

	[α] _D	[M] _D
α -Methylpiperidin (Piperolin)	36.9°	86.5°
α -Methyl- N -ethylpiperidin	101.06	128.3
α -Methyl- N -propylpiperidin	100.34	141.4
α -Methyl- N -isoamylpiperidin	88.86	150.1
α -Propylpiperidin (Coniin)	15.7	19.94
α -Propyl- N -methylpiperidin	81.33	114.67
α -Propyl- N -ethylpiperidin	75.62	117.21
α -Propyl- N -propylpiperidin	76.21	128.80
α -Propyl- N -Isoamylpiperidin	75.14	148.02

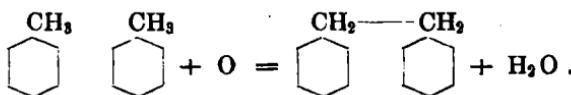
Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

373. P. Kattwinkel und R. Wolffenstein:
Ueber Dibenzylidinitrile.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

C. Moritz und R. Wolffenstein¹⁾ zeigten, dass sich Alkylbenzole durch Kaliumpersulfateinwirkung zu Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe condensiren lassen, z. B. Toluol zum Dibenzyl:



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



condensiren.

Zur Ausführung der Reaction wurde zweckmässig *p*-Tolunitril (25 g) mit einer heissgesättigten und mit Soda neutralisierten 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 Reactionsgemisch 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

¹⁾ 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 CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1469 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.7, H 5.2, N 12.0.

Gef. » 82.5, » 5.4, » 12.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Siedepunktserhöhungsmethode 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 beendigt, wenn die Reactionsflüssigkeit beim Uebersättigen mit Soda klar blieb. In diesem Stadium wurde die alkalische Lösung mit Thierkohle aufgekocht, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Die Säure war bei 320° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 0.6 g.

0.1716 g Sbst.: 0.4489 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.1, H 5.2.

Gef. » 71.3, » 5.7.

Die oben angegebene, verhältnismässig geringe Ausbeute an Dibenzylidinitril liess vermuten, 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*-Cyanbenzoësäure erwies. *p*-Toluylsäure hatte sich, wie wir gleich bemerken wollen, bei der Reaction nicht gebildet.

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

0.1572 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.2436 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 752 mm).

C₈H₅O₂N. 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*-Cyanbenzoësäure liess sich, wie zu erwarten, durch Kochen mit wässrigem Kali unter Ammoniakabspaltung in die Terephthalsäure überführen.

0.2067 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.8, H 3.6.

Gef. » 57.7, » 4.0.

Erwies sich nach diesem ganzen Verhalten die *p*-Cyanbenzoësäure ihrer Constitution entsprechend, so unterschied sie sich in einem wichtigen Punkte von derjenigen *p*-Cyanbenzoësäure, die Sandmeyer¹⁾ aus der *p*-Aminobenzoësäure über die Diazoverbindung erhalten hatte. Sandmeyer giebt nämlich von seiner *p*-Cyanbenzoësäure an, dass sie durch Wassereinwirkung — schon beim Umkristallisiren aus siedendem Wasser — in die Terephthalaminsäure, $\text{COOH.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH}_2$, übergehen soll. Da unsere Säure nun aber gerade durch Umkristallisiren 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*-Cyanbenzoësäure dar, um die beiden Verbindungen direct vergleichen zu können. Hierbei erhielten wir auch die *p*-Cyanbenzoësäure mit dem von Sandmeyer angegebenen Schmp. 214°. Durch Ausfällen mit Ligroin aus der ätherischen Lösung und wiederholte Umkristallisation aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle liess sich aber auch die Sandmeyer'sche Säure auf den Schmp. 210° bringen.

0.1498 g Sbst.: 0.3564 g CO_2 , 0.0498 g H_2O . — 0.1562 g Sbst : 14 ccm N (21°, 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.

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

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

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

Die Terephthalaminsäure 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 fortgesetzt²⁾.

Organ. Laboratorium der königl. techn. Hochschule Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1497 [1885].

²⁾ Dieselbe Reaction wird im unterzeichneten Laboratorium auf diesbezügliche Säuren, Phenole und Ketone ausgedehnt. W.