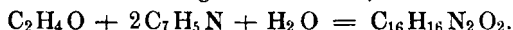


481. Francis R. Japp und Richard C. Tresidder: Einwirkung der Nitrile auf Benzil.

(Eingegangen am 2. November.)

Hübner und Schreiber (Zeitschr. für Chemie 1871, 714) und Hepp und Spiess (diese Berichte IX, 1424) haben Verbindungen beschrieben, welche aus Aldehyden und Nitrilen unter Wasseraufnahme gebildet werden. Letztere Forscher erhielten z. B. durch Eintragen von Acetaldehyd und Benzonnitril in gut abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure eine Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ¹⁾ nach der Gleichung:



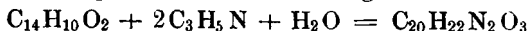
Mit dem Studium der Diketone beschäftigt, erschien es uns von Interesse zu versuchen, ob dieselben unter obigen Bedingungen mit Nitrilen reagieren würden.

Benzil und Propionitril.

Fein gepulvertes Benzil (1 Molekül) wurde in dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure suspendirt und, unter Abkühlung und Umschütteln, etwas über 2 Moleküle Propionitril allmählich eingetragen, wobei das Benzil in Lösung ging. Das Gemisch wurde einige Stunden stehen gelassen und nachher in Wasser gegossen. Die weisse, ausgeschiedene Substanz wurde, zur Entfernung unangegriffenen Benzils, mit Aether gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bis ein constanter Schmelzpunkt erhalten wurde. Die neue Substanz bildete glänzende, farblose, bei 197° schmelzende Nadeln. Die Analysen stimmten zu der Formel $C_{20}H_{22}N_2O_3$:

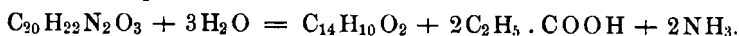
	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.01	70.85	70.92	— pCt.
H	6.51	6.74	6.69	— »
N	8.28	—	—	8.21 »

Die Verbindung ist nach der Gleichung



entstanden und entspricht den obigen Verbindungen von Hepp und Spiess.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Substanz in Benzil, Propionsäure und Ammoniak:



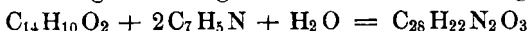
¹⁾ Ueber die Formulirung der Verbindungen dieser Klasse vergl. Hepp und Spiess (l. c.), sowie Pinner und Klein (diese Berichte X, 1897).

Benzil und Benzonitril.

Benzil und Benzonitril wurden genau auf dieselbe Art und nach denselben Molekularverhältnissen in Verbindung gebracht. Das durch Wasser gefällte und mit Aether gewaschene Produkt enthält zwei Substanzen, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in kochendem Alkohol trennen liessen. Beim Kochen mit Alkohol ging nämlich die eine Substanz in Lösung, während die andere, welche in diesem Lösungsmittel nur spurenweise löslich ist, zurückblieb. Erstere Substanz schied sich beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung in farblosen, schiefen Prismen, welche nach dem Umkrystallisiren constant bei 168° schmolzen. Dieselben enthalten Krystallalkohol und verwittern beim Liegen an der Luft. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde deshalb fein gepulvert und bei 120° getrocknet. Die erhaltenen Werthe führten zur Formel $C_{28}H_{22}N_2O_3$:

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_3$	I.	Gefunden II.	III.	
C	77.42	77.26	77.18	—	pCt.
H	5.07	5.53	5.53	—	»
N	6.45	—	—	6.46	»

Die Verbindung hat sich gebildet nach der Gleichung:



und ist folglich ein Analogon der obigen Verbindung aus Propionitril.

Der Krystallalkohol entweicht bei 100° schnell und vollständig. Der Gewichtsverlust betrug 4.92 pCt. Die Formel $2C_{28}C_{22}N_2O_3 + C_2H_6O$ verlangt einen Verlust von 4.61 pCt.

Die in Alkohol unlösliche Substanz wurde in kochendem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt, wobei dieselbe als ein aus mikroskopischen, flachen, rechteckigen Prismen bestehendes Pulver erhalten wurde. Da jedoch die Substanz hartnäckig Phenol zurückhielt, so wurde diese Methode der Reinigung aufgegeben. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, worin die Substanz sehr schwer löslich ist, wurde dieselbe endlich rein erhalten. Die Krystallform war dieselbe, wie bei der Fällung aus Phenol. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 225° gefunden. In allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln, ausser in den Benzolkohlenwasserstoffen, ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Die analytischen Zahlen stimmten zu der Formel $C_{28}H_{21}NO_3$:

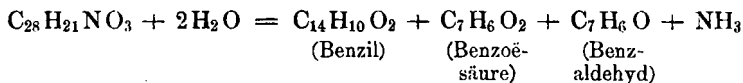
	Berechnet für $C_{28}H_{21}NO_3$	I.	Gefunden II.	III.	IV.	
C	80.19	80.10	80.14	—	—	pCt.
H	5.01	5.21	5.14	—	—	»
N	3.34	—	—	3.36	3.51	»

Die Bildung dieser Verbindung geschieht wahrscheinlich nach der Gleichung:



wobei die in dieser Gleichung vorkommende Benzoësäure nicht aus dem Benzonitril entstanden gedacht werden darf (da sonst nur der Stickstoff des Benzonitrils an dem Aufbau des neuen Moleküls theilnehmen würde, und in diesem Fall sollte jedes Nitril mit Benzil dieselbe Verbindung liefern), sondern aus einem halben Molekül Benzil. Da jedoch unter den Versuchsbedingungen aus dem Benzonitril allein stets Benzoësäure gebildet wird, so ist zur Prüfung auf die Richtigkeit der obigen Gleichung der experimentelle Nachweis vom Auftreten dieser Säure von keinem Werth.

Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt die Substanz. Bei 100° fand keine Einwirkung statt, nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° aber wurden Benzil, Benzoësäure und Ammoniak erhalten. Wir vermutheten, die Zersetzung fände nach der Gleichung



statt, indessen gelang es nicht, das Auftreten von Benzaldehyd zu constatiren.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Substanz, selbst bei 150°, nicht ein.

Unsere Versuche haben bis jetzt nicht dazu geführt, Licht auf die Constitution dieser Verbindung zu werfen.

Phenanthrenchinon scheint mit Nitrilen unter obigen Bedingungen keine fassbaren Produkte zu liefern.

London, den 31. October. Normal School of Science.