

Gelbe, seideglänzende Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt 152° .

Benzol- α -hydrazobuttersäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Weisse Nadelchen aus Methylalkohol. Wird bei ungefähr 165° weich, ohne deutlich zu schmelzen.

Ausführlicheres beabsichtigen wir an anderer Stelle mitzutheilen. Einstweilen möchten wir uns das Studium der obigen Reaction — Einwirkung von Diazosalzen auf Monoalkylacetessigester — und der so zu erhaltenden Verbindungen vorbehalten. Wir gedenken auch, die Reaction auf den Mono- und Diacetbernsteinsäureester, sowie auf die Monoalkylmalonsäureester auszudehnen.

London, 29. October. Normal School of Science.

606. Victor Meyer: Ueber die negative Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 1. November.)

In der kurzen Notiz »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe«, welche ich vor einiger Zeit veröffentlichte ¹⁾, habe ich ein Arbeitsgebiet skizzirt, welches seither in meinem Laboratorium nach verschiedenen Richtungen durchforscht worden ist. Infolge unerwarteter Beobachtungen, die ich weiter unten besprechen werde, haben die Untersuchungen eine viel grössere Ausdehnung gewonnen, als ich anfangs erwartet hatte, und es liegen jetzt schon mehrere grössere Abschnitte des Gebiets vollständig bearbeitet vor. Wenn ich trotzdem seit jener ersten Notiz über den Gegenstand nichts publicirt habe, so geschah dies, weil die verschiedenen Einzelarbeiten sämmtlich unter einander im Zusammenhange stehen und zu dem Zwecke unternommen worden sind, wennmöglich ein den neuen Erscheinungen zu Grunde liegendes allgemeines Gesetz zu finden. Es erschien mir daher zweckmässig, dieselben gemeinschaftlich zu veröffentlichen und mit der Publication zu warten, bis wenigstens die Hauptfragen, die infolge der ersten Beobachtungen entstanden sind, eine bestimmte Antwort erhalten haben. Ich ersehe indessen aus Publicationen in dem Ferienhefte der »Berichte«, dass meine erste Notiz, vielleicht infolge ihrer etwas zu knappen Fassung, stellenweise übersehen worden ist, und ich erlaube mir daher heute, den Inhalt der im letzten Semester

¹⁾ Diese Berichte XX, 534.

unternommenen Arbeiten kurz zu besprechen, damit nicht etwa andere Fachgenossen Zeit und Mühe auf Untersuchungen verwenden, die in hiesigem Laboratorium begonnen oder schon abgeschlossen sind.

In meiner ersten Notiz ist mitgetheilt, dass der Wasserstoff der Methylengruppe in den Verbindungen: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Desoxybenzoïn) und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Benzylcyanid), ähnlich wie beim Acetessigäther und Malonsäureäther, durch organische Radicale vertreten werden kann, obwohl beide die CH_2 -Gruppe nicht zwischen zwei Carbonylgruppen enthalten. Diese Wirkung, eine Folge der Negativität, welche den benachbarten Radicalen zukommt, war für die Nitrogruppe längst bekannt und als allgemein gültig erwiesen, für die Cyangruppe in einzelnen Fällen erkannt (Malonitril, Cyanessigäther, Cyanacetophenon u. s. w.). Am wenigsten war sie bei einer stickstofffreien Verbindung, wie dem Desoxybenzoïn zu erwarten; nachdem aber die grosse Leichtigkeit, mit welcher dieses sich in alkylirte Producte verwandeln lässt, erkannt und damit festgestellt war, dass die Gruppen C_6H_5 und CO auf Methylen-Wasserstoffatome eine ähnliche Wirkung ausüben, wie die zwei Carbonyle im Acetessig- und dem Malonsäureäther, bezweifelte ich kaum, dass auch im Phenyl-essigäther



der Wasserstoff der Methylengruppe durch Natrium und Alkoholradicale werde ersetzbar sein. Wie indessen schon in meiner ersten Notiz mitgetheilt, ist diese Voraussetzung durch den Versuch durchaus nicht bestätigt worden.

