

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Über die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf  
gebromte Nitrile**

**Luria, Schmera**

**1898**

[urn:nbn:de:bsz:31-273842](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273842)

III, 48

Luria, Schmera  
(1898)

(T. H. 2122)





676  
J

Ueber die Einwirkung  
von  
**Bromwasserstoffsäure**  
auf  
**gebromte Nitrile.**

Inaugural-Dissertation  
zur  
**Erlangung des naturwissenschaftlichen Diploms  
für technische Chemie**

einer  
Hohen naturwissenschaftlichen Prüfungskommission  
der Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von  
**Schmera Luria**  
aus Mohilew am Dniepr (Russland).

1948. S. 147

Karlsruhe.  
Druck der Aktiengesellschaft „Badenia“.  
1898.

m. 48.



Bibl. Techn. Hochschule  
Archiv der Hochschulschriften



Meiner theueren Lebensgefährtin

Frau Anna Luria

gewidmet.



Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is faint and difficult to decipher but appears to include a name and possibly a title or address.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. This line appears to be a name, possibly "Franz Anton ...".





Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimerath Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine stets bereitwillige Unterstützung mit Rath und That meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein, Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, sowie Herrn Dr. R. Camps für die mir während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule stets bereitwilligst erwiesenen lehrreichen Winke hiermit herzlichst zu danken.

Vorzugsweise Arbeit wurde auf Veranlassung und unter  
Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. K. Thoma  
in ständiger Verbindung der Technischen Hochschule  
zu Karlsruhe ausgeführt.  
Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinen hoch-  
verehrten Lehrer für seine stets bereitwillige Unterstützung  
bei der Arbeit und dem gütigen entgegenen Dank zu sagen.  
Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Thoma  
für die während meiner Studien an der Technischen  
Hochschule stets freundlich gewährten Rat und Hilfe  
mit warmem Dankes zu bedanken.



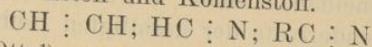
Durch die van't Hoff'sche Theorie findet die längst bekannte Thatsache, dass ungesättigte Verbindungen viel reaktionsfähiger sind als die gesättigten, eine befriedigende Erklärung. Diese Reaktionsfähigkeit wächst mit dem Uebergange des Aethans und seiner Homologen zu den Aethylenen, Polyäthylenen oder Acetylenen. Bei dem Uebergang der Homologen des Aethans in Aethylen — und Acetylenhomologen müssen je zwei von einander entferntere Valenzen möglichst nahe aneinander gebracht werden, wodurch die Bindevalenz eine schwächere, resp. stärkere Ablenkung erfährt. So ist es verständlich, warum bei den ungesättigten Verbindungen die Festigkeit geringer, die Reaktionsfähigkeit dagegen grösser ist. Letztere tritt durch die Additionsfähigkeit von Halogenen, Salzsäure, Bromwasserstoff etc. deutlich zu Tage. Die ungesättigten Valenzen, welche sich zu sättigen bestrebt sind, üben eine grössere Anziehung auf die Halogenatome aus, als diese es gegeneinander thun. Durch diesen Vorgang entstehen Halogenderivate der gesättigten Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe.

Was die Addition der Halogenwasserstoffsäuren betrifft, so hat sich die Regelmässigkeit ergeben, dass Chlorwasserstoff sich am schwersten, Bromwasserstoff leichter, Jodwasserstoff sich am leichtesten addirt, ein Verhalten, welches durch den Grad der Negativität der Halogenatome in Bezug auf einander leicht erklärlich ist. Mit diesen Thatsachen steht auch das bekannte Verhalten der drei Halogenwasserstoffsäuren im Einklang, indem die Salzsäure die beständigste ist, die Jodwasserstoffsäure dagegen sehr leicht unter dem Einfluss des Lichts bei Gegenwart von Sauerstoff in ihre Componenten zerfällt.

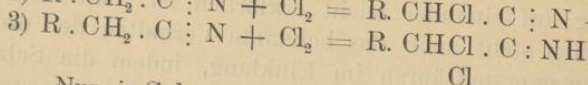
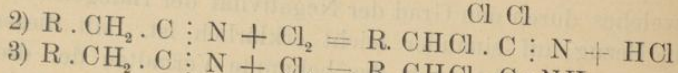
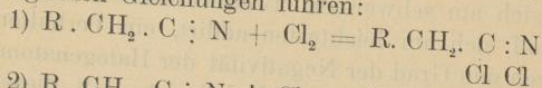


Wenn auch die moderne Stereochemie bis jetzt zwar noch nicht weit über das Studium des Kohlenstoffs hinausgekommen ist, so sind doch bereits zahlreiche Versuche gemacht worden, um die Vorstellung der Anziehungsrichtungen anderer Elemente im Raume ähnlich wie beim Kohlenstoff zu begründen. Diese Bestrebungen sind bis jetzt hauptsächlich beim Stickstoff von Erfolg gekrönt worden. Die Hantzsch-Werner'sche Oxim-Theorie ist eine Errungenschaft in dieser Richtung. Diese Forscher nehmen die Anziehungen des Stickstoffs in der Richtung der Tetraëderkanten an. Aber auch die Gegner dieser Theorie, welche die Valenzen des Stickstoffs in einer und derselben Ebene gelegt wissen wollen, müssen nothgedrungen zugeben, dass jedes Mal, wenn ein Stickstoffatom und ein Kohlenstoffatom mit einander mehrfach verkettet sind, unbedingt eine Ablenkung der Valenzen des Stickstoffs gegen die Valenzrichtungen des Kohlenstoffs stattfinden muss. Diese Erwägung zeigt also, dass bei mehrfacher Bindung von Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Spannungen herrschen, wie zwischen je zwei Kohlenstoffatomen. Durch diesen Umstand lässt sich die grosse Reaktionsfähigkeit dieser Körper erklären.

Der Acetylenreihe beim Kohlenstoff entsprechen die Nitrile beim Stickstoff und Kohlenstoff.



Schon Otto<sup>1)</sup> versuchte Chlor auf Nitrile einwirken zu lassen. Diese Reaktion konnte entweder zu einem Additionsprodukt oder zu einem Substitutionsprodukt nach folgenden Gleichungen führen:

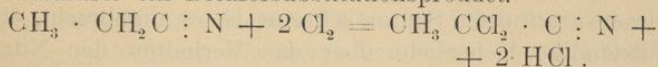


Nur ein Substitutionsprodukt nach Gleichung 2) konnte obengenannter Forscher beobachten. Es schien demnach,

<sup>1)</sup> Ann. 116, 195.



als ob die Nitrile, abweichend von den entsprechenden Acetylenen, Chlor nicht zu addiren im Stande wären; sogar bei längerem Einleiten von Chlor auf Nitril gelang es Otto nicht, ein Additionsprodukt zu erhalten, sondern es resultirte ein Dichlorsubstitutionsproduct.



Was Otto beim Chlor nicht gelang, versuchte Engler<sup>1)</sup> mittelst Brom durchzuführen. Bei der Einwirkung von Brom auf Nitrile entstand analog wie bei Otto ein Substitutionsprodukt, welches aber ausserdem noch ein Molekül Bromwasserstoff gebunden enthielt. Ob dies Produkt aber ein wirkliches Additionsprodukt oder eine ähnliche Anlagerung wie beim Salmiak war, konnte wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht ermittelt werden. Die angelagerte Bromwasserstoffsäure konnte nur durch Substitution des Broms entstanden sein; mithin hat das intermediäre bromsubstituirte Nitril Bromwasserstoff angelagert. Als ein weiterer Beweis hiefür mag gelten, dass es Gautier<sup>2)</sup> gelang, Salzsäure mit Nitrilen zu vereinigen, und so konnte man voraussetzen, dass Nitrile sich ebenfalls mit Bromwasserstoff verbinden würden. Dem entsprechend erhielt Engler thatsächlich die erwarteten Verbindungen. Die nähere Untersuchung dieser Körper ergab jedoch abweichend von Gautier's Versuchen, dass nicht nur ein Molekül Bromwasserstoff, sondern deren zwei von den Nitrilen aufgenommen werden. Bevor diese unerwartete Beobachtung gemacht wurde, konnte man das Vereinigungsprodukt von einem Molekül Nitril mit einem Molekül Salzsäure als eine salmiakartige Verbindung annehmen; da aber nach Engler's Arbeiten ein Molekül Nitril zwei Moleküle Bromwasserstoff aufnahm, so musste man zur Erklärung dieser Thatsache die Addition, also die theilweise Aufhebung der dreifachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu Hilfe nehmen. Ich werde später die

<sup>1)</sup> Ann. 149, 305.

