

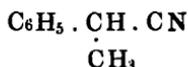
42. L. Chalanay und E. Knoevenagel:
Ueber raumisomere Diphenylbernsteinsäurenitrile.

(Eingegangen am 25. Januar.)

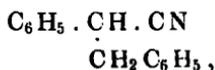
Wie in der vorstehenden Abhandlung mitgeteilt wurde, gelang es uns nicht, aus Benzylcyanid durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod in ätherisch-alkoholischer Lösung zu isomeren Diphenylbernsteinsäurenitrilen zu gelangen, deren Isomerie sich auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückführen liesse, sondern es entstand dabei stets nur der ungesättigte Körper, das Reimer'sche Dicyanstilben.

Erst auf einem ganz anderen, weiter unten beschriebenen Wege gelang es uns, unser ursprüngliches auf Gewinnung raumisomerer Diphenylbernsteinsäurenitrile gerichtetes Bestreben zu verwirklichen.

Zunächst versuchten wir noch auf dem zuerst eingeschlagenen Wege zum Ziele zu gelangen, wenn auch nicht mehr beim Benzylcyanid selbst, so doch bei substituirten Benzylcyaniden dem Methylbenzylcyanid,



und dem Benzylbenzylcyanid,



bei welchen die Bildung von Körpern der ungesättigten Reihe ausgeschlossen war. Diese Versuche führten freilich nicht zu dem gewünschten Resultate, das dabei Beobachtete möge aber an dieser Stelle Erwähnung finden.

Sym. Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitril.

Versetzt man Methylbenzylcyanid, welches nach der Vorschrift von V. Meyer¹⁾ dargestellt war, mit 1 Atom Natrium gelöst in der 10fachen Menge Methylalkohol²⁾, lässt 1 Atom Jod in ätherischer Lösung unter fortwährendem Schütteln langsam zutropfen und giesst das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich zwischen Aether- und Wasserschicht ein in beiden Lösungsmitteln unlöslicher fester Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Benzol und schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol. Aus einer heissen alkoholischen Lösung krystallisirt er beim Erkalten und schmilzt dann bei 227^o.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 128.

²⁾ Hier wurde stets mit Methyl- anstatt Aethylalkohol, sowie mit alkohol-freiem Aether gearbeitet, weil es uns anders nicht gelang, die sehr lästige Bildung von Jodoform zu vermeiden.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1590 g Substanz 14.8 cbcm feuchten Stickstoff bei 759 mm Quecksilber und 15° C.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCH}_3 \cdot \text{CN}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCH}_3 \cdot \text{CN}$	Gefunden
N	10.77	10.89 pCt.

Das Auftreten zweier Isomerer konnte hier bisher nicht beobachtet werden, da sowohl die Ausbeute an Methylbenzylcyanid nach der erwähnten Methode, als auch des daraus darstellbaren Dimethyldiphenylbernsteinsäurenitrils sehr gering war.

Sym. Dibenzylidiphenylbernsteinsäurenitril.

In der gleichen Weise wie mit dem Methylbenzylcyanid wurde mit dem Benzylbenzylcyanid verfahren und ebenfalls ein weisses Krystallpulver erhalten, welches in Aether und Benzol unlöslich und in Alkohol schwer löslich ist. Es schmolz bei 235°.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1100 g Substanz 6.1 cbcm feuchten Stickstoff bei 767 mm Quecksilber und 8° C.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.0970 g Substanz 0.3109 g Kohlensäure und 0.0528 g Wasser.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$	Gefunden
C	87.38	87.40 pCt.
H	5.83	6.05 >
N	6.79	6.76 •

Es hatte also auch hier merkwürdigerweise Verkettung zu Dibenzylidiphenylbernsteinsäurenitril stattgefunden, obwohl nach den bisherigen Beobachtungen von V. Meyer und seinen Schülern¹⁾ das Wasserstoffatom der Methingruppe im Benzylbenzylcyanid sich stets als nicht vertretbar erwies.

