

$\left( \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right) > \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), welches sich aber sofort entweder zu dem Aethyl-ester umlagert oder auch mit weiterem Triäthylphosphin, vielleicht auch mit Triäthylphosphinoxid. Mono- oder Di-Aethylester bildet.

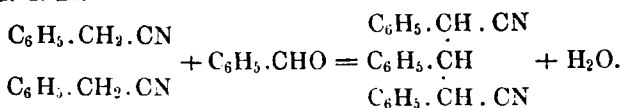
Die entsprechenden Analysen des rohen Oxydationsproductes des Triäthylphosphins bestätigen ausserdem auch noch, dass gemäss unserem früheren Befunde etwas weniger als je 1 Mol.-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin aufgenommen wird. Wir fanden damals<sup>1)</sup> nur 93—94 pCt. der für 1 Mol.-Gew. Sauerstoff berechneten Menge und führten dieses darauf zurück, dass sich schon etwas Triäthylphosphin vor dem beginnenden Versuch an der Luft oxydirt hatte. Die obigen Analysen mit im Mittel 48.96 Kohlenstoff, 10.35 Wasserstoff und 20.37 P entsprechen aber ziemlich genau einer Aufnahme von 15 O<sub>2</sub> durch 16 Mol. Phosphin (berechnet: 48.65 C, 10.14 H, 20.95 P); es wird also in der That trotz stärkster Abkühlung auf 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin etwas weniger als 1 Mol.-Gew. O<sub>2</sub> aufgenommen, wohl daher rührend, dass ein kleiner Theil Phosphin (6—7 pCt. = ca.  $\frac{1}{16}$ ) auch nicht primär von aussen durch Sauerstoff, sondern durch vorher gebildetes Superoxyd oxydirt wird. Offenbar verschiebt sich dieser letztere, secundäre Oxydationsprocess mit der Temperatur, und die von Jorissen früher gefundene geringere Sauerstoffaufnahme rührt wahrscheinlich nur daher, dass er bei anderer, höherer Temperatur gearbeitet hat, als wir.

#### 514. M. Henze: Condensationen von Benzylcyanid mit aromatischen Aldehyden.

##### Ueber die symmetrische Triphenylglutarsäure.

(Eingegangen am 24. November).

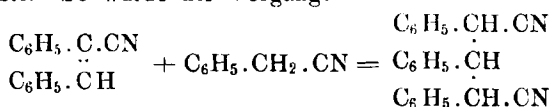
Nach den Beobachtungen von V. Meyer<sup>2)</sup> condensirt sich Benzylcyanid unter dem Einflusse von Natriumäthylat äusserst leicht mit Benzaldehyd oder anderen aromatischen Aldehyden zu ungesättigten Nitrilen, d. h. es tritt dabei stets ein Molekül des Benzylcyanids mit einem Molekül des Aldehyds in Reaction, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Bisher sind jedoch keine Verbindungen bekannt, die durch Zusammentritt von 2 Molekülen Benzylcyanid mit 1 Molekül Aldehyd entstanden wären. z. B.:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1674.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 250, 156.

Die Bildung derartiger Condensationsproducte war um so wahrscheinlicher, wenn man in Erwägung zog, dass sich nach den Untersuchungen von Michael<sup>1)</sup>, Auwers<sup>2)</sup> und Knoevenagel<sup>3)</sup> Körper mit einer sauren Methylengruppe an ungesättigte Verbindungen anlagern. Da nun die Methylene-Gruppe im Benzylecyanid im Allgemeinen analog derjenigen im Acetessigester oder Malonester etc. reagirt, so war vor Allem zu erwarten, dass sich Benzylecyanid an die oben erwähnten einfachen Condensationsproducte von V. Meyer anlagern lassen müsste. So würde der Vorgang:



das Benzylidenbisbenzylecyanid oder das Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure geben, indem die Anlagerung im Sinne des positiv-negativen Salzes von Michael<sup>4)</sup> erfolgt.

Die Reaction, die zu den gewünschten Producten führt, vollzieht sich in der That auch nur im letzteren Sinne. Bringt man nämlich die Ingredientien in dem Verhältniss von 1 Molekül Aldehyd zu 2 Molekülen Benzylecyanid zusammen und giebt etwas Natriumäthylat hinzu, so erstarrt die Flüssigkeit sehr schnell unter bedeutender Erwärmung zu Körpern, die sich als die von V. Meyer beschriebenen ungesättigten Nitrile erwiesen. Erst nach tage- und wochen-langem Stehen fand allmählich ein Umkrystallisiren statt, wobei, wie sich herausstellte, die Anlagerung des zweiten Moleküls Benzylecyanid erfolgte. Die Dinitrile wurden deshalb stets auf die Weise bereitet, die bei dem unten beschriebenen Triphenylglutarsäurenitril zum Ziel führte.

