

bei II). Demnach kommt unserer Säure die Formel I zu. Selbstverständlich werden wir uns von der Verschiedenheit beider Säuren auch noch durch den directen Vergleich derselben zu überzeugen suchen.

Wahrscheinlich hat bei der Bildung der Diphenyltolylessigsäure der Carbinolrest der Benzilsäure in die Para-Stellung zum Methyl eingegriffen. Die Ausbeute an roher Säure beträgt etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen.

Das Silbersalz, in der üblichen Weise dargestellt, bildet einen weissen Niederschlag.

0.2062 g Sbst.: 0.0548 g Ag.

$C_{21}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 26.41. Gef. Ag 26.58.

Ester, sowie ein Bromproduct der Säure sind gleichfalls schon dargestellt. Auch ist die Condensation schon mit einigen anderen Benzolhomologen ausgeführt worden. Wir werden darüber weiter berichten, sobald das Verhalten dieser Verbindungen näher erforscht sein wird.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

470. A. Bistrzycki und E. Stelling: Das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Es ist bereits eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Körpern bekannt, die trotz der in ihnen vorhandenen Doppelbindung Brom zu addiren nicht im Stande sind. C. Liebermann¹⁾ hat mehrere ungesättigte Säuren citirt, denen das Bromadditionsvermögen fehlt. Wie er — wohl mit Recht — annimmt, wird in diesen Fällen die Aufnahme der Bromatome dadurch verhindert, dass andere, stark negative Radicale an die Aethylenkohlenstoffatome (d. h. die unter einander doppelt gebundenen Kohlenstoffatome) bereits gebunden sind. Alltin es giebt, wie Biltz (loc. cit. pag. 234 u. 263) ausführt, auch ungesättigte Verbindungen, deren Unvermögen, Brom zu addiren, sich auf die eben genannte Art nicht erklären lässt, sondern bei denen allem Anscheine nach die relativ grosse Raumerfüllung der an die

¹⁾ Diese Berichte 28, 144 [1895]. Andere ungesättigte Verbindungen, bei denen die Bromaddition ausblieb, nennen: Biltz, Ann. d. Chem. 296, 231 [1897]; Auwers, ebenda S. 234; Riedel, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 54, 542 [1896]; Fulda, Monatsh. f. Chem. 20, 712 [1899]; Stelling, Inaug.-Dissert. (Freiburg [Schweiz], 1898), S. 29, 30 u. 35.

Aethylenkohlenstoffatome gebundenen Radicale die Anlagerung der Bromatome verhindert.

Bei Gelegenheit einer anderen Arbeit wurden wir auf eine Gruppe von ungesättigten Verbindungen aufmerksam, die nach den Angaben der Literatur zum Theil gleichfalls kein Brom addiren, nämlich auf die Condensationsproducte aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid.

Die von V. Meyer¹⁾ entdeckte Reaction zwischen Benzaldehyd und Benzylcyanid wurde von H. V. Frost²⁾ auf substituirte Benzaldehyde übertragen. Dabei fand Letzterer, dass die Verbindungen aus *p*-Nitro-, sowie aus *p*-Methoxy-Benzaldehyd und Benzylcyanid, ferner aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid kein Brom addiren, während sich an die Producte aus Benzaldehyd oder *m*-Nitrobenzaldehyd und Benzylcyanid Brom glatt anlagert³⁾. Die Verbindung aus Anisaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid nimmt zwar Brom auf, jedoch nicht additiv, sondern indem dieses in einen der beiden Benzolkerne substituiren eintritt.

Danach konnte es scheinen, als wenn die Anwesenheit eines Substituenten in der *p*-Stellung des Aldehydkernes bei den oben genannten Verbindungen der Addition von Brom hinderlich sei⁴⁾. Um diese unsere Vermuthung zu prüfen, haben wir die Condensationsproducte aus einigen anderen, para-substituirten Aldehyden und Benzylcyanid auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht und dabei nach Möglichkeit die isomeren Ortho- und Meta-Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Mit Rücksicht auf die erwähnten Angaben Frost's über die Anisaldehyd-Derivate beschäftigten wir uns zunächst mit den zumeist noch unbekannten Producten aus Oxyaldehyden sowie aus deren Alkyläthern, obgleich vorauszusehen war, dass hier die leichte Bromirbarkeit des Phenolkerns störend wirken konnte.