Auch in diesem Falle wurde von Versuchen zur Auffindung eines zweiten möglichen Stereoisomeren der mangelhaften Ausbeute wegen abgesehen.

Mit der Untersuchung dieser Körper waren wir noch beschäftigt, als die Versuche durch eine zufällige Beobachtung andere Richtung erhielten: Gelegentlich der Darstellung von Benzylcyanid nach der von Mann verbesserten Cannizzaro'schen Vorschrift aus Benzylchlorid und Cyankalium wurde in nicht unerheblicher Menge ein Körper erhalten, der sich bei näherer Untersuchung als das von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 118—140. — Diese Berichte XXII, 1233.

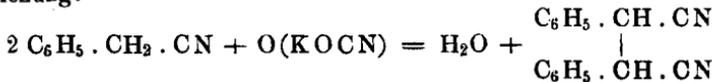
Reimer ¹⁾ dargestellte und beschriebene Diphenylbernsteinsäurenitril erwies ²⁾. Der Körper schmolz bei 218—219° und bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1420 g Substanz 15.6 cbcm feuchten Stickstoff bei 748 mm Quecksilber und 24° C.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$ $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$	Gefunden
N	12.07	12.12 pCt.

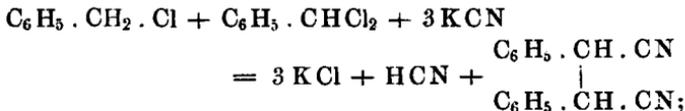
I. Bildungsweise des Diphenylbernsteinsäurenitrils.

Wir vermutheten zunächst, dass sich das Diphenylbernsteinsäurenitril aus Benzylcyanid in Folge Oxydation durch Luft, oder in Folge eines Gehalts des Cyankaliums an cyansaurem Kali im Sinne der Gleichung:



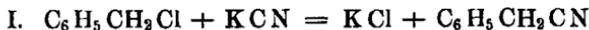
gebildet habe. Diese Vermuthungen erwiesen sich aber zufolge entsprechender synthetischer Versuche als irrig. Dagegen bestätigte sich eine andere Vermuthung, nach welcher das Diphenylbernsteinsäurenitril seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Benzylchlorids durch Benzalchlorid verdankt.

Erhitzt man nämlich 1 Molekül reines Benzylchlorid mit 1 Molekül Benzalchlorid und 3 Molekülen Cyankalium, so erhält man in beträchtlicher Menge Diphenylbernsteinsäurenitril:



eine Bildungsweise, deren Erklärung auf keine Schwierigkeiten stößt, und welche sich in ihren Einzelheiten zur Genüge klar legen lässt. Die Reaction kann man in vier Phasen zerlegen:

Zunächst bildet sich Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium:



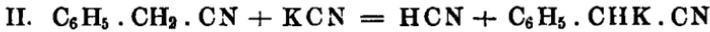
Dann reagirt das gebildete Benzylcyanid mit einem weiteren Molekül Cyankalium, wie in ähnlichen Fällen nach Zelinsky ³⁾ ganz

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1799.

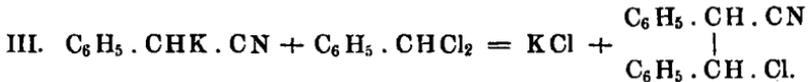
²⁾ Franchimont, (diese Berichte VI, 768), erhielt bei der Darstellung des Benzylcyanids drei Körper als Nebenproducte, von denen der bei 220° schmelzende, nicht weiter charakterisirte Körper vielleicht Diphenylbernsteinsäurenitril gewesen ist.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3166 und 3398.