Bisher wurden nur die Condensationen von je zwei Molekülen Benzylecyanid mit je einem Molekül Benzaldehyd (Schmp. 173°) und je einem Molekül Furfurol (Schmp. 160°) ausgeführt. Ebenso scheinen sich jedoch *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd zu verhalten. Beim *o*-Nitrobenzaldehyd und Zimmtaldehyd finden augenscheinlich sterische Hinderungen statt.

Von näherem Interesse schien das

#### Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure.

Zu dessen Darstellung wurde zunächst stets das Benzalbenzylecyanid vom Schmp. 86° nach V. Meyer bereitet, das zu dem folgenden Zwecke nicht weiter gereinigt zu werden braucht. Dieses wird sodann in der Wärme in soviel Alkohol gelöst, dass es sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausscheiden würde. Dies

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 349.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 307.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 444. Ann. d. Chem. 281, 31.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 37, 522.

geschieht jedoch nicht, sobald man ein zweites Molekül Benzylcyanid sowie einige Cubikcentimeter Natriumäthylatlösung (ca. 5 pCt.) hinzufügt. Die klare Lösung bräunt sich bald etwas, und man beobachtet nach längerer Zeit, wie sich zwei Schichten bilden. Aus der unteren beginnen sich dann Krystalle abzuschcheiden, und nach Verlauf etlicher Tage ist der Boden des Gefässes mit einem harten Krystallkuchen von Triphenylglutarsäure-Nitril bedeckt. Die Ausbeuten sind sehr gut. Das Rohproduct wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wurden wunderschöne, bis zu 1 cm grosse, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Sie sind scheinbar monoklin und zeigen sehr schöne Zwillingsbildungen.

Die Verbrennung im geschlossenen Rohr gab folgende Zahlen:

0.2450 g Sbst.: 0.7693 g CO<sub>2</sub>, 0.1243 g H<sub>2</sub>O.

0.2292 g Sbst.: 18.0 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 5.59, N 8.69.

Gef. » 85.63, » 5.63, » 9.10.

Das Nitril schmilzt bei 137—138° zu einem durchsichtigen, erstarrenden Firniss.

Wird es im Fractionirkolben erhitzt, so beginnt von etwa 320° ab eine dickliche Flüssigkeit überzugehen, die in der Vorlage erstarrt. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Product als ein Gemisch von Benzylidenbenzylcyanid und von Benzylcyanid. Gleichzeitig wird auch etwas Blausäure abgespalten. Die Spaltung des Nitrils beim Erhitzen erfolgt danach genau so, wie dies Klingemann<sup>1)</sup> bei dem analog constituirten Benzamaron beobachtet hat, welches entsprechend in Benzylidendesoxybenzoïn und in Desoxybenzoïn zerfällt.

Da Knoevenagel<sup>2)</sup> die Existenz zweier isomerer Benzamarone nachgewiesen hat, suchte ich mit grosser Sorgfalt auch das Triphenylglutarsäurenitril in einer zweiten Modification zu erhalten. Die Bemühungen waren bisher vergebens. Aus den Mutterlaugen, von der Darstellung des Nitrils herrührend, wurde allerdings in ganz minimalen Mengen ein Körper vom Schmp. 153—155° erhalten, der sich eventuell noch als ein Isomeres erweisen könnte, falls er in besserer Ausbeute zu erhalten ist.

### Triphenylglutarsäure.

Das Nitril verseift sich ausserordentlich schwer. Die besten Erfolge, wenn auch auf etwas umständliche Weise, erzielte ich dadurch, dass ich das Nitril in kleinen Portionen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure im Einschlussrohr ca. 6 Stunden lang auf 180—200° erhitzte. Das geschmolzene Reactionsproduct löst sich nach dem Zer-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 59.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 436.

reiben leicht in Alkalicarbonat. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern die Säure in weissen Flocken aus. Die Säure muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden, da namentlich bei etwas höherem Erhitzen im Bombenrohr ein ebenfalls alkalilöslicher Körper entsteht, der dann aber in den Mutterlaugen zurückbleibt. Da er schwer zu reinigen ist, indem er Schmierer giebt und nur in ganz geringer Menge entsteht, blieb er bisher unberücksichtigt.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei  $236-237^{\circ}$  (uncorr.). Sie ist unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester. Am besten krystallisirt sie aus mässig verdünntem Alkohol und zwar in verfilzten Nadelchen. Sie enthält aber dann 1 Mol. Krystallalkohol, was längere Zeit zu Irrthümern Anlass gab.

