

240. E. Knoevenagel: Beiträge zur Kenntniss der negativen Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 3. April.)

Im Anschluss an die Mittheilungen, welche von V. Meyer im vorigen Jahrgange dieser Berichte¹⁾ »über die negative Natur organischer Radicale« veröffentlicht sind, sei es mir gestattet, die Resultate einiger Untersuchungen ausführlich wiederzugeben, welche sich auf die genannte Frage beziehen und an den citirten Orten bereits in Kürze angedeutet worden sind.

Diese l. c. besprochenen Erscheinungen veranlassten die experimentelle Prüfung der Frage, welchen Einfluss nur eine Cyangruppe ohne weitere negative Radicale an demselben Kohlenstoffatom auszuüben vermöge. Es war denkbar, dass eine Nitrilgruppe schon, ähnlich der Nitrogruppe, den Wasserstoffatomen an demselben Kohlenstoffatom saure Eigenschaften ertheilte, und man durfte weiter hoffen, diese Eigenschaft hier wie beim Benzylecyanid zu Synthesen benutzen zu können. Vermuthungen dieser und namentlich letzterer Art haben sich aber durchaus nicht bestätigt, wie

Versuche mit dem Acetonitril und Isobuttersäurenitril ergaben.

Zu einem Molekül Acetonitril fügte ich ein Molekül Natriumalkoholat und liess dann ein Molekül Benzylchlorid bei Wasserbadtemperatur darauf einwirken, um möglicherweise ein benzylirtes Acetonitril zu erhalten. Nach dem Eintritt neutraler Reaction wurde das Product in Wasser gegossen, das ausfallende Oel mit Aether aufgenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging von 175—186° — dem Siedepunkte des Benzyläthyläthers (185°) — über und enthielt keinen Stickstoff. Es war also Wechselwirkung zwischen Natriumalkoholat und Benzylchlorid, und nicht die erwartete Reaction mit Acetonitril eingetreten.

Durch directe Einwirkung metallischen Natriums auf Acetonitril, welches in viel wasserfreiem Benzol gelöst war, gelangte ich ebenfalls nicht zum Ziele, da sich stets Kyanmethin bildete.

Auch das Isobuttersäurenitril erwies sich nicht als reactionsfähiger, denn nach der Behandlung der Substanz mit gleichen Molekülen Natriumalkoholat und Benzylchlorid ging fast die gesammte Menge gleichfalls zwischen 170—190°, davon das meiste bei 185°, über, und sowohl diese Fraction wie eine geringe von 190—220° folgende erwiesen sich als stickstofffrei.

¹⁾ Diese Berichte XX, 534 u. 2944.

Ein gleicher Versuch endlich, bei welchem die Substanzen vier Stunden in einer Bombe auf 140° erhitzt wurden, hatte das nämliche Resultat.

Aus dem Gesagten geht zur Genüge hervor, dass eine Cyau-Gruppe allein nicht im Stande ist, Körpern die typischen Eigenschaften des Acetessig- und Malonsäureesters zu ertheilen.

Im Anschluss hieran mögen hier einige Bemerkungen über

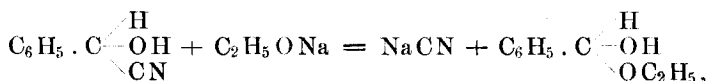
das Mandelnitril

Platz finden.

Versuche mit dem Benzoin hatten ergeben, dass sowohl dieses, als auch sein Acetyler, obwohl sie dem Desoxybenzoin gegenüber eine weitere negative, nämlich Hydroxyl- bzw. Oxacetyl-Gruppe besitzen, nicht befähigt sind, ihren Methinwasserstoff gegen organische Radicale auszutauschen. Bei der Aehnlichkeit, welche zwischen dem Desoxybenzoin und dem Benzylcyanid besteht, musste es von Interesse sein, auch das Verhalten des hydroxylierten Benzylcyanids — des Mandelnitrils — zu prüfen.