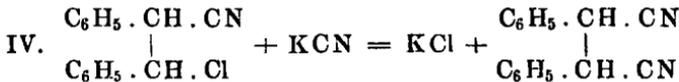
allgemein geschieht, unter Bildung von Kaliumbenzylcyanid und Entwicklung von Blausäure, welche thatsächlich in erheblichen Mengen entweicht, und welche die Reaction nur unter einem gut ziehenden Abzuge vorzunehmen gestattet:



Weiter wirkt jetzt Benzalchlorid, das nach Franchimont¹⁾ mit Cyankalium direct sich nicht umsetzt, auf Kaliumbenzylcyanid ein:



Und schliesslich kommt das dritte Molekül Cyankalium in folgender Weise zur Wirkung:



Gemäss der Gleichungen II bis IV kann man das Diphenylbernsteinsäurenitril bequem darstellen, wenn man Benzylcyanid und Benzalchlorid zu gleichen Molekülen mit 2 Molekülen Cyankalium unter Rückfluss in alkoholisch-wässriger Lösung bis zur aufgehörenden Blausäureentwicklung erhitzt. Die Ausbeute beträgt alsdann ca. 50—60 pCt. der theoretischen Menge.

Bei dieser Darstellungsweise des Nitrils blieben wir jedoch nicht stehen. Vielmehr ergab sich im Verlauf der Versuche noch eine

II. Bildungsweise des Diphenylbernsteinsäurenitrils, welche ebenso bequem ist und nach welcher, weil sie bei niederer Temperatur verläuft, schliesslich grössere Mengen des Körpers dargestellt und diese dann in die Isomeren zerlegt wurden. Um auf diese zweite Darstellungsweise zu kommen, müssen wir aber zunächst noch einige nicht direct hierher gehörige, negativ verlaufene Versuche erwähnen.

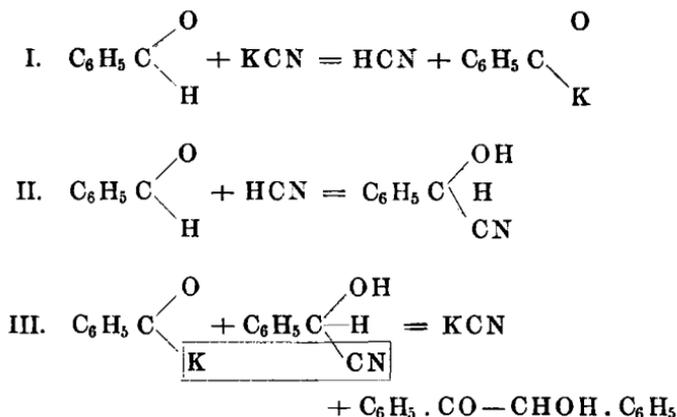
Die Leichtigkeit, mit welcher das Cyankalium sich mit dem Benzylcyanid unter Entwicklung von Blausäure umsetzt, brachte uns von Neuem wieder auf die in theoretischer Hinsicht immer noch nicht genügend aufgeklärte Bildungsweise des Benzoïns aus Benzaldehyd und Cyankalium. Früher²⁾ sprach der Eine von uns die Vermuthung aus, dass sich bei der Benzoïnbildung zunächst Cyankalium an Benzaldehyd ähnlich der Blausäure anlagere und dann anderweitig wieder abspalte. Nach den Untersuchungen von Zelinsky³⁾ und den er-

¹⁾ Diese Berichte V, 1048.

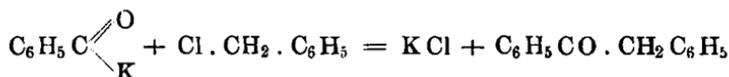
²⁾ Diese Berichte XXI, 1346.

³⁾ loc. cit.

währten Beobachtungen über die Bildung des Diphenylbernsteinsäurenitrils schien es uns auch nicht ausgeschlossen, dass der Bildung des Benzoïns folgende Reactionen zu Grunde liegen:



Um diese Annahme zu stützen, liessen wir Benzaldehyd und Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Benzylchlorid einwirken, in der Hoffnung, dass, im Falle Benzaldehydkalium gebildet wird, dieses, wenn auch nur zum kleinen Theile, mit dem Benzylchlorid Desoxybenzoïn bilden würde:



