

460. Martin Freund und Paul Immerwahr: Ueber die Reduction einiger Nitrile.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

A. Reduction von Diphenylacetonitril.

Von den drei möglichen Diphenyläthylaminen ist bisher das symmetrische oder Benzylbenzylamin von R. Leuckart und H. Janssen¹⁾ dargestellt worden; dieselben erhielten es durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoïn. Als Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit sollte das Diphenylacetonitril dienen. Dasselbe wurde theils aus Diphenylbrommethan²⁾, theils aus der Diphenyl-essigsäure³⁾ gewonnen. Letztere Methode gelang es nun ohne Verringerung der Ausbeute um ein Bedeutendes abzukürzen. Anstatt die Säure in ihr Ammoniumsalz zu verwandeln, dieses durch Erhitzen im Einschlussrohr in das Amid überzuführen und aus letzterem durch Destillation mit Phosphorpentoxyd das Nitril herzustellen, wurde die Säure mit Rhodanblei⁴⁾ so lange auf etwa 190° erhitzt, bis nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff entwichen.

Die Reaction erfolgt hierbei nach folgender Gleichung:



Das so erhaltene Gemenge von Schwefelblei und Nitril wird mit Aether ausgezogen, und dieser Extract mit verdünnter Sodalösung zur Entfernung unveränderter Säure geschüttelt. Das nach Abdunsten des Aethers gewonnene und aus Alkohol umkrystallisirte Nitril zeigte den Schmelzpunkt 72—73°. An Ausbeute wurde von 10 g Säure etwa 3—3½ g Nitril erhalten.

Zur Reduction wurden 10 g des Nitrils in etwa der achtfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, und diese Lösung auf Natrium gegossen, welches sich in einem Kolben befand. Vom Natrium wurde circa das Zweiundeinhalbfache der berechneten Menge angewandt. Die Reaction verläuft nach zwei Richtungen. Es wird erstens die Cyangruppe abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wobei ein Kohlenwasserstoff gebildet wird; bei einem anderen Theile des Nitrils addirt die Cyangruppe vier Atome Wasserstoff unter Bildung eines Amins. Wenn die letzten Spuren von Natrium verschwunden

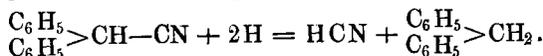
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1409.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 233, 349. Bl. 33, 590.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 143.

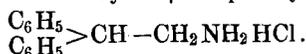
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1767 und XVI, 2291; XV, 978.

sind, wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und der Kohlenwasserstoff am besten durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Das aus diesem Auszuge gewonnene Oel konnte unschwer mit dem Diphenylmethan identificirt werden. Die Bildung des letzteren erfolgt nach der Gleichung:



Die vom Kohlenwasserstoff befreite Lösung der salzsauren Base wird auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Chlorhydrat des asym. β -Diphenyläthylamins,



Dasselbe krystallisirte aus alkoholischer Lösung in weissen, wohl ausgebildeten Nadeln. Beim nochmaligen Lösen in verdünntem Alkohol wurde es in grossen rhombischen Krystallplatten erhalten. Es scheint also dimorph zu sein. Der Schmelzpunkt der Krystalle beider Formen liegt bei 255°. Das Salz ist ziemlich beständig und wird durch einen Ueberschuss an Säure beim Eindampfen nicht zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1654 g Substanz gaben 0.1056 g Wasser und 0.4359 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NCl}$
H	7.09	6.85 pCt.
C	71.87	71.04 »

Das Platin doppelsalz ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver. Eine Platinbestimmung zeigte folgende Werthe:

Substanz 0.251 g. Glührückstand 0.0605 g.

Gefunden	Berechnet
24.10	24.18 pCt.

Die freie Base wurde aus einer kleinen Probe des Chlorhydrats mittelst concentrirter Kalilauge als farbloses Oel abgeschieden. Doch war die Menge zur Analyse oder Siedepunktsbestimmung viel zu gering.

