

c) Neutrales Produkt $C_{21}H_{23}O_4N_2$: Dihydro-acetyl-strychninolon (?).

Dieser Stoff findet sich in der vom Manganschlamm abfiltrierten Acetonlösung. Er wurde daraus durch Abdampfen des Acetons und Anreiben des Rückstandes mit wenig Alkohol, wobei jener krystallinisch wurde, gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug auch bei Verwendung von umkrystallisiertem Acetylderivat 0.4—0.5 g auf 10 g.

Die Substanz wurde zweimal aus 50 Tln. Essigester oder 40 Tln. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt glänzende, farblose Prismen oder auch Polyeder (aus Alkohol) vom Schmp. 254—256°.

Bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd änderte sich ihr Gewicht nur unwesentlich.

$C_{21}H_{23}O_4N_2$ (366).

Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.

Gef. » 69.13, 69.23, 68.33, » 6.38, 6.26, 6.17, » 7.84.

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ (364) (Acetyl-strychninolon). Ber. C 69.23, H 5.49.

Die Substanz ist in Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich; von heißem Methylalkohol genügen 25—30 Tle. Aceton löst ziemlich leicht. Verdünnte Säuren und Laugen nehmen nicht auf.

Die Verschiedenheit der Substanz von Acetyl-strychninolon geht auch aus der Bestimmung der Drehung des polarisierten Lichtes hervor, wozu eine Lösung in Eisessig diente:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{1.28 \cdot 100}{1.06 \cdot 4.24} \cdot 2 = -56.9^\circ.$$

**226. St. Opolski und A. Weinbaum:
Über Bromierung des Phenyl-acetonitrils¹⁾.**

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Das Phenyl-acetonitril unterliegt beim Bromieren bei höherer Temperatur, wie Reimer²⁾ bewiesen hat, der Seitenketten-Substitution. Es war also anzunehmen, daß die Bromierung bei Zimmertemperatur zu Kernbromiden führen würde. Die von uns angestellten Versuche haben aber das erwartete Resultat nicht bestätigt.

Das Phenyl-acetonitril wird durch das Brom in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung bei Zimmertemperatur in Gegenwart von

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

²⁾ B. 13, 742 [1880]; 14, 1797 [1881].

Jod oder Eisenspänen nur sehr langsam angegriffen. In Äther geht die Bromierung viel rascher vor sich. Bei Anwendung von 20 g Nitril, 24 g Brom und etwa 2% Jod ist die Einwirkung nach zwei Tagen beendet. Nach dem Verjagen von Äther erhält man eine unangenehm riechende, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit, die bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzt wird. An der Luft scheidet sie langsam einen krystallinischen Niederschlag ab. Schüttelt man sie mit Wasser oder (noch besser) mit verdünntem Natriumcarbonat, so bilden sich ähnliche Krystalle in größerer Menge. Das von ihnen abgesogene Öl hat alle Eigenschaften des Reaktionsproduktes, in welchem Reimer das Phenyl-brom-acetonitril vermutet.

Der durch Krystallisation aus Benzol gereinigte Niederschlag bildet farblose und geruchlose Nadeln, die bei 144° schmelzen und in Alkohol und warmem Benzol löslich sind. Ihre Analyse und Molekularbestimmung haben folgende Werte ergeben:

44.77 C, 3.96 H, 6.39 N, 36.98 Br, zusammen 92.1%.

Das Molekulargewicht 196 (Siedepunktserhöhung in Benzol) und 216 (Schmelzpunktserniedrigung in Nitrobenzol).

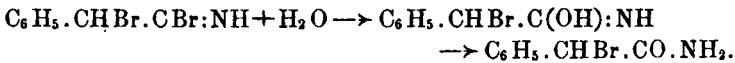
Nähere Untersuchungen überzeugten uns, daß die Substanz keine Nitrilgruppe enthält, weil die gebräuchlichen Verseifungsmethoden nicht zum Ziele geführt haben. Kaliumpermanganat oxydiert sie zu Benzoessäure. Das Brom befindet sich also in der Seitenkette und läßt sich infolgedessen mit alkoholischem Silbernitrat fast quantitativ ausfällen (36.84% Br).