Aus dem Reactionsproducte konnte bisher freilich kein Desoxybenzoïn erhalten werden, so dass diese Deutung der Benzoïnbildung, so einfach sie erscheint, zur Zeit noch völlig theoretischer Natur bleibt. Dagegen führte dieser Versuch neben Benzoïn, α -Phenylzimmtsäurenitril und einem stickstoffhaltigen Körper von 180–181° Schmelzpunkt, der noch der näheren Aufklärung bedarf — sonderbarerweise in nicht zu übersehender Menge wiederum zu Diphenylbernsteinsäurenitril, selbst wenn wir von ganz reinem Benzaldehyd und Benzylchlorid ausgingen. Anfangs machte es einige Schwierigkeiten, den Bildungsvorgang des Diphenylbernsteinsäurenitrils aufzuklären, schliesslich gelang es uns aber, denselben richtig zu interpretiren und die angenommenen Vorgänge durch Versuche zu stützen. Ohne näher auf die verschiedenartigsten Versuche einzugehen, welche uns hierzu führten, möge das Entstehen des Diphenylbernsteinsäurenitrils aus Benzaldehyd und Benzylchlorid bei Gegenwart von Cyankalium durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

condensirende Wirkung des Cyankaliums, um so mehr als dieselbe Condensation von Mandelnitril mit Benzylcyanid durch andere übliche Condensationsmittel, wie z. B. Chlorzink oder Natriumacetat keineswegs, weder beim Sieden unter Atmosphärendruck, noch bei 160° in der Bombe gelingt¹⁾.

Bei der oft wiederholten Darstellung des Diphenylbernsteinsäurenitrils nach dem an letzter Stelle beschriebenen Verfahren fiel uns auf, dass der Schmelzpunkt des Rohproductes sehr wechselte. Er schwankte bei den verschiedenen Malen der Darstellung von 206 — 221° , Differenzen, welche sich auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht beseitigen liessen; im Gegentheil, die Grenzen der stets innerhalb 1 bis höchstens 2 Graden schmelzenden Substanz erweiterten sich dadurch noch: Die umkrystallisirten Producte schmolzen bei 218° bis hinauf zu 239° . Hiernach schien es möglich, dass in den verschieden schmelzenden Producten Gemenge zweier oder mehrerer Körper vorlägen, deren Trennung wir uns angelegen sein liessen. Erst nach zahlreichen Versuchen gelang uns dies schliesslich auf folgendem Wege:

Kocht man die aus Eisessig, unter Vermeidung längeren Erhitzens mit demselben, umkrystallisirten und alsdann nie höher als 225° schmelzenden Producte 12—18 Stunden mit absolutem Alkohol unter Rückfluss, so bleibt der allergrösste Theil der Substanz ungelöst und schmilzt, wenn er noch heiss von der Mutterlauge getrennt wird von 239 — 240° . Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten zunächst ein Körper, welcher nur wenig unter 239° schmilzt. Dann folgen beim Einengen und zeitweisen Krystallisirenlassen der Mutterlauge Krystallisationen, welche nach und nach niedriger schmelzen. Ist schliesslich der Alkohol bis auf einen kleinen Rest verdampft, so scheidet sich eine dichte Krystallisation eines Körpers aus, der bei 160° schmilzt und ganz andere Eigenschaften als das bei 239 — 240° schmelzende Product besitzt. Die Krystallisationen, deren Schmelz-

¹⁾ Augenblicklich bin ich gemeinschaftlich mit Hrn. K. Schlessner damit beschäftigt zu untersuchen, nach welchen Richtungen sich eine derartige condensirende Wirkung des Cyankaliums verallgemeinert. Zum Beispiel hat sich ergeben, dass Benzaldehyd mit Benzylcyanid, wie durch Natriumalkoholat nach Victor Meyer (Ann. Chem. Pharm. 250, 157), so auch durch Cyankalium zu α -Phenylzimmtsäurenitril condensirt wird. Ebenso lassen sich die von Tiemann (diese Berichte XV, 2028) durch Condensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, ohne in Bomben arbeiten zu müssen, bei 50 — 60° darstellen, wenn man Cyankalium als Condensationsmittel zusetzt. Weiter erhielten wir durch Einwirkung von Benzoin auf Benzylcyanid bei Gegenwart von Cyankalium ein bei 180 — 182° schmelzendes Product, dessen Untersuchung uns noch beschäftigt.

punkte zwischen 239—240° einerseits und 160° andererseits liegen, gehören Gemengen der beiden Körper von den Grenzschnmelzpunkten an und lassen sich durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Alkohol ebenfalls in diese zerlegen.

