XIX. Ueber die Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehyde;

von

E. Mohr.

Nach E. v. Meyer¹⁾ reagirt Diacetonitril mit Benzaldehyd in eisessig-salzsaurer Lösung nach der Gleichung:

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. v. Meyer unternahm ich eine nähere Untersuchung dieser Reaction.

Benzaldehyd condensirt sich mit Diacetonitril direct oder in neutraler Lösung (Alkohol, Benzol) schon bei Zimmertemperatur leicht und glatt nach der Gleichung:

Das Reactionsprodukt $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ spaltet unter der Einwirkung ammoniakentziehender Reagentien leicht 1 Mol. Ammoniak ab:

Der Reactionsverlauf ist wahrscheinlich analog der Hantzsch'schen Pyridinsynthese zu formuliren:

Ob das Zwischenprodukt $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ als Benzylidendiimidoacetessigsäurenitril oder als Benzylidendiamidocrotonsäurenitril aufzufassen ist, oder ob hier ähnliche Desmotropieverhältnisse wie beim Acetessigester vorliegen, ist noch unentschieden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 101.

Von den chemischen Eigenschaften des Endproduktes $C_{15}H_{13}N_3$ sei hervorgehoben, dass es (ebenso wie der Hantzsch'sche Dihydrocollidindicarbonsäureester¹⁾ keine basischen Eigenschaften zeigt und von siedendem Essigsäureanhydrid nicht acetyliert wird. Auch der Umstand, dass bei einstündigem Kochen der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ mit conc. Salzsäure Verseifung von CN- zu COOH-Gruppen nicht nachgewiesen werden konnte, steht in befriedigender Uebereinstimmung mit der oben angegebenen Constitutionsformel, bei der die CN-Gruppen zwischen Methyl und Phenyl stehen.²⁾

Eine genauere Untersuchung des Zwischenproduktes $C_{15}H_{16}N_4$ und einen experimentellen Beweis für die Constitution des Endproduktes $C_{15}H_{13}N_3$ hoffe ich, in einiger Zeit nachholen zu können.

Nach Gleichung I condensiren sich mit Diacetonitril folgende Aldehyde: Benzaldehyd, Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal, Zimmtaldehyd und möglicher Weise auch Salicylaldehyd; das theilweise abweichende Verhalten des letzteren wird weiter unten besonders besprochen. Phenylacetaldehyd liefert unter denselben Bedingungen, unter denen alle anderen Aldehyde mit Diacetonitril unter Ausscheidung krystallisirter Substanzen reagiren, keine leicht fassbaren Produkte.

Experimenteller Theil.

Condensationsprodukte von Benzaldehyd und Diacetonitril.

Benzylidendiamidocrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril.

In 1 Mol. Benzaldehyd werden 2 Mol. gepulvertes Diacetonitril eingetragen und bei Zimmertemperatur bis zur klaren

¹⁾ Ann. Chem. 215, 11.

²⁾ Vergl. hierzu V. Meyer, Ber. 28, 1267; 29, 834.

Lösung verrieben; nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt unter Selbsterwärmung zu einem weissen Krystallbrei; bei Ansätzen mit mehr als etwa 2 Grm. Benzaldehyd empfiehlt es sich, die berechnete Menge Diacetonitril in wenig kaltem Benzol oder besser Alkohol zu lösen und dann den Benzaldehyd zuzusetzen; hierdurch wird allzustarke Selbsterwärmung vermieden. Das abfiltrirte und mit wenig Alkohol gewaschene Produkt schmilzt nach zweimaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol im analysenreinen Zustande bei nicht zu langsamer Erwärmung bei 190° unter Gelbfärbung und geringer Gasentwicklung; die analysenreine Substanz fängt schon bei relativ niedrigen Temperaturen an, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen; sie fängt daher bei sehr langsamer Erwärmung schon bei etwa 170° an zu erweichen und ist bei 184° vollkommen geschmolzen. Aus demselben Grunde darf man beim Trocknen der Substanz die Temperatur nicht über 65° — 70° steigern. Die analysenreine Substanz ist rein weiss und löst sich schwer in kaltem und siedendem Benzol und Aether, ist aber leicht umkrystallisirbar aus siedendem, absolutem Alkohol; auch aus siedendem Wasser krystallisirt sie (in Prismen), wenn auch nicht so reichlich wie aus Alkohol.