<sup>2)</sup> Ann. 149, 29.



Michael-Wing'sche Arbeit besprechen, durch welche diese Forscher nachweisen, dass bei der Addition von Halogenwasserstoff an Nitrile das Halogen an Kohlenstoff, der Wasserstoff an Stickstoff tritt.

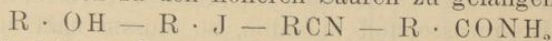
Bevor ich zu meinen Versuchen mit den Nitrilen der  $\alpha$  bromsubstituirten Säuren schreite, ist es angebracht, eine vollständige Uebersicht über das Verhalten der Nitrile gegenüber neutralen, alkalischen und sauren Substanzen an der Hand der Literatur zu geben.

Es gibt nicht viele Körperklassen der organischen Chemie, die eine so verschiedenartige Reaktionsfähigkeit zeigen, wie die Klasse der Nitrile.

Die Verseifung zu Säureamiden und zu Säuren, die Bildung von Thiamiden, von Amid- und Imidhalogeniden, von Amidinen und Imidoäthern; die Polymerisationserscheinungen, welche zur Entdeckung der interessanten Kyanalkine und Pyrimidinderivate geführt haben, — so gestaltet sich die vielleicht noch unvollständige Reihe der Reaktionen, welche die Nitrile aufweisen.

Fragen wir nach der Ursache dieser bemerkenswerthen Reaktionsfähigkeit, so werden wir wohl kaum eine andere Erklärung finden als die, dass die Nitrile im Stande sind, Körper sowohl neutraler als auch saurer oder alkalischer Natur aufzunehmen, indem die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zum Theil gelöst wird. Auf Grund dieser Fähigkeit kann man die Reaktionen der Nitrile in drei grosse Gruppen theilen.

I. Die Anlagerung von Körpern neutralen Charakters, namentlich des Wassers. Diese ist für die synthetische Chemie von grösster Bedeutung, da sie es gestattet, von den Alkoholen zu den höheren Säuren zu gelangen.



Die Reaktion vollzieht sich mit 2 Mol.  $H_2O$  nach folgender Gleichung:



und besitzt eine durchaus allgemeine Giltigkeit; nur in wenigen Fällen gelingt es nicht, die Anlagerung von

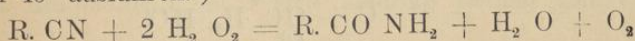


Wasser zu bewerkstelligen, z. B. beim Tetramethylbenzonnitril und Pentamethylbenzonnitril, wie A. W. von Hoffmann nachgewiesen hat.<sup>1)</sup>

Was die Verseifung des Nitrils anbetrifft, so vollzieht sich dieselbe durch Kochen mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren; in einzelnen Fällen, z. B. bei den  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrilen, wie meine Versuche zeigten, gelingt es schon, die Reaktion rasch und vollständig beim Kochen mit Wasser herbeizuführen.

Im Jahre 1869 konnte Engler auch das Zwischenprodukt bei dieser Reaktion, das Säureamid, welches durch Anlagerung von einem Molecül Wasser an Nitrile entsteht, isoliren.<sup>2)</sup>

Zum Zwecke der Auffindung einer bequemeren Darstellungsmethode der Nitrile hatte Engler Versuche angestellt über das Verhalten des Acetamids bei höheren Temperaturen. Er liess sich hierbei von dem Gesichtspunkte leiten, dass das Acetamid sich in Wasser und Nitril zerlegen würde, aber es zeigte sich bald, dass selbst beim Erhitzen des Acetamids auf  $360^\circ$  im zugeschmolzenen Rohre eine Abspaltung von Wasser nicht eingetreten war. Diese Thatsache berechtigte ihn zu der Schlussfolgerung, dass sich mit Wahrscheinlichkeit beim Erhitzen von Acetonitril mit Wasser umgekehrt das Acetamid bilden würde, und in der That wurden beim Erhitzen von einem Molecül Nitril mit einem Molecül Wasser auf  $180^\circ$  im Rohr zwei Schichten erhalten, von denen die obere aus noch unzersetztem Acetonitril bestand, während die untere sich als eine mit Acetamid und essigsauerm Ammonium gesättigte wässrige Lösung erwies. Bei niedriger Temperatur lässt sich diese Reaktion rasch durch die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von etwas Kalilauge bei  $40^\circ$  ausführen.<sup>3)</sup>



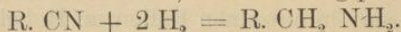
<sup>1)</sup> Ber. 17 1915; 18, 1824.

<sup>2)</sup> Ann. 149, 305.

<sup>3)</sup> Radziszewsky Ber. 18,355.

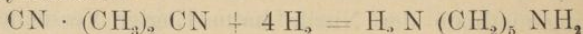


Von grosser Bedeutung ist auch die von Mendius im Jahre 1862 aufgefundene Fähigkeit der Nitrile, den völlig indifferenten Wasserstoff zu addiren. Die Addition vollzieht sich in Statu nascendi bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Zink, unter Bildung primärer Amine.

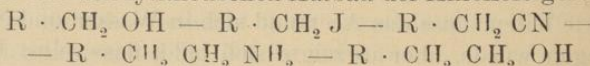


Auf diese Weise stellte Mendius Methylamin aus Blausäure, Aethylamin aus Acetonitril, Propylamin aus Cyanäthyl dar.<sup>1)</sup>

Eine Darstellungsmethode, die bessere Ausbeuten lieferte wie die von Mendius, fand Ladenburg<sup>2)</sup>, der die Cyanide in absol. Alkohol löste und in die siedende Lösung überschüssiges Natrium eintrug. Auf diese Weise erhielt er ohne grosse Verluste aus Trimethylencyanid das Pentamethylendiamin



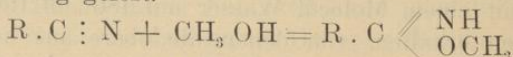
Die Mendius'sche Reaktion ist von grosser Wichtigkeit, da sie uns den synthetischen Aufbau der Alkohole gestattet.



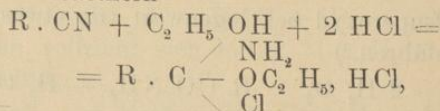
Während sich bei der Verseifung der Nitrile zu den Säureamiden von den drei Bindungen der Cyangruppe zwei auflösen,



wird bei der Einwirkung von Alkoholen auf Nitrile nur eine Bindung gelöst.



Diese letzte Reaktion vollzieht sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch des Nitrils mit Alkohol.<sup>3)</sup> Es entstehen hierbei zunächst die Chlorhydrate von Chloramidoaethern



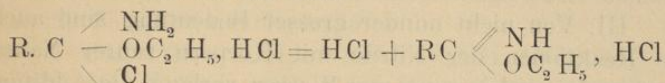
<sup>1)</sup> Ann. 121, 120.

<sup>2)</sup> Ber. 17, 156.

