

238. W. Schneidewind: Versuche über Substituierbarkeit organischer Verbindungen, die negative Radicale enthalten.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor einiger Zeit hat V. Meyer ¹⁾ in einer Mittheilung »über die negative Natur organischer Radicale« gezeigt, dass Benzylcyanid und Desoxybenzoïn mit derselben Leichtigkeit mit Natriumalkoholaten und Jodalkylen reagiren, wie der Acetessigester und Malonsäureester. Es gelang, in diesen beiden Körpern ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl und andere organische Radicale zu ersetzen. Das Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, und das Desoxybenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, enthalten nur eine Methylengruppe und dieselbe ist direct mit zwei negativen Radicalen verbunden; es war nun zu untersuchen, wie sich zwei miteinander verbundene Methylengruppen zwischen verschiedenen negativen Radicalen verhalten, und lag des Weiteren die Frage nahe, ob sich zwei Methylengruppen ebenso verhalten, wie zwei Methenylgruppen. Die zur Lösung dieser Fragen angestellten Versuche mögen im Folgenden beschrieben werden.

Verhalten des Zimmtsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Es wurde zunächst die Reactionsfähigkeit des Nitrils der Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CN$, untersucht, welches sich vom Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2CN$, dadurch unterscheidet, dass es statt der Methylengruppe zwei Methenylgruppen enthält, von denen jede mit je einem negativen Radicale direct in Verbindung steht. Zu einem Molekül des Nitrils wurde ein Atom Natrium im zwölffachen Gewichte Alkohol und ein Molekül Benzylchlorid gegeben. Nachdem auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction gekocht war, wurde der Alkohol abgedampft, das Product mit Wasser ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Bei der Destillation wurde indessen nur der bei 185° siedende Benzyläthyläther und unverändertes, zwischen 250 bis 255° übergehendes Zimmtsäurenitril erhalten, mithin war es nicht gelungen, ein Wasserstoffatom der Acetylengruppe im Zimmtsäurenitril durch Benzyl zu ersetzen.

Verhalten des Phenylpropionsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

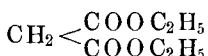
Schiebt man in das Molekül des Benzylcyanids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, noch eine Methylengruppe ein, so entsteht das Phenylpropionsäurenitril,

¹⁾ Diese Berichte XX, 2944.

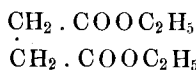
welches an Stelle der zwei Methenylgruppen des Zimmtsäurenitrils zwei Methylengruppen enthält. Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid verhielt sich dieser Körper genau so, wie das Zimmtsäurenitril, d. h. bei der Destillation des Reactionproductes gingen nur Benzyläthyläther und das ursprüngliche Nitril über.

Verhalten des Bernsteinsäureesters gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Die grosse Reactionsfähigkeit des Malonsäureesters



liess die Untersuchung des Bernsteinsäureesters



auf sein Verhalten gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid wünschenswerth erscheinen, da ja möglicherweise die beiden Carbonylgruppen dieser Verbindung mehr acidificirend auf die Methylengruppen wirken konnten, als die Cyangruppe im Verein mit der Phenylgruppe im Phenylpropionsäurenitril. Wird Bernsteinsäureester unter den beim Zimmtsäurenitril angegebenen Verhältnissen mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt, so scheidet sich bereits beim Zusatz der Natriumalkoholatlösung ein dicker Niederschlag ab, der an der Luft zerfliesst und durch Wasser sogleich unter Rückbildung des Esters zersetzt wird. Die sofortige Entstehung dieser wahrscheinlich additionellen Verbindung lässt die Bildung des erwarteten benzylirten Derivates nicht zu Stande kommen, auch nicht, wenn man unter Druck bei höherer Temperatur arbeitet. Es wurde stets der bei 216° siedende Bernsteinsäureester neben Benzyläthyläther zurückerhalten.

Verhalten des Lävulinsäureesters gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Durch Einschlebung einer Methylengruppe in das Molekül des Acetessigesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, erhält man den Lävulinsäureester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$. Dieser Körper verhält sich gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid genau wie Bernsteinsäureester. Es entsteht hier ebenfalls beim Zusatz der Natriumalkoholatlösung ein Niederschlag, der von gelber Farbe ist, im Uebrigen aber dieselben Eigenschaften besitzt, wie der oben beschriebene, welcher aus dem Bernsteinsäureester entsteht. Auch hier wurde im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur operirt, dabei aber stets neben Benzyläthyläther der bei $200-201^\circ$ siedende Lävulinsäureester zurückerhalten.