Analysenergebnisse:

1. 0,1401 Grm. Subst. gaben bei 17° u. 760 Mm. 26,6 Ccm. N.
2. 0,1610 Grm. Subst. gaben 0,4168 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O .
3. 0,1552 Grm. Subst. gaben 0,4017 Grm. CO_2 u. 0,0998 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{C}_4\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4$:		1.	2.	3.
C	71,43	—	70,78	70,76 %
H	6,35	—	7,09	7,16 „
N	22,22	21,91 %	—	—

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, und wurde daher zu den Analysen mit feinem Kupferoxyd vermischt; vor der Analyse war sie 2 Stunden lang bei 65° und dann noch 4 Tage lang im Exsiccator getrocknet. Als analytische Belege für die Gleichung I besitzen diese bei einer sehr schwer verbrennbaren und schwer vollkommen zu trocknenden Substanz gewonnenen Zahlen natürlich geringeren Werth als die Analysenergebnisse der analogen Condensationsprodukte aus Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Piperonal (vergl. S. 131 flg).

1,4-Dihydro-4-phenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

Das Benzylidendiamidocrotonsäurenitril spaltet Ammoniak ab unter dem Einflusse conc. wässriger Salzsäure, von Essigsäureanhydrid und, wie es nach einer Beobachtung von E. v. Meyer scheint, auch von Schwefelsäure. Die Ammoniakabspaltung mit Salzsäure verläuft nur bei Verarbeitung sehr kleiner Quantitäten glatt. Erwärmt man im Reagensrohr eine kleine Menge Benzylidendiamidocrotonsäurenitril mit wässriger conc. Salzsäure, so entsteht zunächst eine klare, citronengelbe Lösung, bald darauf beginnt unter regelmässigem, starkem Schäumen die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlags (Nadeln) und allmähliche Entfärbung der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 204° — 206° ; der Schmelzpunkt der von E. v. Meyer dargestellten Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$ liegt bei 205° — 206° .¹⁾ Die vom Niederschlag abgeseugte salzsaure Mutterlauge trübt sich beim Uebersättigen mit Natronlauge nicht oder nur sehr wenig, vorausgesetzt, dass man nur sehr wenig Ausgangsmaterial (weniger als 0,1 Grm.) und nicht zu wenig Salzsäure genommen und genügend lange gekocht hat (bis zur möglichst vollkommenen Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung). In dieser alkalischen Lösung kann man Ammoniak durch Nessler'sches Reagens leicht nachweisen; manchmal ist der Ammoniakniederschlag in Folge einer weisslichen Trübung der alkalischen Lösung nicht braunroth, sondern dunkelorange gelb bis braun gefärbt.

Bei der Verarbeitung grösserer Ansätze nach dieser Methode stösst man auf verschiedene Schwierigkeiten, die zum Theil ihren Grund darin haben können, dass das Endprodukt von conc., siedender Salzsäure in ähnlicher Weise zersetzt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 101.

wird, wie der Dihydrocollidindicarbonsäureester.¹⁾ Ausserdem entsteht meist keine klare Lösung, sondern es fällt bereits ein Theil des Endproduktes aus, bevor die letzten Antheile des Ausgangsmaterials in Lösung gegangen sind; die letzteren werden daher von dem auskrystallisirenden Reactionsprodukt umhüllt und gegen die Einwirkung der Salzsäure geschützt; die abfiltrirten salzsauren Mutterlaugen trüben sich bei der Uebersättigung mit Natronlauge ausserordentlich stark, manchmal fällt sogar ein flockiger, weisser Niederschlag aus; ausserdem macht sich ein angenehmer, an Hyacinthen erinnernder Geruch bemerkbar. Derselbe ist wahrscheinlich eine Folge einer partiellen, weiter gehenden Zersetzung des Reactionsproduktes, da er immer nur dann auftritt, wenn die alkalische Lösung Trübung oder Fällung zeigt. Um die Umhüllung des Ausgangsmaterials durch das auskrystallisirende Endprodukt zu verhindern, wurde versucht, die Reaction in einem Lösungsmittel auszuführen, in dem sich sowohl das Ausgangs- als auch das Endprodukt löst; der Versuch, der mit Alkohol sowohl bei gewöhnlichem Drucke, als auch im Einschmelzrohr angestellt wurde, scheiterte daran, dass hierzu eine alkoholische Salzsäure von nur geringem Chlorwasserstoffgehalt verwendet werden konnte; bei einer solchen Versuchsanordnung wird natürlich die Hauptmenge der Salzsäure durch Bildung von Chloräthyl unschädlich gemacht. Eine etwas abgeänderte Methode hat besseren Erfolg: wählt man ein Lösungsmittel, welches nur das Reactionsprodukt und nicht das Ausgangsmaterial löst, so muss eine vollkommene Ammoniakabspaltung erreicht werden können; ein derartiges Lösungsmittel ist der Eisessig. Hiermit kommt diese Darstellungsmethode der Substanz $C_{15}H_{13}N_3$ im Princip zurück auf die von E. v. Meyer beobachtete Reaction von Diacetonitril auf Benzaldehyd in essig-salzsaurer Lösung, deren Anwendbarkeit durch die in diesem Journ. [2] 52, 101 mitgetheilten Analysenresultate hinreichend dargethan ist.