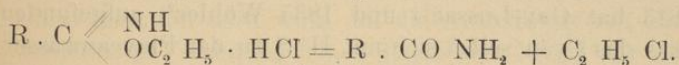
<sup>3)</sup> Pinner und Klein B. 10, 1669; 16, 352; 1643, 17, 182.



letztere aber sind äusserst unbeständig und gehen sehr leicht unter Verlust eines Moleküls Salzsäure in die Chlorhydrate der Imidoaether über

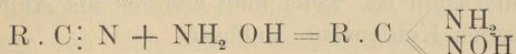


Diese Chlorhydrate sind meist schön Krystallisirte Verbindungen; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Abgabe von Halogenalkyl und Bildung von Säureamiden



Im experimentellen Theil dieser Arbeit sollen mehrere Versuche zur Kondensation der  $\alpha$  bromsubstituirt Nitrile mit Alkoholen und Bromwasserstoff beschrieben werden, die zur Auffindung der bromwasserstoffsäuren Salze der  $\alpha$  bromsubstituirt Bromamido- und Imidoaether führten. Diese Salze sind theilweise krystallinische, theilweise sehr hygroskopische farblose Körper, von denen nur einige beständig sind.

II. Von den Reaktionen der Nitrile mit Körpern alkalischer Natur ist deren Vereinigung mit Hydroxylamin zu erwähnen. Diese Reaktion ist von Thiemann und seinen Schülern näher studirt worden.<sup>1)</sup> Sie geht im Allgemeinen in guter Ausbeute von Statten bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Nitril, oft erst unter Erwärmen im Autoclaven, und dient als Darstellungsmethode der Klasse der Amidoxime



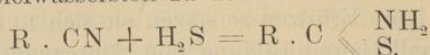
Diese Körper zeigen ganz das Verhalten von Säuren, d. h. sie lösen sich mit gleicher Leichtigkeit in Säuren wie in Alkalien und werden bei genauer Neutralisation wieder ausgeschieden. Mit Mineralsäuren bilden sie beständige, mit Basen leicht zersetzliche Salze. Von den Amidoximen leiten sich mehrere Reihen von Ver-

<sup>1)</sup> Ber. 17,126, 1685; 18,1000.



bindungen, wie die Azoxime, die Hydroxamsäuren etc. ab, auf welche ich wegen ihrer nur fernen Beziehungen zu meinem Arbeitsgebiete hier nicht näher eingehen will.

III. Von nicht minder grosser Bedeutung sind auch die Reaktionen der Nitrile mit Körpern saurer Natur. Analog der Anlagerung von Wasser verläuft die Addition von Schwefelwasserstoff zu den Thiamiden



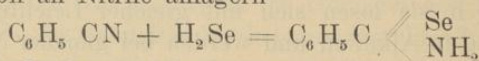
1815 hat Gay-Lussac<sup>1)</sup> und 1835 Wöhler<sup>2)</sup> aufgefunden, dass das Cyan selbst sich mit H<sup>2</sup>S zu der Flaveanwasserstoffsäure NC . CS . NH<sub>2</sub> und der Rubeanwasserstoffsäure NH<sub>2</sub> CS . CS NH<sub>2</sub> verbindet. Später erhielt man ähnliche Körper aus anderen Nitrilen, ohne über deren Konstitution ganz im Klaren zu sein. Erst Bernthsen<sup>3)</sup>, der dies Verhalten einem eingehenden Studium unterzog, konnte mit Sicherheit die Konstitution dieser interessanten Körperklasse feststellen.

Zur Darstellung der Thiamide leitet man durch die alkoholische Lösung des Nitrils, die wenig Ammoniak enthalten muss, Schwefelwasserstoff, und wiederholt nach einiger Zeit die Operation, dann ist in der Lösung das Thiamid enthalten. Die Thiamide reagiren mit Ammoniak unter Bildung von Amidinen



eine Reaktion, die völlig analog der Bildung von Guanidin aus Thioharnstoff ist, wenn man ersteres als Amidin der zweibasischen Kohlensäure auffasst.

Ebenso wie Schwefelwasserstoff lässt sich auch Selenwasserstoff an Nitrile anlagern



wie F. v. Deckens nachgewiesen hat.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> An. chim. 15,146.

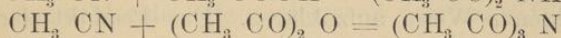
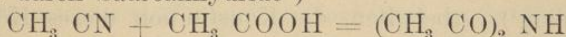
<sup>2)</sup> Pog An. 3,77; Liebig und Wöhler Jbid 107; Völckel Ann. 38,314

<sup>3)</sup> Ann. 184,290.

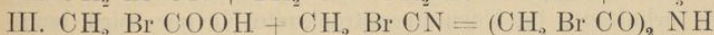
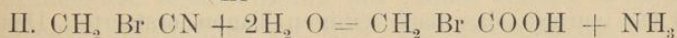
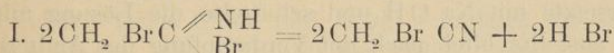
<sup>4)</sup> Ber. 7,127a.



Analog der Bildung primärer Säureamiden aus Nitrilen durch Anlagerung von Wasser, entstehen aus ihnen durch organische Säuren<sup>1)</sup> sekundäre Säureamide; tertiäre Säureamide durch Säureanhydride<sup>2)</sup>



Engler bemerkte die Bildung der sekundären Säureamide beim Kochen seiner aus den Nitrilen und Brom dargestellten  $\alpha$  bromsubstituirten Imidbromiden mit Wasser. Diese Reaktion wird wohl auf die Abspaltung von Bromwasserstoff, Verseifung eines Theils des Nitrils zur Säure und auf die Einwirkung dieser Säure auf das noch unveränderte Nitril zurückzuführen sein



Trotz verschiedener Versuche konnte diese Beobachtung bei den von mir dargestellten  $\alpha$  bromsubstituirten Amidbromiden nicht gemacht werden. Vielmehr wurde festgestellt, dass die  $\alpha$  bromsubstituirten Amidbromide beim Eintragen in Wasser, nachdem aller Bromwasserstoff abgespalten war, — ähnlich wie bei Engler — beim Erwärmen der wässerigen Lösung, vollständig zur Säure verseift wurden. Die Tendenz der Verseifung der  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile zur Säure scheint also sehr gross zu sein, grösser jedenfalls, als dies bei den nicht halogensubstituirt Nitrilen der Fall ist. Die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Nitrile führte zur Entdeckung der interessanten Klasse der Amid- und Imidhalogenide.

Im Jahre 1867 versuchte Gautier<sup>3)</sup> trockenes Salzsäuregas an Propionitril zu addiren. Er erhielt weisse Krystalle, welche „gleichen Volumen Chlorwasserstoff und

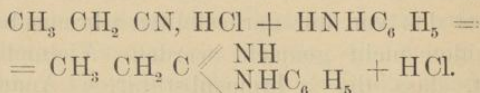
<sup>1)</sup> Gautier Ann. 150,187.

<sup>2)</sup> Wichelhaus Ber. 3,847.

<sup>3)</sup> Ann. 149,29.



Aethyleyanid entsprachen“, doch vermuthete er durchaus nicht, dass er eine konstitutionelle Verbindung vor sich hatte, sondern er hielt die Krystalle für ein salzsaures Salz des Nitrils. Erst 18 Jahre später war es Michael und Wing<sup>1)</sup> vorbehalten, die Konstitution dieses Körpers auf folgende Weise aufzuklären. Das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Propionitril wurde im Vacuum getrocknet, in absol. Alkohol aufgelöst und mit etwas weniger als der aequivalenten Menge in Alkohol gelösten Anilins versetzt, worauf sofort Erwärmung eintrat. Nachdem die Mischung einige Stunden im geschlossenen Gefässe gestanden, liess man den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, nahm den Rückstand mit Wasser auf, versetzte mit Na OH und schüttelte die Lösung mit Aether aus. Es blieb nach der Verdampfung des Aethers ein Oel zurück, das nach einigen Tagen erstarrte. Der so erhaltene, im Vacuum getrocknete Körper wird beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Propioanilid zersetzt



Nach diesen Ergebnissen kann die Verbindung des Propionitrils mit Salzsäure nicht als eine blosse Molekularverbindung betrachtet werden, da sich sonst das Anilin direkt mit dem Chlorwasserstoff unter Abscheidung des Nitrils verbunden haben würde. Ebenfalls gestattet dieser Versuch einen Einblick in die Konstitution des Additionskörpers insofern, als er darauf hinweist, dass der Wasserstoff der Salzsäure an Stickstoff, das Chlor direkt an den Kohlenstoff der Cyangruppe gebunden ist.

