

473. A. Löwenbein und R. Fürst Gagarin:

**Radikal-Dissoziation von aryllerten Bernsteinsäure-Derivaten, II¹⁾:
Über die Radikal-Dissoziation von Tetraaryl-bernsteinsäuredinitrilen.**

Vorläufige Mitteilung; aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

Wie der eine von uns kürzlich mitgeteilt hat¹⁾, sind beim Erwärmen des Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitrils in hochsiedenden Lösungsmitteln Farbenercheinungen zu beobachten, die auf einen Zerfall dieser Verbindung in freie Radikale schließen lassen. Durch eine inzwischen von F. F. Blicke²⁾ erschienene kurze Notiz sehen wir uns nun veranlaßt, zur Wahrung der Priorität das vorhandene Material der Untersuchung zu veröffentlichen.

Da das Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril, wie schon erwähnt, erst bei etwa 140° zu dissoziieren beginnt, trachteten wir danach, durch die Einführung geeigneter Substituenten in die Phenylgruppen die Temperaturgrenze der Dissoziation herabzusetzen, um hierdurch eine bequemere Untersuchung dieser Körperklasse zu ermöglichen. Als solche Substituenten haben sich zunächst Alkoxygruppen erwiesen.

Bei der Darstellung des Tetra-*p*-anisyl-bernsteinsäuredinitrils hatten wir anfänglich große Schwierigkeiten. Während das Diphenyl-acetonitril, in alkoholischer Natronlauge gelöst, unter der Einwirkung von Jod glatt zu einem Bernsteinsäuredinitril kondensiert wird³⁾, bleibt das Di-*p*-anisyl-acetonitril bei dieser Behandlung unverändert. Nach mehreren Mißerfolgen gelang es uns schließlich, dieses Nitril durch Kochen mit einer alkalischen Ferricyankalium-Lösung in das entsprechende Bernsteinsäuredinitril überzuführen.

10 g Di-*p*-anisyl-acetonitril⁴⁾ werden in einem Rundkolben mit einer Lösung von 27 g Ferricyankalium in 100 g 15-proz. wäßriger Natronlauge vermischt und im Ölbad 1/2 Stde. unter Rühren gekocht. Danach wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, der feste Teil abgesaugt und mit verd. Salzsäure ausgewaschen, wobei die meisten eisenhaltigen Beimengungen entfernt werden. Dann wird das Nitril aus Benzol umkrystallisiert. Nach der ersten Krystallisation wird das Bernsteinsäuredinitril im Benzol sehr schwer löslich und zwecks weiterer Reinigung am besten aus Pyridin umkrystallisiert.

Das Tetra-*p*-anisyl-bernsteinsäuredinitril krystallisiert in farblosen, gut ausgebildeten Doppelpyramiden, ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Benzol-Kohlenwasserstoffen, leichter löslich in heißem Pyridin. Einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt das Nitril nicht, es geht unscharf unter stets zunehmender Rotfärbung bei 220—240° in den flüssigen Zustand über. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

0.1834 g Sbst.: 0.5106 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₃₂H₂₈O₄N₂. Ber. C 76.19, H 5.55. Gef. C 75.93, H 5.78.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 58, 60ff. [1925].

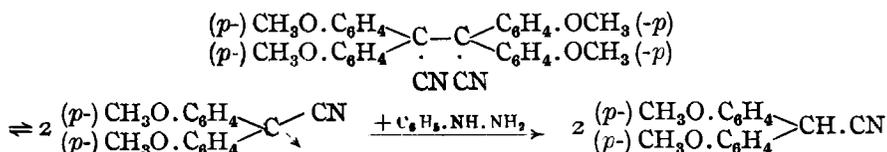
²⁾ F. F. Blicke, Am. Soc. 47, 1477 [1925]; C. 1925, II 1273.

³⁾ K. v. Auwers und V. Meyer, B. 22, 1227 [1889].

⁴⁾ dargestellt nach A. Bistrzycki, J. Paulus, R. Perrin, B. 44, 2606 [1911].

Die Bildung des Tetra-*p*-anisyl-bernsteinsäuredinitrils erfolgt dabei sehr glatt und in einer nahezu quantitativen Ausbeute. Das Diphenyl-acetonitril konnte auf diesem Wege auch leicht in das Bernsteinsäuredinitril umgewandelt werden.

Die zunächst farblosen Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol oder Eisessig nehmen beim Erwärmen eine lebhaft rosenrote Färbung und eine sehr intensiv gelbe Fluorescenz an, die beim Erkalten langsam verschwinden. Die Dissoziation dieser Verbindung beginnt je nach der Wahl des Lösungsmittels bei 60–80°. Die Anwesenheit von freien Di-*p*-anisylcyan-methyl-Radikalen geht aus dem Verhalten dieser Lösungen gegenüber Phenyl-hydrazin hervor. Sie wurden davon bei längerem Kochen unter Wasserstoff-Aufnahme in das ursprüngliche Di-*p*-anisyl-acetonitril verwandelt.



0.50 g Subst. wurden in 25 g siedendem Pyridin gelöst und unter Zusatz von 0.11 g Phenyl-hydrazin in Pyridin-Lösung bis zum Verschwinden der Färbung (55 Min.) zum Sieden erhitzt. Die intensive Fluorescenz der Lösung verschwindet sofort auf Zusatz des Phenyl-hydrazins, und es bleibt nur noch die rote Färbung erhalten. Die Lösung wurde schließlich in 100 ccm Wasser eingetragen und der sich ausscheidende Niederschlag nach Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 0.33 g an reinem Dianisyl-acetonitril erhalten und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Wir sind mit der näheren Prüfung dieser Erscheinungen beschäftigt und möchten uns für die nächste Zeit unter Hinweis auf die früheren bezüglichen Bemerkungen des einen von uns⁶⁾ die weitere Untersuchung der Tetraaryl-bernsteinsäure-Derivate vorbehalten.

474. M. Hönig: Zur Konstitution der α -Keto-glykonsäure. Eine Entgegnung.

(Eingegangen am 9. Oktober 1925.)

Zur Feststellung der Konstitution der α -Keto-glykonsäure, welche F. Tempus und ich¹⁾ bei der Oxydation der Glykose in alkalischer Lösung erhalten haben, untersuchten wir unter anderem auch die Spaltungsprodukte, welche bei der Gärung, die mit gewöhnlicher Preßhefe eingeleitet werden konnte, entstehen, und fanden, daß neben Kohlensäure noch *d*-Arabinose gebildet wird, woraus nach den Beobachtungen von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern auf das Vorhandensein einer α -Keto-säure geschlossen werden konnte.

Diese Beobachtung nahmen die HHrn. C. B. van Niel und F. Visser 't Hooft²⁾ zum Anlaß, sie als ein Beispiel einer fehlerhaften Anwendung

⁶⁾ A. Löwenbein, H. Simonis, B. 57, 2042 Anm. [1924]; A. Löwenbein, W. Folberth, B. 58, 606 [1925].

¹⁾ B. 57, 787 [1924].

²⁾ B. 58, 1606 [1925].