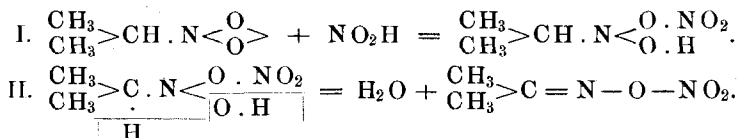


Salpetersäureester der Acetoxime erscheinen. Auch mit der Entstehung aus den secundären Nitrokörpern lässt sie sich in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die secundären Nitrokörper in zwei Phasen verläuft, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



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 Desoxybenzoin 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.

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

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

zuerst von Radziszewsky<sup>1)</sup> erkannt und durch die Synthese aus phenyllessigsäurem und benzoësaurem Calcium begründet.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Desoxybenzoïn ist die Zinin'sche Methode sehr bequem und ergiebig; die Ausbeute hängt sehr von den Reactionsbedingungen ab und deshalb seien diese hier etwas eingehender erwähnt. In einem mit Steigrohr versehenen Kolben wurden je 20 g Benzoïn — dargestellt aus Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium —, 60 g 75 procentiger Alkohol und 10 g granulirtes Zink im Wasserbade erhitzt, zu der heissen Flüssigkeit 20 g 80 procentiger mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol zugesetzt und 2—3 Stunden gekocht. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet und die darüber stehende Wasserschicht bei kurzem Erwärmen im Wasserbade vollkommen klar erscheint. Andernfalls, wenn sich noch weisse Flocken unveränderten Benzoïns zeigen, ist etwas mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol zuzufügen und weiter zu erhitzen. Ist alles Benzoïn reducirt, so werden weitere 10 g salzsäurehaltigen Alkohols zugesetzt, worauf die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft und vom unverändert gebliebenen Zink abgegossen wird. Das gebildete Desoxybenzoïn wird darauf durch heisses Wasser ausgefällt und sammelt sich am Boden des Gefässes, ein geringer Theil bleibt gewöhnlich in der Wasserschicht suspendirt und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit der Hauptmenge vereinigt. Das über dem Desoxybenzoïn stehende heisse Wasser wird abgegossen — beim Erkalten fällt aus ihm Hydrobenzoïn aus, welches bei der Reaction immer als Nebenproduct entsteht — und durch Abkühlen mit Wasser das Desoxybenzoïn zum Erstarren gebracht. 20 g Benzoïn gaben circa 18 g Desoxybenzoïn, die zwischen Filtrirpapier abgepresst, in Portionen zu je 10 g aus kleinen Retorten destillirt, wieder abgepresst und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt ein vollkommen reines Product lieferten, welches bei 50° schmolz und bei 313—315° C. (corr. 320—322°) siedete.

10 g unreines Desoxybenzoïn verloren bei dieser Reinigung etwa 3.4 g, so dass die Ausbeute an reinem Product etwa 60 pCt. des angewandten Benzoïns beträgt.

#### 1. Einwirkung von metallischem Natrium auf Desoxybenzoïn.

2 g Desoxybenzoïn in 5 g wasserfreiem Benzol gelöst, wurden in ein Reagensglas gebracht, das mittelst doppelt durchbohrten Pfropfens einerseits mit einem Kohlensäureentwickler, andererseits mit einem Gasableitungsrohr verbunden war. Dieses führte zu einem mit Kalilauge gefüllten Cylinder. Das Reagensglas wurde im Wasserbade auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 89.

etwa 80° erhitzt und Kohlensäure bis zur völligen Luftverdrängung durchgeleitet. Als nunmehr Natriumstückchen in die Desoxybenzoïn-lösung eingebracht wurden, trat keine irgendwie merkbare Wasserstoffentwicklung auf. Der Versuch, Wasserstoff im Desoxybenzoïn direct durch Natrium zu ersetzen, blieb demnach erfolglos.

## 2. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Desoxybenzoïn.

0.12 g Natrium wurden in einem Kölbchen abgewogen, mit 1.2 g absolutem Alkohol übergossen — der verdampfte Alkohol durch neuen ersetzt — und nach beendeter Reaction 1 g festes Desoxybenzoïn zugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete das Ganze bald eine homogene dickflüssige Masse von charakteristisch dunkelrother Farbe.