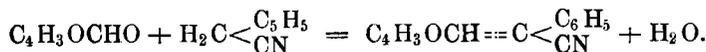
Wegen der Schwierigkeit der Darstellung des Ausgangsmaterials wurde von weiterer Bearbeitung dieses Gegenstandes Abstand genommen.

B. Reduction des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Furfurol.

Das zur Reduction dienende Condensationsproduct von Benzylcyanid und Furfurol wurde nach den Angaben¹⁾ von Howard

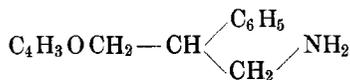
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 157.

V. Frost hergestellt. Bringt man berechnete Mengen von Furfurol und Benzylcyanid unter geringer Kühlung mit einer kleinen Menge Natriumalkoholat zusammen, so tritt sofort lebhaftere Reaction ein und die Körper vereinigen sich nach folgender Gleichung:

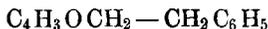


Das ölige Reactionsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einem gelben, harten Krystallkuchen. Aus alkoholischer Lösung wurde dasselbe in langen, büschelförmig gruppirtten Nadeln gewonnen, welche den von Frost angegebenen Schmelzpunkt 42—43° zeigten.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Nitril in etwa der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und auf das in dünne Scheiben geschnittene Natrium gegossen. Von letzterem wird etwa das 2 $\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge angewandt. Nach den allgemeinen, für Körper mit Doppelbindung geltenden Regeln stand es zu erwarten, dass das verarbeitete Nitril bei der Reduction durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff zuerst die entsprechende gesättigte Verbindung geben würde. Letztere konnte alsdann entweder glatt in das Amin:



übergehen, oder aber es konnte neben diesem noch ein stickstofffreier Körper



auftreten. In der That ist nun die Bildung beider Verbindungen beobachtet worden.

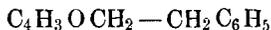
Nach Beendigung der Reduction wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat mit Salzsäure neutralisirt. Hierbei bleibt eine grosse Menge eines Oels, in welchem der weiter unten näher beschriebene Körper vorliegt, ungelöst. Nach Entfernung desselben durch Ausäthern wurde die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Hierbei aber trat Zersetzung ein und man erhielt nur harzige Producte. Es musste also ein anderer Weg zur Gewinnung desamins eingeschlagen werden. Wir haben bei den verschiedenen zu diesem Zweck angestellten Versuchen folgende Methode als am besten verwendbar gefunden.

Aus der bei der Reduction gewonnenen Reactionsmasse wird durch Erhitzen und gleichzeitiges Einleiten von Wasserdampf der grösste Theil des Alkohols entfernt. Mit ihm geht zwar eine ziemlich erhebliche Menge des stickstofffreien Körpers, aber fast kein Amin über. Sobald die übergehende Flüssigkeit trübe erscheint, wird die Destillation unterbrochen. Wird nun der Rückstand nach dem Erkalten 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt, so geht sowohl der

stickstofffreie Körper wie die Base in den Aether. Aus diesem wird ersterer nach Entfernung des Amins durch Schütteln mit Salzsäure als dunkelgefärbtes Oel gewonnen. Zur Abscheidung der Base aus der salzsauren Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, und das freie Amin mit Aether extrahirt. Aus diesem Auszuge gewinnt man, nachdem derselbe über festem Aetznatron getrocknet worden, die Base als eine dunkelbraune, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sowohl der stickstofffreie Körper wie das Amin werden zur Reinigung der Destillation unterworfen.

Benzylfurfuryl, $C_4H_3OCH_2-CH_2C_6H_5$.