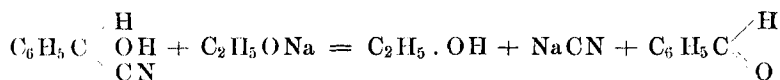
Das genannte Nitril, welches nach der Methode von Spiegel¹⁾ als hellbraunes Oel erhalten worden war, wurde mit Natriumalkoholat (2 Mol.) versetzt; hierbei färbte sich die Flüssigkeit röthlich und blieb klar, schied aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen festen Körper ab. Dessen ungeachtet wurde nun Benzylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt und bis zur fast neutralen Reaction gekocht. Bei der Destillation des Reactionsproductes ging die bei Weitem grösste Fraction von 170—190° über, welche stickstofffrei war, die charakteristischen Aldehydreactionen gab und neben dem Geruch nach Bittermandelöl denjenigen des Benzyläthyläthers erkennen liess. Sie bestand demnach zumeist wohl aus Benzaldehyd (Siedepunkt 179°) und aus Benzyläthyläther (Siedepunkt 185°). Die darauf folgende, geringere Fraction von 190—250° besass nitrilartigen Geruch und zeigte einen Stickstoffgehalt, der wahrscheinlich von Benzylcyanid (Siedepunkt 229°) herührte. Letzteres bildet sich, wie spätere Versuche nahe legten, durch Abspaltung von Cyannatrium und Umsetzung desselben mit Benzylchlorid.

Jene oben erwähnte Substanz nämlich, welche sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Mandelnitril bei Wasserbadtemperatur abscheidet, erwies sich all ihren Reactionen zufolge unzweifelhaft als Cyannatrium, dessen Abspaltung entweder nach der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte XIV, 239.

oder nach der folgenden:



erfolgt sein konnte.

Nun zeigte sich weiter, dass beim Abkühlen das ausgeschiedene Cyannatrium wieder gelöst wird. Diese Thatsache macht Gleichung I unwahrscheinlich, denn nach ihr wären die beobachteten Löslichkeitsverhältnisse des Cyannatriums bei wechselnder Temperatur ziemlich unerklärlich, während sie sich ungezwungener auf Grund der Gleichung II erklären lassen. Im letzteren Falle müsste Benzaldehyd in der Kälte lösend auf Cyannatrium wirken und die kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Cyannatrium trüben, eine Annahme, die durch einen besonderen Versuch mit Cyankalium vollauf bestätigt wurde. Hiernach lassen sich die abnormen Löslichkeitsverhältnisse des Cyannatriums und Cyankaliums auf eine Reaction zwischen diesen Substanzen und dem Benzaldehyde zurückführen. Wie die Blausäure in der Kälte von Benzaldehyd addirt wird, so findet bei niederer Temperatur auch Addition von Cyanalkali statt. Bei höherer Temperatur verlaufen beide Reactionen im umgekehrten Sinne, nur dass die Abspaltung des Cyanalkalis noch bedeutend leichter erfolgt als die der Blausäure. Man braucht demnach die Bildung des Benzoïns aus Benzaldehyd unter dem Einfluss von Cyankalium wohl nicht erst durch die Wirkung freier Blausäure erfolgen zu lassen, sondern kann sie durch directe Anlagerung von Cyankalium an Benzaldehyd und anderweitige Wiederabspaltung erklären.

An dieser leichten Zersetzbarkeit des Mandelnitrils durch Alkoholate scheiterten die Versuche, es zu dibenzyliren; dabei bleibt vorläufig die Frage noch offen, ob nicht in dem bedeutend beständigeren Aether des Mandelnitrils abweichend vom Acetyläther des Benzoïns der Methinwasserstoff durch organische Radicale ersetzbar sein wird.

Untersuchung des Diphenylmethans, Triphenylmethans und Fluorens.

Da einerseits der Einfluss einer Nitrilgruppe allein nicht genügt, wie eingangs dieser Abhandlung dargethan wurde, um den Wasserstoff organischer Körper der Substitution zugänglich zu machen, andererseits aber diese Eigenschaft durch eine Nitrilgruppe, die sich in Gemeinschaft mit einer Phenylgruppe an demselben Kohlenstoffatom befindet, in hohem Maasse hervorgerufen wird, so muss der Phenylgruppe ein gewisser acidificirender Einfluss zugeschrieben werden. Zu demselben Schluss gelangt man auch durch einen Vergleich des Acetophenons mit dem Desoxybenzoïn.

Es schien deshalb von Interesse, Körper in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, welche als negative Radicale ausschliesslich Phenylgruppen enthalten. Versuche, die von diesem Gesichtspunkte aus mit dem Di- und Triphenylmethan vorgenommen wurden, liessen indessen erkennen, dass in Bezug auf jene Frage sich diese Kohlenwasserstoffe durchaus indifferent verhalten.