Der Versuch, ein Natriumdesoxybenzoïn durch Ausfällen und Auswaschen mit Aether zu isoliren und rein zu erhalten, blieb leider ohne den gewünschten Erfolg, da eine Natriumbestimmung der isolirten Verbindung kein auch nur annähernd auf obige Formel stimmendes Resultat liefern.

## 3. Einwirkung von Natriumdesoxybenzoïn auf Halogenalkyle.

Zur Einführung von Alkylgruppen in Desoxybenzoïn verfährt man am besten in folgender Weise. Die in einem Kölbchen abgewogene Natriummenge wird mit dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols übergossen; bei der unter lebhafter Erwärmung stattfindenden Wasserstoffentwicklung verdampft ein Theil des angewandten Alkohols, und es bleibt eine geringe Menge des Natriums ungelöst. Zu diesem aus Natriumäthylat, Alkohol und wenig metallischem Natrium bestehenden Gemische wird die berechnete Menge des fein zerriebenen Desoxybenzoïns auf einmal hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade kurze Zeit (circa 2 Minuten) erwärmt, bis eine homogene braunrothe Lösung entstanden ist. Diese wird nach dem Erkalten mit dem betreffenden Halogenalkyl versetzt und zur Beschleunigung der Umsetzung auf dem Wasserbade circa 15 Minuten erhitzt, wonach in allen Fällen neutrale Reaction eingetreten, die Umsetzung also beendet ist.

### a. Natriumdesoxybenzoïn und Methyljodid

wirken sogleich beim Vermischen lebhaft aufeinander ein. Es tritt unter Jodnatriumabscheidung heftige Reaction ein.

Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Methyljodid und der Alkohol abgedampft und durch Wasser das gebildete Methyl-desoxybenzoïn ausgefällt. Dieses scheidet sich ölig ab und wird durch Ausziehen mit Aether, Trocknen des Auszugs mit Chlorcalcium und darauf folgende Destillation vollkommen

rein erhalten. Methyldeoxybenzoïn siedet unzersetzt bei 310—311° (corr. 317.5—318.5°). Aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisirt es in feinen, langen Nadeln, die bei 53° schmelzen. Bei einer Analyse lieferten 0.1909 g Substanz 0.5988 g Kohlensäure und 0.1152 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)C_6H_5$
C	85.56	85.71 pCt.
H	6.71	6.67 »

Das Methyldeoxybenzoïn unterscheidet sich vom Desoxybenzoïn, die geringe Differenz in den Schmelz- und Siedepunkten abgerechnet, nur durch seine andere Krystallform — Desoxybenzoïn krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln — und durch seine grössere Beständigkeit beim Destilliren. Da auch die procentische Zusammensetzung beider Verbindungen nur geringe Unterschiede zeigt — der Kohlenstoffgehalt beider ist sogar genau gleich, so konnte weder die Analyse noch ein Vergleich der physikalischen Constanten zuverlässigen Aufschluss darüber geben, ob wirklich eine neue Verbindung oder unverändertes Desoxybenzoïn vorlag. Es musste ein anderes Mittel zur Unterscheidung herangezogen werden, und dieses bot sich in dem Vergleiche der Hydroxylaminverbindungen, welche aus dem Keton in bekannter Weise durch Kochen mit freiem Hydroxylamin erhalten wurden.

#### Das Oxim des Desoxybenzoïns

krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, prismatischen langen Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0.2658 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 761 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)C_6H_5$
N	6.76	6.64 pCt.

#### Das Oxim vom Methyldeoxybenzoïn

zeigt mit dem vorigen ähnliche Krystallform, sein Schmelzpunkt liegt aber weit höher, nämlich bei 120°.

0.1945 g Substanz gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)C(NO_2)C_6H_5$
N	6.24	6.22 pCt.

Die Verschiedenheit der Oxime machte auch die Verschiedenheit der Ketone zur Gewissheit; in dem Product der Reaction zwischen Desoxybenzoïn, Natriumalkoholat und Methyljodid lag also wirklich eine neue Verbindung, das Methyldeoxybenzoïn, vor.

