

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt worden, dessen Director, Hr. Prof. V. Meyer, mich bei denselben auf's Freundlichste unterstützt hat. Ich benutze gern die Gelegenheit, um demselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank dafür abzustatten.

Göttingen. Univers.-Labor., im März 1888.

### 234. Victor Meyer: Ueber die negative Natur organischer Radicale und die Frage der Existenz wahrer Nitrosokörper.

(Eingegangen am 3. April.)

In zwei im vorigen Jahre veröffentlichten Abhandlungen: »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe«<sup>1)</sup> und »Ueber die negative Natur organischer Radicale«<sup>2)</sup> habe ich die Gesichtspunkte besprochen, welche für die in den folgenden Abhandlungen niedergelegten Arbeiten maassgebend gewesen sind. Dem schon damals Gesagten möchte ich heute nur wenige Bemerkungen hinzufügen.

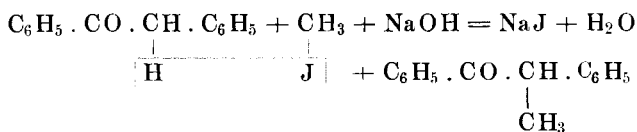
Die bemerkenswerthe Thatsache, dass im Desoxybenzoïn — soweit die bisher angestellten Versuche es beurtheilen lassen — nur ein Methylenwasserstoffatom durch Alkyle ersetzbar ist, findet eine, aber nicht vollständig zutreffende Analogie in dem Verhalten des Benzylcyanids, welches, je nach den Umständen, zwei Radicale aufnimmt, oder aber dem Eintritte eines zweiten einen unüberwindlichen Widerstand entgegenstellt. Das Studium dieser höchst merkwürdigen Verhältnisse hat mich seit Monaten beschäftigt, ohne dass es mir bisher möglich gewesen wäre, die Gründe der auffallenden Erscheinung völlig aufzuklären. Die bezüglichen Untersuchungen setze ich indessen fort, und ich hoffe, bald über dieselben Näheres mittheilen zu können; über die zur Aufklärung dieses Punktes unternommenen Versuche ist in den folgenden Abhandlungen noch nichts enthalten.

Während ich früher auf die grosse Analogie hinwies, welche zwischen Malon- und Acetessigester einerseits, Desoxybenzoïn und Benzylcyanid andererseits besteht, möchte ich heute eine charakteristische Verschiedenheit hervorheben. Die Natriumverbindungen des Desoxybenzoïns und Benzylcyanids, welche man bei den erwähnten Synthesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 534.

<sup>2)</sup> Ib. 2944.

als wirkend annehmen kann, lassen sich — im Gegensatz zu denen des Malon- und Acetessigesters — nicht isoliren, und bestehen wahrscheinlich im festen Zustande gar nicht. Desoxybenzoïn, mit alkoholischem Natriumäthylat behandelt, erzeugt zwar eine röthliche Masse, welche bei Einwirkung von organischen Halogenverbindungen ganz wie eine Substanz von der Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot C_6H_5$  reagirt, allein weder durch Fällen mit Aether, noch auf eine andere Weise lässt sich ein Salz isoliren; in ätherischen oder Benzol-Lösungen — vorausgesetzt, dass dieselben völlig trocken und alkoholfrei sind — wirkt Natrium auf Desoxybenzoïn fast gar nicht ein. Es muss demnach dahingestellt bleiben, ob Metallerivate der in Rede stehenden Körper existiren, oder ob die Synthese von Homologen, welche beim Desoxybenzoïn ebenso leicht eintritt, wie beim Malon- und Acetessigester, nach folgender Gleichung verläuft:



Als Beitrag zur Beurtheilung dieser Frage sei angeführt, dass man aus Benzylcyanid Homologe auch erhalten kann, wenn man dasselbe nicht mit Natriumäthylat, sondern mit gepulvertem festem Aetznatron und Alkylhaloïden erwärmt. Aehnlich kann auch beim Desoxybenzoïn das Natriumäthylat durch eine wässrig-alkoholische Alkalilösung ersetzt werden. —