Natriumalkoholat und Benzylchlorid oder Isobutylbromid wirkten nicht im geringsten auf Di- oder Triphenylmethan ein, und auch der Ersatz des Natriumalkoholates durch metallisches Natrium blieb ohne Einfluss; selbst in der Siedehitze des Diphenylmethans trat bei andauerndem Kochen unter Rückfluss keine Reaction ein.

Trotz dieser negativen Resultate mit dem Di- und Triphenylmethan erschien beim Fluoren — dem Diphenylenmethan —, Reactionsfähigkeit noch nicht ausgeschlossen, da die Diphenylengruppe sich entschieden negativer erweist als zwei Phenylgruppen, wie ein Vergleich des mit saurem Charakter begabten Diphenylenamins — des Carbazols — mit dem noch schwach basischen Diphenylamin, dessen Imidwasserstoff nur äusserst schwierig durch Alkalimetalle vertretbar ist, unmittelbar ergiebt.

Allein auch die Versuche mit Fluoren entsprachen nicht den Erwartungen, es wurde vielmehr wie bei früheren analog angestellten Versuchen stets unverändertes Fluoren zurückerhalten.

Verhielten sich diese Kohlenwasserstoffe auch indifferent, so war es doch möglich, dass man, ebenso wie durch Nitriren des Phenyl-essigesters ein reactionsfähiger Dinitrophenyl-essigester erhalten wurde, auch hier durch Einführung einer Anzahl Nitrogruppen in die Benzolkerne der Kohlenwasserstoffe zu Körpern mit acidificirten Methanwasserstoffatomen gelangte.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden zunächst einige Versuche mit dem von Doer¹⁾ dargestellten Dinitrodiphenylmethan ausgeführt. Der Körper schmolz bei 183° und löste sich in heissem, absolutem Alkohol ungefähr im Verhältniss 1 : 60.

Als diese Verbindung, in wenig Alkohol suspendirt, mit einem Molekül Natriumalkoholat versetzt wurde, entstand eine prachtvoll violette Färbung, die nach Zusatz von Benzylchlorid beim Kochen allmählich verschwand und einer schmutzig braunen Platz machte. Trotz dieser Einwirkung liess sich aus dem Reactionsproduct nur unverändertes Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzpunkt 183° gewinnen, ein geringer Theil der Substanz war verharzt. Auch vielfache Abänderungen des Versuches führten nie zu alkylirten Derivaten des Ausgangskörpers.

¹⁾ Diese Berichte V, 795.

Als bei einem dieser Versuche das Dinitrodiphenylmethan mit Natriumalkoholat allein ohne Zusatz von Benzylchlorid, unter Rückfluss erhitzt wurde, konnte dasselbe nicht zurückerhalten werden, sondern es hatte sich eine braune harzige Masse gebildet, aus der wenig eines rothbraunen, in Alkohol, Benzol und Eisessig fast unlöslichen Körpers isolirt werden konnte, der über 250° schmolz. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzylchlorid findet eine derartige Verharzung nicht statt, sondern das Natriumalkoholat setzt sich dann unter Rückbildung des Nitrokohlenwasserstoffs zum grössten Theil mit dem Benzylchlorid um.

Ganz analog dem Dinitrodiphenylmethan, auch was die intensive Violett-färbung mit Natriumalkoholat anlangt, verhält sich das Trinitrotriphenylmethan, welches nach E. und O. Fischer's Angaben¹⁾ dargestellt wurde. Auch dieser Körper lässt sich alkyliren, sondern wird am Ende der Versuche meist unverändert zurückerhalten.

Auch das Nitroproduct des Fluorens, vom Schmelzpunkt 154° , welches ich mir nach der Vorschrift von Barbier darstellte, giebt mit Alkoholaten eine intensive Färbung, die in diesem Fall blutroth, aber sehr unbeständig ist. Weitere synthetische Versuche wurden mit dieser Substanz nicht vorgenommen, da sie nach dem Verhalten derselben und den früher gemachten Erfahrungen keine Aussicht auf Erfolg boten.

Hatten schon die eben beschriebenen Versuche den Erwartungen nicht entsprochen, so ergab die

Untersuchung des Phenylbenzylsulfons, $C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, ein noch weit mehr überraschendes Resultat.