Nach einer Beobachtung von E. v. Meyer²⁾ scheint auch Schwefelsäure zur Ammoniakabspaltung verwendbar zu sein;

¹⁾ Hantzsch, Ann. Chem. 215, 11.

²⁾ Dies. Journ. [2] 52, 102.

denn die in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat aus Diacetonitril und Benzaldehyd dargestellte Substanz vom Schmelzp. 201° — 202° und der Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,65	70,95 %
H	6,97	7,1 „
N	19,22	19,8 „

scheint ein Gemisch der Verbindungen $C_{15}H_{16}N_4$ und $C_{15}H_{13}N_3$ zu sein, welches durch Schwefelsäure vollkommen in die Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ übergeführt wurde.

Schliesslich ist noch eine Darstellungsmethode der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ zu beschreiben, welche auch bei Anwendung grösserer Substanzmengen gute Resultate liefert, die aber ursprünglich zu einem ganz anderen Zwecke ausgeführt worden war: nämlich zur Acetylierung der Verbindung $C_{15}H_{16}N_4$. Erhitzt man Benzylidendiamidocrotonsäurenitril mit nur so viel Essigsäureanhydrid, dass bei Siedetemperatur sich eben gerade Alles löst, so krystallisirt nach dem Erkalten bei längerem Stehen eine weisse, krystallinische Substanz aus, die ihrem Schmelzpunkte (202° — 205°) und Löslichkeitsverhältnissen nach identisch ist mit der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$. Das so entstandene Produkt wurde nicht analysirt, wohl aber ein analog entstandenes und daher jedenfalls auch analog constituirtes Produkt (vergl. 1,4-Dihydro-4-p-methoxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin S. 132). In den essigsäureanhydridhaltigen Mutterlaugen ist noch eine nicht unbeträchtliche, allerdings wohl auch nicht einheitliche Substanzmenge gelöst; man kann dieselbe gewinnen, indem man die Mutterlaugen so lange mit warmem Wasser digerirt, bis alles Oel verschwunden ist; es fällt hierbei ein reichlicher weisser Niederschlag aus; die hiervon abfiltrirte wässrige Mutterlauge trübt sich beim Uebersättigen mit Natronlauge mit gelber Farbe; hierbei tritt neben etwas Benzaldehydgeruch auch der schon oben erwähnte Hyacinthengeruch auf. Infolge dieser Nebenerscheinungen konnte Ammoniak weder durch den Geruch noch durch Nessler'sches Reagens sicher nachgewiesen werden.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde nach dem Salzsäureverfahren dargestellt: es wurde immer nur eine kleine Substanzmenge (0,2—0,4 Grm.) mit conc. Salzsäure so lange

gekocht, bis die Lösung beim Erkalten fast farblos wurde; dann wurde der Niederschlag von der salzsauren Mutterlauge getrennt, nochmals längere Zeit mit conc. Salzsäure ausgekocht, abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und durch Absaugen möglichst getrocknet; die Endprodukte mehrerer derartiger Ansätze wurden zusammen zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 204° — 206° .

Analysenergebnisse:

1. 0,1942 Grm. Subst. gaben 0,5457 Grm. CO_2 u. 0,0996 Grm. H_2O .
2. 0,1247 Grm. Subst. gaben 0,3501 Grm. CO_2 u. 0,0649 Grm. H_2O .
3. 0,1848 Grm. Subst. gaben bei 13° u. 752 Mm. 29,4 Ccm. N.
4. 0,1313 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 746 Mm. 20,8 Ccm. N.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$:	1.	2.	3.	4.
C	76,60	76,82	76,75 %	—	—
H	5,53	5,71	5,80 „	—	—
N	17,87	—	—	18,52	18,40 %.

Demnach scheint die analysirte Substanz noch geringe Mengen des $22,22\%$ Stickstoff enthaltenden Ausgangsmaterials enthalten zu haben. Sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver mit einem schwachen Stich ins Gelbliche; sie ist nicht so wärmeempfindlich wie das Benzylidendiamidocrotonsäurenitril, denn selbst nach mehrstündiger Erwärmung auf 105° ist keine Veränderung bemerkbar; sie ist leicht löslich in siedendem absolutem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in Eisessig und durch Verdünnen aus dieser Lösung wieder fällbar, schwer löslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, hingegen umkrystallisirbar aus siedender conc. Salzsäure; in Natronlauge löst sie sich beim Erwärmen unter intensiver Gelbfärbung; beim Erkalten entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung der anscheinend unveränderten Substanz, demnach hat die Substanz anscheinend weder basische noch saure Eigenschaften. Auffallend ist die Erscheinung, dass die Lösung der Substanz $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$ in heisser conc. Salzsäure und in heisser Natronlauge citronengelb gefärbt ist, und dass beim Erkalten der Lösung und der hierbei erfolgenden Auskrystallisation der gelösten Substanz die Flüssigkeit sich fast vollkommen wieder entfärbt.

