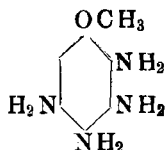


Das Tetramidoanisol ist mithin ein Methoxyderivat des von R. Nietzki und L. Schmidt zuerst beschriebenen benachbarten Tetramidobenzols von der Constitution:



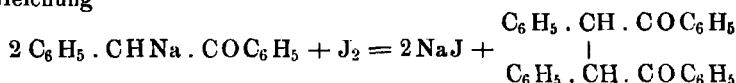
und die im Trinitrohydrochinonäther gegen Ammoniak austauschbaren Gruppen befinden sich an den Stellen 2 und 4 der obigen Formel.

Basel. Universitätslaboratorium.

#### 41. L. Chalanay und E. Knoevenagel: Ueber Dicyanstilben.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit erhielt der Eine<sup>1)</sup> von uns aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung zwei Körper, welche bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigten. Sie wurden als Bidesyl (Schmp. 254—255°) und Isobidesyl (Schmp. 160°), entsprechend ihrer Bildung nach der Gleichung



bezeichnet, und ihre Isomerie konnte auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückgeführt werden, eine Annahme, welche durch Untersuchungen von Victor Meyer in Gemeinschaft mit Garret<sup>2)</sup> und Fehrlin<sup>3)</sup> einerseits und durch Untersuchungen von Japp und Klingemann<sup>4)</sup> andererseits hinreichend gestützt wurde: Erstere erhielten aus den beiden Bidesylen mit alkoholischem Ammoniak ein und dasselbe Tetraphenylpyrrol und Letztere durch Behandeln mit Salzsäure aus beiden das gleiche Tetraphenylfurfuran.

Es schien uns nun von Interesse beim Benzylcyanid, welches dem Desoxybenzoïn in Bezug auf Substituierbarkeit des einen der Methylen-

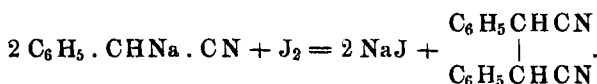
<sup>1)</sup> Knoevenagel, diese Berichte XXI, 1355.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3107.

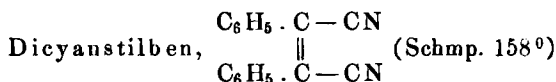
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 553.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 2934.

wasserstoffatome so durchaus analog sich verhält, in ähnlicher Weise durch Natriumalkoholat und Jod, Verkettung zu Diphenylbernsteinsäurenitril zu bewirken und zu sehen, ob auch hier gleichzeitig zwei Isomere von derselben Strukturformel nach der Gleichung entstehen:



Der Versuch wurde zunächst in der Weise ausgeführt, dass 1 Mol. Benzylcyanid zu einer Lösung von 1 Atom Natrium in der 10-fachen Menge Alkohol gegeben, das Ganze noch mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether verdünnt, und 1 Atom Jod in Aether gelöst, unter stetem Umschütteln in der Kälte langsam zugetropft wurde. Es gelang alsdann aus dem stark harzigen Reactionsproducte in geringer Menge einen Körper zu gewinnen, welcher bei 158° schmolz (während das von Reimer<sup>1)</sup> beschriebene Diphenylbernsteinsäurenitril bei 218,0° schmilzt) und der bei einer Stickstoffbestimmung Zahlen ergab, die wohl auf ein Diphenylbernsteinsäurenitril stimmten, so dass wir dem ersten Anscheine nach bereits glaubten, das gesuchte zweite Isomere des Diphenylbernsteinsäurenitrils vor uns zu haben. Seinem gesammten übrigen Verhalten nach wurde der Körper aber bald als das gleichfalls von Reimer<sup>2)</sup> beschriebene



erkannt.

0.1903 g Substanz gaben 20.4 cbcm feuchten Stickstoff bei 756 mm Quecksilber und 18° C.

0.1842 g Substanz gaben 0.5626 g Kohlensäure und 0.0749 g Wasser.

|   | Berechnet  |  | Gefunden   |
|---|--|--|------------|
|   | für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$                               | für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$                                |            |
|   | $\begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN} \end{array}$ | $\begin{array}{c}    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CN} \end{array}$ |            |
| N | 12.07  | 12.17  | 12.32 pCt. |
| C | 82.76  | 83.48  | 83.29 >    |
| H | 5.17   | 4.35   | 4.52 >     |

Bei der Entstehung des Körpers war, trotzdem nur 1 Mol. Natriumalkoholat auf 1 Mol. Benzylcyanid zur Anwendung gelangte, doch Ersatz beider Methylenwasserstoffatome durch Natrium eingetreten und, indem die Hälfte des Benzylcyanids unangegriffen blieb, ein ungesättigter Körper gebildet.

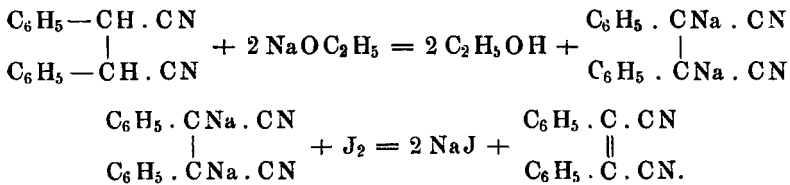
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1797.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 742.