Der bei der Reduction gewonnene nichtbasische Körper bildet nach mehrmaliger Destillation ein farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch, ähnlich dem des Diphenylmethans. Selbst in einer Kältemischung bleibt die neue Verbindung flüssig. Der Siedepunkt liegt bei 241^{01}). Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrils. Wie schon früher angeführt, war zu erwarten, dass der neue Körper die Zusammensetzung



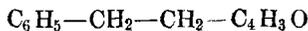
besitze. Die Analyse bestätigte die Vermuthung:

I. 0.2192 g Substanz gaben 0.1497 g Wasser, 0.6682 g Kohlensäure.

II. 0.2262 g Substanz gaben 0.1472 g Wasser, 0.6926 g Kohlensäure.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O$
	I.	II.	
H	7.57	7.23	6.97 pCt.
C	83.18	83.51	83.72 »

Die neue Verbindung erinnert in ihrer Zusammensetzung an das Dibenzyl $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ und ist, wenn man die Gruppe » $C_4H_3O-CH_2$ « mit dem Namen »Furfuryl« belegt als »Benzylfurfuryl«



zu bezeichnen.

Das Dibenzyl ist die Stammsubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche, vom Benzaldehyd ausgehend, mit Leichtigkeit hergestellt werden können. In gleicher Weise hat man vom Furfurol eine Anzahl analoger Derivate gewonnen und endlich durch Verarbeitung eines molecularen Gemenges von Benzaldehyd und Furfurol auch gemischte Körper erhalten. Die bisher dargestellten Verbindungen sind folgende:

¹⁾ Diese wie alle folgenden Angaben verstehen sich als uncorrectirt.

In der Benzolreihe	In der Furfuranreihe ¹⁾	In der gemischten Reihe
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ Dibenzyl		
$C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$ Hydrobenzoïn		
$C_6H_5CH_2 - CO C_6H_5$ Desoxybenzoïn		
$C_6H_5CHOHCO C_6H_5$ Benzoïn	$C_4H_3OCHOHCOC_4H_3O$ Furoïn	$C_6H_5COCHOHC_4H_3O$ Benzfuroïn
$C_6H_5COCOC_6H_5$ Benzil	$C_4H_3OCOCOC_4H_3O$ Furil	$C_6H_5COCOC_4H_3O$ Benzfuril

Fischer ²⁾ hat, wie er angiebt, Reducionsproducte von Furoïn einmal als gelbe Flocken, dann als ein gelbes Oel in Händen gehabt, aber nicht analysenrein erhalten können ³⁾. In der gemischten Reihe sind diese Reducionsversuche, wie es scheint, gar nicht angestellt worden. Die von uns erhaltene Verbindung füllt in dieser letzten Reihe die dem Dibenzyl entsprechende Stelle aus.

Alle Versuche, Hydrirungsproducte zu erhalten, misslangen; sowohl bei der Reducion des Nitrils mit Amylalkohol und Natrium, wie bei der Einwirkung derselben Reagentien auf den Kohlenwasserstoff selbst wurde keine Addition von Wasserstoff im Furfurankern erreicht.

Ebenso schlugen alle Bemühungen, andere Derivate zu erhalten, fehl. Mit Brom lieferte die Verbindung nur harzige Zersetzungsproducte.

Beim Nitriren bekam man zwar einen hellgelben, festen Nitrokörper, derselbe zersetzte sich aber nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, so dass keine Analyse ausgeführt werden konnte.

Ebenso erfolglos blieb der Versuch, den Furfuranring durch Salzsäure, wie dies Markwald ⁴⁾ bei der Furfuracrylsäure gelungen ist, aufzuspalten.

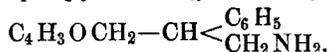
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 218.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 218.

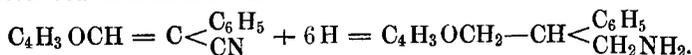
³⁾ Bei Wiederholung dieser Versuche hat vor kurzem Macnair das Desoxyfuroïn, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_3O$, erhalten, siehe Ann. Chem. Pharm. 258, 223.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 2811.

