

und wie die Phenylhydrozimmtsäure, welche Ogliodoro<sup>1)</sup> durch Reduction der Phenylzimmtsäure erhielt. Beide Forscher geben den Schmelzpunkt einige Grade niedriger an, als ich ihn fand. Eine Vergleichung der Säuren mit einander ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

**237. Carl Rattner: Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radicale.**

(Eingegangen am 3. April 1888.)

Nachdem im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht war, dass sowohl das Desoxybenzoïn wie das Benzylcyanid<sup>2)</sup> ähnliche Reactionsfähigkeit besitzen, wie Malonsäureester und Acetessigester, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer einige Körper von ähnlicher Constitution, wie die oben genannten, auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch organische Radicale untersucht.

Zuerst studirte ich das Verhalten von Dibenzylketon gegenüber Natriumäthylat. Im Dibenzylketon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , welches sich vom Desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , nur durch den Mehrgehalt einer Methylen-Gruppe unterscheidet, könnten vielleicht zwei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden.

Das Keton bereitete ich, wie üblich, aus phenylelessigsaurem Kalk. Zu seiner Charakterisirung stellte ich das

Dibenzylacetoxim

aus dem Keton und salzsaurem Hydroxylamin nach der von Beckmann<sup>3)</sup> modificirten V. Meyer'schen Methode dar.

Es stellt etwas gelblich gefärbte Krystalle dar, die bei  $119.5^{\circ}$  schmelzen.

0.1816 g Substanz gaben bei 755 mm Druck und  $13^{\circ}$  9.4 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für  $(C_7H_7)_2CNOH$   
N 6.22

Gefunden  
6.07 pCt.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1878, 821.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 989.

## Dibenzylketon, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

2 At. Natrium wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und 1 Mol. Dibenzylketon hinzugesetzt; zu dem Gemische wurden alsdann 2 Mol. Benzylchlorid zugefügt. Die Masse erwärmt sich sehr stark, und durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reaction zu Ende geführt. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich eine ölige Masse ab, welche zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer stellt ein Gemisch von mehreren Körpern dar. Es gelang mir, durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol den einen, in Alkohol am schwierigsten löslichen zu isoliren. Diese Substanz stellt weisse, glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkte  $121.5^{\circ}$  dar. Unlöslich in Wasser, löst sie sich leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und kann aus siedendem Alkohol leicht umkrystallisirt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.169 g Substanz gaben 0.1124 g Wasser und 0.5562 g Kohlensäure.

0.1591 g Substanz gaben 0.1031 g Wasser und 0.528 g Kohlensäure.

	Gefunden	
	I.	II.
C	89.8	90.5 pCt.
H	7.4	7.2 »

Das erwartete Keton erfordert einen Kohlenstoffgehalt von 89.2 pCt. und einen Wasserstoffgehalt von 6.7 pCt. Die Analysen stimmen also annähernd, aber nicht ganz scharf auf dibenzylirtes Dibenzylketon:  $C_6H_5 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO \cdot CH(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ . Auch konnte die Ketonatur des Körpers nicht näher erwiesen werden, da ich kein Oxim oder Hydrazid aus ihm erhielt; dies könnte indessen etwa durch sein sehr hohes Moleculargewicht erklärt werden. Noch will ich bemerken, dass die Analysen — vielleicht zufällig — genau auf eine Formel:  $C_{42}H_{40}O$  stimmen, welche 90 pCt. Kohlenstoff und 7.2 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wendet man bei der Reaction Isobutylbromid anstatt Benzylchlorid an, so erhält man ein bei der Destillation sich zersetzendes Oel.

## Versuch mit Diphenylessigester.

Der nächste Versuch sollte zeigen, wie sich der Wasserstoff in der Methenylgruppe verhält, wenn der Kohlenstoff derselben mit einer Carboxyl- und zwei Phenylgruppen gebunden ist. Ich wählte hierzu den Diphenylessigsäuremethylester,  $(C_6H_5)_2CH \cdot COOCH_3$ .

Der bis jetzt noch nicht dargestellte Ester ward z. Th. aus Diphenylessigester mittelst Salzsäure und Holzgeist, anderen Theils aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte  $59-60^{\circ}$ .

0.175 g Substanz gaben 0.1008 g Wasser und 0.5101 g Kohlensäure.

Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot CHCOOCH_3$		Gefunden
C	79.64	79.49 pCt.
H	6.2	6.4 »

### Diphenylessigsäuremethylester, Natriumäthylat und Jodmethyl.

Der Versuch wurde wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt. Die Reactionsproducte waren Jodnatrium, unveränderter Ester, etwas Diphenylessigsäure (und wohl auch Methyläthyläther). Eine Methylierung gelingt also beim diphenylirten ebensowenig wie beim monophenylirten Essigäther.

### Methylmandelsäuremethylester, Natriumäthylat und Isobutylbromid.

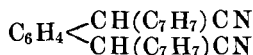
Nachdem der phenylirte und zweifach phenylirte Essigäther als nicht reactionsfähig erkannt, war es interessant, den hydroxylirten Phenylessigester zu prüfen. Um störenden Wirkungen des Hydroxyls zu begegnen, wurde statt seiner (des Mandelsäureäthers) die methylierter Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOCH_3$  angewandt.