Während sich Chlorwasserstoff mit den Nitrilen im Verhältniss gleicher Moleküle vereinigt, werden, wie

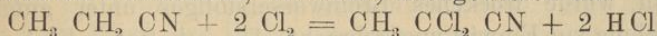
<sup>1)</sup> Ber. 18 c, 378.



Engler<sup>1)</sup> und Bilz<sup>2)</sup> zeigten von einem Molekül Nitril dagegen zwei Moleküle Bromwasserstoff, resp. Jodwasserstoff aufgenommen. Die Engler'schen Amidbromide sind gelblich-weiße krystallinische Körper, die an der Luft ziemlich leicht Bromwasserstoff abgeben, doch sind sie beständiger als die Amidchloride, die sogleich in Imidchloride und Chlorwasserstoff zerfallen.

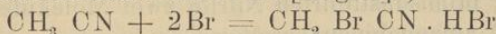
Die in jüngster Zeit von Bilz aufgefundenen Amidjodide sind relativ beständig und besitzen grosses Krystallisationsvermögen. Indessen ist hier das Jod nicht gegen Anilin austauschbar und überhaupt viel weniger reaktionsfähig als das Chlor, resp. Brom in den Amidchloriden und Amidbromiden.

Auch freies Chlor und Brom vermögen die Nitrile aufzunehmen. Die Wirkung des Chlors besteht in einer einfachen Substitution, wie Otto<sup>3)</sup> nachgewiesen hat.



Es werden je zwei Wasserstoffatome durch Chlor substituiert, wobei die sich bildende Salzsäure gasförmig entweicht.

Brom dagegen gibt mit den Nitrilen Verbindungen, in denen nur ein Wasserstoff substituiert und die gebildete Bromwasserstoffsäure addirt ist [Engler].<sup>4)</sup>



Jod ist nicht direkt in Nitrile einföhrbar [Engler].<sup>5)</sup>

Diese Thatsachen scheinen auf eine gewisse Gesetzmässigkeit hinzuweisen und finden ihre Erklärung in der Annahme, dass die positive Cyangruppe von den zwei negativen Chloratomen so abgestumpft wird, dass sie nicht mehr befähigt ist, Salzsäure anzulagern. Das weniger saure Brom hingegen stumpft die Cyangruppe nicht vollständig ab und das sich bildende Molekül Bromwasserstoff vermag sich an die Cyangruppe zu addiren.

<sup>1)</sup> Ann. 149,306.

<sup>2)</sup> Ber. 25,2533.

<sup>3)</sup> Ann. 116,195; 132,181.

<sup>4)</sup> Ann. 133,137; 142,66.

<sup>5)</sup> Ibid. Ann.



Andererseits scheint die Substitution des in  $\alpha$  Stellung zur Cyangruppe befindlichen Wasserstoffs desto leichter einzutreten, je saurer die substituierende Gruppe ist. Damit würde der Eintritt von zwei Atomen Chlor, von einem Atom Brom und die Unmöglichkeit der direkten Einführung von Jod in die  $\alpha$  Stellung zum Nitril erklärt sein.

Aus diesen Gründen war es interessant, die Additionsfähigkeit von Bromwasserstoff an die auf indirektem Wege dargestellten  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile näher zu studiren, denn direkt lässt sich in das Nitril ein Brom, resp. ein Bromwasserstoff, aber kein Jod einführen.

Der nachfolgenden Untersuchung lag also der Gedanke zu Grunde, zu bestimmen, ob die  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile ein oder zwei Moleküle Bromwasserstoff zu addiren vermögen. Zunächst musste es meine Aufgabe sein, eine Methode zur Darstellung dieser Nitrile auszuarbeiten; alsdann wurde trockenes Bromwasserstoffgas unter guter Kühlung zur Einwirkung gebracht. Die erhaltenen Körper sind so unbeständig, geben so leicht Bromwasserstoff ab, dass es grosse Mühe kostete, sie analysenfähig zu erhalten. Trotzdem die gefundenen Analysenwerthe nicht völlig genau sind, haben meine Versuche unzweideutig gezeigt, dass die  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile zwei Moleküle Bromwasserstoff aufzunehmen vermögen.

Sollte die oben angeführte Erklärung der Additionsfähigkeit der  $\alpha$  halogensubstituirten Nitrile zutreffend sein, so könnte man erwarten, dass die  $\alpha$  jodsubstituirten Amidjodide ziemlich beständige und also verhältnissmässig leicht erhältliche Körper sind.



## Experimenteller Theil.

### Darstellung des Bromacetamids.

Da die  $\alpha$  bromsubstituirten Säure-Amide das Ausgangsmaterial zur Darstellung der  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile bilden, deren Verhalten gegen Bromwasserstoff zu studiren meine Aufgabe war, so suchte ich nach Methoden zur Darstellung der genannten Amide. Nur über das erste Glied der Reihe, über das Bromacetamid, sind Literaturangaben zu finden, und zwar gibt Kessel<sup>1)</sup> im Jahre 1878 eine Methode an, welche nach 14 Jahren von Buchner und Papendieck<sup>2)</sup> etwas verbessert wurde. Während Kessel ein durch Bromammonium verunreinigtes Produkt in Händen hatte, gelang es erst Buchner und Papendieck, dasselbe nach verbesserter Methode in reinem Zustande zu isoliren, wenn auch die Ausbeute sehr zu wünschen übrig liess. Nach den Angaben dieser Autoren wurde ein Vol. des Bromessigesters mit zwei Volumina 10% Ammoniaklösung (Sp. Gew. = 0,95) bei  $-10^{\circ}$  bis  $-12^{\circ}$  allmählig zusammengebracht und tüchtig durchgeschüttelt, wobei sich der Ester nach und nach auflöst. Beim fortgesetzten Schütteln fällt eine weisse Krystallmasse aus, welche abgesaugt und mit heissem Alkohol aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Amid in farblosen nadelförmigen Krystallen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $90-91^{\circ}$  zeigen. Die Aus-

<sup>1)</sup> Ber. 11,2115.

<sup>2)</sup> Ber. 25,1100.



beute des Amids ist, wie schon hervorgehoben wurde, sehr gering und überschreitet nie 15 % der theoretischen. Buchner und Papendieck weisen darauf hin, dass die Trennung des Amids von dem gleichzeitig gebildeten Bromammonium kaum vollständig gelingt. Diese Angabe ist bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel kaum anzuzweifeln, indessen habe ich gefunden, dass man sich zur vollständigen Trennung des Amids vom Bromammonium der Löslichkeit des ersteren in kochendem absolutem Aether mit gutem Erfolge bedienen kann, da das Bromammonium in wasserfreiem Aether so viel wie vollständig unlöslich ist. Im Hinblick auf die schlechte Ausbeute der oben beschriebenen Methode musste es zunächst mein Ziel sein, dieselbe zu verbessern. Aber welche Veränderungen der Versuchsbedingungen auch vorgenommen wurden, sei es in Betreff der Volumverhältnisse zwischen Ester und Ammoniak, sei es in Betreff der Konzentration der Ammoniakflüssigkeit und der Temperaturverhältnisse, immer wieder konnte nur eine unbefriedigende Ausbeute erzielt werden. Endlich gelangte ich zu den gewünschten Resultaten bei der Behandlung der  $\alpha$  bromsubstituirtten Säurebromide mit Ammoniak, und zwar erhielt man erheblich bessere Resultate mit gasförmigem als mit wässrigem Ammoniak.