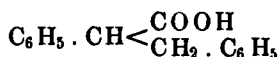
Nach den gemachten Beobachtungen entstand zunächst die Aufgabe, die neu gewonnenen Derivate des Näheren zu studiren. Weiter drängte sich der Wunsch auf, zu ermitteln, welche Klasse von Körpern ähnlicher Constitution sich dem Desoxybenzoïn und Benzylcyanid anschliessen, welche andererseits, analog dem Phenylessigäther, sich indifferent erweisen würden.

Eine weitere Frage war die nach der Zahl der Radicale, die auf solche Weise eingeführt werden können.

Endlich war zu ermitteln, ob Desoxybenzoïn, Benzylcyanid und ähnliche, als reactionsfähig erkannte Körper, sich auch in anderen Beziehungen, so namentlich in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure, Diazobenzol u. s. w. dem Nitroäthan und Acetessigäther analog verhalten würden.

Was den zuerst genannten Punkt betrifft, so sind, wie schon in der früheren Notiz erwähnt, eine Anzahl von homologen Desoxybenzoïnen (alkylirte und benzylirte Abkömmlinge desselben) dargestellt und näher untersucht worden; auch die Wirkung von Chlorameisen- und Chloressigester auf Desoxybenzoïn ist studirt worden. Das schon

neulich erwähnte benzylirte Benzylcyanid ist nach verschiedenen Richtungen untersucht und namentlich durch Verseifung in die benzylirte Phenyllessigsäure

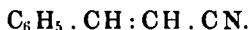


übergeführt worden, welche dann einer näheren Untersuchung unterworfen ist.

Ein sehr weites Arbeitsgebiet eröffnete sich durch die zweitgenannte Frage. Zahlreiche Körper, welche ihre Constitution mit dem Desoxybenzoïn oder Benzylcyanid in Parallele setzt, wurden auf ihre Fähigkeit, mit Natriumäthylat und Jodalkylen zu reagiren, untersucht. Es zeigte sich dabei im Allgemeinen, dass nur diejenigen Substanzen, deren Constitution eine vollkommene Analogie mit der der genannten Körper besitzt, auch in ähnlichem Sinne zu reagiren vermögen, während alle etwas weiter abliegenden sich indifferent erwiesen.

Da das Nitril der Phenyllessigsäure so leicht reagirt, die Aether derselben Säure aber ganz indifferent sind, so war es von Interesse zu prüfen, wie sich die Amide derselben verhalten. Das Amid selbst, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, erschien für den Versuch wenig geeignet, da die Amidgruppe desselben sich an der Substitution theiligen konnte. Es wurden daher die zweifach alkylirten Amide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, dargestellt und untersucht. Sie erwiesen sich, wie die Aether, indifferent.

Schiebt man in das Molekül des Benzylcyanids noch eine Methylengruppe ein, so resultirt die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, das Nitril der Phenylpropionsäure; diese wohlbekannte Verbindung wurde in Bezug auf Reactionsfähigkeit mit dem Benzylcyanid verglichen und indifferent befunden, ebenso wie auch das ähnlich constituirte Zimmtsäurenitril:



Ganz analoge Vergleiche wurden auch mit dem Desoxybenzoïn analogen Ketonen angestellt. Die Verbindung

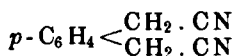


ist zu diesem Zwecke dargestellt worden, doch sind die mit ihr vorgenommenen Versuche noch nicht zum Abschluss gelangt. Dass das ihr isomere Dibenzylketon