Dabei hat sich nun ergeben, dass die Producte aus einigen para-substituirten Aldehyden (Piperonal und *p*-Oxybenzaldehyd) allerdings kein Brom addiren, sondern dass dieses nur substituiren einwirkt und zwar auch dann, wenn es in reichlichem Ueberschuss vorhanden ist. Dasselbe ist bei der Verbindung aus Anisaldehyd der Fall, die leicht ein Dibromsubstitutionsproduct liefert, während Frost keine Einwirkung von Brom auf sie constatiren konnte. In diesem Sinne

¹⁾ Diese Berichte 21, 356 Anm. [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 157 [1889].

³⁾ Auch der isomere Körper aus *o*-Nitrobenzaldehyd addirt Brom (das sich beim Schmelzen des Productes abspaltet), jedoch nicht glatt (Frost).

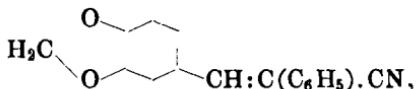
⁴⁾ Die Beobachtung, dass das Product aus Anisaldehyd und *p*-Chlorbenzylcyanid in ätherischer Lösung bei 0° Brom addirt, wurde erst nach dem Abschluss unserer Arbeit publicirt (v. Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 189 [1900]).

verstehen wir wenigstens die Angabe Frost's: »Das Bromadditionsproduct dieses Nitrils konnte nicht erhalten werden« — da er, wenn er eine substituiriende oder überhaupt eine Einwirkung des Broms beobachtet hätte, dies jedenfalls ebenso angegeben hätte, wie bei seiner oben erwähnten Verbindung aus Anisaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid.

Wenn nun bei den in Rede stehenden, para-substituierten, ungesättigten Nitrilen die Bromaddition ausbleibt, nachdem das Brom in den Kern des Aldehydrestes eingetreten ist, so ist man nicht mehr berechtigt, die Anwesenheit des Para-Substituenten als die Ursache, wenigstens nicht als die alleinige Ursache, für das Ausbleiben der Bromaddition zu betrachten. Auch das in den Kern aufgenommene Brom kann hierbei eine hindernde Wirkung ausüben. — Dass aber der ursprüngliche Para-Substituent nicht ganz ohne Einfluss auf den Gang der Bromeinwirkung ist, ergibt sich daraus, dass bei den untersuchten *m*- und *o*-substituierten Isomeren neben der Substitution theilweise doch eine Addition von Brom eintritt.

Zur Klarlegung dieser Verhältnisse bedarf es noch eingehenderer Untersuchungen. Der Umstand, dass der Eine von uns verhindert ist, weiter daran theilzunehmen, veranlasst uns, das bisher gewonnene Material zu veröffentlichen.

Das α -Phenylpiperonylsäurenitril,



aus Piperonal und Benzylcyanid ist inzwischen auch von R. v. Walther und Wetzlich¹⁾ dargestellt worden. Die Angaben dieser Herren decken sich mit unseren Beobachtungen²⁾. Es krystallisiert aus wässrigem Alkohol in zu Aggregaten vereinigten Blättchen.

α-Phenylbrompiperonylsäurenitril,
 $C_7H_4O_2Br \cdot CH:C(C_6H_5).CN$.

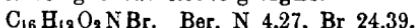
Fügt man zu einer Lösung des obigen Nitrils (1 g) in Chloroform (10 ccm) Brom (1.3 g, entsprechend 4 Atomen), so zeigt die bald auftretende starke Bromwasserstoff-Entwickelung, dass das Brom substituierend wirkt. Das Product krystallisiert aus Eisessig in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 179°, die in Alkohol ziemlich schwer, in kaltem Chloroform oder warmem Benzol leicht löslich sind. Trotz des angewandten Bromüberschusses ist nur ein Bromatom aufgenommen worden (Analyse III) und zwar im Piperonalrest. Dieselbe Verbindung entsteht nämlich auch (Analysen I und II) bei der Con-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 190 [1900].

