„dass die wenigsten Leser stereochemischen Auseinandersetzungen so viel Aufmerksamkeit widmen, um sich ein selbstständiges Urtheil zu bilden“.

An der selbstständigen Beurtheilung fehlt es gewiss nicht, nur fällt dieselbe nicht zu Gunsten von Baeyer's Speculationen aus.

Freiburg i. B., Ende Juli 1890.

Kleine Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

E. von Meyer.

4. Benzoylderivate des Acetonitrils;

von

E. von Meyer.

Das Monobenzoylacetonitril: $C_6H_5.CO.CH_2CN$ (Cyanacetophenon), zuerst von Haller¹⁾ aus Benzoylcyanessigäther erhalten, wurde von mir auf einem Umwege ans Acetonitril gewonnen: das aus diesem mit Benzonitril und Natrium hervorgehende Imidobenzoylcyanmethyl²⁾ liefert, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, glatt Benzoylacetonitril:

Der voluminöse Niederschlag wurde durch Lösen in Essigäther und durch Fällen mit Petroläther in schneeweissen Nadeln von $80,5^{\circ}$ — 81° Schmelzpunkt erhalten und stimmte mit dem Cyanacetophenon Haller's völlig überein.

Der Versuch, Benzoyl direct in das Acetonitril einzuführen, ergab eine neue Verbindung: das Dibenzoylacetonitril. Zu dessen Gewinnung wird zu 4 Grm. unter trockenem Aether befindlichem Natrium eine Lösung von 15 Grm. Aceto-

¹⁾ Bull. soc. 45, 271; 48, 23.

²⁾ Holtzwardt, dies. Journ. [2] 39, 243.

nitril und 25 Grm. Benzoylchlorid in Aether gefügt. Die lebhaft Reaction mässigt man durch zeitweises Kühlen; wenn sie nachlässt, setzt man noch 2 Grm. Natrium hinzu und digerirt bis zum Verschwinden des Natriums (etwa 8 Stunden lang). Der von der gelbrothen Lösung getrennte, mit Aether gewaschene Niederschlag, Chlor- und Cyannatrium, sowie organische Natriumsalze enthaltend, wird in Wasser eingetragen, die Lösung mit Aether von öligen Gemengtheilen befreit und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die voluminöse Fällung liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) schöne seideglänzende Nadeln (156,5° Schmelzpunkt) von der Zusammensetzung des Dibenzoylacetonitrils: $C(COC_6H_5)_2H.CN$.

	Gefunden:	Berechnet:
C	76,2 ¹⁾	77,10 %
H	4,6	4,42 „
N	5,6	5,62 „

Die Verbindung liefert durch Lösen in verdünntem Ammoniak, Zusatz von Silbernitrat und Neutralisiren mit Salpetersäure ein Silbersalz: $C(COC_6H_5)_2Ag.CN$ (Ag gefunden 30,03%; berechnet 30,3%).

Die Analysen wurden von Hrn. cand. chem. Warmington ausgeführt; auch bei anderen Versuchen hatte ich mich der Hülfe desselben zu erfreuen, wofür ich ihm bestens danke.

Die Ausbeute an Dibenzoylacetonitril ist sehr wechselnd; bei dem oben beschriebenen Versuche wurden 3—4 Grm. gewonnen. Die Reaction ist complicirt: die Entwicklung von Methan und Bildung von Cyannatrium weisen auf folgende Zerlegung des Acetonitrils:

Aus dem Natriumacetonitril bildet sich mit Benzoylchlorid vorübergehend Monobenzoylacetonitril, welches sofort mit Natrium und Benzoylchlorid in Dibenzoylacetonitril übergeht, dessen Natriumsalz sodann entsteht. Das Cyannatrium setzt sich zum Theil mit Benzoylchlorid zu Benzoylcyanid um, welches in der ätherischen Lösung gefunden wird.

¹⁾ Da die Substanz ausserordentlich schwer verbrannte, wurden stets zu niedrige Werthe für C gefunden.

Das Dibenzoylacetonitril ist auffallend beständig gegen Alkalien; es kann damit in wässriger oder alkoholischer Lösung ohne Zersetzung gekocht werden. Wird es dagegen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1:1) erhitzt, so entwickelt sich allmählich Kohlensäure; daneben bilden sich Benzoësäure und Acetophenon, welche, mit Wasserdampf übergetrieben, nachgewiesen wurden, während in Lösung Ammoniak enthalten war. Die Zersetzung des Dibenzoylacetonitrils lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Primär wird Benzoësäure neben Cyanacetophenon entstanden sein, welches durch weitere Spaltung etc. die andern Produkte geliefert hat.

Durch Erwärmen des trocknen Silbersalzes

mit Jodmethyl und Aether (auf 100° im Rohr) wurde neben Dibenzoylacetonitril ein in verdünntem Ammoniak nicht löslicher Körper erhalten, welcher aus Essigäther in glänzenden Nadeln von 214° Schmelzpunkt krystallisirte. Wegen Mangels an Material konnte nicht festgestellt werden, ob derselbe der gesuchte Methyläther: $\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CN}$, also α -Dibenzoylcyanäthyl war.

Weitere Versuche sollen entscheiden, ob dem Dibenzoylacetonitril in der That die angenommene Constitution zukommt. Denn nach seinem Verhalten kann dasselbe ebenso gut neben einem Benzoyl ein Oxybenzyliden enthalten, also der Benzhydroxamsäure analog zusammengesetzt sein:

Versuche, in das Acetonitril andere Säureradicale einzuführen, sollen noch ausgeführt werden.

Leipzig, im Juli 1890.