10 gr Bromacetylbromid von Sp. 149—150° C wurden allmählig unter Kühlung mit der berechneten Menge wässrigen Ammoniaks versetzt. Die Reaktion verläuft anfangs sehr stürmisch, weshalb für eine gute Kühlung Sorge zu tragen ist. Durch die Gegenwart des Wassers und die trotz guter Kühlung stets auftretende Wärmeentwicklung wird ein Theil des gebildeten Amids zur Säure verseift, was wesentlich die Ausbeuten verkleinert.

Das in Lösung gegangene Amid wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei auch geringe Mengen der durch Verseifung gebildeten Säure in die aetherische Lösung gehen. Durch fraktionirte Krystallisation wurde das Amid rein erhalten, doch nur in Ausbeuten nicht über 10 %.



Viel günstiger aber verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak.

10 gr Bromacetyl bromid wurden in einem Kölbchen in ca. 250 cc. absolutem Aether gelöst und in einer Kältemischung auf  $-12^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  abgekühlt. Darauf wurde in die aetherische Lösung ein langsamer Strom trockenes Ammoniakgas eingeleitet bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion der Lösung. Dabei scheidet sich ein weisser körniger Niederschlag aus, der neben Bromacetamid auch Bromammonium enthält. Der Niederschlag wird abgesaugt, fein zerrieben und mit Aether auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht, und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Bei der langsamen Krystallisation der vereinigten und eingengten Filtrate scheidet sich das Amid in schönen nadelförmigen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt 85—90 % der Theorie. Der Schmelzpunkt der aus Aether umkrystallisirten Verbindung stimmt mit dem von Buchner und Papendieck angegebenen überein, liegt also bei 90—91°.

#### Darstellung des Bromacetonitrils.

Das Bromacetonitril ist nach den Angaben von Henry<sup>1)</sup> aus Jodacetonitril durch Kochen mit der berechneten Menge Bromkalium in alkoholisch-wässriger Lösung gewonnen worden.

Ich habe es aus dem Bromacetamid durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in guter Ausbeute dargestellt.

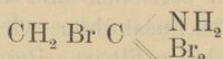
15 gr des Bromacetamids wurden mit ca. 20 gr Phosphorsäureanhydrid gut gemischt und sehr langsam unter vermindertem Druck mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt. In die Vorlage fliesst eine farblose Flüssigkeit, die sich allmählig dunkel färbt; das zum Schluss übergelende erscheint gelblich. Beim nochmaligen Fraktioniren unter gewöhnlichem Druck, wobei ebenfalls

<sup>1)</sup> Bl. 47,400.



etwas Phosphorsäureanhydrid zugesetzt wird, geht das Nitril fast alles bei 148°—150° C als eine farblose Flüssigkeit unzersetzt über, welche Zahlen mit den Angaben von Henry übereinstimmen. Bei längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit etwas gelblich und zeigt alle die Eigenschaften, die ihr von Henry zugeschrieben worden sind. Vornehmlich ist sein scharfer, die Augen- und Nasenschleimhäute reizender Geruch hervorzuheben.

### Bromacetamidbromid.



Die Entscheidung der Frage, ob Amidbromide der  $\alpha$  bromsubstituirten Säuren überhaupt existenzfähig sind, bildete meine Hauptaufgabe. Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte Otto festgestellt, dass beim direkten Chloriren der Nitrile zwei Wasserstoffatome in  $\alpha$  Stellung substituirt werden, wobei die sich bildende Salzsäure unaddirt entweicht. Engler gelangte beim Bromiren der Nitrile zu den  $\alpha$  monobromsubstituirten Imidbromiden.

Wegen der Unbeständigkeit dieser Körper lag die Vermuthung nahe, dass man wohl kaum in sie noch einmal Bromwasserstoff einführen könne. Nach einer grossen Anzahl von mühsamen Versuchen, die alle darauf hinausliefen, die Reaktionsbedingungen bei der Behandlung der  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile mit Bromwasserstoff zu variiren, glückte es mir endlich, diese höchst unbeständige Klasse von Verbindungen zu fassen. Nur wenige Augenblicke zwischen dem Herausnehmen des abgeschiedenen Körpers aus absolutem Aether und dem Gebrauch zur Analyse genügen, um den begierig Feuchtigkeit aus der Luft anziehenden Körper zur Analyse untauglich zu machen; erst nach längerer Uebung gelang es, diesen Uebelstand zu überwinden und ziemlich gute Analysenzahlen zu erhalten, welche unzweideutig die Existenz der



gesuchten Verbindung beweisen. Die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Bromacetonitril geschah in aetherischer Lösung und direkt ohne Lösungsmittel.

5 gr Bromacetonitril wurden in einem Erlenmeyerkölbchen, das zum guten Abschluss von Feuchtigkeit mit Gummistopfen, Einleitungs- und Ausmündungsrohr versehen war, auf mindestens  $-15^{\circ}$  abgekühlt und mit absolut trockenem Bromwasserstoffgas behandelt. Der Bromwasserstoff wurde durch Auftropfenlassen von Brom auf pulverförmigen, mit Wasser übergossenen rothen Phosphor dargestellt und zum Trocknen durch Chlorealciumröhren und über Phosphorsäureanhydrid geleitet. Nachdem 10 bis 15 Minuten lang Bromwasserstoff eingeleitet war, erstarrte die Flüssigkeit im Kölbchen spontan, worauf der Versuch unterbrochen wurde.

Die weiteren Operationen müssen in möglichst kurzer Zeit nacheinander folgen. Nach einigem Stehen in dicht verschlossenem Gefäss unter Eiskühlung wird die erstarrte Krystallmasse mit wenig absolut trockenem Aether übergossen, umgeschwenkt, abgesaugt und sofort zur Analyse verwandt.

Wegen der Unbeständigkeit des Körpers konnte nur das Brom bestimmt werden. Von den zahlreichen Analysen sollen nur einige angeführt werden.

I	0,1482 gr Substanz gaben	0,2755 gr Ag Br		
II	0,2015 „ „ „	0,3886 „ „ „		
III	0,3385 „ „ „	0,6574 „ „ „		
	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{CH}_2\text{Br CN 2HBr}$		I	II
				III
	Br = 85,1 %		79,2 %	82,28 %
				82,8 %

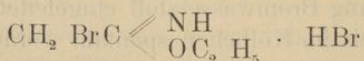
Nach den erzielten Analysenresultaten könnte man es kaum wagen, die Existenz des Bromacetamidbromids mit Sicherheit zu behaupten, wenn nicht diese letzteren durch die viel besser stimmenden Analysen der folgenden Homo-



logen  $\alpha$  bromsubstituirten Amidbromide gestützt würden. Der zu geringe Bromgehalt wird wahrscheinlich durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung Bromwasserstoff, namentlich an nicht trockene Luft, abgibt, und etwa durch einen kleinen Aethergehalt der Substanz beim Abwägen seine Erklärung finden.

Das Bromacetamidbromid schmilzt bei 74° C und ist in viel Aether löslich. Durch Wasser und Alkohol wird es unter Rückbildung des Nitrils zersetzt. Die grosse Unbeständigkeit wurde schon mehrmals erwähnt.