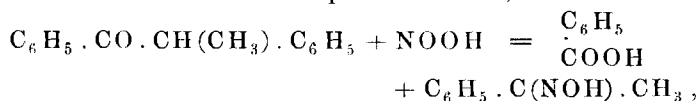
Im Laufe der zahlreichen Synthesen mit Hülfe organischer Halogenverbindungen, welche in den folgenden Abhandlungen beschrieben sind, hat sich eine Eigenthümlichkeit gezeigt, auf die ich hinweisen möchte; die nämlich, dass der Chloressigäther sich zuweilen gänzlich verschieden vom Brom- und Jodessigäther verhält. Das zeigt sich deutlich in seinem Verhalten gegen Desoxybenzoïn, mit welchem er so unregelmässig und wenig glatt reagirt, dass wir, nach lange fortgesetzten Versuchen, schon anfangen, die Einführbarkeit des Restes  $CH_2 \cdot COOC_2H_5$  in das Desoxybenzoïn zu bezweifeln, als wir fanden, dass die Reaction in völlig glatter Weise mit Brom- oder Jodessigäther durchgeführt werden kann. Aehnliche Beobachtungen sind schon früher von anderen Forschern bei Synthesen mit Bromessigester gemacht worden<sup>1)</sup>; mich überraschte die Thatsache, da bei den Synthesen mit Malon- und Acetessigester es meist ziemlich gleichgültig ist, welches der drei Halogene in Reaction gebracht wird. —

Eigenthümlich und interessant ist das Verhalten substituirtter Desoxybenzoïne und Benzylcyanide gegen salpetrige Säure. Desoxy-

<sup>1)</sup> Vergl. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 19, 487.

benzoïn und Benzylcyanid selbst werden durch dies Agens glatt in ihre Isonitrosoderivate:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO)H \cdot C_6H_5$  und  $C_6H_5 \cdot C(NO)H \cdot CN$  übergeführt. Es entstand nun die Frage, wie sich ihre, im Methylen einfach substituirten Homologen verhalten möchten. Das Methyl-desoxybenzoïn:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ , kann mit salpetriger Säure nur eine echte Nitrosoverbindung,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO)(CH_3) \cdot C_6H_5$ , liefern, oder es muss — wenn eine Isonitrosoverbindung gebildet werden soll — Spaltung eintreten. Der Versuch hat das letztere gezeigt und damit die von V. Meyer und Ceresole<sup>1)</sup> gegebene Regel bestätigt, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH dann, wenn diese Gruppe mit einem verdrängbaren Rest vereinigt ist, Abspaltung des letzteren und Bildung einer Isonitrosoverbindung stattfindet. Die Reaction führt zur Bildung von Benzoësäure und Acetophenon-Oxim, nach der Gleichung:



wie Versuche zeigten, die auf meinen Wunsch Hr. Ney angestellt hat.

Von hohem Interesse erschien hiernach die Frage, wie sich das phenylirte Benzylcyanid, aus welchem ja die substituierende Gruppe — Phenyl — nicht wohl abgespalten werden kann, bei der Nitrosirung verhalten werde. Wenn echte Nitrosokörper überhaupt existenzfähig wären, so dürfte man hier mit Bestimmtheit der Verbindung  $C_6H_5 > C(NO) \cdot CN$  zu begegnen hoffen.

Der Versuch ergab indessen ein ganz anderes, unerwartetes Resultat. Um die Frage zu prüfen, liessen Herr Neure und ich auf Diphenylessigsäurenitril (phenylirtes Benzylcyanid), welches sich mit noch grösserer Leichtigkeit als das Benzylcyanid selbst benzyliren lässt, salpetrige Säure einwirken, und zwar in der so erfolgreich von Claisen angewandten Form einer Mischung von Amylnitrit und Natriumäthylat. Es fand lehafte Einwirkung und Bildung eines wohl krystallisirenden Körpers statt, der aber denselben Stickstoffgehalt besitzt wie das Ausgangsmaterial und wohl nichts anderes ist, als das von Anschütz und Romig<sup>2)</sup> entdeckte Polymere des Diphenylessigsäurenitrils.

Diese Versuche zeigen von Neuem die unüberwindliche Abneigung, welche in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitrosokörper<sup>3)</sup>

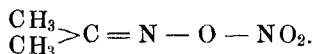
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 233, 349.

<sup>3)</sup> Unter »wahren Nitrosokörpern« verstehe ich hier immer solche, welche die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden enthalten; die Nitrosamine, in denen sie an Stickstoff gekettet ist, sind nicht gemeint.