## b. Natriumdesoxybenzoïn und Aethylbromid.

Aethyl-desoxybenzoïn, auf dieselbe Weise erhalten wie die Methylverbindung, bildet gleichfalls lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $314\text{--}315^{\circ}$  (corr.  $323\text{--}324^{\circ}$ ).

0.157 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.492 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot C_6H_5$
C	85.47	85.71 pCt.
H	7.38	7.14 »

Die Hydroxylaminverbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei  $129\text{--}130^{\circ}$  schmelzen.

0.2872 g Substanz gaben 15 cem feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 762 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)C(NO_2)C_6H_5$
N	6.08	5.86 pCt.

## c. Natriumdesoxybenzoïn und Isobutylbromid.

Zur Darstellung des Isobutyl-desoxybenzoïns ist Isobutyljodid, selbst im Ueberschuss angewandt (2 Moleküle Natriumalkoholat und  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Jodid auf 1 Molekül Desoxybenzoïn), weniger geeignet als die entsprechende Bromverbindung. Es resultirte im ersteren Falle als Hauptproduct ein zwischen  $310^{\circ}$  bis  $340^{\circ}$  siedendes Gemisch, welches aus Alkohol umkrystallisirt keinen constanten Schmelzpunkt besass, vielmehr bei  $65^{\circ}$  bereits zusammensinterte und bei  $75^{\circ}$  erst vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen war. Demnach bestand dasselbe zum Theil aus unverändertem Desoxybenzoïn, während bei Anwendung von Isobutylbromid die Umsetzung glatt und fast quantitativ verläuft.

Isobutyl-desoxybenzoïn ist in Alkohol etwas weniger löslich als die Methyl- und Aethylverbindung; es krystallisirt in kurzen Nadeln, schmilzt bei  $78^{\circ}$  und siedet bei  $322\text{--}323^{\circ}$  (corr.  $329.5\text{--}330.5^{\circ}$ ).

0.1326 g Substanz gaben 0.418 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9)CO \cdot C_6H_5$
C	85.97	85.71 pCt.
H	8.19	7.94 »

Die Hydroxylaminverbindung, in länglichen Prismen krystallisirend, schmilzt bei  $118^{\circ}$ .

Die Darstellung der Oxime der Desoxybenzoïne erfordert um so mehr Zeit, je höher ihr Moleculargewicht ist. Schon beim Butyl-desoxybenzoïn ist — um eine vollständige Oximierung zu erreichen — mehrtägiges Erwärmen im Wasserbade unter öfterem erneutem Zusatz von Hydroxylamin nöthig. Das benzylirte Desoxybenzoïn wird —

wie meistens die hochmolecularen aromatischen Ketone — durch salzsaures Hydroxylamin und Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure oximirt.

0.313 g Substanz gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH(C_4H_9)C(NOH)C_6H_5$
N	5.40	5.24 pCt.

#### d. Natriumdesoxybenzoïn und Benzylehlorid.

Benzyl-desoxybenzoïn ist in kaltem Alkohol äusserst schwer löslich, leichter in heissem, aus dem es in feinen kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° C. krystallisirt.

0.195 g Substanz gaben 0.6326 g Kohlensäure und 0.1152 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (C_7H_7)C_6H_5$
C	88.48	88.11 pCt.
H	6.56	6.29 »

Das Oxim des Benzyl-desoxybenzoïns wurde dargestellt, indem 1 g des letzteren mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von 5 g 90 procentigen Alkohols und 2 Tropfen concentrirter Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 150—160° erhitzt wurden. Wasser fällt das Oxim als dunkle, halb feste Masse aus, welche, auf Thon abgeseugt, weisse Blättchen hinterliess. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich, wurde der Körper in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 208° erhalten.

0.1478 g Substanz gaben 6.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH(C_7H_7)C(NOH)C_6H_5$
N	4.66	4.65 pCt.

Die leichte Ersetzbarkeit, welche bei den oben beschriebenen, durchweg quantitativ verlaufenden Reactionen das eine Wasserstoffatom der Methylengruppe im Desoxybenzoïn zeigte, legte den Gedanken nahe, auch das andere bezüglich dieser Fähigkeit zu prüfen.