γ -Furfur- β -phenylpropylamin (β -Furfurylphenäthylamin),



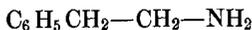
Der bei der Reduction gewonnene basische Körper wurde nach mehrmaligem Fractioniren als farbloses Oel von stark alkalischer Reaction und eigenthümlichem aromatisch-basischem Geruch erhalten. Dasselbe siedet unzersetzt bei 282—283°. In Wasser löst es sich so gut wie nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht. Die Ausbeute beträgt etwa 10 pCt. des angewandten Nitrils. Die Analyse zeigte, dass die neue Verbindung aus diesem durch Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff entstanden war.



- I. 0.2375 g Substanz gaben 0.1628 g Wasser, 0.6739 g Kohlensäure.
 II. 0.3562 g Substanz gaben 0.2445 g Wasser, 1.0109 g Kohlensäure.
 III. 0.293 g Substanz gaben 18.1 ccm Stickstoff bei 16° 755 mm. B.

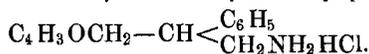
	Gefunden			Ber. für C ₁₃ H ₁₅ ON
	I.	II.	III.	
H	7.61	7.62	—	7.46 pCt.
C	77.39	77.40	—	77.61 »
N	—	—	7.2	6.96 »

Die neue Base ist als ein substituirtes Propylamin zu betrachten, und, wenn man, von der Amidogruppe ausgehend, die Kohlenstoffatome der Kette mit α , β , γ bezeichnet, als γ -Furfur- β -Phenylpropylamin aufzufassen. Geht man von der Vorstellung aus, dass die Verbindung nur Phenäthylamin



ist, in welches die Gruppe (C₄H₃OCH₂) eingetreten ist, so erscheint auch der Name β -Furfurylphenäthylamin zulässig.

Chlorhydrat des γ -Furfur- β -Phenylpropylamin.



Wie schon früher erwähnt, findet vollständige Zersetzung statt, wenn man eine salzsaure, wässrige Lösung des Amins einzudampfen versucht. — Zur Bereitung des Chlorhydrats wurde daher das reine Amin unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure übergossen. Die Lösung erstarrt fast sofort zu einem Brei von Krystallen, die bei 176° schmelzen, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Bei der Chlorbestimmung ergeben sich folgende Werthe:

Substanz	1. 0.305 g	Chlorsilber	0.1834 g
»	2. 0.712 g	»	0.4279 g
	Gefunden		Berechnet
Cl	14.90		14.94 pCt.
Cl	14.88		— »

Das Platindoppelsalz ist ein hellgelbes Pulver mikroskopischer Krystalle; es fing bei 150° an, sich zu zersetzen. Die Farbe wurde dunkler, bei etwa 175° war dieselbe schwarz und die Masse geschmolzen. An Glührückstand wurde erhalten

Substanz 1.	0.1872 g	Glührückstand	0.0445 g
» 2.	0.5030 g	»	0.1204 g
» 3.	0.2583 g	»	0.0617 g
	Gefunden		Berechnet
1.	23.77		23.94 pCt.
2.	23.93	—	»
3.	23.89	—	»

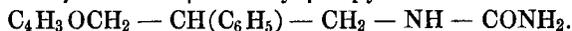
Das Golddoppelsalz bildet hellgelbe, metallglänzende Nadeln, die sich nach kurzer Zeit schwärzen und allmählich vollkommen zersetzen. Es wurde deshalb von einer Goldbestimmung Abstand genommen.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisiert in wohl ausgebildeten, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Das Pikrat der Base ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 152°.

Zur Charakterisierung der Base wurden einige ihrer Derivate hergestellt.

γ -Furfur- β -Phenylpropylharnstoff.



Das Chlorhydrat desamins wurde in wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumcyanat auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich bald ein Oel ab, doch wurde, um vollkommener Umsetzung sicher zu sein, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung schied sich nach etwa 14 tägigem Stehen der Harnstoff in grossen glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 101° ab.