Condensationsprodukte von Anisaldehyd und
Diacetonitril:

p-Methoxybenzyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw.
-diimidoacetessigsäurenitril.

2 Mol. Diacetonitril werden in einer zur Lösung des Diacetonitrils bei Zimmertemperatur noch nicht hinreichenden Menge Benzol suspendirt, und ohne zu erwärmen 1 Mol. Anisaldehyd zugesetzt; beim Reiben mit dem Glasstabe geht nach kurzer Zeit Alles in Lösung; bei einigen Versuchen fiel im Verlaufe eines Tages zunächst ein schweres, gelbliches Oel aus, welches im Laufe mehrerer Tage allmählich krystallinisch erstarrte. Möglicher Weise ist dieses Oel ein Zwischenprodukt, welches durch directe Addition eines Moleküls Diacetonitril an 1 Mol. Anisaldehyd entstanden ist, und welches dann mit einem zweiten Molekül Diacetonitril unter Wasseraustritt die krystallinische Substanz bildet. Bei einigen anderen Versuchen fiel das Reactionsprodukt sofort krystallinisch aus. Die Reaction verläuft bei Zimmertemperatur sehr langsam und ist meist erst nach 6—8 Tagen beendet. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in siedendem und kaltem Benzol und Aether, kann aber umkrystallisirt werden aus siedendem Wasser (Prismen) oder aus sehr wenig siedendem Alkohol (lange Nadeln); zur Analyse wurde das Rohprodukt in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, abfiltrirt und durch

Waschen mit Aether vom anhaftenden Alkohol möglichst befreit; diese Vorsichtsmassregel ist nöthig, da das Produkt auch im reinsten Zustande wenig wärmebeständig ist, also bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet werden muss; schon bei längerem Erwärmen auf 100° färbt es sich langsam gelb; die durch mehrstündiges Trocknen bei 80° vom Aether befreite Analysensubstanz ist schneeweiss und schmilzt bei schnellem Erwärmen bei 188° — 192° unter Gelbfärbung, bei genügend langsamem Erwärmen schmilzt die Hauptmenge schon bei 155° — 160° unter Bräunung; bei 175° — 180° beginnt eine langsame Gasentwicklung. Die Analyse beweist, dass der Anisaldehyd ebenso wie der Benzaldehyd reagirt:

0,1199 Grm. Subst. gaben 0,2983 Grm. CO_2 u. 0,0725 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$:	Gefunden:
C	68,09	68,02 %
H	6,38	6,73 „.

1,4-Dihydro-4-p-methoxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

Auf Grund der bei dem Benzaldehydcondensationsprodukte gesammelten Erfahrungen wurde hier zur Ammoniakabspaltung Essigsäureanhydrid gewählt. Es empfiehlt sich, hierbei nur so viel Essigsäureanhydrid anzuwenden, dass bei Siedetemperatur sich gerade alles klar löst; beim Erkalten krystallisirt dann nach längerem Stehen oder beim Reiben mit dem Glasstabe das Reactionsprodukt aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem und siedendem Aether, Benzol und Ligroin; bei längerem Kochen löst es sich etwas in Chloroform und kann aus dieser Lösung durch Ligroin gefällt werden; leicht umkrystallisirbar aus siedendem, absolutem Alkohol. Das aus Alkohol umkrystallisirte Rohprodukt bildet schneeweisse Nadeln, die längere Zeit auf 80° erwärmt, einen sehr schwachen Stich ins Gelb-

liche annehmen und bei schnellem Erwärmen bei 215° — 216° unter schwacher Bräunung schmelzen; denselben Schmelzpunkt (216°) zeigte eine Substanzprobe, die zweimal aus heiss gesättigter Chloroformlösung mit Petroläther gefällt und nach dreistündigem Trocknen bei 65° — 75° zur Analyse verwendet wurde.

1. 0,1077 Grm. Subst. gaben 0,2857 Grm. CO_2 u. 0,0592 Grm. H_2O .
2. 0,1092 Grm. Subst. gaben 0,2893 Grm. CO_2 u. 0,0583 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	72,45	72,52	72,43 %
H	5,66	6,12	5,95 „

Condensationsprodukt von m-Nitrobenzaldehyd und Diacetonitril:

m-Nitrobenzyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw.
-diimidoacetessigäurenitril,

