpigen Niederschlag ausgeschieden, der beim Behandeln mit den verschiedenen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. wohl dünne braune Lösungen entstehen lässt, aus diesen aber etwas Krystallinisches zu erhalten nicht gestattet, sondern immer wieder nur zu braunen, schmierigen Produkten führt. Auch durch Sublimation lässt sich eine zur Untersuchung geeignete Substanz aus diesen Abscheidungen nicht gewinnen. — Zur weiteren Untersuchung der noch in der stark schwefelsauren Lösung enthaltenen Produkte wurde zunächst durch Neutralisation mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt. Die vom gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zeigte deutlichen Baryumgehalt und lieferte nach dem Einengen bei einer gewissen Concentration Krystallnadeln von p-Nitrobenzamid in verhältnissmässig recht bescheidener Menge. Eine Sulfonsäure, wie anfangs vermuthet war, findet sich nicht vor, dagegen erhält man schliesslich die charakteristischen Krystalle von Baryumnitrat und damit ist festgestellt, dass das Paranitrobenzonitril schon durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in der Kälte bis zur Abspaltung von Salpetersäure zersetzt wird, also diese tiefgehende Zersetzung erleidet unter Umständen, unter denen das Metanitrobenzonitril in das Di-Nitrobenzoyl-imid, das Benzonitril in Kyaphenin übergeführt wird.

In noch weit höherem Grade zeigt sich unter dem Einfluss von Schwefelsäure das

Orthonitrobenzonitril¹⁾ zersetzbar, denn diese Verbindung fällt etwa derselben tiefgehenden Zersetzung, welche das Paranitrobenzonitril, wie soeben beschrieben, durch rau-

¹⁾ Ueber die Darstellung dieser Verbindung, die übrigens keine besondere Schwierigkeit bietet, vergl. H. R. Langen, Inaug.-Dissert. S. 40.

chende Schwefelsäure erleidet, schon unter der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur anheim. Beim Eintragen des Orthonitrobenzonitrils in Schwefelsäurehydrat erhält man leicht und ohne auffallende Wärmeerzeugung eine klare, gelbe Lösung, die sich dann schnell bräunt und schon nach wenigen Stunden, jedoch ohne Entwicklung von schwefliger Säure, fast schwarz erscheint. Trägt man nun diese Reaktionsmasse in kaltes Wasser ein, so entsteht ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag einer schwarzen Masse, die sich nach dem Abfiltriren der tiefbraunen Mutterlauge in allen Lösungsmitteln, ausser in concentrirter Schwefelsäure und in starken Alkalilaugen, nur sehr wenig löslich zeigt und die bis jetzt auf keine Weise in handliche Form gebracht oder in untersuchbare Produkte übergeführt werden konnte. — Aus der braunen Mutterlauge liess sich beim Verarbeiten in der oben beschriebenen Weise, nachdem die Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat entfernt war, wieder nur Orthonitrobenzamid und zwar in recht geringer Menge und salpetersaurer Baryt isoliren. Eine Sulfonsäure ist auch hier nicht entstanden und offenbar wird für das Orthonitrobenzonitril schon durch Schwefelsäurehydrat die gleiche tiefer gehende Zersetzung bewirkt, zu deren Bethätigung die Paranitro-Verbindung der rauchenden Schwefelsäure bedarf.

Da nach den vorbeschriebenen Beobachtungen immerhin die Auffassung als nicht ausgeschlossen erschien, dass zunächst auch das Orthonitrobenzonitril ganz ebenso, wie seine vorher besprochenen Stellungsisomeren, durch Schwefelsäurehydrat glatt in das entsprechende Benzamid übergeführt würde, und dass es erst das letztere, nämlich das Orthonitrobenzamid sein möchte, welches in Folge der zu langen Andauer der Einwirkung der tiefer gehenden Zersetzung anheimfällt, so wurde bei einer Wiederholung der Versuch früher unterbrochen. Dabei zeigte sich denn, dass unter diesen Umständen ein guter Theil des Nitrils unverändert geblieben war, während der Rest etwa in dem gleichen Verhältniss, wie bei dem zuerst beschriebenen Versuch das Ganze, einerseits als tiefer zersetzt, andererseits als nur in Orthonitrobenzamid übergegangen constatirt werden konnte.