Aus allem dem muß man den Schluß ziehen, daß in diesem Körper das Phenyl-brom-acetamid, dessen Zusammensetzung (44.84 C, 3.76 H, 6.55 N, 37.35 Br, 7.47 O) und Molekulargewicht (214) mit den gefundenen Werten übereinstimmen, vorliegt. Dieses Amid wurde vor einigen Jahren durch Steinkopf und Benedeck¹⁾ aus Phenyl-brom-essigsäure erhalten. Wir haben es nach ihrer Angabe dargestellt und bei der Mischprobe mit unserem Körper denselben Schmelzpunkt (144°) gefunden. Endlich haben wir unsere Substanz mit Natriumnitrit in Schwefelsäure-Lösung verseift und dabei Phenyl-brom-essigsäure (Schmp. 86°) erhalten.

Das Entstehen des Phenyl-brom-acetamids bei den beschriebenen Versuchen läßt sich nicht ohne weiteres erklären. Die Annahme, daß das primär gebildete Phenyl-brom-acetonitril durch Wasser und Bromwasserstoffsäure oder Natriumcarbonat momentan in das Amid, wenn auch nur teilweise, übergeführt werden könnte, erscheint uns wenig plausibel. Man wäre eher geneigt, im Bromierungsgemische irgend

¹⁾ B. 41, 3598 [1908].

ein Zwischenprodukt zu suchen, das viel leichter in Amid übergehen dürfte. Einen solchen Körper könnte das hier zu erwartende Phenyl-brom-acetimidbromid bilden, das sich voraussichtlich durch große Leichtigkeit, in das Amid überzugehen, auszeichnen müßte:



Es ist eine schon längst bekannte Tatsache, daß Nitrile sich mit Halogenwasserstoffen verbinden können¹⁾. Manche von solchen »Additionsprodukten« gehen unter Einwirkung von Wasser in Amide über²⁾. Das Entstehen der Amide bei Einwirkung der Halogene und des Wassers auf Nitrile wurde durch Otto³⁾ konstatiert. Daß in unserem Falle das Wasser mitwirkt, unterliegt keinem Zweifel. Das Bromierungsprodukt, das unter Benützung von feuchtem Äther erhalten wurde, scheidet in einem geschlossenen Gefäß nach einigen Tagen Krystalle des Phenyl-brom-acetamids aus. Andererseits erhält man bei sorgfältiger Vermeidung jeder Feuchtigkeit eine Flüssigkeit, in welcher selbst nach längerer Zeit kein Phenyl-brom-acetamid entsteht.

Doch ist die Annahme, daß hier das Phenyl-brom-acetimidbromid als Zwischenprodukt entsteht, nicht zu vereinigen mit den Ansichten von Reimer, welcher die Formel dieses Imidbromids einem Körper, der mit Wasser kein Amid bildet, zuschreibt. Um diesen Widerspruch aufzuklären, müssen wir Reimers Versuche wiederholen und sie auf die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Phenyl-acetonitril ausdehnen. Es möge uns also die Untersuchung dieser Reaktionen, wie auch des Verhaltens des genannten Nitrils und seiner Derivate (Brom-Nitroderivate, Phenyl-essigester) gegen Alkalien und Alkoholate vorbehalten bleiben.

Lemberg, II. Universitätslaboratorium.

¹⁾ A. 138, 36 [1866]; 142, 289 [1867]; Bl. [2] 7, 85 [1867].

²⁾ A. 149, 308 [1869]; 184, 83 und 89 [1877]; B. 25, 2541 [1892]; vergl. auch B. 16, 311 [1883]; 41, 4052 [1908].

³⁾ A. 132, 181 [1864].