Rührt man 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Suspension mit 2 Mol. Diacetonitril kräftig durch, so entsteht nach etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde eine klare Lösung. Lässt man dieselbe 12—24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so krystallisiren kompakte, durchsichtige Prismen von citronengelber Farbe aus; durch Reiben mit dem Glasstabe kann man die meist sehr langsame und nur unvollkommene Krystallisation des Reaktionsproduktes beschleunigen. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol schmilzt das analysenreine, citronengelb gefärbte Produkt bei nicht zu schneller Erwärmung bei 118° — 120° ; dasselbe zeigt die bei den entsprechenden Benzaldehyd- und Anisaldehydprodukten erwähnte Wärmeempfindlichkeit in gesteigertem Maasse: bereits nach einstündiger Erwärmung auf 70° — 80° ist es gebräunt und verschmiert. Aus diesem Grunde beobachtet man je nach der Geschwindigkeit der Erwärmung sehr verschiedene Schmelz-

temperaturen; die Substanz wurde für die Analyse im Exsiccator getrocknet; das Analysenergebniss zeigt, dass m-Nitrobenzaldehyd auf Diacetonitril wie Benzaldehyd reagirt:

0,1393 Grm. Subst. gaben 0,3087 Grm. CO_2 u. 0,0654 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$:	Gefunden:
C	60,61	60,59 %
H	5,05	5,23 „.

Condensationsprodukt von Piperonal und Diacetonitril:

Piperonyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw.
-diimidoacetessigsäurenitril,

1 Mol. Piperonal und 2 Mol. Diacetonitril werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mehrere Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Krystallisirt hierbei nichts oder nur wenig aus, so empfiehlt es sich, auf dem Wasserbade den Alkohol zum Theil zu vertreiben und den Ansatz dann wieder mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die hierbei auskrystallisirende, schneeweisse Substanz erwies sich als noch nicht einheitlich: sie wurde mehrere Male hintereinander aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzp. von 190° auf 210° stieg; nach jeder Umkrystallisation wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt; die Zusammenstellung der so erhaltenen Werthe zeigt, dass entweder das zur Reaction verwendete Piperonal nicht einheitlich war, oder dass nebenbei noch ein zweites, kohlenstoffreicheres, niedriger schmelzendes Produkt entstanden ist.

	Rohprodukt	I.	II.	III.
Proc. C	—	66,09	65,60	64,90 %
Schmelzp.	190° — 192°	192°	209° — 211°	210° .

Bei der zweiten und dritten Umkrystallisation wurde erheblich mehr Alkohol verwendet, als zur Lösung bei Siedetemperatur nöthig war; die Reinigung war daher mit erheblichen Substanzverlusten verknüpft. Die nach der dritten Umkrystallisation ausgeführte Analyse beweist folgenden Reactionsverlauf:

0,1110 Grm. Subst. gaben 0,2635 Grm. u. 0,0545 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$:	Gefunden:
C	64,87	64,90 %
H	5,41	5,47 „.

Das analysenreine Produkt ist schwer löslich in kaltem und siedendem Benzol, Aether, Ligroin und Chloroform, lässt sich aber umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser (Nadeln). Auch diese Substanz muss vorsichtig (bei etwa 70°) getrocknet werden, da sie sich bei längerer Erwärmung auf 100° wenn auch nur schwach gelb färbt; Schmelzp. 210° .

Condensationsprodukt von Zimmtaldehyd und Diacetonitril:

Cinnamyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw.
-diimidoacetessigsäurenitril,

Setzt man zu einer alkoholischen Suspension von 2 Mol. Diacetonitril 1 Mol. Zimmtaldehyd, rührt dann um, bis alles gelöst ist (10—20 Minuten) und lässt den Ansatz bei Zimmertemperatur 1—2 Tage lang stehen, so krystallisiren dicke, durchsichtige Prismen aus. Wendet man anstatt Alkohol Benzol als Lösungsmittel an, so fällt das Reactionsprodukt zuerst ölig aus und krystallisirt erst nach einigen Tagen; es erstarrt schnell, wenn man die Benzolschicht abgiesst, wenig Alkohol zusetzt, und mit dem Glasstabe durcharbeitet. Ob dieses Oel nur ein Gemisch von Aldehyd, Diacetonitril, Wasser

und Reactionsprodukt oder ein aldolartig constituirtes Zwischenprodukt ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden (vergl. hierzu die ähnliche Beobachtung beim Anisaldehyd S. 131). Das Rohprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem und siedendem Benzol und Petroläther, röthet sich schnell am Lichte und schmilzt bei 149° — 159° ; beim Umkrystallisiren aus Alkohol fällt die Substanz in rein weissen, compacten Prismen aus, die sich im Exsiccator langsam gelb färben. Da die analogen Derivate der anderen Aldehyde bereits bei 100° sich zu zersetzen anfangen, wurde das Zimmtaldehydprodukt bei 70° — 72° getrocknet; bereits nach 10 Minuten waren die vorher schneeweissen Krystalle theils deutlich verwittert, theils vollkommen zerfallen zu einem gelblich weissen Pulver, das sich am Lichte oberflächlich langsam rosa färbte. Diese Erscheinungen sind möglicher Weise dadurch zu erklären, dass die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz lose gebundenen Krystallalkohol enthält, und dass die vom Krystallalkohol befreite Substanz schwach gelblich gefärbt und lichtempfindlich ist.