Im Trockenschrank bei ca.  $100^{\circ}$  entweicht der Alkohol.

0.2210 g der aus Alkohol umkrystallisirten Säure verloren bei  $100^{\circ}$  0.0246 g an Gewicht

d. h. 11.13 pCt. Alkohol,  
berechn. 11.33 „ „

Die Verbrennungen der getrockneten Säure im geschlossenen Rohr ergaben dann:

0.2089 g Sbst.: 0.5853 g  $\text{CO}_2$ , 0.1118 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 76.67, H 5.56.

Gef. » 76.41, » 5.94.

Die krystallalkoholhaltige Säure ergab:

0.1906 g Sbst.: 0.5159 g  $\text{CO}_2$ , 0.1105 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1464 g Sbst.: 0.3970 g  $\text{CO}_2$ , 0.0834 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Ber. C 73.89, H 6.40.

Gef. » 73.82, 73.95, » 6.44, 6.33.

Zur Verbrennung wurde die Säure übrigens erst benutzt, nachdem sie durch das Silbersalz gereinigt worden war. Letzteres entsteht durch Fällung der in der gerade zureichenden Menge Ammoniak gelösten Säure mit Silbernitrat. Das Salz, welches sich im Lichte langsam schwärzt, wurde gut mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure zeigte den gleichen Schmp.  $236-237^{\circ}$  unter Zersetzung.

Das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz ergab:

0.2643 g Sbst.: 0.4664 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Ag}_2$ . Ber. C 48.09, H 3.12.

Gef. » 48.13, » 3.25.

Silberbestimmung:

0.2862 g Sbst.: 0.1078 g Ag.

0.2668 g Sbst.: 0.0995 g Ag.

Ber. Ag 37.64. Gef. Ag 37.66, 37.29.

Eine Titration mit  $\frac{n}{10}$  KOH zeigte auch, dass eine zweibasische Säure vorlag.

0.1964 g Sbst. brauchten 0.0645 g KOH, ber. 0.0611 g.

Erwähnt sei noch, dass auch Versuche angestellt wurden, das Nitril durch Verseifen mit Alkali in alkoholischer Lösung in die Säure überzuführen. Hierbei fanden jedoch Zersetzungen statt, scheinbar in gleichem Sinne, wie beim Erhitzen des Nitrils. Es wurde wenigstens bei einem Versuche Phenylessigsäure nachgewiesen. Ausserdem scheint eine Säure vom Schmp. 188—190° zu entstehen, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

Dass das Nitril übrigens durch Alkalien Spaltungen erleidet, geht unzweifelhaft aus dem unten beschriebenen Versuche hervor, der angestellt wurde, um durch Reduction zum Diamin zu gelangen.

#### Isomere Anhydride.

Als substituirte Glutarsäure musste die neue Säure ein Anhydrid geben. Dies geschieht in der That sehr leicht, und zwar scheint sich hierbei die phenylirte Glutarsäure ähnlich den alkylirten Glutarsäuren zu verhalten, die ja auch bei weitem leichter zu anhydrisiren sind, als die normale Glutarsäure.

Wird die Triphenylglutarsäure in viel überschüssigem Acetylchlorid gelöst, wobei Erwärmen ganz unnöthig ist, so krystallisirt beim Stehen über Kalk im Exsiccator das Anhydrid in schönen, rechteckigen Täfelchen aus. Werden dieselben gewaschen, so zeigen sie scharf den Schmp. 198—199°. Die Verbrennung im geschlossenen Rohr ergab:

0.2039 g Sbst.: 0.6032 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.70, H 5.26.

Gef. » 80.69, » 5.67.