#### Bromacetoimidoaethylaether-Bromhydrat.



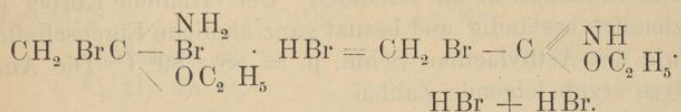
Pinner und Klein, die sich längere Zeit mit der Darstellung der Imidoaether beschäftigten, haben stets zur Vereinigung des Nitrils mit Alkohol Chlorwasserstoff angewandt. Andere Forscher haben auch nur Salzsäure gebraucht. Mit bromirten Nitrilen waren bis jetzt keine diesbezüglichen Versuche angestellt worden. Daher unternahm ich es, die von mir dargestellten  $\alpha$  bromsubstituirten Nitrile mit verschiedenen Alkoholen mittelst Bromwasserstoff zu vereinigen.

Im Gegensatz zu den salzsauren Salzen der Imidoaether, welche meist grosse Krystallisationsfähigkeit und ziemliche Beständigkeit aufweisen, sind von den bromwasserstoffsäuren Salzen der  $\alpha$  bromsubstituirten Imidoaether nur einige krystallinisch und beständig; andere sind schmierige, zersetzliche Körper, die nicht analysenrein zu erhalten sind. Bromacetoimidoaethylaether-Bromhydrat wurde folgendermassen dargestellt:

5 gr des Bromacetonitrils wurden in der äquivalenten Menge absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung bei — 10° trockenes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Die Lösung wird allmählig dickflüssiger, und endlich fängt die Krystallisation an. Dies ist ein Zeichen für das Ende



der Reaktion. Man unterbricht das Einleiten von Bromwasserstoff und lässt in gut verschlossenem Gefäss in der Kältemischung stehen. Nach einigen Stunden ist die dickflüssige Lösung zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. In dieser Krystallmasse scheint eine Verbindung vorzuliegen, die das bromwasserstoffsäure Salz des Amidoäthers darstellt, das leicht unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure in das Salz des Imidoäthers zerfällt.



Uebergiesst man nämlich die Masse mit absolutem Aether, so verändert sie ihr äusseres Aussehen unter Abgabe von Bromwasserstoff vollständig und man bemerkt in der Flüssigkeit jetzt weisse, schöne nadelförmige Kryställchen, die abgesaugt und hinlänglich mit Aether gewaschen, analysenrein sind.

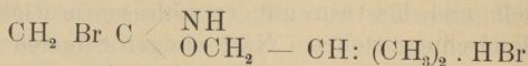
Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind folgende:

- I. 0,1745 gr Subst. gaben 0,1232 gr  $\text{CO}_2$  und 0,0597 gr  $\text{H}_2 \text{O}$ .  
 II. 0,2075 gr Subst. lieferten 10,3 cc N. bei 765 mm und  $19^\circ \text{C}$   
 III. 0,1623 gr Subst. gaben 0,2454 gr Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ Br}_2 \text{ ON}$	
C = 19,43 %	19,25 %
H = 3,64 %	3,80 %
N = 5,66 %	5,75 %
Br = 64,78 %	64,5 %

Das Salz des Imidoäthers besitzt einen angenehmen esterartigen Geruch. Wasser zersetzt es unter Bildung von Bromammonium und Abscheidung eines Oels, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium an dem Siedepunkte  $159^\circ \text{C}$  als der Bromessigsäureäthylester erkannt wurde. Das Salz des Imidoäthers ist im trockenen Aether unlöslich; es schmilzt bei  $99^\circ$ – $100^\circ \text{C}$ , wobei es sich unter Gasentwicklung zersetzt.

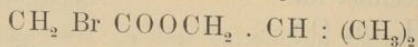


**Bromacetoimidoisobutylaether-Bromhydrat.**

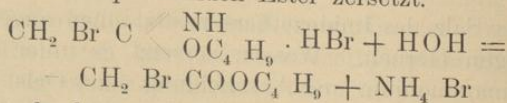
In gleicher Weise lässt sich die oben beschriebene Reaktion auch mit Isobutylalkohol durchführen. Bromacetonitril wurde in der oben beschriebenen Weise mit etwas mehr als der berechneten Menge Isobutylalkohol und Bromwasserstoff behandelt. Der erhaltene Körper ist ziemlich beständig und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie der Aethylaether. Schm. p. = 88°—89° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1675 gr Subst. liefern 0,1596 gr CO<sub>2</sub> und 0,0791 gr H<sub>2</sub>O  
 II. 0,2055 " " " 9,3 cc N bei 765 mm und 18° C  
 III. 0,2547 " " " 0,3471 gr Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> ON	
C = 26,18 %	25,98 %
H = 4,73 %	5,24 %
N = 5,09 %	5,25 %
Br = 58,18 %	58,10 %

**Bromessigsäureisobutylester.**

Wie schon erwähnt, werden die bromwasserstoffsauren Salze der Imidoaether durch Wasser unter Abspaltung des Stickstoffs als Bromammonium und unter Bildung derentsprechenden Ester zersetzt.



5 gr des bromwasserstoffsauren Salzes des Bromacetoimidoisobutylaethers werden in wenig Wasser eingetragen, wobei sich dieses Salz momentan unter Wärmeentwicklung und unter Abscheidung eines schweren gelblichen Oeles zersetzt.



Letzteres wird mit Aether ausgeschüttelt, von dem es leicht aufgenommen wird, während im Wasser das Bromammonium gelöst bleibt. Alsdann wird die aetherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel fraktionirt.

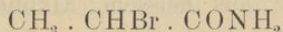
Die Analyse zeigt, dass der Bromessigsäureisobutylester vorliegt.

I. 0,1945 gr Subst. gaben 0,2629 gr  $\text{CO}_2$  und 0,1004 gr  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2372 „ „ „ 0,2271 „ Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{Br O}_2$	
C = 36,92 %	36,83 %
H = 5,64 %	5,74 %
Br = 41,02 %	40,85 %

Der Ester siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $180^\circ \text{C}$ . Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich und riecht angenehm aetherisch, wenn auch etwas die Schleimhäute reizend.

#### Darstellung des $\alpha$ Brompropionamids.



Diesen Körper versuchte ich zunächst nach der von Kessel für das Bromacetamid angegebenen Methode aus  $\alpha$  Brompropionsäureester und Ammoniak darzustellen, doch überschritt die Ausbeute nie 5 % der Theorie.

Bei der Behandlung des  $\alpha$  Brompropionylbromids mit wässrigem Ammoniak in der Kälte ist die Ausbeute etwas besser, jedoch kann sie nicht befriedigen, weil immer ein Theil des Amids zur Säure verseift wird. Weit günstigere Resultate erzielt man jedoch wieder, wenn man gasförmiges Ammoniak auf die aetherische Lösung des Säurebromids in der Kälte einwirken lässt.

10—20 gr  $\alpha$  Brompropionylbromid werden in einem Kölbchen in ca. 250 cc. absoluten Aether gelöst und in einer Kältemischung auf  $-12^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühlt.



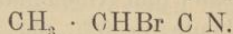
Nachdem in diese Lösung längere Zeit trockenes Ammoniakgas eingeleitet wird, fallen analog wie beim Bromacetamid weisse Krystalle des  $\alpha$  Brompropionamids aus, die mit Bromammonium verunreinigt sind. Die Krystallmasse wird abgesaugt und das Amid mit heissem, absolut trockenem Aether am Rückflusskühler oftmals ausgekocht. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether ist die Substanz analysenrein. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I.	0,1629 gr Subst.	gaben 0,1409 gr CO <sub>2</sub>	und 0,0585 gr H <sub>2</sub> O
II.	0,1494 " " "	12,6 cc N bei 756 mm	und 24° C
III.	0,2025 " " "	0,2503 gr Ag Br.	

Berechnet für	Gefunden
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br ON	
C = 23,68 %	23,59 %
H = 3,94 %	3,99 %
N = 9,21 %	9,40 %
Br = 52,63 %	52,59 %

Das  $\alpha$  Brompropionamid, welches bis jetzt noch nicht dargestellt ist, schmilzt bei 121°—122° C. Aus heissem Wasser oder Aether auskrystallisirt, bildet es lange, glänzende Nadelchen; aus heissem Alkohol sind dieselben dicker und matter.