Die Analyse bestätigt den Reactionsverlauf:

0,1713 Grm. Subst. gaben 0,4638 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4$:

Gefunden:

C 73,38
H 6,48

74,02 %
6,68 „.

Die zur Analyse verwendete Substanz fängt bei nicht zu schneller Erwärmung bei 130° — 135° an zu erweichen und schmilzt unscharf bei 155° — 160° ; jedoch ist die Schmelzpunktbestimmung kein sicheres Mittel zur Beurtheilung der Reinheit der Substanz, da die Schmelztemperatur je nach der Schnelligkeit der Erwärmung sehr variirt.

Condensationsprodukte von Salicylaldehyd und Diacetonitril.

Salicylaldehyd condensirt sich mit Diacetonitril direct oder in neutralen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur nach der Gleichung:

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ siehe weiter unten.

während man nach den Erfahrungen mit den anderen Aldehyden eigentlich erwarten sollte, dass die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlief:

Eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ konnte bisher nicht isolirt werden. Erwärmt man jedoch Salicylaldehyd und Diacetonitril in Eisessiglösung kurze Zeit zum Sieden, so entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, deren Entstehung wohl folgendermassen zu formuliren ist (analog der Reaction zwischen Diacetonitril und Benzaldehyd):

Diese Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ist demnach wahrscheinlich ebenso wie das analog entstehende Benzaldehydcondensationsprodukt ein Dihydropyridinderivat und zwar 1,4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin.

Ueber den inneren Grund dieses zum Theil verschiedenen Verhaltens des Benz- und Salicylaldehyds können vor der Hand nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Es ist z. B. nicht undenkbar, dass die zur Aldehydgruppe o-ständige Hydroxylgruppe auf die Condensationsreactionen der letzteren einen ähnlichen hindernden Einfluss ausübt, wie auf die Carboxylgruppe hinsichtlich der Esterification¹⁾; so giebt z. B. die Salicylsäure nach Versuchen von V. Meyer mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol in 8 Stunden bei 0° nur 9%—10%, bei Siedehitze jedoch 98% der theoretisch möglichen Estermenge. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse im vorliegenden Falle: während bei Zimmertemperatur die Condensation im Sinne der Gleichung:

ausbleibt, erfolgt sie bei Siedehitze. Es wäre sehr interessant, durch Versuche mit anderen, namentlich di-o-substituirten Aldehyden zu untersuchen, ob die Neigung der Aldehydgruppe zu Condensationen in demselben Maasse durch o-ständige Substituenten beeinflusst wird, wie die Esterificirbarkeit der Carboxylgruppe.

¹⁾ Esterification der Salicylsäure: V. Meyer, Ber. 28, 188; H. Goldschmidt, das. S. 3226; E. Fischer u. A. Speier, das. S. 3254.

1,4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 6 Grm. Salicylaldehyd mit 2 Grm. Diacetonitril und 6 Grm. Eisessig 15—30 Minuten lang zum Sieden erhitzt; hierbei verlaufen nebeneinander die beiden bereits angeführten Reactionen:

Die Dauer und Geschwindigkeit der Erwärmung scheint das Mengenverhältniss der beiden Reactionsprodukte nicht wesentlich zu beeinflussen. Die Trennung der Verbindungen $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ gelingt leicht mittelst Umkrystallisation aus absolutem Alkohol. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung fällt der grössere Theil der in Lösung gegangenen Substanzmenge in Gestalt hellbrauner feiner Nadeln aus ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$), die nach weiterer Reinigung (Umkrystallisation aus Alkohol) zwischen 177° und 180° schmelzen; beim Einengen der citronengelben Mutterlaugen krystallisiren schwach citronengelb gefärbte Prismen aus, die erst oberhalb 200° schmelzen und die nach der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ zusammengesetzt sind. Diese letztgenannte Substanz ist also das in der Ueberschrift angeführte Pyridinderivat. Zur Analyse wurde dasselbe noch mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Analyseergebnisse:

1. 0,1106 Grm. Subst. gaben 0,2912 Grm. CO_2 u. 0,0541 Grm. H_2O .
2. 0,1339 Grm. Subst. gaben 0,3505 Grm. CO_2 u. 0,0642 Grm. H_2O .
3. 0,1398 Grm. Subst. gaben bei 11° u. 769 Mm. 19,4 Ccm. N.

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$:		1.	2.	3.
C	71,71	71,98	71,56 %	—
H	5,18	5,45	5,34 „	—
N	16,73	—	—	16,69 %.