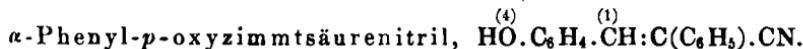
²⁾ Vergl. E. Stelling, Inaug.-Dissert., S. 18. Freiburg (Schweiz), 1898.

densation von Brompiperonal¹⁾ und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat in warmer alkoholischer Lösung²⁾.

I. 0.1896 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 708 mm). — II. 0.1990 g Sbst.: 0.1158 g AgBr. — III. 0.1703 g Sbst.: 0.0975 g AgBr.



Gef. » 4.13, » 24.76, 24.36.



Die Condensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Benzylcyanid schien anfangs bei mehrfach wiederholter Ausführung (im Sommer 1898) nicht die geringste Schwierigkeit zu bieten: Eine Lösung von 3 g des Aldehyds (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 g Natrium (fast 2 Atome) in 25 ccm absolutem Alkohol und mit 3 g Benzylcyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Gemisch, das sich tief kirsroth gefärbt hatte, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das in quantitativer Ausbeute ausgefallte weisse Condensationsproduct wurde beim Umkristallisiren aus mässig verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten, die sich, wenn feucht, an der Luft langsam röthlich färbten. Sie schmolzen bei 192° und waren in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroin, in der Wärme leicht löslich. In Chloroform lösten sie sich schon in der Kälte.

0.1856 g Sbst.: 0.5545 g CO₂, 0.0904 g H₂O.



Gef. » 81.47, » 5.39.

Fügte man Brom (0.5 g) zu einer Lösung der Substanz (1 g) in Chloroform (40 ccm), so fand beim Stehen im zerstreuten Tageslicht keine glatte Addition statt. Ganz allmählich trat eine sehr schwache Bromwasserstoff-Entwickelung auf; doch wurde selbst nach Wochen die Lösung nicht entfärbt. In Schwefelkohlenstoff gelöst, nahm die Substanz gar kein Brom auf.

Um diese Additionsversuche weiter zu variiren, wollten wir im folgenden Winter das Condensationsproduct abermals darstellen. Allein dies gelang jetzt nicht mehr, trotz Verwendung der gleichen Ausgangssubstanzen und äusserst vielfacher Abänderungen der Reactionsbedingungen³⁾, und trotzdem wir die verschiedensten Condensationsmittel anwandten. Immer wurden dunkelrothe Harze erhalten. Die Vermuthung lag nahe, dass bei den ersten Versuchen im Sommer das Licht⁴⁾ von Einfluss gewesen sei; doch haben viele erneute Condensationsversuche in derselben Weise geendet.

¹⁾ Oelker, diese Berichte 24, 2593 [1891].

²⁾ In kaltem Alkohol ist das Brompiperonal zu schwer löslich.

³⁾ z. B. Verwendung von nur ganz geringen Mengen Natriumäthylat.

⁴⁾ Vergl. z. B. Klinger und Standke, diese Berichte 24, 1840 [1891].

sationsversuche im Sonnenlicht während des nächsten Sommers auch nur zu unbrauchbaren Harzen geführt.

Dagegen gelingt es fast stets, ein mit dem obigen anscheinend stereomeres¹⁾ Condensationsproduct auf folgendem Wege zu erhalten:

3.7 g *p*-Oxybenzaldehyd, 3.5 g Benzylcyanid, 9 g rohe (30-prozentige) Natronlauge und 9 ccm Wasser werden vermittelst eines Apparates²⁾ eine Stunde durcheinander geschüttelt. Nach Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol wird das Gemisch, das sich anfänglich grün, dann braun färbt, abermals eine Stunde geschüttelt und hierauf einige Tage lang, soweit angängig, im directen Sonnenlicht³⁾ stehen gelassen, bis der anfänglich gebildete weisse Niederschlag in Lösung gegangen ist und eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser (fast) kein Benzylcyanid mehr abscheidet. Nun wird das Ganze mit Wasser verdünnt, angesäuert und der dabei ausfallende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Das so gewonnene Condensationsproduct (2 g nach der Krystallisation) hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie das oben beschriebene, nämlich 190—191°, und ist mit ihm gleich zusammengesetzt:

0.2270 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 707 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.46.