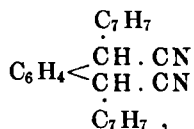


durch Natriumalkoholat und Alkyljodid leicht angegriffen wird, ist schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnt, doch nimmt hier die Reaction keinen ganz einfachen Verlauf. Da das Nitril der phenylirten Essigsäure so leicht reagirt, erschien es von grossem Interesse, die Nitrile anderer substituierter Essigsäuren, sowie das der Essigsäure selbst zu untersuchen. Aceto- und Isobutyronitril erwiesen sich aber

als nicht reactionsfähig. Dagegen wirkt die Phenylengruppe der Phenylgruppe ganz gleich. Wenigstens giebt das Paraphenylen-diessigsäurenitril:



mit derselben Leichtigkeit wie Benzylecyanid ein Benzylsubstitutionsproduct von der Formel:



aus welchem durch Verseifung die entsprechende Dibenzylphenylen-diessigsäure gewonnen worden ist. Ebenso wirkt das Naphtyl- und die Radicale der höheren Theerkohlenwasserstoffe (des Diphenyle, Naphtalins, Phenanthrens u. s. w.) in derselben Weise acidificirend, wie die Phenylgruppe. Es wurde zu diesem Zwecke eine Anzahl dem Desoxybenzoïn analoger Ketone der Formel

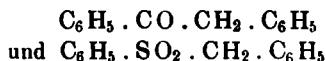


— zum Theil gut krystallisirende Substanzen — dargestellt und mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen in Umsetzung gebracht. So weit bis jetzt untersucht, werden sie sämmtlich leicht in alkylirte Ketone verwandelt. Dass auch das Radical des Thiophens, das Thienyl, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, in derselben Weise acidificirend wirkt wie die Phenylgruppe, habe ich schon mitgetheilt.

Indem ich eine Anzahl analoger Versuche, welche negative Resultate ergaben, übergehe, möchte ich eine mir auffällig erscheinende Thatsache nicht unerwähnt lassen. Fast überall finden wir, dass die Gruppen CO (Carbonyl) und SO_2 (Sulfuryl) sich chemisch ähnlich verhalten. Ich hielt es daher für in hohem Maasse wahrscheinlich, dass ein Desoxybenzoïn, in welchem die Carbonylgruppe durch Sulfuryl ersetzt sei, den Charakter des Desoxybenzoïns zeigen werde. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung



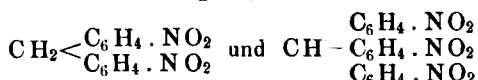
dargestellt. Diese Substanz — ein prächtig krystallisirender, höchst beständiger und ohne Zersetzung flüchtiger Körper — verhält sich indessen vollkommen indifferent bei den typischen Reactionen, welche das Desoxybenzoïn glatt in wohl charakterisirte Derivate überführen. Eine Analogie zwischen den ähnlich zusammengesetzten Körpern



besteht also in Bezug auf das chemische Verhalten nicht.

Hier sei noch erwähnt, dass die Anwesenheit von zwei oder drei Phenylgruppen allein — ohne gleichzeitiges Vorkommen von Carbonyl oder Cyan — nicht ausreicht, um den Wasserstoff benachbarter Kohlenwasserstoffgruppen ersetzbar zu machen. Di- und Triphenylmethan haben sich nämlich als nicht reactionsfähig erwiesen.

Wenn nun auch diese Kohlenwasserstoffe selbst sich indifferent verhielten, so war es doch möglich, dass die Nitroderivate derselben

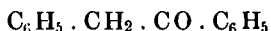


sich reactionsfähig erweisen würden. Versuche, die hierüber angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Körper schon durch Natriumäthylat allein in schön violett gefärbte Derivate übergeführt werden, deren sofortige Entstehung die Bildung der erwarteten Derivate nicht zu Stande kommen lässt.

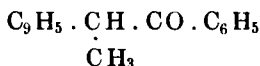
In Bezug auf die oben an dritter Stelle formulirte Frage haben die Versuche ein ganz unerwartetes Resultat ergeben. In dem Acetessigäther, dem Malonsäureäther u. s. w. lassen sich nacheinander 2 Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzen und es ist ein zweites Radical nahezu mit derselben Leichtigkeit, wie das erste, einföhrbar. Nachdem daher erkannt war, dass sich im Desoxybenzoïn mit grösster Leichtigkeit 1 Atom Wasserstoff substituiren lässt, zweifelte ich keinen Augenblick, dass sich auch zweifach substituirte Desoxybenzoïne so würden erhalten lassen. Diese Voraussetzung hat sich indessen bisher durchaus nicht bestätigt.