#### Darstellung des $\alpha$ Brompropionitrils.



Dieser Körper wurde nach der oben beschriebenen Methode aus  $\alpha$  Brompropionamid mit Phosphorsäureanhydrid unter Vacuumdestillation dargestellt, wobei das Amid in Portionen von nicht mehr als 15 gr angewandt wurde. Bei Erhöhung der zu verarbeitenden Quantitäten wird die Ausbeute wesentlich verschlechtert. 15 gr des Amids liefern 11 gr einer wasserhellen Flüssigkeit von angenehmem, etwas stechendem, bittermandelölähnlichem Geruche, welche nach einmaligem Fraktioniren unter 12 mm Druck konstant bei 42—44° C überdestillirt.



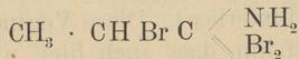
Die Analyse ergab die für das Nitril zu erwartenden Zahlen:

I.	0,1530 gr Subst.	gaben 0,1497 gr CO <sub>2</sub> und 0,0426 gr H <sub>2</sub> O
II.	0,2028 " " "	17,4 cc N bei 759 mm und 7° C
III.	0,3510 " " "	0,4857 gr Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Br N.	
C = 26,87 %	26,68 %
H = 2,98 %	3,09 %
N = 10,44 %	10,39 %
Br = 59,70 %	59,03 %

Das Nitril ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillierbar.

α Brompropionamidbromid.



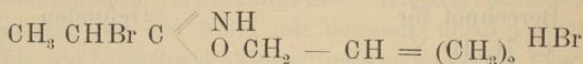
Die Darstellung dieses Körpers ist nach der für das Bromacetoamidbromid beschriebenen Methode in Portionen von 5 gr unternommen worden. Das Amidbromid stellt eine weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 84° dar, die an der Luft raucht, begierig Feuchtigkeit anzieht und beim Erwärmen oder beim Eintragen in Wasser oder Alkohol sofort Bromwasserstoff abgibt und Nitril regeneriert. Wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung konnte ebenfalls wie beim Bromacetamidbromid nur das Brom bestimmt werden.

I.	0,2706 gr Subst.	liefern 0,5051 gr Ag Br.
II.	0,1944 " " "	0,3647 " " "
	Berechnet für	Gefunden
	CH <sub>3</sub> CHBr CN 2HBr	
		I                  II
	Br = 81,08 %	79,7 %      80,04 %

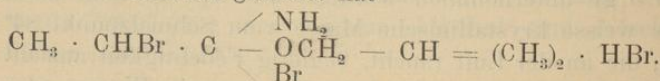


Auch in ihren unangenehmen übrigen Eigenschaften, die ein schnelles Arbeiten bei der Analyse bedingen, steht sie dem Bromacetamidbromid nicht nach.

$\alpha$  Brompropionimidoisobulylaether-Bromhydrat.



Dieses Salz wurde auf folgende Weise dargestellt: 5 gr des  $\alpha$  Brompropionitrils wurden in der berechneten Menge absoluten trockenen Isobutylalkohols gelöst und in die Lösung trockenes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Zur Verminderung der Reaktionswärme wurde das Gefäß in einer Kältemischung sorgfältig abgekühlt. Die Reaktion trat nach einiger Zeit langsam ein. Nach mehreren Stunden war die ganze Masse zu einem festen gelblichen Körper erstarrt. Dieser wurde mit Aether übergossen, worauf er Bromwasserstoff abgibt und eine verändert aussehende krySTALLINISCHE Masse hinterlässt. Diese Veränderung im Aussehen deutet darauf hin, dass auch hier, wie bei der analogen Verbindung des Bromacetamidbromids sich zunächst ein bromwasserstoffsäures Salz des Amidoäthers von folgender Konstitution gebildet hat



Diese Substanz wird abgesaugt und mit Aether gewaschen, worauf sie zur Analyse verwandt werden kann. Ihre Eigenschaften stimmen vollständig mit dem Analogon in der Essigsäurereihe überein. Der Körper schmilzt bei 108—110° C. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2439 gr Subst.	liefern	0,2603 gr CO <sub>2</sub>	und	0,1185 gr H <sub>2</sub> O
II. 0,2203 " "	" "	9,6 cc N	bei	767 mm und 18,5° C
III. 0,2023 " "	" "	0,2620 gr Ag		Br.

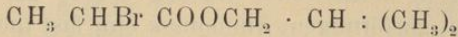
Berechnet für	Gefunden
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> ON	
C = 29,06 %	29,1 %



Berechnet für	Gefunden
H = 5,10 %	5,3 %
N = 4,84 %	5,06 %
Br = 55,35 %	55,21 %

Mit Wasser versetzt, erleidet dieser Körper unter starker Wärmeentwicklung Zersetzung in Bromammonium und den zugehörigen Ester.

#### $\alpha$ Brompropionsäureisobutylester



wird durch Zersetzung des  $\alpha$  Brompropionimidoisobutyläthers mit Wasser erhalten. Derselbe ist ein gelbes Oel von angenehmem Geruch, welches sich in Alkohol und Aether leicht löst. Das Oel siedet unter theilweiser Zersetzung bei 200° C.

#### Analyse:

I. 0,2305 gr Subst. ergaben 0,3385 gr  $\text{CO}_2$  und 0,1309 gr  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0,2493 „ „ „ 0,2230 „ Ag Br.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_7 \text{H}_{13} \text{Br O}_2$	
C = 40,19 %	40,05 %
H = 6,22 %	6,30 %
Br = 38,27 %	38,15 %

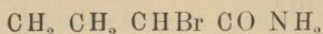
#### $\alpha$ Brompropionimidoäthyläther-Bromhydrat



Die Darstellung dieses Salzes wurde folgendermassen versucht:

Gleiche Moleküle des Nitrils und Aethylalkohols wurden in der Kälte mit trockenem Bromwasserstoff behandelt. Anfangs verlief die Reaktion, wie beim  $\alpha$  Brompropionimidoisobutyläther. Doch wurde in diesem Falle statt der zu erwartenden Krystalle eine schmierige Masse erhalten, die nicht in einen analysenfähigen Zustand gebracht werden konnte.



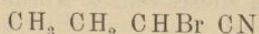
**$\alpha$  Brombutyroamid**

Die schon mehrmals erwähnte Methode von Kessel und von Buchner und Papendieck ergab bei ihrer Anwendung in dieser Reihe nur 3–5% der theoretischen Ausbeute. Es scheint demnach, dass das Ammoniak auf die  $\alpha$  bromsubstituirten Säureester desto träger reagirt, je schwerer das Molekül des Esters ist. Aus dem Brombutter-säurebromid in aetherischer Lösung wurde bei der Behandlung mit gasförmigem Ammoniak eine fast theoretische Ausbeute des Amids erzielt. Dasselbe zeigt analoge Eigenschaften wie das  $\alpha$  Brompropionamid und besitzt den Smp. 110°–111°. Der Körper wurde, so viel ich weiss, noch nicht dargestellt.

## Analyse:

- I. 0,1637 gr Sub. gaben 0,1731 gr  $\text{CO}_2$  und 0,0721 gr  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0,1493 " " " 11 cc N bei 750,5 mm und 15° C  
 III. 0,1936 " " " 0,2189 gr Ag Br.

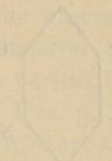
Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ Br ON}$	
C = 28,91 %	28,83 %
H = 4,81 %	4,89 %
N = 8,43 %	8,51 %
Br = 48,19 %	48,13 %

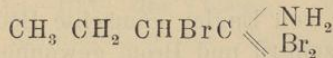
 **$\alpha$  Brombutyronitril.**

Durch Destillation des entsprechenden Amids im Vacuum mit Phosphorsäureanhydrid wird das Nitril erhalten. Die anfänglich klar übergehende Flüssigkeit wird allmählig gelblich. Das Nitril riecht angenehm, bittermandelölartig, und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet unter 13,5 mm Druck bei 55–57° C und ist bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar.