Beiden Körpern kommt, wie weiter unten folgende Versuche lehren, die gleiche Zusammensetzung des sym. Diphenylbernsteinsäurenitrils zu. Zur Unterscheidung beider soll der Körper von 160° Schmelzpunkt gleich hier als sym. α -Diphenylbernsteinsäurenitril und der bei 239—240° schmelzende als sym. β -Diphenylbernsteinsäurenitril bezeichnet werden, wenn auch die Begründung dieser Bezeichnungsweise sich erst durch das im Folgenden Mitgetheilte ergibt.

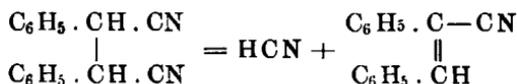
β -Diphenylbernsteinsäurenitril.

Dieses Nitril ist in den Rohproducten in vorwiegender Menge enthalten und daraus leicht rein von Beimengungen des Isomeren zu gewinnen: man braucht das Rohproduct nur mehrere Stunden mit Eisessig sieden zu lassen, bevor man es aus demselben krystallisiren lässt. Durch diese Operation wird nämlich das im Rohproducte vorhandene, niedrig schmelzende α -Diphenylbernsteinsäurenitril in die hochschmelzende Modification umgewandelt. Auch auf andere Weise, durch Auskochen des fein zerriebenen Rohproductes mit Alkohol, lässt sich die β -Verbindung in reinem Zustande erhalten, wengleich etwas mühsamer als nach dem anderen Verfahren, da die beiden Körper trotz grosser Löslichkeitsdifferenzen, vielleicht infolge Isomorphie ausserordentlich aneinanderhaften. Kocht man das Rohproduct 12—18 Stunden unter Rückfluss wiederholt mit Alkohol, so geht das α -Diphenylbernsteinsäurenitril, welches in reinem Zustande schon in kaltem Alkohol leicht löslich ist, allmählich in Lösung, während das β -Diphenylbernsteinsäurenitril als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 239—240° zu allermeist ungelöst zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das β -Nitril in farblosen Nadeln erhalten, welche leicht löslich sind in heissem, löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und löslich in heissem Alkohol.

Verseift man die reine β -Verbindung durch 2—3 stündiges Erhitzen mit conc. wässriger Salzsäure in der Bombe auf 150—160°, so erhält man β -Diphenylbernsteinsäure, welche beim langsamen Erhitzen denselben Schmelzpunkt (229—230°)¹⁾ besitzt, wie die früher aus dem Nitrilgemenge von 221° Schmelzpunkt dargestellte Säure.

¹⁾ Der Schmelzpunkt wurde stets der Reimer'schen Angabe (229°) entsprechend gefunden, während Anschütz und Bendix (Ann. Chem. Pharm. 259, 91) 245° angeben und Roser (Ann. Chem. Pharm. 247, 152) 252° fand. Worauf die erheblichen Differenzen in den Schmelzpunktangaben beruhen, vermögen wir zur Zeit nicht zu erklären.

Erhitzt man das β -Diphenylbernsteinsäurenitril mit Alkohol in der Bombe längere Zeit auf 160° , so wird der Schmelzpunkt desselben nicht verändert. Steigt man aber mit der Temperatur auf 180° und höher, so findet Zersetzung statt: unter Abspaltung von Blausäure bildet sich α -Phenylzimmtäurenitril vom Schmelzpunkt 84° .