Dass in der That die Entstehung der ersten gelben Lö-

sung nur auf einer mechanischen Auflösung des unveränderten Nitrils in der Schwefelsäure ohne jede chemische Veränderung beruht, geht zur Genüge aus der Thatsache hervor, dass nach den systematischen Versuchen von Dr. Langen noch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,75 (80% Hydrat, 20% Wasser) das Orthonitrobenzonitril beim Schütteln in der Kälte in reichlicher Menge auflöst und dass, während alle Lösungen in concentrirterer Säure beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Bräunung die beschriebene Zersetzung erleiden, diese Lösung auch nach tagelangem Stehen, abgesehen von einer geringen Braunfärbung, keine wesentliche Veränderung erlitten hat und daher beim Eintragen in kaltes Wasser fast die ganze Menge des aufgelösten Nitrils unverändert wieder ausscheidet. Wird die Lösung des Nitrils in solcher Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,75 längere Zeit auf 100° erwärmt, bis sie beim Eingiessen in kaltes Wasser direct einen Niederschlag nicht mehr giebt, so krystallisirt nach einiger Zeit eine geringe Menge von Orthonitrobenzamid in den nach dem Reinigen durch ihren Schmelzpunkt von 174° charakterisirten Nadeln aus. Durch Neutralisiren mit Ammoniak, Eindampfen der neutralen Flüssigkeit und Behandeln des auf diese Weise gewonnenen Krystallgemisches mit Alkohol lässt sich noch eine weitere Menge des Orthonitrobenzamids (vom Ammoniumsulfat getrennt) gewinnen. Immerhin ist die ganze Ausbeute eine verhältnissmässig geringe und zudem bedarf das Präparat zur Reinigung von den gleichzeitig gebildeten Zersetzungsprodukten der mehrmaligen Umkrystallisation.

Weit besser gelingt die Ueberführung des Orthonitrobenzonitril in Orthonitrobenzamid unter Anwendung von Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6 (70% Hydrat und 30% Wasser). Von solcher Säure wird in der Kälte allerdings nur wenig Nitril aufgelöst, bei Wasserbadtemperatur aber geht die Auflösung des letzteren in etwa dem zehnfachen Volum der Schwefelsäure ohne wesentliche Zersetzung leicht zu einer klaren, gelben Flüssigkeit vor sich, die man nun nur noch kurze Zeit zum Sieden zu erhitzen braucht, um die glatte und vollständige Ueberführung des Nitrils in das Säureamid zu bewirken. Die Vollendung der Reaction dokumentirt sich wieder dadurch, dass beim Eintragen der gekochten Masse in kaltes

Wasser eine Ausscheidung nicht mehr erfolgt. Zur Gewinnung des Benzamids neutralisirt man die schwefelsaure Lösung besser, als mit Ammoniak, mit Kaliumcarbonat, fällt sodann das gebildete Kaliumsulfat mit Alkohol aus und gewinnt aus der von den Sulfatkrystallen getrennten Lösung das kaum gefärbte Orthonitrobenzamid fast rein in nahezu quantitativer Ausbeute. — Die langen, glasglänzenden, farblosen Nadeln schmelzen bei 174° und destilliren unzersetzt bei 317° .

Ist durch die beschriebenen Versuche der Nachweis geliefert, dass die drei nitrirten Benzonitrile durch rauchende Schwefelsäure nicht zu Kyapheninen polymerisirt werden können, sondern entsprechend der Reihenfolge Meta-, Para-, Ortho- immer leichter einer tiefergehenden Zersetzung durch Schwefelsäure anheimfallen, so muss andererseits bemerkt werden, dass auch die Ueberführung des einfachen Benzonitrils in Kyaphenin durch rauchende Schwefelsäure, wenigstens so, wie wir diese Reaction studirt haben, durchaus keine glatte, auch nur annähernd quantitativ verlaufende ist, sondern dass wir wohl bei keinem Versuch mehr wie höchstens 10% Kyaphenin zu gewinnen vermochten, während der weitaus grösste Theil des Benzonitrils in sauerstoffhaltige Verbindungen: Dibenzoylimid, Benzamid etc. übergeführt wird und demnach unter der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auch Veränderung unter Wasseraufnahme in demselben Sinne, wie die drei nitrirten Benzonitrile, erleidet.