Zur Umkrystallisation eignet sich am besten Aceton, dem nach Belieben Petroläther zugesetzt wurde. Hierbei beobachtete man, dass das angewandte, völlig scharf bei 198—199° schmelzende Anhydrid, nachdem seine Acetonlösung einige Zeit im Sieden gehalten war, sich in zwei Krystallfractionen zerlegen liess. Die eine bestand aus den rechteckigen Täfelchen des Anhydrids vom Schmp. 198°. Die andere Fraction, und das war die weitaus grössere, bildete meist concentrisch gruppirte Kryställchen, mitunter auch lange Nadeln, die völlig einheitlich erschienen. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Etwas über 170° liess sich bereits ein Sintern wahrnehmen. Steigerte man die Temperatur langsam, so war bei ca. 180° Alles klar geschmolzen. Einige Zeit bei dieser oder etwas höherer Temperatur erhalten, erstarrte die Schmelze allmählich wieder, namentlich beim Berühren mit einem festen Körper. Die erstarrte Masse schmolz nunmehr erst bei 196—198°. Es fand also eine Umlagerung des tiefer schmelzenden Körpers in den höher schmelzenden durch Erhitzen statt. Der Versuch wurde mehrfach, auch in etwas grösserem Maassstab, ausgeführt. Die gepulverte Schmelze schmolz bei 197°. Als aus Acetyl-

chlorid umkrystallisirt wurde, erhielt man in der Hauptsache nur die Täfelchen des Anhydrids vom Schmp. 198 — 199°.

Dass der tiefschmelzende Körper wirklich ein isomeres Anhydrid vorstellt, zeigt die Verbrennung im geschlossenen Rohr:

0.2202 g Sbst.: 0.6515 g CO<sub>2</sub>, 0.1129 g H<sub>2</sub>O.

0.1630 g Sbst.: 0.4820 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.70, H 5.26.

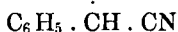
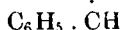
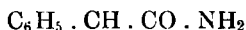
Gef. » 80.65, 80.69, » 5.45, 5.69.

Das tiefschmelzende Anhydrid ist übrigens gegen Acetylchlorid ganz beständig. Es lässt sich daraus unverändert umkrystallisiren, selbst wenn längere Zeit mit Acetylchlorid gekocht wird. Ebenso beständig ist es, soweit bis jetzt beobachtet wurde, gegen Essigsäureanhydrid. Es fand keine Umlagerung statt.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dass hier zwei isomere Anhydride vorliegen, wie aus der Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der Krystallform hervorgeht, so erhielt man doch aus beiden Anhydriden nur dieselbe Triphenylglutarsäure vom Schmp. 235—236°. Da die Anhydride sehr beständig gegen Wasser sind, selbst wenn längere Zeit damit gekocht wird, so wurde die Säure durch mässiges Erwärmen mit Natronlauge regenerirt.

#### Der Aethylester.

Es wurde zunächst versucht, den Ester direct durch Verseifung des Nitrils in alkoholischer Lösung zu erhalten. Weder die am häufigsten angewandte Methode, d. h. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die siedende, wässrig-alkoholische Lösung des Nitrils, noch Erhitzen desselben mit gesättigter, alkoholischer Salzsäure im Rohre auf ca. 100—120° führte zum Ziele. Im ersteren Falle entstand zwar ein aus Alkohol gut krystallisirender Körper, der indess noch Stickstoff enthielt, und dessen Analysen Zahlen gaben, die in ihm etwa einen Körper von folgender Constitution:



vermuthen lassen.

Die Analysen im geschlossenen Rohr gaben:

0.2242 g Sbst.: 0.6670 CO<sub>2</sub>, 0.1288 g H<sub>2</sub>O.

0.2240 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 81.18, H 5.89, N 8.23.

Gef. » 81.14, » 6.38, » 8.41.

Der Ester wurde schliesslich aus der freien Säure erhalten, indem längere Zeit Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung eingeleitet wurde. Giesst man das Reactionsproduct nun in Eiswasser, so scheiden sich weisse Flocken aus, die jedoch nach kurzer Zeit in

eine dicke Schmiere verwandelt sind. Wurde letztere in Aether aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen über Kaliumsulfat langsam verdunstet, so blieb die gleiche unerquickliche Schmiere zurück. In demselben Zustand erhielt man den Ester beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl. Aus keinem Lösungsmittel liess sich ein krystallinischer Körper erhalten. Schliesslich erzielte ich dadurch einigermaassen eine Reinigung, dass ich die Lösung des Esters in wenig eiskaltem Chloroform mit tiefsiedendem Petroläther fällte. Es schied sich der Ester flockig ab. Diese Procedur wurde einigemal wiederholt. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Bei etwa 95° beginnt die Substanz zu sintern und verwandelt sich langsam bis gegen 110° in die Schmiere. Letztere entsteht auch sogleich wieder, wenn der wie oben gereinigte Ester mit Lösungsmitteln zusammen kommt, namentlich beim schwachen Erwärmen.