Wird das β -Nitril mit Eisessig und wenig Wasser in der Bombe auf 160° erhitzt, so tritt partielle Verseifung ein. Beim Verdampfen des grössten Theils des Eisessigs und Eingiessen der eingeeigneten Lösung in Wasser, wurde ein Körper erhalten, der roh bei 196 – 197° und aus Alkohol umkrystallisirt bei 200° schmolz. Er bildet grosse derbe Krystalle, welche stickstoffhaltig sind, sich in Säuren lösen und daraus durch Alkalien wieder abgeschieden werden.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.1710 g Substanz 8.8 cbcm feuchten Stickstoff bei 753 mm Quecksilber und 22°C .

Berechnet für		
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CO}$	NH oder	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CO}$		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
N 5.58 pCt.		Gefunden 5.77 pCt.

Ob der Körper ein Säureimid oder eine Nitrilsäure ist, bleibt augenblicklich noch unentschieden.

α -Diphenylbernsteinsäurenitril.

Dieses Nitril ist bedeutend schwieriger zu erhalten als die β -Verbindung. Zur Reindarstellung desselben wurde das rohe Diphenylbernsteinsäurenitril, wie es durch Einwirkung von Cyankalium auf Mandelnitril und Benzylcyanid erhalten wurde, zunächst durch Umkrystallisiren aus Eisessig von harzigen Bestandtheilen gereinigt, obwohl durch den heissen Eisessig aller Wahrscheinlichkeit nach ein Theil des α -Nitrils in die β -Verbindung umgewandelt wird. — Versuche die Rohproducte direct mit Alkohol auszukochen, führten nicht zum Ziele, da es nicht gelingen wollte, nachträglich die harzigen Bestandtheile aus den alkoholischen Mutterlaugen zu entfernen. — Das aus Eisessig umkrystallisirte Nitril wurde fein zerrieben und mit Alkohol 12–18 Stunden gekocht. Aus der alkoholischen Lösung liess sich durch Eindampfen, wie oben beschrieben, das α -Diphenylbernsteinsäurenitril von ca. 160° Schmelzpunkt erhalten, welches durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt wurde

und alsdann scharf bei 160° schmolz. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.0710 g Substanz 7.7 cbcm feuchten Stickstoff bei 754 mm Quecksilber und 22° C.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CN}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CN}$	Gefunden
N	12.07 pCt.	12.19 pCt.

Deutet schon die Stickstoffbestimmung im Verein mit der Bildung des Körpers auf das Vorliegen eines Diphenylbersteinsäurenitrils, so wird dieses ausser Zweifel gestellt, dadurch dass es gelang, das α -Diphenylbersteinsäurenitril glatt in die β -Verbindung umzuwandeln. Kocht man nämlich den bei 160° schmelzenden Körper 3—4 Stunden unter Rückflusskühlung mit Eisessig oder Mineralsäuren, so schmilzt er nachher bei 239—240° und zeigt auch sonst die Eigenschaften des β -Diphenylbersteinsäurenitrils.

Ueberdies gelang es uns, den Körper durch Erhitzen mit conc. wässriger Salzsäure im Bombenrohr auf 150—160° zu verseifen. Wir erhielten dabei dieselbe β -Diphenylbersteinsäure, welche durch Verseifen des β -Nitrils gewonnen wurde, nämlich eine Säure von 229—230° Schmelzpunkt.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.0970 g Substanz 0.2520 g Kohlensäure und 0.0480 g Wasser.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{COOH}$	Gefunden
C	71.11 pCt.	70.85 pCt.
H	5.19 »	5.49 »

Dass die β -Dibenzyl dicarbonsäure erhalten werden würde, war zu erwarten, denn nach Reimer's¹⁾ Versuchen wird α -Dibenzyl dicarbonsäure von 183° Schmelzpunkt durch Erhitzen mit conc. Salzsäure in β -Dibenzyl dicarbonsäure von 229° Schmelzpunkt umgewandelt; überdies geht bereits das α -Diphenylbersteinsäurenitril durch Kochen mit Säuren in die β -Verbindung über und kann daher nur die zugehörige β -Säure liefern.