Die andere, von Cloëz¹⁾ zur Darstellung des Kyaphenins aus Benzonitril angegebene, Methode mittelst Natriums haben wir bisher nur in ätherischer Lösung und hauptsächlich mit der m-Nitroverbindung versucht. Die letztere wurde in der zureichenden Menge absoluten Aethers gelöst, mit etwa $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts in dünne, blanke Scheiben geschnittenen Natriums versetzt und das Ganze 12 Stunden lang im Sieden erhalten, endlich noch verschieden lange Zeit sich selbst überlassen. Die Natriumstückchen haben ihren Glanz verloren, sind aber von einer nur so hauchdünnen, bräunlichen Haut überzogen, dass es nicht möglich ist, dieselbe zur Untersuchung

¹⁾ JB. 1868, S. 715.

zu bringen. Im Uebrigen wird beim Eindunsten der ätherischen Lösung das m-Nitrobenzonitril unverändert bei 118° schmelzend wiedererhalten.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass auch die directe Nitrirung des m-Nitrobenzonitrils als solchen nicht gelingt. In rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 löst sich das Nitril leicht auf, fällt aber beim Eintragen dieser Lösung in Wasser wieder unverändert aus. Von der gleichen Wirkungslosigkeit zeigt sich ein Gemisch aus gleichen Theilen dieser rauchenden Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat selbst nach dem Steigern der Temperatur auf 100°. Erst wenn die Lösung des m-Nitrobenzonitrils in einem solchen Nitrirungsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt ist, wird die vollständige Nitrirung erzielt, zugleich aber ist dann auch stets die Verseifung des Nitriles erfolgt. Das einzige entstehende Produkt ist die (3—5)-Dinitrobenzoëssäure vom Schmelzp. 202°. Und an diesem letzteren Resultat wird auch nichts geändert dadurch, dass man dem Nitrirungsgemisch Phosphorpentoxyd zusetzt, um die Verseifung zu verhindern. Allerdings wird unter diesen Umständen die Nitrirung schon durch zweistündiges Erhitzen auf 100° vollständig erreicht, aber die Verseifung ist wider alles Erwarten doch nicht unterdrückt, und es ist auch hier nur wieder die Dinitrobenzoëssäure, kein Dinitrobenzonitril entstanden.

Ebenso zeigt das m-Nitrobenzonitril eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Brom. Nicht nur, dass von einer Bromirung nach den gewöhnlichen Methoden keine Rede ist, löst sich das Nitril in Brom leicht auf und krystallisirt auch nach längerem Kochen und nach dem Abdestilliren eines Theiles des Broms unverändert aus dieser Lösung wieder aus. Erst im geschlossenen Rohr, wenn die Temperatur über 200° steigt, tritt eine Einwirkung des Broms auf dieses Nitril ein, dann erfolgt aber auch, wie es scheint, schon bei 200°—220° eine complicirte tiefer gehende Zersetzung, deren verschiedenartige Produkte noch nicht näher untersucht sind.

In gleicher Weise, wie oben für die Nitroverbindungen beschrieben ist, wurde es auch mit verschiedenen Halogenderivaten des Benzonitriles versucht, dieselben zu den entspre-

chenden Kyapheninen zu polymerisiren. Diese Trimolekularisirung scheint jedoch, sobald am Benzolkern bestimmte Substituenten, oder vielleicht auch sobald überhaupt (?) solche vorhanden sind, nicht mehr einzutreten, wenigstens konnten wir auf diesem Wege bisher nicht ein einziges Produkt von der empirischen Zusammensetzung eines substituirten Nitriles erhalten, das sich auch nur entfernt durch die für das Kyaphenin so charakteristischen Eigenschaften (geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und hoher Schmelzpunkt) als ein Abkömmling desselben geltend machte. Ausführlicher auf diese Untersuchungen, die seit längerer Zeit wieder aufgenommen sind und gegenwärtig noch fortgesetzt werden, einzugehen, behalte ich mir für später vor. Hier möchte ich nur noch einige Thatsachen anführen, die, bei dieser Gelegenheit beobachtet, in einer anderen Hinsicht von Interesse sind.

Schon wiederholt ist von mir darauf hingewiesen worden, dass für substituirte Aniline, in denen die p-Stellung und die o-Stellungen zum Amidrest am Benzolkern in bestimmter Weise, namentlich zum Theil durch die Nitrogruppe besetzt sind, die Diazotirung in bemerkenswerther Weise erschwert wird, so dass sie unter Umständen nur durch Anwendung der energischsten Hilfsmittel (wie Lösung in Schwefelsäurehydrat) und selbst dann nur unvollständig erreicht werden kann. Es ist dieses Verhalten zuerst von Stavenhagen¹⁾ für das (4)-Nitro-(2—6)-Dichloranilin constatirt worden, für welches die Darstellung eines Diazoproduktes damals gar nicht, die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff aber nur in complexer Reaction mittelst Aethylnitrit im statu nascendi durchgeführt werden konnte. Später ist dieselbe Erscheinung von mir und Herbabny²⁾ z. B. für das (6)-Nitro-(2)-Brom-p-toluidin und ausführlich von mir und Beysen³⁾ für das (2—6)-Dinitro-p-toluidin beschrieben worden. Von Busch wurde zur Vervollständigung der früheren Beobachtungen noch das (6)-Nitro-(2—4)-Dibromanilin genauer untersucht, im Wesentlichen mit dem gleichen Resultat, wie es

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1889, S. 17 ff. — Vergl. auch S. 47 ff.

