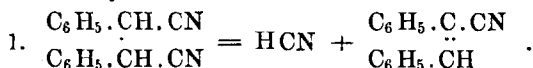


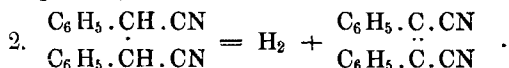
484. E. Knoevenagel und B. Bergdolt: Ueber das Verhalten des *symm.* β -Diphenylbernsteinsäurenitrils bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

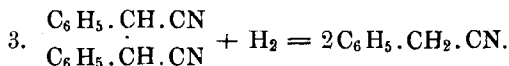
Vor etwa 11 Jahren haben E. Knoevenagel und L. Chalaney¹⁾ gezeigt, dass *symm.* β -Diphenylbernsteinsäurenitril beim Erhitzen mit Alkohol im Bombenrohr auf Temperaturen von 180° und darüber, Spaltung in α -Phenylzimmtsäurenitril und Blausäure erleidet.



Nach den Spaltungen, welche Benzhydrol, Dihydrolutidindicarbonsäureester, *A*_{2,5}-Dihydroterephthalsäuredimethylester und Benzoin unter dem Einfluss von Palladiummohr bei höheren Temperaturen zufolge den voranstehenden Abhandlungen erlitten, erwarteten wir, dass auch das β -Diphenylbernsteinsäurenitril, neben der oben formulirten Spaltung, unter dem Einfluss von Palladiummohr in Wasserstoff und Dicyanstilben²⁾ (Schmp. 158°) zerfallen würde.



In der That liess sich Dicyanstilben — bei der Einwirkung höherer Temperaturen in Gegenwart von Palladiummohr — unter den Zersetzungsproducten des Diphenylbernsteinsäurenitrils nachweisen, aber nicht so der Wasserstoff, wie besondere Versuche zeigten, bei welchen dieser durch das Kohlensäureverdrängungsverfahren nachgewiesen werden sollte. Der Wasserstoff gab — wenigstens bei den inne gehaltenen Bedingungen, insbesondere den Zersetzungstemperaturen 230—250° — stets Anlass zur Umsetzung des Diphenylbernsteinsäurenitrils nach einer dritten Gleichung:



Nach den Gleichungen 1, 2 und 3 verlief die Spaltung zu ungefähr je $\frac{1}{3}$, als 10 g β -Diphenylbernsteinsäurenitril vom Schmp. 240° mit 0.5 g Palladiummohr unter einem Druck von 100—110 mm auf 230—250° erhitzt wurden, wobei die eben geschmolzene Substanz bis in's Aufsieden gerieth.

¹⁾ Diese Berichte 25, 297 [1892].

²⁾ Früher (diese Berichte 25, 287 [1892]) wurde von Knoevenagel und Chalaney gezeigt, dass die beiden fraglichen Wasserstoffatome des β -Diphenylbernsteinsäurenitrils in Gegenwart von Jod durch Natriumalkoholat unter Bildung von Dicyanstilben leicht herausgenommen werden.

Das Erhitzen geschah in einem Fractionirkolben, dessen Condensationsrohr mit einer Vorlage zum Auffangen des Benzylcyanides versehen war, an die sich ein Peligot'sches Rohr anschloss, das theilweise mit Kalilauge 1:1 gefüllt war und den Zweck hatte, die abgespaltene Blausäure aufzunehmen. Auf der anderen Seite war die Peligot'sche Röhre mit einer Vacuumpumpe in Verbindung.

Die während des Versuches in der ersten Vorlage sich sammelnde Flüssigkeit siedete bei der ersten Fractionirung fast völlig constant bei 230° (Siedepunkt des Benzylcyanides 231.7°) und gab nach dem Kochen mit concentrirter Kalilauge beim Versetzen mit Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, der bei 76° schmolz (Schmp. der Phenyllessigsäure 76.5°), wodurch die Flüssigkeit sich als Benzylcyanid charakterisirte. Ueberdies ergab sie bei der Condensation mit der gleichmolekularen Menge Benzaldehyd durch Natriumalkoholat nach Victor Meyer α -Phenylzimmtsäurenitril vom Schmp. 86°.

Die Menge der in der Peligot'schen Röhre von der Kalilauge aufgenommenen Blausäure wurde titrimetrisch nach der Methode von Liebig-Volhard bestimmt.