Verhalten des Benzalacetophenons gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Die grosse Reactionsfähigkeit des Desoxybenzoïns, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$, gab Veranlassung auch das Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, auf die Substituierbarkeit seines Methenylwasserstoffs zu untersuchen. Diese Verbindung, welche nach Claisen ¹⁾ durch Condensation von Acetophenon und Bittermandelöl bei Gegenwart von Natriummethylat erhalten wurde, unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung vom Desoxybenzoïn in derselben Weise, wie das Zimtsäurenitril vom Benzylcyanid. Aber auch hier fand keine Einwirkung des Natriumalkoholats und Benzylchlorides statt, sondern nach dem Abdestilliren des gebildeten Benzyläthyläthers krytallisirte aus dem Rückstand das unveränderte Benzalacetophenon aus. Es verhalten sich demnach die beiden Methenylgruppen zwischen einer Carbonyl- und einer Phenylgruppe ebenso, wie zwischen zwei Phenylgruppen.

Benzylacetophenon.

Tritt in das Molekül des Desoxybenzoïns noch eine zweite Methylen-Gruppe neben die erste, so entsteht das Benzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot COCH_2 \cdot CH_2C_6H_5$, ein Körper, der möglicherweise eine ähnliche Reactionsfähigkeit wie das Desoxybenzoïn zeigen konnte. Da sich die Verbindung nicht aus Phenylpropionsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium gewinnen liess, so wurde sie aus dem Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, durch Reduction mit Zink und Eisessig dargestellt. Das Benzalacetophenon wurde in Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Nach drei- bis vierstündigem Kochen wurde das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt, zur Entfernung des Eisessigs wiederholt mit Wasser ausgewaschen, in Aether gelöst und von dem anhaftenden Zinkstaub und einem hochschmelzenden, in Aether fast unlöslichen Condensationsproducte abfiltrirt. Da der Körper aus der ätherischen Lösung nicht krytallisirt und nicht gänzlich von dem in Aether spurenweise gelösten Condensationsproducte getrennt werden konnte, so wurde der in Aether lösliche Theil der Destillation unterworfen, wobei der hochschmelzende Körper zurückblieb und reines Benzylacetophenon oberhalb 360° unzersetzt überging. Dasselbe erstarrte sofort und bildete nach mehrmaligem Umkrytallisiren aus Alkohol schöne, glänzende Blättchen, welche bei $72\text{--}73^{\circ}$ schmolzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.2630 g Substanz gaben 0.8296 g Kohlensäure und 0.1565 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XX, 657.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$		
C	85.71	86.03 pCt.
H	6.67	6.62 »

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium wird das Keton zu Kohlensäure und Benzoësäure oxydirt.

Darstellung des Oxims.

Das Oxim des Benzylacetophenons wurde erhalten, indem man ein Molekül des Ketons mit einer Lösung von zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Kali in einem Gemisch von 2 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol zwei Tage am Rückflusskühler kochte. Das Product wurde mit Wasser ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 87° schmelzen.

0.1293 g Substanz gaben 7.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 754 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$		
NOH		
N	6.22	6.49 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung wurde als gelbes Oel erhalten, welches sich an der Luft braun färbte und nicht näher untersucht wurde.

Isonitrosobenzylacetophenon.

Zur Darstellung der Isonitrosoverbindung des Benzylacetophenons wurden nach Claisen¹⁾ zu einer Lösung von zwei Atomen Natrium in der zwanzigfachen Menge Alkohol zwei Moleküle Amylnitrit in kleinen Portionen und darauf das Keton gegeben.

Nach zweitägigem Stehen hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, worauf der ganze Inhalt des Gefäßes mit Wasser versetzt und der in Wasser nicht lösliche Theil in Aether aufgenommen wurde. Aus der wässrigen Lösung liess sich ein Theil der gebildeten Isonitrosoverbindung durch Eisessig oder Mineralsäuren ausfällen, während der andere Theil beim Verdunsten der ätherischen Lösung in prachtvollen Krystallen erhalten wurde. Der Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $125-126^{\circ}$, ist schwach gelb gefärbt und leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 656.

0.1705 g Substanz gaben 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 758 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2C_6H_5$	
$\ddot{N}OH$	
N 5.86	6.01 pCt.

Mithin war nur eine Isonitrosogruppe in den Körper eingetreten, obwohl zwei Moleküle Amylnitrit angewandt worden waren.

Nitrosirung des Dibenzylketons.