Mit Natriumäthylat und Isobutylbromid behandelt, verhält er sich so wie der Diphenylessigsäureester; ein Theil des Esters wird zersetzt. Der Wasserstoff der Methenylgruppe wird hier, wie beim Diphenylessigsäureester nicht ersetzt.

Es wurde nunmehr ein Versuch mit dem *p*-Xylylencyanid ausgeführt, einem Körper, der nach seiner Constitution dem Benzylcyanid sehr nahe steht. Es zeigte sich hierbei, dass sich in ihm zwei Wasserstoffatome durch Benzyl ersetzen lassen.

### *p*-Xylylencyanid, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

Der Versuch wurde wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich eine ölige Masse ab. Dieselbe wurde mit Wasser über freiem Feuer gekocht, um den nebenbei sich bildenden Benzyläthyläther zu entfernen. Nachdem der Geruch nach letzterem verschwunden ist, giesst man das überschüssige Wasser ab und trocknet des Oel im Vacuum über Schwefelsäure. Dabei wird es hart und nimmt das Aussehen eines gelblich gefärbten Harzes an, welches das dibenzylirte *p*-Phenylendiessigsäurenitril von der Formel



darstellt.

0.197 g Substanz gaben bei 751 mm Druck und 16° 13 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$	Gefunden
N 8.3	7.6 pCt.

Das Cyanid wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge in die *p*-Phenylendibenzoyldiessigsäure umgewandelt.

5 g Cyanid wurden mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Kalilauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Man löst das gebildete Kaliumsalz in viel Wasser und fällt durch Salzsäure. Die freie Säure fällt als harzige Masse aus. Zu ihrer Reinigung suspendirt man sie in Wasser und kocht mit gefällttem Calciumcarbonat; aus dem Calciumsalz wird die freie Säure darauf durch Salzsäure gefällt. Nach 4—5maliger Wiederholung des Processes erhält man die reine Säure als mikrokrySTALLINISCHES, WEISSES PULVER, welches bei 251° schmilzt. Unlöslich in Wasser, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Von den Salzen stellte ich das Baryum und Silbersalz dar.

#### Baryumsalz.

Die Säure wird mit Baryumcarbonat gekocht, die Flüssigkeit vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und zur Trockene verdampft. Man erhält auf diese Weise das Baryumsalz als blättrige krySTALLINISCHE Masse, welche sich aus Wasser schlecht umkrySTALLISIREN LÄSST.

0.4192 g der scharf getrockneten Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0.1904 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{24}H_{20}O_4Ba$	Gefunden
Ba 26.9	26.7 pCt.

#### Silbersalz.

Man erhält es durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches sich am Lichte schwärzt.

- I. 0.181 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0659 g Silber.  
 II. 0.272 g » » » » » 0.0986 g »

Berechnet	Gefunden	
für $C_{24}H_{20}O_4Ag_2$	I.	II.
Ag 36.73	36.42	36.25 pCt.

Das neutrale Natronsalz gab mit Kupfersulfat eine grüne Fällung, mit Sublimat eine weisse Fällung, mit Bleiacetat eine weisse Fällung und mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

## Nebenproduct.

Bei der Darstellung des Xylylcyanides aus Cyankalium und *p*-Xylylendibromid oder Chlorid erhält man ausser dem Cyanid noch einen amorphen Körper, dessen Menge von der Dauer der Reaction und noch anderen Bedingungen abhängt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löst er sich in heissem Phenol und in heisser Schwefelsäure, aus welchen Lösungsmitteln er durch Wasser, Alkohol oder Natronlauge wieder ausgefällt wird. Die Analyse der amorphen und kaum zu reinigenden Substanz ergab annähernd die empirische Formel  $C_{14}H_{11}N_2$ .

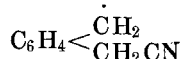
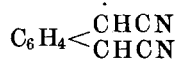
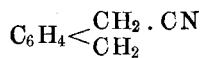
I. 0.134 g Substanz gaben 0.0699 g Wasser und 0.394 g Kohlensäure.

II. 0.055 g Substanz gaben 0.03 g Wasser und 0.159 g Kohlensäure.

III. 0.112 g Substanz gaben 13.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.14	80.23	78.8	— pCt.
H	5.32	6.8	6.06	— »
N	13.5	—	—	13.64 »

Vielleicht ist seine Constitutionsformel folgende:



Die Bildung eines solchen Körpers könnte erklärt werden durch Condensation dreier Moleküle Cyanid unter Austritt von zwei Molekülen Blausäure. Es spricht hierfür erstens, dass sich bei der Reaction Blausäure entwickelt, und zweitens, dass die Menge dieses Körpers mit der Dauer der Reaction zunimmt, also der Körper erst secundär aus dem Cyanid zu entstehen scheint. Die Verbindung ist absolut nicht reactionsfähig, weshalb nichts sicheres über ihre Constitution gesagt werden kann. Beim Schmelzen mit Kali verbrennt dieselbe und nur Spuren werden verseift.