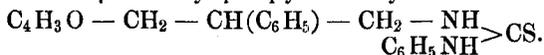
Analyse:

I. 0.2042 g Substanz gaben 0.1163 g Wasser und 0.517 g Kohlensäure.

II. 0.31 g Substanz gaben 30.81 ccm Stickstoff bei 14° und 754 mm.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$
	I.	II.	
H	6.32	—	6.17 pCt.
C	69.05	—	69.13 »
N	—	11.73	11.52 »

γ -Furfur- β -Phenylpropyl-Phenylsulfoharnstoff.



Das Amin wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Es trat lebhaftere Erwärmung ein. Durch kurzes Erhitzen wurde die Reaction beendet. Die ölige Masse erstarrte nach

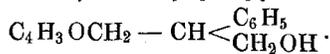
kurzer Zeit. Aus Alkohol umkrystallisirt wurden schön ausgebildete weisse Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 113° zeigten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2176 g Substanz gaben 0.1179 g Wasser und 0.568 g Kohlensäure.

II. 0.2179 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 18° und 744 mm.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{20}OSN_2$
	I.	II.	
H	6.02	—	5.95 pCt.
C	71.23	—	71.42 »
N	—	8.42	8.33 »

γ -Furfur- β -Phenylpropylalkohol.



Das Chlorhydrat des Amins wurde in wässriger Lösung mit etwa dem $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge von Silbernitrit versetzt, und etwa 15 Minuten gut durchgeschüttelt. Nach Entfernung des gebildeten Chlorsilbers und überschüssigen Silbernitrits wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und erwärmt. Hierbei schied sich unter Gasentwicklung ein Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt, und der Auszug über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdunstung des Aethers wurde der ölige Rückstand der Destillation unterworfen. Leider war die Menge des gewonnenen Alkohols so gering, dass die näheren Eigenschaften desselben nicht genau festgestellt werden konnten. Man erhielt eine wasserhelle Flüssigkeit, die auf Zusatz von Natrium ein Gas, wahrscheinlich Wasserstoff, entwickelte. Eine Probe auf Stickstoff ergab die Abwesenheit desselben. Ebenso ergab ein Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid keinen Niederschlag. Es lag also wohl der Alkohol vor. Hierauf stimmt auch die ausgeführte Analyse.

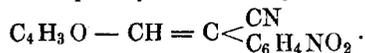
0.2245 g Substanz gaben 0.1465 g Wasser und 0.6339 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	7.25	6.92 pCt.
C	77.01	77.2 »

Der neue Körper ist durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl entstanden und ist demnach als γ -Furfur- β -Phenylpropylalkohol zu bezeichnen.

p -Nitrobenzylcyanid und Furfurol.

α -Paranitrophenylfurfuracrylsäurenitril.



Paranitrobenzylcyanid wurde nach der von Gabriel angegebenen Methode ¹⁾ in guter Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt 114°

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2342.

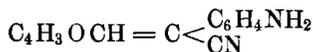
stimmte mit den vorhandenen Angaben. Diese Verbindung wurde in warmem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Furfurol versetzt. In dem Augenblicke, wo sich die ersten Spuren des wieder auskrystallisirenden Nitrobenzylcyanids zeigen, wird eine geringe Menge Natriumalkoholat eingetragen. Es tritt sofort lebhaft Reaction ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei. Es sei hier bemerkt, dass je niedriger die Temperatur vor Eintragen des Natriums ist, desto bessere Ausbeuten quantitativ wie qualitativ erhalten werden. Die Reaktionsmasse wurde nun auf Thonteller gebracht und stellte nach Eintrocknen der dunkelgrünen alkoholischen Lösung ein hellgelbes Pulver dar. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Benzol in warzenförmigen Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—173°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.317 g Substanz gaben 0.0954 g Wasser und 0.755 g Kohlensäure.

