

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$\alpha$ -Methylpiperidin (Pipicolin) . . . . .	36.9°	36.5°
$\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -äthylpiperidin . . . . .	101.06	128.3
$\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -propylpiperidin . . . . .	100.34	141.4
$\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -isoamylpiperidin . . . . .	88.86	150.1
$\alpha$ -Propylpiperidin (Coniin) . . . . .	15.7	19.94
$\alpha$ -Propyl- <i>N</i> -methylpiperidin . . . . .	81.33	114.67
$\alpha$ -Propyl- <i>N</i> -äthylpiperidin . . . . .	75.62	117.21
$\alpha$ -Propyl- <i>N</i> -propylpiperidin . . . . .	76.21	128.80
$\alpha$ -Propyl- <i>N</i> -Isoamylpiperidin . . . . .	75.14	148.02

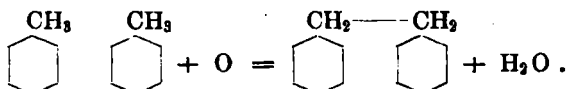
Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

**373. P. Kattwinkel und R. Wolffenstein:**  
**Ueber Dibenzyl-dinitrile.**

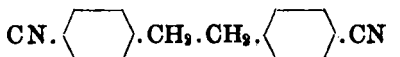
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

C. Moritz und R. Wolffenstein<sup>1)</sup> zeigten, dass sich Alkylbenzole durch Kaliumpersulfateinwirkung zu Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe condensiren lassen, z. B. Toluol zum Dibenzyl:



Falls sich diese Reaction auf die aromatischen Alkylcyanide ausdehnen liess, so sollte man hierbei zu den bisher unbekannten Dibenzyl-dinitrilen gelangen können. Das *p*-Tolunitril, mit dem wir unsere Versuche begannen, lässt sich in der That zum 1.4-Dibenzyl-dinitril:



condensiren.

Zur Ausführung der Reaction wurde zweckmässig *p*-Tolunitril (25 g) mit einer heissgesättigten und mit Soda neutralisirten Lösung von Kaliumpersulfat (30 g) 5–6 Stunden unter stetem Umrühren auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Kaliumpersulfat verbraucht. Das erkaltete Reaktionsgemisch schied den gebildeten Dibenzylkörper, mit noch unverändertem *p*-Tolunitril vermischt, als halb feste Masse auf dem Boden ab. Zur Trennung vom unveränderten Tolunitril (10 g) wurde der ganze

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 432 [1899].

Kolbeninhalt mit Aether durchgeschüttelt, wobei das 1.4-Dibenzylidinitril als fester Körper erhalten wurde. Dasselbe wurde zur Entfernung von Kaliumsulfat erst mit warmem Wasser ausgewaschen, dann auf Thon getrocknet und mit siedendem Benzol extrahirt. Ausbeute: 1.5 g. Schmp. 198°.

0.2121 g Sbst.: 0.6416 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.1469 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 746 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.7, H 5.2, N 12.0.

Gef. » 82.5, » 5.4, » 12.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Acetonlösung vorgenommen, ergab: 228.7, ber. 232.

Aus diesem 1.4-Dibenzylidinitril (0.8 g) liess sich durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure die bisher nicht bekannte Dibenzyl-*p*-dicarbonsäure darstellen. Die Verseifung mit Schwefelsäure war beendet, wenn die Reactionsflüssigkeit beim Uebersättigen mit Soda klar blieb. In diesem Stadium wurde die alkalische Lösung mit Thierkohle aufgeköcht, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Die Säure war bei 320° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 0.6 g.

0.1716 g Sbst.: 0.4489 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.1, H 5.2.

Gef. » 71.3, » 5.7.