Die Verbindung $C_{15}H_{13}N_3O$ ist so gut wie unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, Chloroform, Eisessig, wässrigem Ammoniak, verdünnter Schwefelsäure, schwer löslich in siedendem Benzol und kaltem Aethyl- und Methylalkohol, aber leicht löslich in letzteren beiden bei Siedetemperatur. In schwach verunreinigtem Zustande löst sie sich schnell in siedendem Aethylalkohol, während selbst kleine Mengen (0,5—1,0 Grm.) der analysenreinen, gut zerkleinerten Substanz sich erst nach ein- bis zweistündigem Kochen in allerdings wenig absolutem Alkohol vollkommen klar lösen. Eine derart bereitete Lösung ist meist nur unter Anwendung von Gewaltmitteln (Reiben mit dem Glasstabe, starke Abkühlung, Einwerfen fertiger Krystalle etc.) zum Krystallisiren zu bringen. Die analysenreine Substanz ist fast rein weiss (mikroskopische, durchsichtige, anscheinend vierseitige Prismen), fängt bei 230° — 240° an gelb zu werden und schmilzt unscharf zwischen 265° und 270° unter Schwärzung; sie verändert sich nicht bei längerer Erwärmung auf 105° .

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Die oben bereits erwähnte Substanz vom Schmelzp. 177° bis 180° , die Hauptmenge des Reactionsproduktes, entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ und ist daher wahrscheinlich nach folgender, oben bereits angeführten Gleichung entstanden:

Zur Reindarstellung dieser Substanz eignet sich folgendes Verfahren: man lässt eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Diacetonitril, die mit der berechneten Menge Salicylaldehyd versetzt ist, mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei scheint nur die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ zu entstehen; Condensationsprodukte anderer Zusammensetzung konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet im Verlaufe mehrerer Tage einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher am besten und schnellsten auf folgende Weise gereinigt wird: man kocht den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag mit etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ der zur klaren Lösung bei Siedetemperatur nothwendigen Alkoholmenge längere Zeit aus, filtrirt im Dampftrichter die

heissgesättigte Lösung vom ungelösten Rückstande ab, kocht diesen Rückstand wiederum mit wenig Alkohol aus, filtrirt ab, und wiederholt dies Verfahren, bis kein Rückstand mehr zurückbleibt; die einzelnen Fractionen lässt man getrennt von einander krystallisiren; die bei den ersten Fractionen ausfallenden Nadeln sind meist gelblich gefärbt, bei den letzten rein weiss.

Lässt man Salicylaldehyd auf Diacetonitril direct ohne Lösungsmittel einwirken, so erstarrt zwar der ganze Ansatz zu einer gelben, etwas verschmierten Masse, jedoch nur langsam; die Reinigung des so dargestellten Rohproduktes ist umständlicher und verlustreicher als bei dem oben beschriebenen Verfahren. Die bei 110° getrocknete analysenreine Substanz schmilzt bei 179° — 180° und ist leicht löslich in kaltem und siedendem Benzol, weniger leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem.

Analysenergebnisse:

1. 0,1324 Grm. Subst. gaben 0,3611 Grm. CO_2 u. 0,0578 Grm. H_2O .
2. 0,1531 Grm. Subst. gaben 0,4175 Grm. CO_2 u. 0,0661 Grm. H_2O .
3. 0,2321 Grm. Subst. gaben bei $12,5^{\circ}$ u. 748 Mm. 18,8 Ccm. N.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:	1.	2.	3.
C	74,48	74,56	74,55 %	—
H	4,83	4,86	4,81 „	—
N	9,66	—	—	9,40 %.

Betreffs der Constitution der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ konnten bisher noch keine hinreichend sicheren Aufschlüsse gewonnen werden. Eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird durch Zusatz einer verdünnten alkoholischen Lösung der Substanz $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ nicht stärker gefärbt (schwach violett-rosa) als durch Zusatz von Alkohol allein; demnach scheint der Sauerstoff der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ nicht Aldehydsauerstoff zu sein. Ferner wurde die verdünnte alkoholische Lösung jener Verbindung mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt; es entstand eine Bräunung, die nur sehr wenig dunkler war, als diejenige, die eine gleiche Anzahl Tropfen Eisenchloridlösung in einer der verwendeten alkoholischen Lösung gleichen Alkoholmenge hervorbrachte.