Zur Verbrennung wurde der Ester im Vacuum getrocknet, wobei er noch ziemlich an Gewicht verliert. Die Resultate waren folgende:

0.1606 g Sbst.: 0.4611 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

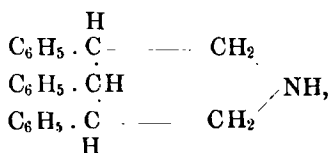
0.1418 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.89, H 6.73.

Gef. » 78.30, 78.16, » 6.33, 6.11.

#### Versuch zur Reduction des Nitrils.

Die Versuche wurden angestellt, um nach Ladenburg's Methode<sup>1)</sup> mittels Natrium in heisser alkoholischer Lösung das Nitril in das zugehörige Diamin resp. das Triphenylpiperidin,



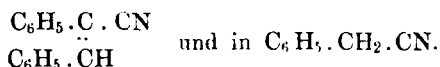
zu verwandeln.

Es wurde wie folgt verfahren: In eine am Rückflusskühler schwach siedende Lösung von 10 g Triphenylglutarsäurenitril in 130 g absolutem Alkohol wurden möglichst schnell 12 g Natrium eingetragen. Nachdem letzteres völlig gelöst war, wozu noch etwas Alkohol erforderlich war, wurde die Reaktionsflüssigkeit in Salzsäure-haltiges Wasser gegossen. Es entwich hierbei viel Blausäure. Obenauf schwamm ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches weder in Alkalien noch Säuren löslich war. Aus Aether krystallisirte der Körper in prächtigen Krystallen, die sich als Dibenzyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, vom Schmp. 52—53° erwiesen. Die saure Flüssigkeit wurde zunächst mehrmals ausgeäthert, um das Dibenzyl

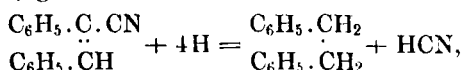
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2956.

völlig zu entfernen. Nachdem auf dem Wasserbad eingedampft worden war, wurde mit überschüssiger Kalilauge versetzt und im Dampfstrom destillirt. Dabei ging ein eigenartig riechender Körper über, der mit Aether aufgenommen wurde. In diesen getrockneten ätherischen Auszug wurde Salzsäuregas eingeleitet, wobei eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten eintrat. Die untere erstarrte bald krystallinisch. Der Körper liess sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und schied sich in feinen Nadelchen aus. Sein Schmelzpunkt lag bei 188°. Es war salzsaures Phenyläthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Die Bildung von Cyanwasserstoff, Dibenzyl und Phenyläthylamin erklärt sich folgendermaassen: Das Alkali bewirkt jedenfalls zunächst Spaltung des Nitrils in



Ersteres zerfällt durch Reduction, namentlich wenn dieselbe, wie oben angegeben, geleitet wird. nach Freund und Remse<sup>1)</sup> wie folgt:



d. h. in Dibenzyl und Cyanwasserstoff. Das zweite Spaltungsproduct, also das Benzylcyanid, wird einfach reducirt zu  $\beta$ -Phenyläthylamin.

Ich werde nun zunächst versuchen, ob in diesem Falle die Reduction des Nitrils in saurer Lösung zu den gewünschten Resultaten führt, da es so beständig gegen Säuren ist. Ferner möchte ich versuchen, ob sich auch Cyanessigester mit aromatischen Aldehyden im Verhältniss von 2 Mol. zu 1 Mol. condensirt. Mit Benzaldehyd würde sich jedenfalls so die  $\beta$ -Phenylglutarsäure<sup>2)</sup> gewinnen lassen. Die Condensationen von gleichen Molekülen Cyanessigester und Aldehyd sind im Laboratorium von E. v. Meyer von Carrick<sup>3)</sup> und zuletzt von Riedel<sup>4)</sup> ausgeführt worden.

Leipzig, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

October 1898.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2859.

<sup>2)</sup> Dieselbe hat bereits Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 352, beschrieben.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 500.

<sup>4)</sup> ebenda 45, 533.