

Durch Behandlung des Formyltricarbonsäureesters, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, mit salpetriger Säure erhält man beim Arbeiten in Gegenwart von Natriumacetat merkwürdiger Weise ein Product, das nur Spuren von Stickstoff enthält. Die erwartete Bildung von Isonitrosomalonsäureester war daher nicht eingetreten.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

113. Victor Meyer: Ueber die negative Natur der Phenylgruppe.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann)

Dass durch den Eintritt stark negativer Gruppen Wasserstoffatome des Grubengases sauer, d. h. durch Metalle vertretbar gemacht werden können, ist zuerst in vereinzelten Fällen, nämlich bei der Knallsäure, Dilitursäure und dem Nitroform beobachtet worden. Dass die Erscheinung eine allgemeine ist, zeigte ich im Jahre 1872, indem ich nachwies, dass Wasserstoffatome, die sich am gleichen Kohlenstoffatom mit einer Nitrogruppe befinden, immer durch Metalle vertretbar sind. Alle primären und secundären Nitrokörper erkannte ich demgemäss als Säuren, während die tertiären sich indifferent erwiesen.

Die Forschungen von Wislicenus und Conrad zeigten später, dass allgemein der Wasserstoff einer CH - oder CH_2 -Gruppe vertretbar ist, wenn diese sich zwischen 2 CO -Gruppen befindet.

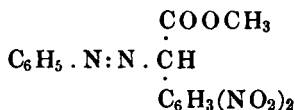
Die grossartigen synthetischen Erfolge, welche diese letzteren Ermittlungen hatten, haben merkwürdiger Weise kaum Veranlassung dazu gegeben, zu prüfen, ob andere negative Gruppen der Nitrogruppe oder den Carbonyl-Gruppen ähnlich zu wirken vermögen. Zwar hat Henry gezeigt, dass das Malonitril 2 Atome Silber aufnimmt, um die Verbindung: $\text{CN} \cdot \text{CAg}_2 \cdot \text{CN}$ zu bilden, auch liegen Untersuchungen von Lovén über gewisse Sulfofettsäurederivate vor; allein etwas weiter ab liegende Probleme über die Wirkung negativer Radicale sind nicht in Angriff genommen worden.

Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob nicht die Phenylgruppe, deren Negativität durch die saure Natur des Phenols und durch die abgeschwächte Basicität, welche das Di- und Triphenylamin gegenüber dem Anilin zeigen, bewiesen ist, eine ähnliche Wirkung haben möchte, wie die CO -Gruppen. Den ersten Versuch stellte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Studiosus Oelkers über das Desoxybenzoïn

an, und es zeigte sich sogleich, dass dieser Körper die Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und des Malonsäureesters vollkommen theilt, obwohl seine Structurformel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ zeigt, dass er die Methylengruppe nur mit einem CO in Verbindung enthält. Die Darstellung des Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Benzyl-desoxybenzoins, welche genau ebenso leicht und nach ganz denselben Methoden erhalten werden, wie die homologen Acetessig- und Malonsäureester, belehrte uns von der grossen Reactionsfähigkeit des Körpers. Die betreffenden Substanzen sind schön krystallisirende Körper, welche eben so charakteristische Hydroxylamin-derivate liefern. Herr Oelkers wird über alle diese Verbindungen eingehend berichten.

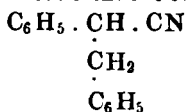
Entfernt man die eine der beiden Phenylgruppen des Desoxybenzoins und setzt an deren Stelle Wasserstoff, so resultirt das Acetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, dessen Prüfung aber erschwert ist, da es durch Natrium oder Natriumäthylat allein in sehr hochsiedende Condensationsproducte verwandelt wird.