II. 0.2083 g Substanz gaben 21.3 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm.

	Gefunden		Ber. für C ₁₃ H ₃ O ₃ N ₂
	I.	II.	
H	3.34	—	3.33 pCt.
C	64.98	—	65.00 »
N	—	11.77	11.66 »

Dieser Nitrokörper wurde nun der Reduction mit Natrium und Alkohol unterworfen, lieferte aber fast nur harzige Zersetzungsproducte, wahrscheinlich durch Bildung von Azo- und Azoxyverbindungen hervorgerufen. Um dies zu vermeiden, versuchte man zunächst nur die Nitrogruppe zu reduciren, um dann den zu erwartenden Amidokörper der Einwirkung von Natrium und Alkohol zu unterwerfen. Es wurden aber bei allen zu diesem Zwecke angestellten Versuchen nur so geringe Mengen eines Körpers von der Formel

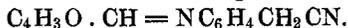


gewonnen, dass es praktischer erschien, die gewünschte Verbindung durch Condensation von *p*-Amidobenzylcyanid und Furfurol zu bereiten.

p-Amidobenzylcyanid und Furfurol.

Paraamidobenzylcyanid wurde nach der Vorschrift von Gabriel aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten. Bringt man dasselbe mit Furfurol zusammen, so entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei isomere Verbindungen. Die eine bildet sich, indem die Amidogruppe mit dem Sauerstoff des Aldehyds in Reaction tritt, während die andere durch Verkettung der beiden Kohlenstoffatome der Seitenketten erhalten wird.

Verbindung.

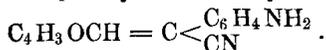


Zur Darstellung der ersterwähnten Verbindung wurden berechnete Mengen Furfurol und Amidobenzylcyanid kurze Zeit erhitzt. Die ölige Masse erstarrt bald und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so grosse perlmutterglänzende Krystallblätter vom Schmelzpunkt 93—94°. Dieselben röthen sich an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.3313 g Substanz gaben 0.1542 g Wasser und 0.9005 g Kohlensäure.
 II. 0.265 g Substanz gaben 0.1151 g Wasser und 0.7209 g Kohlensäure.
 III. 0.35 g Substanz gaben 40.9 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$
	I.	II.	III.	
H	5.16	4.83	—	4.76 pCt.
C	74.13	74.18	—	74.28 »
N	—	—	13.74	13.33 »

Die neue Verbindung erinnert an Körper, welche durch Vereinigung von Furfurol und Anilin oder Xylidin entstehen. Während diese durch ihre rothe Farbe zum Nachweise noch der geringsten Mengen von Furfurol dienen ¹⁾, zeigt die vorliegende Verbindung, welche frisch bereitet farblos ist, die Analogie mit den oben angeführten Körpern während, das Bestreben, an der Luft die rothe Farbe anzunehmen.

 α -Paraamidophenylfurfuracrylsäurenitril.

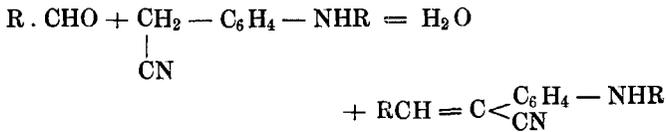
Diese der vorigen isomere Verbindung wurde erhalten, indem man zu der alkoholischen Lösung von Amidobenzylcyanid unter Erhitzen das mit Natriumalkoholat versetzte Furfurol zufließen liess. Es tritt bald lebhafte Reaction ein und nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem dicken, hellgelben Brei, welcher auf Thontellern getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystallnadeln lag bei 111—112°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1321 g Substanz gaben 0.0593 g Wasser und 0.3589 g Kohlensäure.
 II. 0.261 g Substanz gaben 29.95 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm.

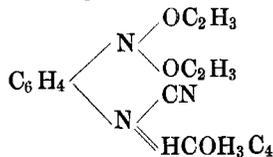
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$
	I.	II.	
H	4.98	—	4.76 pCt.
C	74.11	—	74.28 »
N	—	13.35	13.33 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 541.