Es schien zunächst auffällig, dass im Benzylcyanid in diesem Falle mit der grössten Leichtigkeit zwei Wasserstoffatome substituiert wurden, während für gewöhnlich doch nur das eine sich als leicht ersetzbar erweist, und das zweite nach den von Victor Meyer und Rossolym<sup>1)</sup> mitgetheilten Thatsachen nur dann ersetzt werden kann, wenn im ersten Substituenten nicht mehr als 5 Kohlenstoffatome vorhanden sind. Jedoch scheinen diejenigen alkylirten Benzylcyanide, welche in dem zuerst eintretenden Componenten selbst stark negative Gruppen enthalten, unter diese für Alkylradicale der Fettreihe gültige Regel nicht ohne Weiteres zu fallen: Tritt eine Benzylgruppe in das Benzylcyanid ein, so erweist sich das zweite Methylenwasserstoffatom allerdings in den meisten Fällen noch als nicht substituierbar; eine Ausnahme hiervon lässt sich aber bereits bei der Bildung eines dibenzylirten Diphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzylbenzylcyanid durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod beobachtet<sup>2)</sup>. Tritt nun, wie in Diphenylbernsteinsäurenitril, ein cyanirter Benzylrest (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH.CN)

in das Benzylcyanid ein, so ist es sehr wohl denkbar, dass sich der Einfluss der im Molekül angehäuften negativen Phenyl- und Cyangruppen dermaassen geltend macht, dass das Diphenylbernsteinsäurenitril selbst stark sauer wird und bei Gegenwart von Natriumalkoholat und Jod nicht zu bestehen vermag, sondern sogleich in den entsprechenden ungesättigten Körper übergeht.

Als es uns später gelang, das Diphenylbernsteinsäurenitril nach Methoden, welche in der folgenden Abhandlung beschrieben sind, in bequemer Weise zu erhalten, haben wir diese Vermuthung geprüft und vollauf bestätigt gefunden. Trotzdem das Diphenylbernsteinsäurenitril in kaltem Alkohol fast vollständig unlöslich ist, reagirt es, in Alkohol suspendirt, mit Natriumalkoholat und tropfenweise mit Jod in ätherischer Lösung versetzt, doch unter Bildung des ungesättigten Nitrils:



Die Ausbeute an Dicyanstilben ist bei der angegebenen Arbeitsweise — wenn zunächst Natriumalkoholat und dann Jod in ätherischer Lösung hinzugefügt wird — äusserst gering, einerlei ob man dabei vom Benzylcyanid oder vom Diphenylbernsteinsäurenitril aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1233.

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.

geht. Selbst wenn man die oben angegebenen Mengen von Natriumalkoholat und Jod der Reaktionsgleichung entsprechend verdoppelt, ja wenn man sie verdreifacht, gelingt es nicht die Ausbeute zu erhöhen. Es bilden sich in allen Verdünnungen, auch bei Vermeidung jeder Erwärmung stets viel harzige Producte, und das Diphenylmaleinsäurenitril entsteht immer nur in einer Ausbeute von 10 bis höchstens 20 pCt. der Theorie.

Ganz anders dagegen, wenn man die Reihenfolge der Operationen umkehrt: Wenn man zu einem Molekül Benzylcyanid in Alkohol zunächst 2 Atome Jod in ätherischer Lösung fügt und dann die entsprechende Menge, 2 Atome Natrium gelöst in der 10-fachen Menge Alkohol <sup>1)</sup>, in der Kälte unter stetem Umschütteln langsam zutropfen lässt. Es entstehen alsdann fast gar keine harzigen Producte, und rohes Dicyanstilben wird in einer zwischen 70 und 90 pCt. schwankenden Ausbeute erhalten. Ebenso gelingt es in glatter Weise das Diphenylbernsteinsäurenitril in den ungesättigten Körper überzuführen, wenn man auch hier die Ingredienzien in der zuletzt beschriebenen Reihenfolge anwendet. Dass bei dieser Arbeitsweise die Ausbeute so bedeutend besser ist, hängt vielleicht mit der Unbeständigkeit des Dicyanstilbens gegen Alkalien zusammen. Während bei der ersterwähnten Reihenfolge der Operationen stets in stark alkalischer Lösung gearbeitet wird, tritt hier jeder Tropfen zufließendes Alkali sofort in Reaction.

Das Dicyanstilben schmilzt, wie schon erwähnt, bei 158° und zeigt genau die von Reimer <sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure nimmt es Wasserstoff auf und liefert Diphenylbernsteinsäurenitril, wie bereits von Reimer beobachtet, wenn auch äusserst schwierig und in geringer Ausbeute.

Beim Erhitzen mit alkoholisch-wässriger Kalilauge wird es verseift und giebt alsdann beim Ansäuern Diphenylmaleinsäureanhydrid vom 150° Schmelzpunkt und den bekannten Eigenschaften.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

<sup>1)</sup> Man verwendet am besten acetonfreien Methylalkohol und reinen Aether, um die Bildung von Jodoform zu vermeiden.

<sup>2)</sup> loc. cit.