Von grossem Interesse war es nun, das Verhalten des Dibenzylketons: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welches sich ja vom Desoxybenzoïn nur durch Einschiebung einer Methylengruppe unterscheidet, zu prüfen. Hr. Stud. Rattner hat aus demselben ein hochschmelzendes Benzyl-derivat erhalten, dessen Untersuchung noch im Gange ist. — Nach den beim Desoxybenzoïn gemachten Erfahrungen war zu vermuthen, dass der Phenylessigäther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, in welchem die Methylengruppe zwischen C_6H_5 und CO steht, reactionsfähig sein würde. Versuche des Hrn. Stud. Alexander Meyer zeigten aber, dass dies, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht der Fall ist; dagegen ist der Dinitrophenylessigäther befähigt — ähnlich dem Nitroäthan, dem Acetessigäther und dem Malonsäureäther — mit Diazoverbindungen zu reagiren und so z. B. mit Diazobenzolchlorid das hübsch krystallisirende



zu liefern.

Von grossem Interesse erschien es mir, die beiden Verbindungen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (Phenylessigäther) und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Benzylcyanid) mit einander zu vergleichen. Während der erstere, wie erwähnt, unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reactionsfähig ist, giebt der zweite mit Natriumäthylat und Chlorbenzyl das schön krystallisirende und unzersetzt destillirende benzylirte Benzylcyanid:



und erweist sich also die Cyangruppe entschieden negativer als die Gruppe $\text{COO C}_2 \text{H}_5$. Allein das Verhalten des Benzylcyanids unterscheidet sich doch in einem Punkte von dem des Desoxybenzoin: während dieses glatt und vollständig in Homologe verwandelt wird, bleibt beim Benzylcyanid ein Theil unangegriffen, so dass also die gemeinschaftliche Wirkung einer Phenyl- und einer Cyangruppe derjenigen zweier Phenyl- und einer Carbonylgruppe doch nicht ganz äquivalent ist.

Die Thiänylgruppe wirkt der Phenylgruppe gleich. Das dem Desoxybenzoin entsprechende Keton $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ (von Hrn. Stud. Pampel dargestellt) reagirt ebenso leicht wie Desoxybenzoin und liefert gut krystallisirende Derivate. Vergleichende Versuche, welche der beiden einander so ähnlichen Gruppen Thiänyl und Phenyl die stärker negative ist, werden sich auf diesem Wege vielleicht anstellen lassen.

Aber noch zahlreiche andere Fragen sind durch die hier mitgetheilten Beobachtungen angeregt. Wie verhält es sich mit der Wirkung mehrerer, gleichzeitig in die Essigsäure eingeführter Phenylgruppen? Die Untersuchung des Diphenylessigesters wird darüber Auskunft geben. Dagegen ist kaum zu bezweifeln, dass das Benzoïn sich dem Desoxybenzoïn anschliessen wird. Auch die Wirkung des Mandelsäureäthers ist zu untersuchen. Vergleichende Versuche über die Wirkung der Naphtyl-, der isomeren Tolygruppen u. s. w. sind anzustellen, und es ist zu prüfen, wie die Phenylengruppe sich verhält. Die Einwirkung von Diazokörpern und salpetriger Säure auf die als reactionsfähig erkannten Körper bleibt zu untersuchen. Ja, der Gedanke, dass vielleicht 2 oder 3 Phenylgruppen allein, ohne gleichzeitige Anwesenheit einer Carbonylgruppe, acidificirend wirken können, liegt nahe. Versuche, ob sich nicht die aliphatischen Wasserstoffatome des Di- und namentlich des Triphenylmethans unter geeigneten Bedingungen durch Alkyle substituiren lassen, sind bereits begonnen. Ich möchte indessen die zahlreichen weiteren Fragen, welche sich nach dem obigen von selbst aufdrängen, nicht weiter ausspinnen, sondern diese kurze Mittheilung mit der Bemerkung abschliessen, dass eine Anzahl meiner Schüler mit dem Studium jener Probleme beschäftigt ist.

Göttingen, Universitätslaboratorium.