Obwohl die Versuche auf die mannigfaltigste Art modificirt wurden, ist es bisher in keinem Falle gelungen, die Einführung eines zweiten Radicals in das Desoxybenzoïn zu erzwingen. Es wurde zunächst so operirt, dass das Keton mit zwei Molekülen Natriumäthylat und überschüssigem Halogenalkyl behandelt wurde; die verschiedensten Alkyle wurden — in Form ihrer Chloride, Bromide und Jodide — in Anwendung gebracht; es wurde bald in offenen Gefässen, bald unter Druck bei mehr und mehr gesteigerter Temperatur operirt. Ebenso wurde versucht, ein rein dargestelltes monoalkylirtes Product der nochmaligen Substitution zu unterwerfen. Unter allen Umständen blieb die Reaction bei einmaliger Durchführung des Processes stehen.

Welches nun die Ursache ist, dass das Keton

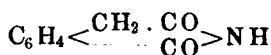


so leicht reagirt, während das ihm doch ganz nahe stehende



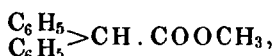
absolut indifferent ist, darüber vermag ich zur Zeit noch kaum eine Vermuthung zu äussern. Die Thatsache ist mir um so befremdlicher,

als nach den schönen Untersuchungen, welche Gabriel am Homoothophtalimid angestellt hat, hier die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. In dieser Substanz, welche die Formel¹⁾:



hat, ist ebenfalls der Methylenwasserstoff durch Alkoholradicale ersetzbar. Nach Gabriel aber gelingt es nicht, nur eines der beiden Methylenwasserstoffe zu ersetzen, sondern die Substitution erstreckt sich immer gleichzeitig auf beide. Um über dieses eigenthümliche Verhältniss Klarheit zu erhalten, sind eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt worden, welche sich sowohl auf die Derivate des Desoxybenzoïns wie des Benzylcyanids erstrecken. Denn auch in das Benzylcyanid lässt sich eine Benzylgruppe mit Leichtigkeit einführen, während die Substitution noch eines zweiten Wasserstoffatoms bisher nicht gelingen wollte.

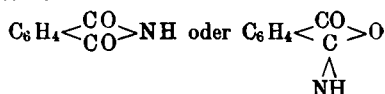
Die Versuche zur Durchführung einer zweimaligen Substitution, welche — zumal soweit sie das Benzylcyanid betreffen — noch nicht abgeschlossen sind und weiter fortgesetzt werden, ergaben, ausser dem schon oben Mitgetheilten, noch das Resultat, dass auch der Aether der Diphenylessigsäure:



ebenso wie der Phenylessigäther selbst, nicht reactionsfähig ist; sie führten ferner, mit Bezug auf die Derivate des Desoxybenzoïns, zu einem ganz unerwarteten Ergebnisse:

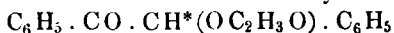
Dass der Wasserstoff der Methylengruppe im Desoxybenzoïn acidificirt und demnach durch Metalle und Radicale vertretbar geworden ist, kann nur durch die saure Natur der dem Methylen benachbarten Gruppen, CO und C₆H₅, bewirkt sein. Es war daher anzunehmen, dass durch die Einführung noch eines weiteren negativen Restes die Substituierbarkeit in der Methylengruppe des Desoxybenzoïns erhöht werden würde. Ich habe daher nicht daran gezweifelt, dass das Benzoïn C₆H₅ · CO · CH(OH) · C₆H₅ die Reactionsfähigkeit des Desoxybenzoïns theilen werde. Ja, da dasselbe eine Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff im Desoxybenzoïn enthält, erwartete ich, dass bei der Alkylierung mit Leichtigkeit 2 organische Reste in

¹⁾ Ob die Substanz, die jedenfalls ein Analogon des Phthalimids ist, sich von der Muttersubstanz



ableitet, ist für die Frage, welche uns hier beschäftigt, ohne Belang.