Die oben angegebene, verhältnissmässig geringe Ausbeute an Dibenzylidinitril liess vermuthen, dass daneben aus dem *p*-Tolunitril auch Säuren entstanden wären. Diese Säuren mussten sich in dem Aether befinden, mit dem das ursprüngliche Reactionsgemisch zur Abscheidung des Dibenzylkörpers durchgeschüttelt war. Daraus liess sich nun auch durch Sodaextraction eine Säure gewinnen, die sich als die *p*-Cyanbenzoëssäure erwies. *p*-Toluylsäure hatte sich, wie wir gleich bemerken wollen, bei der Reaction nicht gebildet.

Die *p*-Cyanbenzoëssäure liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in glänzenden mikroskopischen Blättchen (1.6 g) rein erhalten. Schmp. 219°.

0.1572 g Sbst.: 0.3784 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. — 0.2436 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.3, H 3.4, N 9.5.

Gef. » 65.6, » 3.8, » 9.5.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Acetonlösung vorgenommen, ergab: 142.1. Berechnet 147.

Die *p*-Cyanbenzoëssäure liess sich, wie zu erwarten, durch Kochen mit wässrigem Kali unter Ammoniakabspaltung in die Terephtalsäure überführen.

0.2067 g Sbst.: 0.4380 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.8, H 3.6.

Gef. » 57.7, » 4.0.

Erwies sich nach diesem ganzen Verhalten die *p*-Cyanbenzoëssäure ihrer Constitution entsprechend, so unterschied sie sich in einem wichtigen Punkte von derjenigen *p*-Cyanbenzoëssäure, die Sandmeyer<sup>1)</sup> aus der *p*-Aminobenzoëssäure über die Diazoverbindung erhalten hatte. Sandmeyer giebt nämlich von seiner *p*-Cyanbenzoëssäure an, dass sie durch Wassereinwirkung — schon beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser — in die Terephtalaminsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , übergehen soll. Da unsere Säure nun aber gerade durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurde, sich auch bei einem besonderen Versuch durch zweistündiges Kochen mit Wasser gänzlich unverändert gezeigt hatte, so stellten wir uns nach der Angabe von Sandmeyer die *p*-Cyanbenzoëssäure dar, um die beiden Verbindungen direct vergleichen zu können. Hierbei erhielten wir auch die *p*-Cyanbenzoëssäure mit dem von Sandmeyer angegebenen Schmp.  $214^\circ$ . Durch Ausfällen mit Ligroïn aus der ätherischen Lösung und wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle liess sich aber auch die Sandmeyer'sche Säure auf den Schmp.  $219^\circ$  bringen.

0.1498 g Sbst.: 0.3564 g  $\text{CO}_2$ , 0.0498 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1562 g Sbst.: 14 ccm N ( $21^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 65.3, H 3.4, N 9.5.

Gef. » 64.9, » 3.7, » 10.0.

Terephtalaminsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}(1)\text{CO} \cdot \text{NH}_2(4)$ : C 58.2, H 4.2, N 8.5.

Die Identität der nach den beiden Methoden erhaltenen *p*-Cyanbenzoëssäuren erwies sich schliesslich auch dadurch, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges der beiden Säuren keine Depression erfuhr.

Die Angabe Sandmeyer's, dass *p*-Cyanbenzoëssäure schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Terephtalaminsäure übergehe, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Sandmeyer von seiner Cyanbenzoëssäure nur Stickstoffbestimmungen gemacht hat. Da diese Stickstoffzahlen für Cyanbenzoëssäure zu niedrig ausfielen (8.5 pCt. statt 9.5 pCt.), so schloss er daraus auf den Uebergang seiner *p*-Cyanbenzoëssäure in die Terephtalaminsäure.

Die Terephtalaminsäure dürfte also nach dem Obigen bis jetzt noch unbekannt sein, was wir hervorheben, da Angaben über ihre Existenz in die bekannteren Lehrbücher übergegangen sind.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische und Fettnitrile wird fortgesetzt<sup>2)</sup>.

Organ. Laboratorium der königl. techn. Hochschule Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1497 [1885].

<sup>2)</sup> Dieselbe Reaction wird im unterzeichneten Laboratorium auf dieselben Säuren, Phenole und Ketone ausgedehnt. W.