Der im Fractionirkolben zurückgebliebene, dunkel gefärbte Rückstand wurde in Eisessig gelöst und vom Palladiummohr abfiltrirt. Nach mehrmaligem Auskochen der Lösung mit Thierkohle wurden Nadeln erhalten, die nur noch wenig gefärbt waren und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 158° erhalten wurden (Schmp. des Dicyanstilbens 158°). Die Analyse gab auf Dicyanstilben stimmende Zahlen.

0.1320 g Sbst.: 0.4027 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 21 ccm N (22.5°, 754 mm). — 0.1985 g Sbst.: 21.2 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₆H₁₀N₂. Ber. C 83.48, H 4.34, N 12.17.

Gef. » 83.29, » 4.46, » 12.35, 12.44.

Aus der Mutterlauge vom Dicyanstilben wurde ein Körper erhalten, der zwischen 70° und 80° schmolz. Er wurde in Ligoölnlösung mit Thierkohle gekocht und dann aus Alkohol krystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei 78—80°. Der Analyse nach liegt α -Phenylzimmtsäurenitril (Schmp. 86°¹⁾ vor.

¹⁾ Anfangs schien es, als ob ein Isomeres des α -Phenylzimmtsäurenitrils vorläge, da der Körper aus Alkohol in Nadeln krystallisirte, welche 8° niedriger schmolzen als das bekannte, aus Alkohol in Blättchen krystallisirende, bei 86° schmelzende α -Phenylzimmtsäurenitril. Versuche des Hrn. Hölzer, bei welchen das gewöhnliche α -Phenylzimmtsäurenitril durch Erhitzen in Gegenwart von etwas Blausäure oder etwas Diphenylbernsteinsäurenitril umgelagert werden sollte, gaben beim fractionirten Krystallisiren aus Alkohol Nadeln, die recht scharf bis zu 75° herunter schmolzen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden indessen Nadeln erhalten, die wieder scharf bei 86° schmolzen.

0.1844 g Sbst.: 0.5930 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.0550 g Sbst.: 0.1767 g CO₂, 0.0268 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 7 ccm N (19°, 754 mm). — 0.2291 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₅H₁₁N. Ber. C 87.8, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 87.71, 87.61, » 4.92, 5.41, » 6.80, 6.62.

Die aus 10 g β -Diphenylbernsteinsäurenitril erhaltenen Mengen der Körper betragen:

3.5 g Benzylcyanid, Sdp. 230°;

2 g Dicyanstilben, Schmp. 158°;

3 g α -Phenylzimmtsäurenitril, Schmp. 78—80°;

0.3785 g Blausäure, das sind 32.5 pCt. der nach Gleichung 1 zu erwartenden Menge Blausäure (1.164 g).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

485. R. Stoermer und M. Schäffer: Ueber einige 1-Acylcumarone und die Aufspaltung des 1-Acetylcumarons.

(XIII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns kurz die Synthese des 1-Acetylcumarons¹⁾ beschrieben, das dann später gemeinschaftlich mit Calov²⁾ etwas genauer untersucht worden ist und zur Darstellung mehrkerniger Cumaronderivate Verwendung gefunden hat. Wir haben diese Reaction noch weiter ausgedehnt und durch die Gewinnung von ziemlich complicirten Körpern deren Allgemeingültigkeit

¹⁾ Diese Berichte 30, 1711 [1897]. — E. Rap, der das 1-Benzoylcumaron zuerst dargestellt hat (Gazz. chim. Ital. 25, II 285) kommt neuerdings (Gazz. chim. 32, II 53) in einer Fussnote darauf zurück, dass er bei dieser Synthese zuerst auf die Möglichkeit der Bildung eines Benzopyrons hingewiesen habe. Bei meiner ersten Publication (loc. cit.) war mir allerdings, wie er vermuthet, die diesbezügliche kurze Bemerkung in dem Referat in den Berichten (diese Berichte 29, Ref. 290 [1896]) entgangen; nach Einsicht in die Originalarbeit habe ich dann bemerkt, dass sein Beweis für die Auffassung des Körpers als Cumaronderivat nur ein indirecter war, und aus der Bildung eines Oxims und Hydrazons gefolgert wurde, während Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 238 [1896], für das Benzoylcumaron und ich für das Acetylcumaron schon damals durch Ueberführung in Cumaron etc. den directen Beweis geliefert haben. Die Priorität der Entdeckung des ersten Acylcumarons kommt unbestritten Rap zu.

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 332 [1900].