²⁾ Ann. Chem. 265, 370.

³⁾ Das. 266, 224.

sich aus den Angaben Stavenhagen's folgert, d. h. die Diazotirung in salzsaurer Lösung ist nicht, in Schwefelsäurehydrat-Lösung kaum, höchstens ganz unvollkommen zu erreichen, während die Einführung von Wasserstoff an Stelle des Amidorestes durch Aethylnitrit im statu nascendi auch hier ziemlich glatt gelingt.

Dass das Pentabromanilin der Diazotirung unter den gewöhnlichen Umständen nicht zugänglich ist und durch Aethylnitrit nicht angegriffen wird, ist schon von Körner¹⁾ im Jahre 1875 festgestellt, und wir haben bestätigt, dass bei diesem Präparat auch die Anwendung von Schwefelsäurehydrat nichts hilft, ja dass ebenso Aethylnitrit im statu nascendi ohne Wirkung bleibt, resp. erst beim lange fortgesetzten Erhitzen der, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung zum Sieden eine offenbar tiefergehende Zersetzung hervorruft.

Die symmetrischen (2—4—6)-Trihalogen-Aniline dagegen setzen dem Diazotiren ähnliche Schwierigkeiten nicht entgegen und, wenn sie auch nicht in verdünnter Salzsäure ohne Weiteres umzusetzen sind, so lassen sie sich doch, ebenso wie die (2—6)- und die (2—4)-Dihalogen-Aniline, in salzsaurer Lösung unter den richtigen Verhältnissen glatt und ordnungsmässig diazotiren. —

Um so auffallender ist es, dass wir das (2—3—5—6)-Tetrabrom-Anilin, in dem die p-Stellung zum Aminrest von Wasserstoff eingenommen, also gar nicht substituiert ist, der Diazotirung etwa ebenso unzugänglich, wie das Pentabromanilin, fanden!

(2—3—5—6)-Tetrabromanilin:

Diese Verbindung ist bisher noch nicht bekannt. Wir haben sie dargestellt vom symmetrischen (1—2—4—5)-Tetrabrombenzol (Schmelzp. 175°) aus, indem wir dessen Mononitroderivat in der gewöhnlichen Weise reducirten.

¹⁾ JB. 1875, S. 344.

Das (2—3—5—6)-Tetrabrom-(1)-Nitrobenzol wird in guter Ausbeute und leicht rein erhalten, wenn man das Tetrabrombenzol in reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 löst, diese Lösung etwa 12 Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt und dann in Wasser giesst. — Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 nitriert auch in der Wärme gar nicht oder nur sehr langsam, während Säure vom spec. Gew. 1,52 in der Wärme zu bromärmeren Nebenprodukten führt.

Das sym. Tetrabromnitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, kleinen, glitzernden Blättchen, welche bei 168° schmelzen.

	Berechnet für $C_6HBr_4NO_2$:	Gefunden:
N	3,19	3,22 %.

Zur Reduction löst man die Nitroverbindung in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von conc. Salzsäure hinzu und trägt die berechnete Menge Zinnchlorür in kleinen Dosen ein. Nach sechstündigem Erwärmen der Reactionsmasse auf dem Wasserbade wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol verjagt. Bei genügender Verdünnung der wässrigen Lösung scheint ein Zinn-doppelsalz nicht zu existiren, — der erhaltene Niederschlag enthält das freie Tetrabromanilin und dieses wird aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 130° gewonnen.

	Berechnet für $C_6HBr_4 \cdot NH_2$:	Gefunden:
Br	78,2	77,97 %
N	3,42	3,42 „ .

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird auch schon in der Kälte das Tetrabromanilin leicht und glatt in Bromanil übergeführt, und damit ist für die 4 Bromatome, abgesehen von allem anderen, auch der directe Stellungsnachweis geliefert.