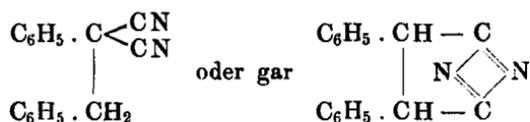
Da das α -Diphenylbersteinsäurenitril die labile Modification darstellt, welche sich durch Erhitzen mit Säuren in die β -Verbindung umlagert, so gehen wir wohl nicht fehl, wenn wir das von uns α -Nitril (Schmp. 160°) bezeichnete als der Reimer'schen labilen α -Diphenylbersteinsäure (Schmp. 183°) zugehörend auffassen, während das sta-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1803.

bile β -Diphenylbernsteinsäurenitril (Schmp. 239—240°) der stabilen β -Dibenzyldicarbonsäure (Schmp. 220°) entsprechen dürfte.

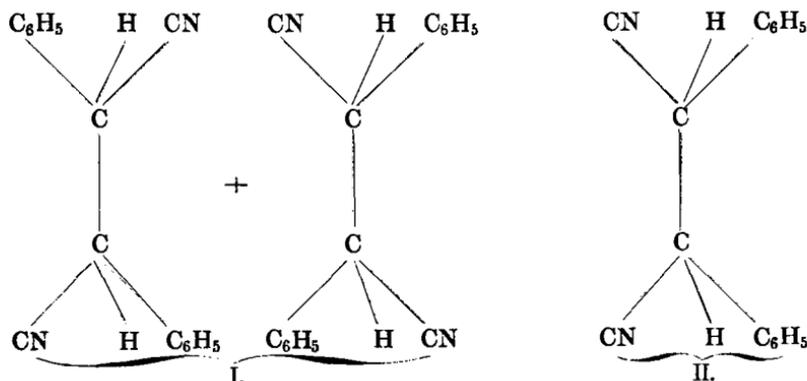
Beide Diphenylbernsteinsäurenitrile drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

Berücksichtigt man vor allen Dingen die leichte Umwandelbarkeit des einen Nitrils in das andere, so wird man ihre Isomerie und damit auch die der α - und β -Diphenylbernsteinsäuren, für welche Reimer¹⁾ und Roser²⁾ strukturverschiedene Formeln aufgestellt haben, kaum auf anderes als auf stereochemische Verhältnisse zurückführen können. Andere Möglichkeiten, nach denen die beiden Nitrile als strukturverschieden aufgefasst und der einen Modifikationen Formeln wie z. B.



zuertheilt werden könnten, scheinen uns, ebenso wie Annahme eines vorliegenden Polymeriefalles, mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der Körper kaum vereinbar.

Schreibt man die Isomerie der beiden Nitrile räumlichen Lageverhältnissen zu, so kommt man unter Zugrundelegung der Le Bell-van t'Hoff'schen Anschauungen und unter Berücksichtigung des optischen Verhaltens der beiden Nitrile, die Polarisationsebene des Lichtes nicht zu drehen, zu folgenden im Raume gedachten Formelbildern I und II.



Bei I sind die optischen Eigenschaften aussermoleculär ausgeglichen; die Gruppen um die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome

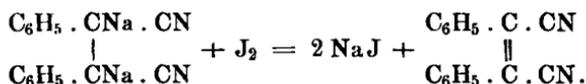
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1803.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2347 und Ann. Chem. Pharm. 240, 134—135.

im Molekül drehen die Polarisationsebene des Lichtes im gleichen Sinne, aber links- und rechtsdrehende Moleküle sind nach Art der Traubensäure zu einem optisch inactiven Körper vereinigt.