4. Versuche, beide Wasserstoffatome der Methylengruppe im Desoxybenzoïn durch Alkylreste mittelst Natriumalkoholat zu ersetzen.

#### a. Versuch mit Desoxybenzoïn.

3 g Desoxybenzoïn wurden mit der zum Austausch zweier Wasserstoffatome nothwendigen Menge Natriumalkoholat (0.75 g Natrium) versetzt und die entsprechende Menge Isobutylbromid (2 Moleküle = 4.5 g) zugefügt. Wie bei den früheren Versuchen trat unter Bromnatriumabscheidung eine heftige Reaction ein, die durch kurzes Erwärmen

auf dem Wasserbade vollendet wurde. Das Einwirkungsproduct wurde in gleicher Weise wie früher isolirt und besass den Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  und den Siedepunkt  $329.5\text{--}330.5^{\circ}$  (corr.); es war demnach Isobutyldesoxybenzoïn und nicht die erwartete zweifach butylyrte Verbindung. Auch die Hydroxylaminverbindung des Körpers erwies sich dem Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  und der Analyse nach identisch mit dem Oxim des Isobutyldesoxybenzoïns.

0.2432 g Substanz gaben 11 cem Stickstoff bei  $15^{\circ}$  C. und 756 mm Druck.

Gefunden	f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \overset{\text{Berechnet}}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$
	$\text{C}_4\text{H}_9 \text{ N} \cdot \text{OH}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{ N} \cdot \text{OH}$
N     5.27	5.24	4.02 pCt.

Der Versuch, ein Diäthyldesoxybenzoïn darzustellen, indem 1 Molekül Desoxybenzoïn mit  $2\frac{1}{2}$  Atomeu Natrium und  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Bromäthyl in Umsetzung gebracht wurde, ergab ein negatives Resultat. Es wurde zu diesem Zweck  $\frac{1}{2}$  g Natrium in 5 g absoluten Alkohols gelöst, mit  $3\frac{1}{2}$  g Desoxybenzoïn auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines homogenen Gemisches erhitzt und nach Zusatz von 3 g Bromäthyl weitere 15 Minuten erwärmt. Aus dem Reactionsgemische konnte indessen durch Ausfällen mit Wasser, Ausäthern etc. beim Fractioniren des Rückstandes der ätherischen Lösung nur ein von  $315\text{--}317^{\circ}$  übergehendes Oel gewonnen werden, welches allmählich erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, derbe, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  lieferte.

Demnach lag hier trotz des angewandten Ueberschusses an Natrium und Bromäthyl das Monosubstitutionsproduct vor, welches zur Beseitigung jeden Zweifels in das Oxim verwandelt und als solches analysirt wurde.

Zur Ueberführung des Methyldeoxybenzoïns in sein Oxim wurden 1 g des ersteren und 1.05 g salzsauren Hydroxylamins in 5 cem absoluten Alkohols gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.8 g Kali vermischt. Nach vierzehnstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war einer Schmelzpunktsbestimmung zufolge die Umwandlung noch nicht beendet. Daher wurde 0.35 g salzsauren Hydroxylamins und 0.25 g Kalihydrat nachgefügt und weitere neun Stunden erhitzt. Erst jetzt hatte sich alles Aethyldeoxybenzoïn umgesetzt; das mit Wasser abgeschiedene, aus der ätherischen Lösung als allmählich erstarrendes Oel zurückbleibende Oxim wurde aus verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und so in derben, bei  $129^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten.

Da die Differenz im Stickstoffgehalt des Monäthyl- und des möglicherweise entstandenen Diäthylloxims nur eine geringe ist — 5.86 bezw. 5.24 pCt. — so wurde zu der Stickstoffbestimmung, da-

mit ein etwaiger Fehler bei der Analyse möglichst wenig ins Gewicht falle, die beträchtliche Menge von 0.5362 g Substanz verwandt, welche bei 13° und 751 mm Druck 26.4 ccm feuchten Stickstoff lieferten.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH(C_2H_5)C(NO_2)C_6H_5$
N	5.77	5.86 pCt.