Um zu sehen, ob nicht in dem isomeren Dibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, beide Methylengruppen substituierbar seien, wurde in gleicher Weise das Verhalten desselben gegen salpetrige Säure geprüft. Das in reichlicher Menge sich abscheidende, rothe, an der Luft sofort zerfließende Salz wurde wiederholt mit grösster Sorgfalt mit Eiswasser und Eisessig behandelt, doch schied sich immer auf Zusatz von Eisessig unter Zersetzung ein schwarzbraunes Oel von sauren Eigenschaften ab. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine geringe Menge eines in langen Nadeln krystallisirenden, bei 107—108° schmelzenden Körpers erhalten, der jedoch mit keiner der erwarteten Isonitrosoverbindungen identificirt werden konnte. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben nämlich 13 pCt. Stickstoff, während die Monoisonitrosoverbindung 5.86 pCt., die Diisonitrosoverbindung 10.44 pCt. Stickstoff verlangt.

Verhalten des Benzylacetophenons gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Um zu prüfen, ob das Benzylacetophenon, welches sich zum Desoxybenzoïn verhält wie das Phenylpropionsäurenitril zum Benzylcyanid, sich gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid ebenso indifferent erweist wie das genannte Nitril, wurde in derselben Weise verfahren, wie beim Zimmtsäurenitril angegeben ist.

Nach dem Abdestilliren des auch hier in reichlicher Menge entstandenen Benzyläthyläthers krystallisirte aus dem Rückstand das unveränderte Keton vom Schmp. 72—73°. Auch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur war der Verlauf der Reaction kein anderer. Mithin lässt sich auch im Benzylacetophenon der Wasserstoff der Methylengruppen nicht durch Alkyle und ähnliche organische Radicale substituiren.

Da im Nitril der Diphenyllessigsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH \cdot CN$, das Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch Benzyl ersetzt werden kann, so wurde auch das analog constituirte Nitril der Dibenzyllessigsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CN$, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Dibenzylessigsäurechlorid.

5 g der Dibenzylessigsäure, durch Destillation der Dibenzylmalonsäure erhalten, wurden in 15 g Chloroform gelöst und zu der abgekühlten Lösung die äquimoleculare Menge Phosphorpentachlorid zugefügt, darauf nach beendigter Reaction noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als sich Salzsäure entwickelte. Nachdem das Chloroform unter vermindertem Druck abdestillirt war, hinterblieb das Chlorid beim Erkalten als hellgelbe Krystallmasse.

Dibenzylessigsäureamid.

Zur Darstellung des Amides wurde das warme Chlorid mit kohlen-saurem Ammonium verrieben, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaksalzes das Amid wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol oder heissem Wasser umkrystallisirt. Dasselbe bildet weisse Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser.

0.1477 g Substanz gaben 8.0 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CONH}_2$	
N	5.86	6.09 pCt.

Dibenzylessigsäurenitril.

Zu einem Molekül Phosphorpentachlorid, das in Phosphoroxychlorid gelöst war, wurde ein Molekül des Amides gegeben, und als bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr stattfand, wurde, so lange sich noch Salzsäure entwickelte, auf dem Wasserbade erwärmt. Das hellbraune Reactionsproduct wurde dann portionsweise in Eiswasser gegossen, mit demselben zur Zerstörung des Oxychlorides tüchtig geschüttelt und die fest gewordene Masse abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in weissen Blättchen; aus langsam verdunstenden Lösungen erhält man es in prachtvollen Tafeln, die nicht ganz scharf bei 89—91° schmelzen.

0.1788 g Substanz gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 745 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CN}$	
N	6.33	6.62 pCt.

Verhalten des Dibenzylessigsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Als das Nitril auf dem Wasserbade in offenen Gefässen oder bei höherer Temperatur im Rohr mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt wurde, krystallisirte aus dem gebildeten Benzyläthyläther der Ausgangskörper in grossen Tafeln wieder aus. Es war mithin auch

bei diesem Körper nicht möglich, den Wasserstoff der Methenylgruppe durch Benzyl zu ersetzen.

Das Resultat entspricht ganz den vorangegangenen Ergebnissen, die wiederholt constatirten, dass negative Radicale in dieser Stellung nicht hinreichend acidificirend wirken können, um eine Substitution in Methenyl- bzw. Methylengruppen zu ermöglichen.

Benzylcarbylamin.

War es im Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2CN$, wohl in erster Linie die Cyangruppe, die dasselbe so reactionsfähig machte, so musste es von Interesse sein, zu untersuchen, wie sich die Isocyangruppe unter denselben Bedingungen verhalten würde.