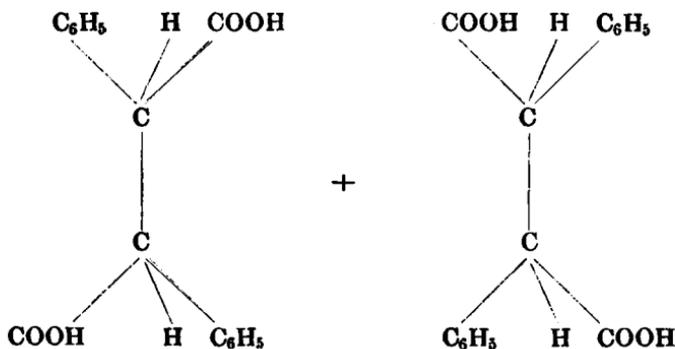
Bei II sind die optischen Eigenschaften innermolecular ausgeglichen, d. h. die Anordnung der Atomgruppen um das eine der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes im entgegengesetzten Sinne als diejenige um das andere asymmetrische Kohlenstoffatom, Verhältnisse wie sie wahrscheinlich bei der Mesoweinsäure vorliegen.

Diese räumliche Betrachtungsweise gewinnt an Interesse, wenn wir auf die in der voranstehenden Abhandlung erwähnte Thatsache hinweisen, dass das β -Diphenylbernsteinsäurenitril durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Jod so ausserordentlich leicht in einen ungesättigten Körper vom Schmelzpunkt 158° übergeht.



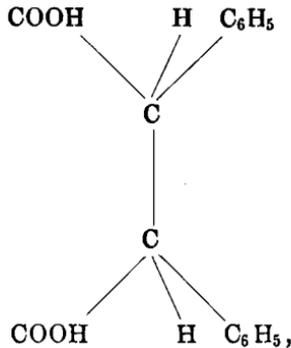
Wenn nun der Körper von der Formel II zu Diphenylmaleinsäurenitril führt, sollte ein Körper von der Formel I durch Herausnahme der beiden Methinwasserstoffatome Diphenylfumarsäurenitril ergeben. Bisher konnten wir des α -Diphenylbernsteinsäurenitrils freilich noch nicht in genügender Menge habhaft werden, um diese für die Theorie der Fumar- und Maleinsäurereihe so bedeutungsvolle Frage zu entscheiden. Es sollen aber noch Versuche in dieser Richtung mit dem α -Diphenylbernsteinsäurenitril angestellt werden.

Fasst man nach Anschütz und Bendix¹⁾ die α -Diphenylbernsteinsäure als die der Traubensäure entsprechende, aus gleichen Mengen links- und rechtsdrehender Säure bestehende Modification auf



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 98.

und stellt die β -Diphenylbernsteinsäure der Mesoweinsäure in Parallele



so kann man dem α -Diphenylbernsteinsäurenitril die oben mit I bezeichnete Formel und dem β -Diphenylbernsteinsäurenitril die oben mit II bezeichnete Formel zuschreiben. Damit steht im Einklang, dass das β -Nitril beim Ueberführen in den ungesättigten Körper und Verseifen desselben Diphenylmaleinsäureanhydrid liefert. Trotzdem möchten wir es vor der Hand wenigstens noch als zweifelhaft hinstellen, welches der beiden gesättigten Nitrile der Formel I, und welches der Formel II entspricht, und ob der aus dem β -Diphenylbernsteinsäurenitril erhaltene ungesättigte Körper vom Schmelzpunkt 158° wirklich Diphenylmaleinsäurenitril ist, weil er beim Verseifen Diphenylmaleinsäureanhydrid liefert. Das ungesättigte Nitril von 158° Schmelzpunkt könnte ebenso gut der nach Wislicenus stabileren fumaroiden Form angehören; es wäre möglich, dass dann beim Verseifen des Nitrils und Freimachen der Säure durch Tendenz zur Anhydridbildung eine Umlagerung der sich bildenden Fumarsäure in die Maleinsäure stattfände, welche ihrerseits sofort Wasser abspalten und Maleinsäureanhydrid liefern könnte. Wir werden auf diese Fragen noch einmal zurückkommen, wenn es uns gelingen sollte, auch das α -Diphenylbernsteinsäurenitril in den ungesättigten Körper überzuführen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.