besteht. In der That fällt es schwer, an die Existenz derselben ferner noch zu glauben, wenn man die Geschichte derselben während der letzten 10 Jahre betrachtet. Als ich meine Untersuchungen über die Isonitrosokörper und die Oxime begann, wurden noch zahlreiche Nitrosoverbindungen — wie Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosooxindol, die Nitrosoketone, Nitrosophenole, das Nitrosodimethylanilin u. s. w. — aufgeführt und als Verbindungen der Gruppe C.NO angesehen. Sie alle sind inzwischen als Isonitrosokörper erkannt worden. Ich habe schon vor einiger Zeit <sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass es jetzt nur noch äusserst wenige Verbindungen giebt, die von der Mehrzahl der Chemiker als wirkliche Nitrosoverbindungen angesehen werden. Es sind das vor Allem die Pseudonitrole, ferner die Nitrosoderivate der Reihe des Antipyrins und des Succinylbernsteinsäureesters. Da indessen wohl niemand behaupten wird, dass für die beiden zuletzt genannten Klassen, bei der complicirten Zusammensetzung der betreffenden Körper, die Frage der Structur des Stickstoff-Sauerstoffrests sicher festgestellt sei, so bleiben nur noch die Pseudonitrole, deren Natur als Nitrosokörper so ziemlich unbestritten ist <sup>2)</sup>.

In Rücksicht auf die zuvor angeführten thatsächlichen Verhältnisse muss indessen die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch die Pseudonitrole aus der Reihe der Nitrosokörper zu streichen seien. Für sie, bezw. für das einfachste derselben, das Propylpseudonitrol, habe ich s. Z. die Structur  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  angenommen und durch thatsächliche Gründe möglichst zu stützen gesucht. Heute möchte ich darauf hinweisen, dass für die Pseudonitrole auch eine andere Auffassung möglich ist, welche in der folgenden Formel des Propylpseudonitrols ihren einfachsten Ausdruck findet:



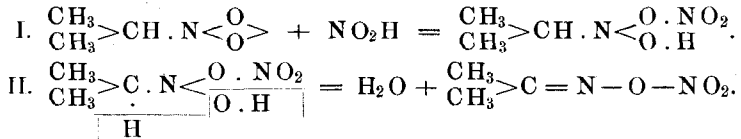
Diese Formel steht in bestem Einklang mit der neuerdings von Roland Scholl <sup>3)</sup> entdeckten interessanten Bildungsweise der Körper aus den Acetoximen; in der That lässt sie die Pseudonitrole als

<sup>1)</sup> Bergreen und V. Meyer, diese Berichte XX, 532.

<sup>2)</sup> Das Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin A. v. Baeyer's sind in Bezug auf die Structur ihrer Stickstoff-Sauerstoffgruppen nicht untersucht; ihre Structur kann ebenso gut der des s. g. Dinitrosobenzols und Dinitrosonaphtalins entsprechen, wie derjenigen echter Nitrosokörper. Dass das Nitrosobenzol mit essigsauerm Anilin Azobenzol erzeugt, ist kein Argument für die Anwesenheit einer echten Nitrosogruppe, da auch das Nitrosophenol — eine Isonitrosoverbindung — mit diesem Agenten Oxyazobenzol erzeugt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 506.

Salpetersäureester der Acetoxime erscheinen. Auch mit der Entstehung aus den secundären Nitrokörpern lässt sie sich in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die secundären Nitrokörper in zwei Phasen verläuft, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Man sieht, dass sich auch die ursprünglich von mir aufgefundenene Bildungsweise der Pseudonitrole mit der neuen Auffassung in ungezwungener Weise vereinigen lässt. —

Ich betrachte es als meine Aufgabe, diese hier nur als Vermuthung ausgesprochene Auffassung durch das Experiment zu prüfen und hoffe, dass es mir möglich sein wird, die Frage der Existenz von wirklichen Nitrosokörpern, welche jetzt äusserst problematisch erscheinen muss, zur definitiven Entscheidung zu bringen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

### 235. Victor Meyer und L. Oelkers: Ueber die negative Natur organischer Radicale; Untersuchung des Desoxybenzoïns.

(Eingegangen am 3. April.)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche bilden einen Abschnitt aus der umfangreichen Untersuchung über die negative Natur der Phenylgruppe, welche der Eine von uns vor kurzem skizzirt hat. Sie sind mit dem Desoxybenzoïn angestellt und haben ergeben, dass in diesem Körper — ähnlich wie im Acetessigester und Malonsäureester — Wasserstoff der Methylengruppe sauer d. h. durch einwerthige Radicale vertretbar geworden ist.

Bevor wir auf die erhaltenen Resultate eingehen, mögen einige Bemerkungen über das Ausgangsproduct und dessen Gewinnung hier Platz finden.

Desoxybenzoïn wurde von Zinin<sup>1)</sup> durch Reduction des Benzoïns erhalten, seine Constitution als Phenylbenzylketon:  $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CO} . \text{CH}_2 . \text{C}_6\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXIX, 180.