Zu diesem Zwecke wurde das bisher unbekannte isomere Benzylcarbylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC$, dargestellt. Ganz reines Benzyljodid, durch längere Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 auf Benzylchlorid krystallisirt erhalten, wurde in reinem Toluol mit dem doppelten Gewichte trockenen Cyansilbers drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach beendigter Reaction wurde abfiltrirt, der Rückstand wiederholt mit Aether ausgewaschen, getrocknet und mit heisser, concentrirter Cyankaliumlösung versetzt, wobei eine ziemlich lebhafte Reaction eintrat, indem die entstandene Doppelverbindung von Benzylcarbylamin und Cyansilber zersetzt wurde und sich auf der Oberfläche des Wassers ein braunes Oel von dem nicht zu verkennenden, furchtbaren Geruche der Carbylamine abschied. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Ein grosser Theil desselben destillirte bei $220-221^{\circ}$, dann stieg das Thermometer langsam bis auf 231° , den Siedepunkt des Benzylcyanids. Demnach war das Destillat vermuthlich ein Gemisch von Benzylcarbylamin und Benzylcyanid. Um das erstere als solches nachzuweisen, und um zu sehen, in welchem Verhältnisse sich beide Körper gebildet hatten, wurde das erhaltene Oel mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, wobei aus dem Benzylcyanid Phenylelessigsäure, aus dem Carbylamin Benzylamin entstehen musste.

Der grösste Theil des Oels löste sich unter Erwärmung in der Salzsäure, was die Bildung des Benzylformamids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$, vermuthen liess. Nach dreistündiger Einwirkung wurde der Inhalt des Rohrs, welcher zum grössten Theil fest geworden war, mit Wasser versetzt, in welchem sich fast Alles löste, der nicht gelöste Theil dagegen in Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte Phenylelessigsäure, während sich nach Uebersättigung der sauren, wässrigen Lösung mit Kali auf der Oberfläche ein Oel vom Geruch der Amine abschied. Dasselbe siedete bei 183° , der Siedetemperatur des Benzylamins.

Nach den erhaltenen Mengen von Benzylamin und Phenylessigsäure zu urtheilen, enthielt das aus Jodbenzyl und Cyansilber gewonnene Gemisch der beiden Nitrile grösstentheils Benzylcarbylamin.

Die Stickstoffbestimmung des Benzylcarbylamins ergab:

0.2777 g Substanz gaben 28.66 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 764 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC$	Gefunden
N 11.97	12.02 pCt.

Verhalten des Benzylcarbylamins gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Auf das Gemisch der beiden Nitrile liess man in der beim Zimmtsäurenitril angegebenen Weise Natriumalkoholat und Benzylchlorid einwirken. Nachdem neutrale Reaction eingetreten war, wurden die entstandenen Producte mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der ganze Rückstand in der oben angegebenen Weise mit concentrirter Salzsäure behandelt. Waren beide Nitrile benzylirt worden, so musste hierbei das benzylirte Benzylecyanid die von Alexander Meyer dargestellte benzylirte Phenylessigsäure,

$C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} COOH \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, das benzylirte Benzylcarbylamin aber das

benzylirte Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, liefern; hatte sich dagegen das Benzylcarbylamin der Reaction entzogen, so musste sich statt der letztgenannten Verbindung das gewöhnliche Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$, vorfinden. Letzteres war der Fall. Dem sauren Reactionproduct wurde durch Aether benzylirte Phenylessigsäure und Benzyläthyläther entzogen, während aus dem in wenig Wasser gelösten Rückstand durch Kali ein Amin abgeschieden wurde, welches bei der Destillation den Siedepunkt des Benzylamins, 183°, nicht überstieg. Um ganz sicher zu sein, wirklich nichts anderes als Benzylamin in Händen zu haben, wurde das Platindoppelsalz der Base dargestellt und analysirt.

0.1262 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0398 g Platin.

Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.47	31.54 pCt.

Im Benzylcarbylamin nimmt die Isocyangruppe der Phenyl- und Methylengruppe gegenüber dieselbe Stellung ein, wie die Cyangruppe im Benzylcyanid. Da nun in letzterer Verbindung sich der Methylwasserstoff mit der grössten Leichtigkeit durch Benzyl und andere Radicale ersetzen lässt, im Benzylcarbylamin aber, wie der beschriebene Versuch lehrt, nicht, so folgt daraus, dass die Isocyangruppe nicht die negative Natur der Cyangruppe besitzt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.