Diese Bestimmung zeigte in entscheidender Weise, dass ein Diäthyl-desoxybenzoïn absolut nicht vorlag, denn dessen Oxim hätte unter den obigen Verhältnissen nur 24.06 ccm Stickstoff, entsprechend 5.24 pCt., ergeben müssen, während 26.4 ccm erhalten waren.

Da es nicht gelungen war, zwei Wasserstoffatome im Desoxybenzoïn durch directen Umtausch zu ersetzen, so wurde versucht, dieses durch die Einwirkung von Halogenalkylen auf substituirte Desoxybenzoïnverbindungen zu erreichen.

#### b. Versuche mit Methyl-desoxybenzoïn.

3 g Methyl-desoxybenzoïn wurden mit einem Molekül Natriumalkoholat (= 0.33 g Natrium) und einem Molekül Isobutylbromid (= 2 g) in Reaction gebracht. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes lag bei 53°, sein Siedepunkt bei 317.5—318.5° (corr.), es war also unverändertes Methyl-desoxybenzoïn. Bestätigt wurde dies durch die Darstellung der Hydroxylaminverbindung, welche den Schmelzpunkt des Methyl-desoxybenzoïnacetoxims (= 120°) zeigte und überdies durch eine Stickstoffbestimmung mit diesem identificirt wurde.

0.17 g Substanz lieferten bei 17° und 755 mm Druck 9.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H - \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$	Berechnet f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H - \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$
		$\overset{\cdot\cdot}{C}H_3 \quad \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$	$(\overset{\cdot\cdot}{C}H_3)_2 \quad \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$
N	6.31	6.22	5.20 pCt.

Derselbe Versuch, ein isobutylirtes Methyl-desoxybenzoïn zu erhalten, wurde im geschlossenen Rohre bei 150° wiederholt. Allein auch hier konnte aus dem Reactionsproduct nur unverändertes Methyl-desoxybenzoïn isolirt werden.

#### c. Versuche mit Isobutyl-desoxybenzoïn.

3 g Isobutyl-desoxybenzoïn wurden mit einem Molekül Natriumalkoholat (= 0.3 g Natrium) und der entsprechenden Menge Isobutylbromid (= 2.1 g) zur Einwirkung gebracht. Der Schmelzpunkt 78° sowie der Siedepunkt 329.5—330.5° (corr.) liessen das erhaltene Product als unverändertes Isobutyl-desoxybenzoïn erkennen. Die Analyse der bei 118° schmelzenden Hydroxylaminverbindung desselben bestätigte dies.

0.1962 g Substanz lieferten 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 756 mm Druck.



		Berechnet	
Gefunden		f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H - \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5$	f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \dots - \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5$
		$C_4H_9 \quad N \cdot OH$	$(C_4H_9)_2 \quad N \cdot OH$
N	5.31	5.24	4.02 pCt.

Desgleichen wurde versucht, Isobutyldesoxybenzoïn durch Einwirkung der entsprechenden Mengen Natriumalkoholat und Benzylchlorid zu benzyliren, aber weder auf dem Wasserbade noch im Rohr bei höherer Temperatur wurde das Isobutyldesoxybenzoïn angegriffen, selbst dann nicht, als es mit einem Ueberschuss des sonst so energisch substituïrenden Benzylbromids behandelt wurde.

#### d. Versuche mit Benzyldeoxybenzoïn.

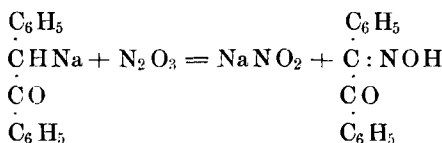
Genau die gleichen Versuche wie mit dem Isobutyldesoxybenzoïn wurden mit dem Benzyldeoxybenzoïn angestellt, aber alle Modificationen — Einwirkung der berechneten oder der doppelten Mengen von Natriumalkoholat und Benzylchlorid bei Wasserbadtemperatur oder im Rohr — waren ohne Erfolg: stets wurde unverändertes Monobenzyldeoxybenzoïn neben Kochsalz und Benzyläther zurückerhalten. Auch das Benzylbromid erwies sich, wie dem Isobutyldesoxybenzoïn gegenüber, so auch hier als wirkungslos.