Es unterscheidet sich aber von dem Vorigen ganz unzweideutig dadurch, dass es in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol so gut wie unlöslich, in kaltem Eisessig nur schwer löslich ist.

Diese Unlöslichkeit (bezw. Schwerlöslichkeit) in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln verhinderte die angestrebten Versuche zur Bromaddition in der üblichen Form (d. h. in Lösung).

Das in Chloroform unlösliche Condensationsproduct gab beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein

Acetyl derivat, $C_2H_3O(O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CN)$.

Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 121—122°.

0.2256 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 713 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.35.

Zum Vergleich mit dem *α*-Phenyl-*p*-oxyzimtsäurenitril wurde jetzt das *m*-Isomere dargestellt:

α-Phenyl-*m*-oxyzimtsäurenitril, $HO.C_6H_4.CH:(C(C_6H_5).CN)$.

Der *m*-Oxybenzaldehyd lässt sich gleich seinem *p*-Isomeren mit Benzylcyanid sowohl mit Hülfe von Natriumäthylat wie von wässrig-alkoholischer Natronlauge condensiren. Ein Unterschied zwischen

¹⁾ Stereomere Stilbenderivate sind schon in grosser Zahl bekannt.

²⁾ Maull, diese Berichte 27, 1732 [1894].

³⁾ Dasselbe scheint die Reaction zu beschleunigen.

den nach den beiden Verfahren gewonnenen Producten wurde hier nicht bemerkt. Verwendet man Natronlauge in der beim *p*-Oxybenzaldehyd beschriebenen Art, so scheidet sich gewöhnlich das Natriumsalz des Condensationsproductes in schönen, grossen Nadeln ab. Es empfiehlt sich, dieses Salz abzufiltriren und für sich mit Salzsäure zu zersetzen. Das so frei gemachte Oxynitril ist erheblich reiner als der aus der alkoholisch-alkalischen Mutterlauge auf Säurezusatz ausfallende Rest des Productes.

Das rohe *m*-Oxynitril krystallisiert aus Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser langsam in Täfelchen, die zu Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 106—107°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, heissem Benzol, weniger in siedendem Schwefelkohlenstoff.

0.1568 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 703 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.45, H 4.98, N 6.33.
Gef. » 81.56, » 4.95, » 6.33.

Das Acetyl-derivat, C₂H₃O.O.C₆H₄.CH:C(C₆H₅).CN, krystallisiert ziemlich schwierig in flachen Nadeln (aus nur schwach erwärmtem Alkohol von 80 pCt.). Schmp. 75—76°.

0.2068 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 710 mm).

C₁₇H₁₃O₂N. Ber. N 5.32. Gef. N 5.42.

Dibromproduct, C₁₅H₉ONBr₂. Bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Brom zu einer Lösung von α -Phenyl-*m*-oxyzimtsäurenitril in Chloroform erfolgte sofort eine starke Bromwasserstoff-Entwickelung. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur so lange (2 Tage) stehen gelassen, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Darauf liess man das Chloroform und das nicht verbrauchte Brom verdunsten und trocknete den Rückstand auf Porzellan. Als dann das trockne Product auf kurze Zeit in einen Vacuumexsiccator gebracht wurde, zeigte sich, dass es sehr stark Bromwasserstoff abspaltete. Dasselbe geschah beim Umkrystallisiren des Körpers aus Chloroform-Ligroin, wobei sehr kleine, feine Prismen vom Schmp. 182° in mangelhafter Ausbeute erhalten wurden. Die Brombestimmung

0.1845 g Sbst.: 0.1830 g AgBr.