dasselbe würden eingeführt werden können. Allein diese Annahme hat sich nicht bestätigt. Durch Behandlung mit Natriumäthylat und Jodalkylen liess sich das Benzoïn nicht in der gewünschten Weise substituieren, und auch als man, um eine Trübung der Reaction durch Mitwirkung der Hydroxylgruppe auszuschliessen, diese neutralisirte, indem man von dem leicht darstellbaren Acetyläther



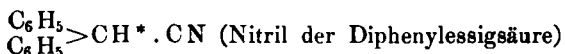
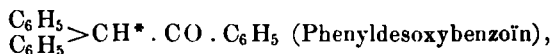
ausging, war die Substitution des (mit einem * bezeichneten) Wasserstoffatoms nicht zu erreichen. Ohne irgend welche Mitwirkung des Halogenalkyls wurde die Verbindung angegriffen, indem das anwesende Alkali resp. Natriumalkylat nur verseifend wirkte. Es wurde schliesslich nur Benzoïn und die Producte, welche sich aus diesem unter dem Einflusse alkoholischen Alkalis bekanntermaassen bilden (Benzil u. s. w.) gewonnen.

Aus diesen unerwarteten Beobachtungen folgt, dass die Einführung einer weiteren negativen Gruppe (der Hydroxylgruppe) in das Desoxybenzoïn keineswegs in der erwarteten Weise die Acidität der Methylenwasserstoffatome erhöht, sondern dass sie dieselbe vielmehr völlig aufhebt.

Es ist dies ohne Frage die Folge des schon oben mitgetheilten Gesetzes, nach welchem die Ersetzung eines zweiten Methylenwasserstoffatoms im Desoxybenzoïn in der üblichen Weise nicht gelingt. Gleichviel ob das zuerst eingetretene Radical ein indifferentes, wie Methyl, oder ein stark negatives, wie Hydroxyl, ist, die Substituierbarkeit hat nach der Ersetzung des einen der beiden anscheinend gleichwerthigen Wasserstoffatome ihre Grenze erreicht.

Von grossem Interesse erschien es hiernach zu untersuchen, wie sich das Nitril der Mandelsäure verhalten werde, welches ja zum Benzylcyanid genau in derselben Beziehung steht, wie das Benzoïn zum Desoxybenzoïn. Die Versuche mit diesem Körper bieten aber Schwierigkeiten, da derselbe mit all zu grosser Leichtigkeit in seine Componenten Benzaldehyd und Blausäure zerlegt wird.

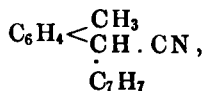
Aber noch eine andere Art, der Beantwortung der Frage näher zu kommen, ist dem Versuche zugänglich: man kann, um »secundäre« Analoga des Desoxybenzoïns und Benzylcyanids zu erhalten, von vornherein von diphenylirten Körpern ausgehen und so zu den Verbindungen:



gelangen; weiter wäre dann zu prüfen, ob die mit * bezeichneten Wasserstoffatome dieser Verbindung durch Alkoholradicale substituierbar sind. Die Darstellung des erstgenannten Ketons und des Nitrils der

Diphenylessigsäure sind zu diesem Zwecke in Angriff genommen und bei letzterem bereits durchgeführt. Das diphenylierte Acetonitril ist ein wohl charakterisierter, krystallisierter Körper, welcher bei Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen leicht angegriffen wird. Das erhaltene Product, ebenfalls eine gut krystallisierende Verbindung, wird gegenwärtig untersucht.

