

248. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bekanntlich erhielt Knövenagel im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Jod und Natriumäthylat auf Desoxybenzoin die beiden isomeren Bidesyle¹⁾. Da wie im Desoxybenzoin, so auch im Diphenylacetonitril, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CN$, ein substituierbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so durfte man erwarten, von diesem Körper aus auf dem gleichen Wege zu dem Nitril der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen:

$$2(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CN + J_2 = 2HJ + (C_6H_5)_2 \cdot \underset{\substack{| \\ CN}}{C} - \underset{\substack{| \\ CN}}{C} \cdot (C_6H_5)_2$$

Da die Gewinnung dieses Körpers, sowie der zugehörigen Säure für uns von Interesse war, so haben wir die Reaction durchgeführt.

Löst man 1 Atom Natrium in absolutem Alkohol auf und fügt dazu 1 Mol. Diphenylacetonitril — nach dem von Neure²⁾ angegebenen Verfahren gewonnen —, so scheidet sich beim Erkalten ein dicker, weisser Krystallbrei aus. Fügt man darauf die ätherische Lösung von 1 Atom Jod in kleinen Portionen hinzu, so verschwindet die Farbe des Jods augenblicklich, während im Uebrigen äusserlich kaum eine Veränderung wahrzunehmen ist. Man versetzt darauf mit Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden, weissen Körper ab und wäscht ihn mit Wasser und heissem Alkohol aus. Das so erhaltene Product ist reines Tetraphenyläthylencyanid. Nebenproducte entstehen bei der Reaction nicht, ausser geringen Mengen von Jodoform, welche durch das erwähnte Waschen mit heissem Alkohol entfernt werden. Die Ausbeute an dem neuen Nitril ist quantitativ.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung aus heissem Eisessig umkrystallisirt, aus dem sie sich in kleinen, flachen Nadeln abscheidet.

I. 0.2504 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0.8013 g Kohlensäure und 0.1223 g Wasser.

II. 0.1302 g Substanz gaben 8.75 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	87.50	87.30	—	>
H	5.21	5.43	—	>
N	7.29	—	7.55	>

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1358.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 143.

Der Körper ist äusserst schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, schwer löslich in Eisessig, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eine nahe zum Sieden erhitzte Lösung der Substanz in Eisessig zeigt eine deutliche röthliche Färbung, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

Einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht; auf höhere Temperatur erhitzt, zersetzt sie sich nämlich allmählich, und das Schmelzen tritt hierbei, je nachdem man mehr oder weniger rasch erhitzt, bei sehr verschiedenen Temperaturen ein; durch sehr langsames Erhitzen kann man die Substanz schon bei etwa 180° zum Schmelzen bringen, bei mässig raschem Erwärmen schmilzt sie etwa bei 213—215°, während man bei sehr raschem Erhitzen die Temperatur bis gegen 230° steigern kann, bevor die Substanz sich zu verflüssigen beginnt.

Grosse Aehnlichkeit mit dem vorliegenden Körper zeigt eine von Neure¹⁾ als polymeres Diphenylacetonitril beschriebene Substanz, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Amylnitrit und Natriumäthylat, auf Diphenylacetonitril entsteht. Da der Unterschied in der empirischen Zusammensetzung zwischen Diphenylacetonitril und Tetraphenylbernsteinsäurenitril nur ein Wasserstoffatom beträgt, erschien es wohl möglich, dass der fragliche Körper irrthümlich als ein Polymeres des Diphenylacetonitrils angesprochen, in Wirklichkeit aber identisch mit dem von uns dargestellten Körper sei. Wir bereiteten uns daher die betreffende Verbindung durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf Diphenylacetonitril, und in der That verhielten sich beide Körper bei einer genauen Vergleichung neben einander bis auf die kleinsten Einzelheiten völlig gleich, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Die salpetrige Säure übt mithin auf das Diphenylacetonitril keine polymerisirende, sondern eine oxydirende Wirkung aus, indem unter Verlust zweier Wasserstoffatome zwei Molecüle desselben zu einem Molecül Tetraphenylbernsteinsäurenitril zusammentreten.

Ausser dem eben besprochenen Körper existirt noch ein zweiter, der ebenfalls als polymeres Diphenylacetonitril beschrieben worden ist, nämlich das »Isodiphenylacetonitril«, welches Anschütz und Romig²⁾, bei der Reduction des Dinitrils des unsymmetrischen Diphenyläthans als Nebenproduct erhalten haben. Indessen deutet der von Anschütz und Romig gefundene Wasserstoffgehalt, (auf den es hier wesentlich ankommt), viel mehr auf die Formel eines Tetraphenylbernsteinsäurenitrils als auf die eines polymeren Diphenylacetonitrils; denn bei Zugrundelegung der Formel von Anschütz und

¹⁾ Loc. cit. 148.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 349.

Romig müsste man annehmen, dass diese Forscher den Wasserstoffgehalt in ihren beiden Analysen zu niedrig gefunden hätten:

	Berechnet für		Gefunden	
	Polymeres Diphenylacetonitril	Tetraphenylbernsteinsäurenitril	von Anschütz und Romig.	
			I.	II.
C	87.05	87.50	87.32	86.90 pCt.
H	5.70	5.21	5.58	5.54 »

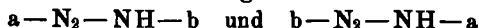
Auf unsere Bitte stellte uns Hr. Prof. Anschütz eine Probe des fraglichen Körpers freundlichst zur Verfügung, wofür wir ihm zu bestem Danke verpflichtet sind. Auch diese Substanz unterschied sich in keiner Weise von unserem Nitril, zumal schmolzen beide Präparate an demselben Thermometer neben einander erhitzt stets bei derselben, mit der Art des Erhitzens wechselnden Temperatur; die Angabe von Anschütz und Romig, der Schmelzpunkt des Körpers liege bei 167—169°, beruht daher auf einem Versehen. Dieser zweite polymere Diphenylacetonitril ist mithin gleichfalls identisch mit dem Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

249. H. Strassmann: Vergleichung zweier isomerer Methyl-desoxybenzofine.

(Eingegangen am 17. Mai.)

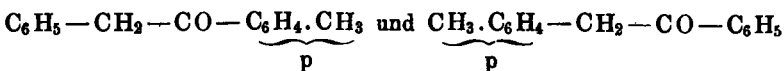
Wie P. Griess¹⁾ gezeigt hat, erweisen sich solche Diazoamidokörper, welchen nach ihrer Bildungsweise die Formeln



zukommen sollten, in Wahrheit nicht isomer, sondern identisch.

Es schien interessant, zu ermitteln, ob stickstofffreie Körper, deren Constitution sich durch ähnlich geringe Differenzen unterscheidet, gleiche oder abweichende Eigenschaften zeigen, eventuell von welcher Grössenordnung die etwa aufgefundenen Verschiedenheiten sein würden.

Ich habe zu diesem Zwecke die Ketone:



dargestellt und mit einander verglichen.

¹⁾ P. Griess, Phil. Trans. 1864, III, 678, 700; diese Berichte VII, 1619; cf. Sarauw, diese Berichte XIV, 2447.