Gef. Br 42.21

lässt nicht erkennen, ob ein durch Addition entstandenes Dibromid C₁₅H₁₁ONBr₂ (ber. Br 41.99) oder ein Disubstitutionsproduct C₁₅H₉ONBr₂ (ber. Br 42.22) vorliegt. Aber die erwähnte Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Rohproduct deutet darauf hin, dass ursprünglich ein bromsubstituiertes Additionsproduct.

HO.C₆H₅Br.CHBr.CBr(C₆H₅).CN, entstanden war, das dann unter Verlust von Bromwasserstoff in ein ungesättigtes Dibromderivat, HO.C₆H₃Br.CBr:C(C₆H₅).CN, übergegangen ist.

Salicylaldehyd und Benzylcyanid liessen sich weder mit Hülfe von Natriumäthylat noch vermittelst Natronlauge mit einander condensiren. Im erstenen Falle schied sich sofort das gelbe normale Natriumsalz¹⁾ des Salicylaldehyds aus. Auch Vanillin blieb bei den Versuchen zur Condensation mit Benzylcyanid unverändert, während Cuminol dabei verharzte Producte lieferte.

α-Phenyl-*m*-äthoxyzimmtsäurenitril,



Der *m*-Aethoxybenzaldehyd²⁾ condensirt sich mit Benzylcyanid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht. Das Reactionsproduct krystallisiert aus starkem Alkohol in aneinander gereihten Täfelchen vom Schmp. 72°. Sie sind sehr leicht in heissem Alkohol, kaltem Benzol oder Schwefelkohlenstoff löslich.

0.1843 g Sbst.: 0.5515 g CO₂, 0.1025 g H₂O.

C₁₇H₁₅ON. Ber. C 81.93, H 6.02.

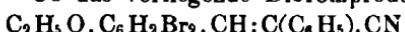
Gef. ▶ 81.61, ▶ 6.18.

Dibromderivat, C₁₇H₁₃ONBr₂. Eine Lösung des *m*-Aethoxy-nitrils in Chloroform giebt bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Brom (8 Atomen) sofort und schon in der Kälte eine reichliche Bromwasserstoff-Entwickelung, nach deren Aufhören die Lösung zur Trockne verdunstet und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Glänzende Blättchen oder blendend weisse, dicht verfilzte Nadelchen vom Schmp. 119°. Schwer löslich in heissem Alkohol.

0.1980 g Sbst.: 0.1820 g AgBr.

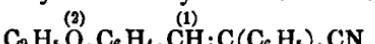
C₁₇H₁₃ONBr₂. Ber. Br 39.31. Gef. Br 39.11.

Ob das vorliegende Dibromproduct die Formel



besitzt, bleibt noch zu ermitteln.

α-Phenyl-*o*-äthoxyzimmtsäurenitril,



wird aus Salicyldehydäthyläther³⁾ und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat sehr glatt erhalten. Schneeweisse Nadeln (aus ver-

¹⁾ Cajar, diese Berichte 31, 2804 [1898].

²⁾ G. Werner, diese Berichte 28, 2001 [1895].

³⁾ Die schon oft untersuchte Aethylierung des Salicylaldehyds mit Aethyljodid und Alkali liefert stets auffallend unbefriedigende Ausbeuten. Wir befolgten die Vorschrift von Löw (Monatsh. f. Chemie 12, 395 [1891]), wandten jedoch Aethylbromid (180 g) an. Wir erhielten 19 g Salicyldehydäthyläther aus 40 g Salicylaldehyd. Vergl. auch Irvine, Journ. of the Chem. Soc. 79, 668 [1901].

dünntem Alkohol). Schmp. 82°. In den üblichen Lösungsmitteln löslich, ausser in Wasser und Ligroin.

0.1987 g Sbst.: 0.5966 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₁₇H₁₅ON. Ber. C 81.93, H 6.02.

Gef. » 81.88, » 6.04.

α-Phenyl-*o*-äthoxy-brom-zimmtsäurenitril-dibromid,
C₂H₅O.C₆H₅Br.CHBr.CBr(C₆H₅).CN.