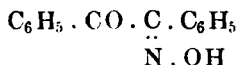
Hier sei noch einer Versuchsreihe über die Reactionsfähigkeit homologer Desoxybenzoïne Erwähnung gethan. Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch die Einführung schon einer Alkylgruppe in die Methylengruppe des Desoxybenzoïns und des Benzylcyanids die Reactionsfähigkeit dieser Körper aufgehoben wird, obwohl ja noch das zweite der beiden Methylenwasserstoffatome unsubstituiert vorhanden ist, schien es mir nothwendig, die Frage zu prüfen, ob die Einführung von Methyl in die Phenylgruppe derartiger Körper keinen Einfluss ausübe. Aus diesem Grunde wurde das nächste Homologe des Benzylcyanids, die Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix} . CN$ auf ihre Reactionsfähigkeit geprüft, und zwar wurden die Versuche auf die 3 stellungsisomeren Modificationen dieser Verbindung ausgedehnt, um zu sehen, ob etwa der Eintritt einer Methylgruppe an die Metastelle — wie sehr häufig beobachtet — einen anderen Einfluss üben werde, als die Einführung desselben Radicals an dem Ortho- oder Paraplatz. Es wurden daher die 3 isomeren Verbindungen, das Ortho-, Meta- und Paramethylbenzylcyanid — ausgehend von den 3 Xylenen, welche in der Seitenkette monochlorirt und dann cyanirt wurden — dargestellt und der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid ausgesetzt. Es zeigte sich, dass sie alle mit derselben Leichtigkeit, wie das Benzylcyanid reagiren, wenn auch die Ausbeute an der Verbindung



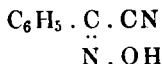
welche in den 3 isomeren Formen der Ortho-, Meta- und Parareihe erhalten und untersucht wurde, in den verschiedenen Reihen nicht ganz die gleiche war. Auch die so erhaltenen Homologen des benzylierten Benzylcyanids lassen sich mit Leichtigkeit durch Verseifung in Säuren überführen.

Es erübrigt noch, Versuche zu erwähnen, welche zur Prüfung der an dritter Stelle berührten Frage angestellt worden sind und welche entscheiden sollten, ob das Benzylcyanid und das Desoxybenzoïn auch gegenüber anderen Reagentien, (wie salpetriger Säure, Diazobenzol u. s. w.) dem Nitroäthan und Acetessigäther analog reagiren würden. Die Versuche mit Diazoverbindungen zeigten, dass Reaction eintritt; die Isolirung der entstehenden Producte bietet aber Schwierigkeiten, welche in der geringen Beständigkeit derselben ihre Ursache

haben. (Anders die Einwirkung der salpetrigen Säure.) Das Desoxybenzoïn wird durch diese leicht in die Isonitrosoverbindung



übergeführt, und ebenso verhält sich das Benzylcyanid, welches bei gleicher Behandlung eine schön krystallisirende Verbindung von der Formel



liefert. Diese verhält sich, wie bei der Anhäufung saurer Gruppen in ihrem Molekül nicht zu verwundern, wie eine ausgesprochene Säure, und es konnten daher auch die Salze derselben dargestellt und des Näheren untersucht werden.

In Vorstehendem sind die unsern Gegenstand betreffenden Untersuchungen, welche in letztem Semester im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen und zum Theil schon beendet sind, ihren Umrissen nach skizzirt. Ausser dem Verfasser dieser Mittheilung haben sich an denselben die HH. Hausknecht, Knövenagel, Alexander Meyer, Neure, Oelkers, Pöpcke, Rattner, Schneidewind und Seliwanoff betheiligt. Eine ausführliche Publication der erlangten Resultate, sowie die Beschreibung der zahlreichen neuen Verbindungen, welche zur Feststellung der Ergebnisse dargestellt werden mussten, beabsichtige ich zu verschieben, bis ein einigermaassen abschliessendes Gesamtergebniss und ein vollkommenerer Ueberblick über die Weite des Gebiets erzielt sein wird.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

607. F. Ahrens: Ueber die Anwendbarkeit der Sandmeyer'schen Reaction zur Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan.

(Eingegangen am 1. November).

Wie ich vor einiger Zeit, Heft X dieser Berichte XIX, 1634, mittheilte, lässt sich Amidoterephthalsäure durch die Sandmeyer'sche Reaction in Cyanterephthalsäure und Trimellithsäure überführen.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer habe ich noch eine Reihe anderer substituierter Amidverbindungen der Sandmeyer'schen Reaction unterworfen, um den Einfluss der verschiedenartigen Substituenten auf den Verlauf der Reaction festzustellen.