Das Ergebniss der oben mitgetheilten Versuche, das zweite Methylenstoffatom des Desoxybenzoïns durch einwerthige organische Radicale zu ersetzen, ist, wie ersichtlich, ein durchaus negatives.

#### 5. Einwirkung von salpetriger Säure auf Desoxybenzoïn.

Salpetrige Säure — aus Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt — wurde im langsamen Strome durch Natriumdesoxybenzoïn geleitet. Nach kurzer Zeit fand unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumnitrit eine lebhafte Einwirkung statt, deren Ende erreicht war, wenn keine Absorption von salpetriger Säure mehr erfolgte. Das durch Wasser ausgefällte Reactionsproduct bildete ein zähes, dunkelrothes Oel. Zu seiner Reinigung wird dasselbe zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt, in der es sich mit intensiv gelber Farbe löst. Der Lösung wird durch Aether etwas unangegriffenes Desoxybenzoïn entzogen; darauf wird das Reactionsproduct durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und der ätherische Auszug mit Sodalösung gewaschen, um geringe Mengen von Benzoësäure zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches von neuem dem eben beschriebenen Reinigungsprocess unterworfen wird. Nach mehrfacher Wiederholung desselben hinterlässt der Aether das Reactionsproduct als gelbliche Krystallmasse, welche abgepresst und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem heissen Alkohol gereinigt wird.

Die reine Verbindung bildet kleine, farblose, flimmernde Blättchen, die bei 134—135° schmelzen. Seiner Entstehung nach ist der Körper als Isonitrosodesoxybenzoïn aufzufassen, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.



Die Analyse bestätigte diese Annahme.

0.136 g Substanz gaben 0.3717 g Kohlensäure und 0.062 g Wasser.

0.1628 g Substanz gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	74.54	74.67 pCt.
H	5.06	4.89 »
N	5.89	6.22 »

Wie aus der Formel der beschriebenen Isonitrosoverbindung ersichtlich, muss dieselbe identisch sein mit dem Monoxim des Benzils, welches bereits früher von M. Wittenberg und V. Meyer<sup>1)</sup> dargestellt ist. In der That zeigen beide Verbindungen gleiche Krystallform, gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Hydroxylamin. Benzilmonoxim giebt nach Goldschmidt<sup>2)</sup> beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin *im geschlossenen Rohre ein Diphenylglyoxim vom Schmelzpunkt 206°*, Isonitrosodesoxybenzoïn mit eben demselben Agens eine Verbindung, die bei 205° schmilzt und gleiche Krystallform wie die vorige — kurze Nadeln — besitzt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität des aus Hydroxylamin und Isonitrosodesoxybenzoïn erhaltenen Productes mit dem Diphenylglyoxim von Goldschmidt.

0.1002 g Substanz lieferten 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 757 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	11.87	11.67 pCt.

Viel leichter und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung des Isonitrosodesoxybenzoïns mittelst Amylnitrit nach der Claisen'schen<sup>3)</sup> Methode. Zu einer Lösung von 0.12 g Natrium in 3—4 g absolutem Alkohol wurden 1 g Desoxybenzoïn und 0.6 g Amylnitrit unter guter Kühlung gegeben, wobei sich das Gemisch hellroth färbte. Nach ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 503.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2778.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 656.

bis zwei Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, die nahezu klare Lösung mit Aether geschüttelt, darauf angesäuert und abermals mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 0.7 g fast völlig reine Isonitroverbindung, die nur noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden brauchte.

Nach den Ergebnissen der oben beschriebenen Versuche war anzunehmen, dass die Einwirkung von halogensubstituirtten Säureestern auf Desoxybenzoïnatrium ebenso glatt verlaufen würde, wie die der Halogenalkyle.