Mit Essigsäureanhydrid erfolgt nicht Ammoniakabspaltung, sondern es entsteht ein Monoacetylderivat: man erwärmt die Substanz $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ mit so viel Essigsäureanhydrid, dass bei

Siedetemperatur gerade eine klare Lösung entsteht (auf 1 Grm. $C_{18}H_{14}N_2O_2$ etwa 4 Grm. Essigsäureanhydrid); beim Erkalten fällt das Monoacetylderivat als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Unzersetzt umkrystallisirbar ist derselbe nur aus wenig siedendem, trockenem Benzol, viel siedendem Ligoïn, ferner fällbar durch Ligoïn und Petroläther aus Chloroform, in welchem sich das Reactionsprodukt schon bei Zimmertemperatur äusserst leicht löst. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde aus einem Gemisch von etwa 4 Volumentheilen Ligoïn und 3 Volumentheilen natriumtrocknem Benzol umkrystallisirt; sie ist schneeweiss und schmilzt bei 170° ; geringe Mengen von Vereinigungen scheinen den Schmelzpunkt sehr zu verändern.

Analysenergebnisse:

0,0972 Grm. Subst. gaben 0,2579 Grm. CO_2 u. 0,0416 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot C_2H_5O$: Gefunden:

C	72,29	72,54 %
H	4,82	4,77 „

Dieses Monoacetylderivat ist recht unbeständig: schon durch siedenden Alkohol wird aus demselben die Acetylgruppe leicht abgespalten; schon nach der zweiten Umkrystallisation aus Alkohol ist das Ausgangsmaterial ($C_{18}H_{14}N_2O_2$) fast vollkommen regenerirt, wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen.

0,1377 Grm. Subst. gaben 0,3735 Grm. CO_2 u. 0,0592 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$: Gefunden: Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot C_2H_5O$:

C	74,48	74,16	72,29 %
H	4,83	4,79	4,82 „
Schmelzp.: 179° — 180°		176° — 180°	170° .

Eine Substanz anderer Zusammensetzung, die aber gegen siedenden Alkohol ganz dasselbe Verhalten zeigt, wie das Monoacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$, erhält man, wenn man die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ in Eisessiglösung mit conc. wässriger Salzsäure längere Zeit kocht. Zunächst färbt sich die Lösung gelb; hält man sie dann noch einige Zeit im Sieden, so fallen Nadeln aus, die manchmal fast weiss, manchmal orange-gelb gefärbt sind. In den essig-salzsäuren Mutterlaugen ist kein Ammoniak nachweisbar. Das auf Thon getrocknete Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 197° und 216° ; die Hauptmenge schmilzt bei 208° , bei 215° beginnt Gasentwicklung. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisirt, abgesaugt, mit wenig

Eisessig gewaschen, 2 Stunden lang bei 95° und 2 Tage lang im Exsiccator über festem Kalihydrat getrocknet. Die in diesem Zustande zur Analyse benutzte Substanz schmilzt bei 209° — 211° unter Gasentwicklung; im Verlaufe eines Tages (zwischen der ersten und zweiten Analyse) bekam die vorher citronengelbe Substanz einen bräunlichen Anflug. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fällt der Schmelzp. auf 176° — 179° (hellgelbe, fast weisse Madeln); die alkoholischen Mutterlaugen riechen stark nach Essigester; durch die Umkrystallisation aus Alkohol ist also offenbar unter Verseifung der Acetylgruppen das Ausgangsmaterial $C_{18}H_{14}N_2O_2$ regenerirt worden. Die in essig-salzsaurer Lösung dargestellte Substanz ist schwer löslich in kaltem und siedendem Chloroform und Aether; in Benzol löst sich das citronengelbe Produkt in der Hitze zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten sich citronengelb färbt und dann trübt, ohne hierbei nennenswerthe Substanzmengen auszuscheiden.

Analysenergebnisse:

1. 0,1882 Grm. Subst. gaben 0,4726 Grm. CO_2 u. 0,0819 Grm. H_2O .
2. 0,1295 Grm. Subst. gaben 0,3270 Grm. CO_2 u. 0,0536 Grm. H_2O .

Gefunden:

	1.	2.
C	68,65	69,03 %
H	4,85	4,61 „.

Die Stickstoffbestimmung verunglückte und die noch zur Verfügung stehende Substanzmenge genügte nur zu einem qualitativen Stickstoffnachweis. Da durch siedenden Alkohol die Substanz $C_{18}H_{14}N_2O_2$ regenerirt wird, so ist es wahrscheinlich, dass das analysirte Produkt ein Polyacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ist. In der folgenden Tab. ist die Zusammensetzung verschiedener derartiger Acetylverbindungen zusammengestellt:

	C	H	N
$C_{18}H_{14}N_2O_2$. . .	74,48	4,83	9,66
Monoacetylderivat .	72,29	4,82	8,43
Diacetylderivat . .	70,59	4,81	7,49
Triacetylderivat . .	69,23	4,81	6,73
Tetraacetylderivat .	68,12	4,80	6,11

Es ist daher nicht unmöglich, dass die analysirte Substanz ein Triacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ist. Auffallend ist, dass das Monoacetylderivat schneeweiss ist und dieses vermeintliche Triacetylderivat citronengelb.