Fügt man zu einer Lösung des obigen Nitrils in Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom, so wird dieses zwar sehr leicht unter Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen, allein das Reactionsproduct ist nicht einheitlich. Erst ein Ueberschuss von Brom (im Ganzen 6 Atome) liefert einen einheitlichen Körper, der beim Verdunsten der Lösung krystallisiert zurückbleibt und aus Alkohol in Täfelchen krystallisiert. Er schmilzt bei 144° unter Bromabspaltung. Löslich in kaltem Chloroform, heissem Eisessig; schwer löslich in heissem Alkohol.

0.2187 g Sbst.: 0.2536 g AgBr.

C₁₇H₁₄ONBr₃. Ber. Br 49.18. Gef. Br 49.33.

Die obige Constitutionsformel, nach welcher die Verbindung als ein bromsubstituirtes Additionsproduct erscheint, gründet sich auf die Bromabspaltung beim Schmelzen der Substanz.

α-Phenyl-*p*-methoxy-dibromzimmtsäurenitril,

CH₃O.⁽⁴⁾C₆H₂Br₂.⁽¹⁾CH:C(C₆H₅).CN.

Wird eine Lösung von 2 g *α*-Phenyl-*p*-methoxyzimmtsäurenitril¹⁾ in 7 ccm Chloroform allmäthig mit 4.1 g Brom (6 Atome) versetzt, so entweicht sofort Bromwasserstoff. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung liess man sie zur Trockne verdunsten. Der krystallinische Rückstand liefert, aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert, flache Prismen. Schmp. 186°. Schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, sehr leicht in heissem Benzol.

0.2094 g Sbst.: 0.1993 g AgBr. — 0.2005 g Sbst.: 0.1916 g AgBr.

C₁₆H₁₁ONBr₂. Ber. Br 40.71. Gef. Br 40.50, 40.67.

Spaltet bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° kein Brom ab, wonach anzunehmen ist, dass die Bromatome nicht in der Seitenkette stehen.

¹⁾ Frost, Ann. d. Chem. 250, 159 [1889].

α -Phenyl-*m*-brom-*p*-methoxy-zimmtsäurenitril,
 (4) $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$,
 (3) Br

wurde aus *m*-Bromanisaldehyd¹⁾ und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat dargestellt. Lange, seidenglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmp. 102°.

0.2004 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ONBr}$. Ber. Br 25.47. Gef. Br 25.59.

α -Phenyl-*p*-methylzimmtsäurenitril,
 (4) $\text{CH}_3 \cdot \overset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$,

aus *p*-Tolylaldehyd (von Dr. Schuchardt) und Benzylcyanid mit Natriumäthylat erhalten. Krystallisiert aus starkem Alkohol in wahrscheinlich rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung, die sich beim Berühren mit einem Glasstabe oder beim Schütteln in Tafeln mit schiefer Auslöschung verwandeln; die Letzteren sind anscheinend monoklin, nach dem Klinopinakoïd ausgedehnt. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 61°. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in kaltem Benzol.

0.1630 g Sbst.: 0.5226 g CO_2 , 0.0951 g H_2O . — 0.2042 g Sbst.: 12.8 ccm. N (20°, 695 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 87.67, H 5.93, N 6.39.

Gef. » 87.43, » 6.48, » 6.58.

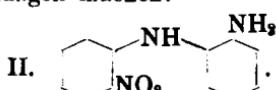
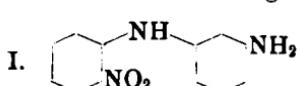
Nimmt Brom nur sehr langsam, im Verlaufe mehrerer Wochen, auf, wobei ein Substanzgemisch entsteht, das noch der Aufarbeitung harrt.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

471. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber zwei neue Nitro-aminodiphenylamine.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich gelungen Orthonitrochlorbenzol mit Metaphenylendiamin und, wenn auch sehr wenig glatt, mit Orthophenylendiamin zur Umsetzung zu bringen. Ueber die hierbei resultirenden Diphenylamin-Derivate (F. I u. II) möchten wir nachstehend einige Mittheilungen machen:



¹⁾ Cahours, Ann. d. Chem. 56, 308 [1845]; v. Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 198 [1900].