#### 6. Einwirkung des Monochloressigsäureäthylesters auf Desoxybenzoïnatrium.

Zu 5 g Desoxybenzoïn, 0.7 g Natrium und 7 g Alkohol wurden unter Umschütteln 4 g Monochloressigester gefügt. Unter Abscheidung von Kochsalz trat sofort eine lebhaft e Einwirkung ein, die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein schweres Oel ab, das mit Aether ausgeschüttelt wurde und nach dem Verdunsten desselben, ohne zu erstarren, zurückblieb. Der angenehm esterartig riechende Körper siedete nicht unzersetzt und wurde daher gleich mit Kalilauge behandelt, um ihn in die freie Säure zu verwandeln. Hierbei schied sich jedoch ein grosser Theil des angewandten Desoxybenzoïns wieder als solches ab, während nur eine geringe Menge des Reactionsproductes von dem Alkali aufgenommen wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, die zur Reinigung zuvor mehrere Male ausgeäthert war, fiel eine ölige Substanz aus, die nach einiger Zeit erstarrte. Durch mehrfaches Abpressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Kalilauge, Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und wieder folgendes Ansäuern gelang es, den Körper rein zu erhalten, welcher sich als die gesuchte Desoxybenzoïnessigsäure erwies.

Die reine Säure löst sich leicht in Kalilauge, weniger leicht in Natronlauge und wird durch Ansäuern aus ihrer Lösung in feinen, weissen Nadeln gefällt. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, würfelartigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$ . Aus ihrer ammoniakalischen Lösung wird sie durch Silbernitrat als weisses Silbersalz abgeschieden.

0.203 g Substanz gaben 0.5644 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.

		Berechnet
		für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$
		$CH_2COOH$
Gefunden		
C	75.82	75.59 pCt.
H	5.50	5.51 »

Bei der Heftigkeit der Reaction zwischen Desoxybenzoïn und Monochloressigester erscheint die geringe Ausbeute an Säure unter

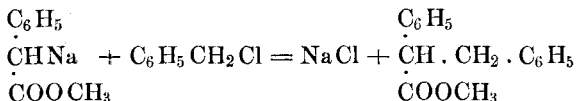
gleichzeitiger Rückbildung von Desoxybenzoïn sehr auffallend, um so mehr, als die erhaltene Desoxybenzoïnessigsäure keineswegs unbeständig gegen Alkalien ist. Mit starker Kalilauge gekocht, zeigt sie keine Veränderung. Die Gewinnung der Säure konnten wir nicht sicher in unsere Gewalt bekommen. Zuweilen wurde sie reichlich — oft aber statt ihrer nur Desoxybenzoïn erhalten. Dagegen reagirten  $\alpha$ -Brom- und  $\beta$ -Jodpropionsäureester, ebenso  $\alpha$ -Brombuttersäureester ganz glatt mit Desoxybenzoïn<sup>1)</sup>.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

### 236. Alexander Meyer: Ueber Phenylelessigsäure und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 3. April.)

In diesen Berichten XX. Jahrgang hat Hr. Professor V. Meyer<sup>2)</sup> eine Mittheilung über die negative Natur der Phenylgruppe gemacht. Auf seine Veranlassung untersuchte ich, ob in der Phenylelessigsäure die Methylengruppe in dem dort gebrauchten Sinne reactionsfähig sei. Zu diesem Zwecke liess ich auf den Methylester der Phenylelessigsäure Natriumalkoholat (1 Atom Natrium in 10 Theilen absolutem Alkohol gelöst) und auf die etwa so entstandene Verbindung  $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot COOCH_3$  Benzylchlorid bis zur neutralen Reaction einwirken. Es zeigte sich jedoch, dass eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



nicht eingetreten war. Es hatte sich zwar Kochsalz abgeschieden, daneben aber wurde der Phenylelessigester zurückgewonnen. Dieser Versuch wurde sowohl bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr bei etwa 150° ausgeführt, doch jedesmal mit demselben negativen Resultate. Da ich vermuthete, dass ich nur wegen des zu wenig sauren Charakters der Phenylgruppe nicht zu dem erwarteten Resultate gelangt war, so wurde der Versuch mit dem Methylester der Dinitrophenylelessigsäure wiederholt. Der saure Charakter der Phenylgruppe

<sup>1)</sup> Vergl. darüber die Mittheilung von Knövenagel in diesem Heft.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 534.