## Analyse:

- I. 0,2305 gr Sub. liefern 0,2759 gr CO<sub>2</sub> und 0,0873 gr H<sub>2</sub>O  
 II. 0,2097 " " " 17,2 cc N bei 751 mm 13° C  
 III. 0,2194 " " " 0,2770 gr Ag Br.

Berechnet für		Gefunden
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br N.		
C = 32,43 %		32,25 %
H = 4,05 %		4,21 %
N = 9,45 %		9,69 %
Br = 54,05 %		53,87 %

 $\alpha$  Brombutyroamidbromid.

Durch Einleiten von trockener gasförmiger Bromwasserstoffsäure in 5 gr auf — 10° abgekühltes Nitril wurde dieses Produkt dargestellt. Nach einigen Stunden wird die weisse, stark rauchende, krystallinische Masse abgesaugt und sofort zur Analyse verwendet. Auch hier musste es wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung nur mit der Brombestimmung sein Bewenden haben.

Dieser Körper schmilzt bei 92° C und besitzt analoge Eigenschaften wie das Bromacetamidbromid und das  $\alpha$  Brompropionamidbromid. Die Brombestimmung ergab folgende Resultate:

- I. 0,2209 gr Subst. gaben 0,3945 gr Ag Br  
 II. 0,2357 " " " 0,4243 " " "

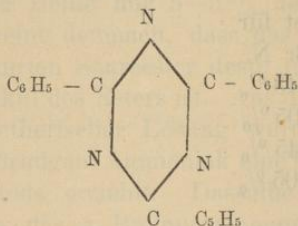
Berechnet für	Gefunden	
CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> CH Br. CBr <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	I	II
Br = 77,4 %	76,1 %	76,79 %

Vergeblich versuchte ich den  $\alpha$  Brombutyroimidoäthyläther und den  $\alpha$  Brombutyroimidoisobutyläther zu isoliren. Es sind schmierige, gummiartig-zähe, unbeständige Körper, die nicht analysenrein erhalten werden konnten.



### Einwirkung von Brom auf para Brombenzotrill.

Es existiren zahlreiche Darstellungsmethoden der interessanten Klasse der Kyaphenine von der allgemeinen Formel



Unter den ältesten Arbeiten auf diesem Gebiete befindet sich die von Engler gemachte Beobachtung, dass rohes, aus Benzotrill und Brom gewonnenes Benzotrillmonobromür  $C_7H_5NBr$  mit Kalk destillirt einen festen Körper liefert, der sich als Kyaphenin erwiesen hat.<sup>1)</sup> Obleich wir sowohl fette als aromatische Kyaphenine kennen, sind noch halogensubstituirte Kyaphenine bis jetzt nicht erhalten worden.

Da Herr Geh. Rath Engler die Natur des Benzotrillmonobromürs als auch dessen Uebergang in Kyaphenin noch näher kennen lernen wollte, veranlasste er mich, Brom auf p. Brombenzotrill einwirken zu lassen, um so zu dem p. Tribromkyaphenin zu gelangen. Leider fielen meine Versuche negativ aus.

### Darstellung des p. Brombenzotrills.

Das p. Brombenzotrill wurde aus der p. Brombenzoesäure nach den Methoden von A. W. v. Hoffmann und von Schöpf dargestellt. Die erste Methode beruht auf der Ueberführung des Säureamids in das entsprechende Nitrill; die zweite empfiehlt die Einwirkung von Rhodanblei auf die entsprechende Säure.

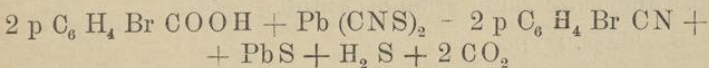
Zur Darstellung des Amids wurde zunächst die p. Brombenzoesäure in absolutem Alkohol gelöst und in

<sup>1)</sup> Ann. 133, 146.



die siedende Lösung längere Zeit Salzsäure eingeleitet. Der mit Wasser ausgefällte Ester wurde mit 1 Vol. alkoholischem und 2 Vol. wässrigem Ammoniak 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt (Engler). Nach dem Oeffnen bestand der Inhalt des Rohres aus unverändertem Ester und nur einem kleinen Theil des Amids. Die Ausbeute des letzteren überschritt nicht 5% der Theorie. Darauf wurde versucht, das Amid aus dem Säurechlorid zu gewinnen. Das p. Brombenzoylchlorid wurde aus der entsprechenden Säure durch Destillation mit  $\text{PCl}_5$  und dieses in üblicher Weise mit Ammoniumcarbonat zerrieben. Aber auch in diesem Falle ist die Ausbeute eine sehr geringe (8–10% der Theorie). Verschiedene Versuche, durch Modifikation der Methoden obengenannter Art, bessere Ausbeuten zu erlangen, führten zu keinem Ziel.

Eine gute Ausbeute gab die in vielen Fällen empfohlene Methode von Schöpf. Nach Schöpf<sup>1)</sup> wurden 30 gr der p. Brombenzoesäure mit 40 gr. Rhodanblei innig gemischt und aus einer Retorte destillirt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Zuerst entweichen dabei  $\text{H}_2 \text{S}$  und  $\text{CO}_2$  — gas; darauf bildet sich im Halse der Retorte ein gelbes krystallinisches Sublimat. Der Inhalt der Retorte wird allmählig dunkler, und es hinterbleibt zum Schluss ein schwarzer Kuchen, hauptsächlich aus  $\text{PbS}$  bestehend. Da dieser Kuchen noch kleine Mengen des Nitrils enthält, wurde er sammt dem Sublimat zerrieben und das p. Brombenzonitril mit Dampf übergetrieben, wobei es im Kühler krystallinisch erstarrt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigt das Nitril den Sm. p. 113°, was mit den Literaturangaben übereinstimmt. Ich bekam an Ausbeute 60% der Theorie.

3 gr p.  $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{ Br CN}$  wurden mit 2,6 gr trockenem Brom bei 150° zwei Tage lang erhitzt. Die angegebenen

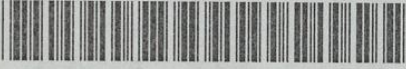
<sup>1)</sup> Ber. 23.



Temperatur- und Zeitkonstanten sind der Engler'schen Arbeit über die Bromirung des Benzonitrils<sup>1)</sup> entnommen.

Engler erhielt dabei im oberen Theil der Röhre ein krystallinisches Sublimat, das Benzonitrilmonobromür; im unteren befand sich das Dibromür. Diese Angaben konnte ich bei meinen Versuchen nicht bestätigen. Im oberen Theil der Röhre zeigte sich gar kein Sublimat, im untern Theil befand sich ein fester, dunkelroth bis braun gefärbter Körper, der in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich war. Nur aus viel Toluol konnte er umkrystallisirt werden, wobei ein schmutzig-grauer, voluminöser, amorpher Körper resultirte, dessen Analyse weder auf das Mono-, noch auf das Dibromid stimmte. Das Rohprodukt analysirt, ergab 5,5% Brom mehr als der aus Toluol umkrystallisirte, und konnte auch weder mit dem Benzonitrilmonobromür, noch mit dem Dibromid identificirt werden. In einem anderen Falle wurde das p. Brombenzonitril mit einer essigsäuren Bromlösung im Rohr behandelt. Diese Methode wurde mehrmals modifizirt, doch resultirte stets eine verkohlte Masse, die sich in Alkohol unvollständig löste und als p. Brombenzoesäure erkannt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. 133,144.



N11< 51971198 090

KIT-Bibliothek