Durch salpetrige Säure, selbst als dieselbe in Form einer kalt hergestellten Auflösung von Natriumnitrit in Schwefelsäurehydrat der Lösung des Anilins in demselben Lösungsmittel zugegeben wurde, konnte die Entstehung einer Diazoverbindung nicht constatirt werden, wenigstens liess sich mit der längere Zeit stehengelassenen Reactionsmasse unter keinen Umständen auch nur andeutungsweise die sonst so scharfe

Azofarbstoffreaction zur Wahrnehmung bringen, und ausserdem konnte schliesslich der grösste Theil des Tetrabromanilins unverändert wiedergewonnen werden. Erst wenn dasselbe mit dem Reaktionsgemisch aus Alkohol, conc. Schwefelsäure und Natriumnitrit längere Zeit zum Kochen erhitzt war, dann stellten sich Umsetzungen, aber unverkennbar anderer Art ein. Eine einfache Entamidirung, d. h. ein einfacher Austausch des Amidrestes gegen Wasserstoff konnte auch so nicht erzielt werden.

Zieht man mit diesen Thatsachen das Verhalten der symmetrischen Trihalogen-Aniline in Vergleich, so muss es fast scheinen, dass in diesem Fall weniger die Stellung der negativen Elementaratome, als wie vielmehr die grössere Zahl derselben, ihre Anhäufung das Maassgebende ist, welches für die Nichtdiazotirbarkeit entscheidet. Den in dieser Hinsicht zunächst interessirenden Fragen, betreffs der anderen Tetrabrom-, sowie der Tetrachlor-Aniline, ferner der Trihalogen-Toluidine etc., aber auch einer Reihe von die Nitro-, resp. die Sulfon-Gruppe enthaltender Verbindungen, ist bereits zur experimentellen Beantwortung in meinem Institut näher getreten.

Wie aber hier die Umsetzungsfähigkeit der aromatischen Amine, soweit sie sich nach gewissen inneren Gleichgewichtsbeziehungen im Molekül regelt, für die praktische Darstellung der Säurenitrile auf diesem Wege bestimmte Grenzen setzt, ebenso zeigen andererseits auch diese Nitrile, was ihre Fähigkeit zu gewissen Umsetzungen anbetrifft, sich ausserordentlich verschieden je nach bestimmten Differenzen in ihren Zusammensetzungsverhältnissen. Und zwar bezieht sich das gerade ganz besonders auf die, die Nitrile als solche specifisch charakterisirende Eigenschaft, durch Aufnahme von Wasser über verschiedene amidartige Zwischenprodukte in die entsprechenden Säuren übergeführt zu werden. — Mit den jüngsten Publicationen von Küster und Stallberg¹⁾ über Cyanderivate des Mesitylens kennt man gegenwärtig im Ganzen 7 Nitrile, deren Verseifung bisher nicht ausgeführt ist, denn zu den 5, von den genannten Chemikern, a. a. O., aufgeführten Verbin-

¹⁾ Ann. Chem. 278, 209.

dungen kommen noch das Pentachlor- und das Pentabrom-Benzonitril¹⁾ hinzu. Ausserdem aber findet sich in unserer Literatur, z. B. in den oben citirten, von mir in Gemeinschaft mit Herbabny, Beck, Beysen etc. veröffentlichten Arbeiten eine ganze Anzahl von derartigen aromatischen Nitrilen beschrieben, deren Ueberführung in die Säuren nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure sich so bemerkenswerthe Schwierigkeiten entgegenstellen, dass wir zeitweise auch für einige von diesen an der Möglichkeit ihrer Verseifung zweifeln konnten.

Nach unseren mannigfaltigen Erfahrungen ist es in solchen Fällen zu empfehlen, resp. lässt es sich unter Umständen gar nicht umgehen, die Ueberführung des Nitrils in die Säure in zwei getrennte Vorgänge zu zerlegen. Die erste Umsetzung beschränkt sich dann auf die Erzeugung einer intermediären, amidartigen Verbindung (Imidsäureanhydrids, Dibenzoylimids oder Benzoylimids etc.) und wird am besten durch Schwefelsäure erzielt, wobei freilich alles darauf ankommt, für jeden einzelnen Fall die richtige Concentration der Schwefelsäure und die dazu gehörige Temperatur der Einwirkung herauszufinden, etwa in analoger Weise, wie es in den Eingangs mitgetheilten Untersuchungen über die drei Nitrobenzonitrile ausgeführt ist. Die zweite Phase der Hydrolyse, die eigentliche Spaltung in Ammoniak und Säure, ist dann bald besser mit Alkali, bald vortheilhafter mit Salzsäure zu bewirken und auch dazu ist im letzteren Fall unter Umständen noch Erhitzen im Rohr über 200° nöthig. — Eingehendere Mittheilungen werde ich folgen lassen, sobald die gegenwärtig noch in mancherlei Richtungen fortgesetzten Untersuchungen zum Abschluss gekommen sind.

Freiburg i. B., Februar 1895.

¹⁾ Ber. 16, 2885 u. 2892.