Die zuerst beabsichtigte Reduction dieser Amidoverbindung unterblieb, da sich dieselbe in grösserer Menge nicht leicht beschaffen lässt. Zum Beweise der angenommenen Constitutionsformel dient einmal der Umstand, dass bei der Reduction der Nitrogruppe des α -Paranitrophenylfurfuracrylsäurenitrils derselbe Amidokörper erhalten wird. Ferner wurden einige Derivate dargestellt, aus deren Bildung sich eine analoge Entstehungsweise der einfachen Verbindung schliessen lässt. Man ging zu diesem Zweck vom Furfurol einerseits und in der Amidogruppe substituirten Benzylcyaniden andererseits aus. Die Reaction kann dabei nur in einer Richtung verlaufen.



Diacetylverbindung.

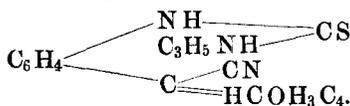


Die nach der Vorschrift von Gabriel hergestellte Diacetylverbindung des Amidobenzylcyanids ¹⁾ wurde mit Furfurol und Natriumalkoholat zusammengebracht. Das Reactionsproduct ist ein hellgelbes Krystallpulver und zeigte nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 203—204°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

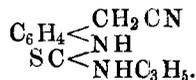
0.2499 g Substanz gaben 0.1129 g Wasser und 0.6347 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N ₂
H	5.00	4.76 pCt.
C	69.26	69.38 »

Harnstoff.



Amidobenzylcyanid wurde mit der berechneten Menge Allylsenfölkurze Zeit erhitzt und gab einen Harnstoff folgender Zusammensetzung:



Derselbe wurde mit Furfurol condensirt. Hierbei erhielt man ein hellgelbes Pulver, welches allen Lösungsmitteln fast vollkommen

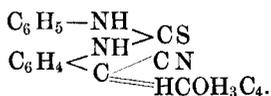
¹⁾ Diese Berichte XV, 835.

widersteht. In Eisessig löst es sich zwar in der Hitze, doch tritt Zersetzung ein. Es wurde daher dieser Körper nur mit heissem Alkohol ausgekocht; er zeigte dann den Schmelzpunkt 206—208°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.251 g Substanz gaben 0.1123 g Wasser und 0.6072 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	4.96	4.85 pCt.
C	65.97	66.01 »

H a r n s t o f f.



Bei kurzem Erhitzen von Amidobenzylecyanid mit Phenylsenföl wird ein Harnstoff von nachstehender Zusammensetzung gewonnen:



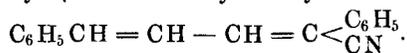
Derselbe ist ein fester Körper und schmilzt bei 140—141°. Bei der glatt verlaufenden Condensation mit Furfurol erhielt man ein hellgelbes Reactionsproduct. Dasselbe ist leichter löslich als die Verbindung mit Allylsenföl und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 159—160°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2593 g Substanz gaben 0.1062 g Wasser und 0.6633 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	4.55	4.34 pCt.
C	69.76	69.56 »

C. *Reduction des Condensationsproductes aus Zimmtaldehyd und Benzylcyanid.*

α -Phenyl- β -Cinnamenyl-Acrylsäurenitril,



Die Condensation von Zimmtaldehyd und Benzylcyanid vermittelt Natriumalkohols verläuft glatt und gut. Das ölige Reactionsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellgelben harten Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt wird die Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119° erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.252 g Substanz gaben 0.1304 g Wasser und 0.8158 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	5.75	5.62 pCt.
C	88.25	88.31 »

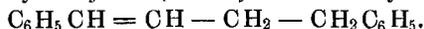
B a s e.

Auch hier war bei der Reduction die Bildung zweier Substanzen, einer Base und eines Kohlenwasserstoffes, zu erwarten. Es wurde daher das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, die grösste Menge des Alkohols abdestillirt und ausgeäthert. Durch Schütteln dieses Auszuges mit Salzsäure wurde die Base vom Kohlenwasserstoff zu trennen versucht. Es zeigte sich aber dabei, dass von ersterer nur äusserst geringe Mengen gebildet worden waren, so dass von der näheren Untersuchung Abstand genommen wurde. Dass aber in der That ein Amin auf diesem Wege erhalten werden kann, bewies eine Platinbestimmung, welche mit dem aus der stark concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ausfallenden Salze ange- stellt wurde.