Isopropylphenylketon, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

Ob sich der Wasserstoff der Methenylgruppe vertreten lässt, wenn der Kohlenstoff einerseits mit dem negativen Benzoyl, andererseits mit zwei aliphatischen Alkylen verbunden ist, suchte ich an dem Isopropylphenylketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH < \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ , festzustellen. Der Versuch, wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt, ergab ein negatives Resultat. Das Keton wurde, wie alle Ketone, von Natriumäthylat angegriffen, der Wasserstoff der Methenyl-Gruppe wurde aber nicht ersetzt.

## Desoxybenzoïn- und Chlorkohlensäuremethylester.

Der Methylenwasserstoff des Desoxybenzoïns ist bis jetzt nur durch Alkoholradicale ersetzt worden; um zu prüfen, ob das Desoxybenzoïn sich ebenso mit gechlorten Estern umsetzt, wurde die Einwirkung von Methylchlorocarbonat auf Natriumdesoxybenzoïn untersucht. Wegen der Zersetzbarkeit der Chlorkohlensäureester durch Alkohol konnte hier nicht in alkoholischer Lösung operirt werden. Da nun aber alkoholfreies Natriumdesoxybenzoïn sich nicht erhalten lässt, habe ich folgenden Weg eingeschlagen. Natrium wurde in Alkohol gelöst (derselbe muss vollkommen absolut sein), der Alkohol verdampft und der Rückstand im Oelbade auf 200° im Wasserstoffstrome erhitzt; dann wurde Desoxybenzoïn, in Aether gelöst, der Masse zugefügt und abermals auf 200° erhitzt. Mit dem Erhitzen muss man aufhören, sobald weisse Nebel im Kölbchen auftreten.

Man überschichtet nun das trockne Salz mit Aether, giebt einen grossen Ueberschuss von Methylchlorocarbonat hinzu und führt die schon in der Kälte beginnende Reaction auf dem Wasserbade zu Ende. Auf Zusatz von Wasser erhält man ein Oel, welches mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wird. Da die Eigenschaften des Oels eine Reinigung ausschliessen, wurde es nach dem völligen Trocknen analysirt. Die Abwesenheit von Chlor wurde zuvor nachgewiesen.

I. 0.182 g Substanz gaben 0.5105 g Kohlensäure und 0.0836 g Wasser.

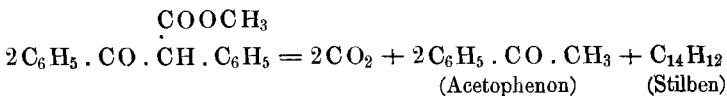
II. 0.1633 g Substanz gaben 0.4574 g Kohlensäure und 0.07642 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} COOCH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$		I.	II.
C	75.59	76.49	76.4 pCt.
H	5.51	5.12	5.2 »

Das Oel stellt also den erwarteten Phenylbenzoylessigsäuremethylester dar. Der Mehrgehalt an Kohlenstoff ist vielleicht einer Spur darin enthaltenen Stilbens zuzuschreiben, welches sich bei jeder Erwärmung des Oels bildet. Destillirt man den Aether, so entweicht Kohlensäure und neben einer geringen Menge eines Oeles und etwas Benzoësäure geht

## Stilben

über. Die Bildung dieses Körpers könnte auf verschiedene Art erklärt werden. Vielleicht geht die Reaction im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Das neben dem Stilben sich bildende Oel liess sich durch Hydroxylamin in eine feste stickstoffhaltige Substanz überführen, die vielleicht Acetophenonoxim war; jedoch liess sich die Identität wegen der Unreinheit und der geringen Menge der Substanz nicht feststellen. Dem Stilben ist immer eine schwer zu entfernende Spur Desoxybenzoïn beigemischt, wie es auch die Analyse bestätigte. Die Eigenschaften des erhaltenen Stilbens stimmten durchaus mit den allbekanntesten überein.

0.1522 g Substanz gaben 0.0905 g Wasser und 0.5145 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C	93.33	92.2 pCt.
H	6.67	6.6 »

Wendet man Aethylchlorocarbonat bei der Reaction an, so geht die Bildung des Stilbens schon während derselben vor sich und man erhält direct grosse Mengen dieses Körpers, neben sehr wenig Oel. Versetzt man den Desoxybenzoïncarbonester (Desylameisenester) mit alkoholischem Kali in der Kälte, so erstarrt die Masse nach einigen Tagen und aus der Krystallmasse liessen sich Desoxybenzoïn, Benzoïn und Benzhydrol isoliren. Die Entstehung der beiden zuerst genannten Körper ist leicht verständlich, Benzhydrol bildet sich wohl infolge complicirterer Zersetzungen.

Das Benzhydrol wurde durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

0.151 g Substanz gaben 0.091 g Wasser und 0.4679 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(OH)C_6H_5$	Gefunden
C	84.78	84.45 pCt.
H	6.53	6.7 »

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, meinen Dank auszusprechen für die gütigen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung der Arbeit in so reichem Maasse zu Theil werden liess.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.