0.236 g Substanz gaben 0.0513 g Glührückstand.

	Gefunden	Berechnet
H	21.73	21.9 pCt.

Diphenylbutylen (Phenyleinnamenyläthan),



Der in dem ätherischen Auszuge befindliche Kohlenwasserstoff wurde nach Trocknen über Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers der Destillation unterworfen. Hierbei erhielt man ein wasserhelles Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach Abpressen der öligen Bestandtheile zwischen Fliesspapier wurden aus alkoholischer Lösung schön ausgebildete weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 39° erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser. Bei der Analyse zeigte es sich nun, dass nicht, wie zu erwarten, ein Körper der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_5$, sondern eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung vorlag. Dies erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass eine der Doppelbindungen der Seitenkette ungelöst geblieben, und der Körper also ein ungesättigter sei, wie sein Verhalten gegen Brom es auch wirklich bestätigte. Der neue Kohlenwasserstoff repräsentirt sich somit als ein diphenylirtes normales Butylen, welches man auch mit dem Namen symmetrisches Phenylcinnamenyläthan belegen könnte. Die Analyse ergab folgende Werthe.

I. 0.310 g Substanz gefunden 0.2160 g Wasser und 1.048 g Kohlensäure.

II. 0.2513 g Substanz gefunden 0.1777 g Wasser und 0.8496 g Kohlensäure.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$
	I.	II.	
H	7.74	7.85	7.69 pCt.
C	92.25	92.20	92.30 »

Bromadditionsproduct des sym. Diphenylbutylens,
 $C_6H_5CHBrCHBrCH_2CH_2C_6H_5$.

Um das Vorhandensein einer Doppelbindung nachzuweisen, wurde der Kohlenstoff in Chloroform gelöst und eine gleiche Lösung von Brom in der Kälte so lange hinzugetropft, als noch Entfärbung eintrat. Beim Verdunsten des Chloroforms, hinterblieb eine weisse Masse, die aus alkoholischer Lösung in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 83° und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen.

- I. 0.251 g Substanz gaben 0.0999 g Wasser und 0.4796 g Kohlensäure.
 II. 0.235 g Substanz gaben 0.2394 g Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H	4.42	—	4.35 pCt.
C	52.11	—	52.24 »
Br	—	43.27	43.40 »

Nitrokörper.

Beim Eintropfen des Kohlenwasserstoffs in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Eintragen des Reactionsproductes in Eiswasser wurde ein hellgelber, fester Körper gewonnen. Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Aceton, Auskochen mit Alkohol und nochmaligem Lösen in Aceton den Schmelzpunkt 191° . Eine Stickstoffbestimmung macht es wahrscheinlich, dass 4 Nitrogruppen eingetreten seien, doch konnte wegen Mangel an Substanz eine zweite genauere Bestimmung nicht ausgeführt werden.

- 0.0962 g Substanz gaben 12.8 ccm Stickstoff 17.7° 767 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
H	15.7	14.4 pCt.

Symmetrisches Diphenylbutan,
 $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$.

Um den gesättigten Kohlenwasserstoff, das symmetrische Diphenylbutan, zu erhalten, erhitzte man die bei 39° schmelzende Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor etwa 4 Stunden im Einschlussrohr auf 250° . Die mit Wasser ausgewaschene Reactionsmasse wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus diesem Auszuge schieden sich nach kurzer Zeit weisse, prachtvoll ausgebildete Krystalle ab. Dieselben zeigten nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 52° . Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Bromlösung wird von ihnen nicht entfärbt. Es lag also die gesättigte Verbindung vor; hierauf stimmt auch die ausgeführte Analyse.

- 0.2108 g Substanz gaben 0.1656 g Wasser und 0.7066 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	8.72	8.57 pCt.
C	91.41	91.42 »