Stellt man dieses Sulfon dem so reaktionsfähigen Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, in Parallele, so sollte man erwarten, dass es diesem letzteren in Bezug auf Substituierbarkeit des Methylenwasserstoffs zum mindesten nicht nachstehe. Unterscheiden sich doch beide Körper nur dadurch, dass in dem einen die Sulfurylgruppe ($-SO_2-$) an die Stelle der Carbonylgruppe ($-CO-$) in dem anderen getreten ist. Der acidificirende Einfluss des Sulfuryls auf direct mit demselben verbundenen Wasserstoff ist aber entschieden grösser als der des Carbonyls unter denselben Umständen, wie sich ohne weiteres aus dem Vergleich des Benzaldehyds, $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$, eines durchaus neutralen Körpers, mit der Benzolsulfinsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot H$, einer ausgesprochenen Säure ergibt.

Trotz dieser Verhältnisse hat sich das Phenylbenzylsulfon, was die Substituierbarkeit seines Methylenwasserstoffs durch Alkoholradicale anbetrifft, durchaus indifferent erwiesen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 254.

Man erhält das Sulfon, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, mit Leichtigkeit durch Umsetzung des benzolsulfinsauren Natriums mit Benzylchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung als einen überaus beständigen, unzersetzt siedenden Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 148° schmilzt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter löslich in heissem Benzol; endlich löslich in etwa 60 Theilen kaltem (20°) oder 7 Theilen siedendem Alkohol. Eine Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode lieferte folgende Werthe:

0.1982 g Substanz gaben 0.2003 g Baryumsulfat.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.1867 g Substanz 0.4574 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$		I.	II.
S	13.79	13.89	— pCt.
C	67.24	—	66.81 »
H	5.18	—	5.50 »

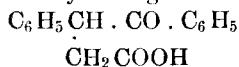
Zahlreiche Versuche, das eben beschriebene Phenylbenzylsulfon mit Hilfe von Natriumalkoholat und Benzylchlorid zu benzyliren, schlugen sämmtlich fehl, wie auch die Mengenverhältnisse abgeändert werden mochten, und gleichviel, ob bei Wasserbadtemperatur oder in Bomben bei höherer Temperatur gearbeitet wurde. Immer wurde das ursprüngliche Sulfon wiedergewonnen. Ebensowenig fand irgend welche Einwirkung statt, als das Sulfon, in Toluol gelöst, mit der berechneten Menge Natrium längere Zeit unter Rückfluss gekocht wurde.

Dieses indifferente Verhalten des Phenylbenzylsulfons wird um so auffälliger, je mehr es sich nach und nach herausstellt, mit welcher Leichtigkeit das Desoxybenzoïn die verschiedenartigsten Derivate liefert.

Versuche mit Desoxybenzoïn.

V. Meyer, in Gemeinschaft mit Oelkers, gelang es, nicht nur eine Anzahl Alkoholradicale, sondern auch den einwerthigen Rest des Essigesters ($-CH_2 \cdot COOC_2H_5$), mit Hilfe des Chloressigesters, in das Desoxybenzoïn einzuführen.

Der bei letzterer Reaction entstehende Körper lieferte beim Verseifen eine wohl charakterisirte Säure, die Desylessigsäure¹⁾ (Desoxybenzoïnessigsäure), von der Formel:



¹⁾ Die erkannte vielseitige Reactionsfähigkeit des Desoxybenzoïns lässt es zweckmässig erscheinen, dem einwerthigen Radical: $C_6H_5CH \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $|$
 einen einfachen Namen zu geben, der die schleppende Nomenclatur der ent-

Es liessen sich jedoch, wie ich meinerseits bestätigen kann, die Bedingungen einer guten Ausbeute nicht ermitteln. Der Chloressigester reagirte bald mit dem Natriumdesoxybenzoïn, bald, als hätte sich jenes garnicht gebildet, mit dem Natriumalkoholat. In der That müssen die Versuchsbedingungen hier äusserst subtiler Natur sein: unter zehn Versuchen gelingt es vielleicht einmal, eine einigermaassen leidliche Ausbeute zu erhalten.

Die Verhältnisse gestalteten sich aber sofort wesentlich anders, als versuchsweise die berechnete Menge Chloressigesters zuvor durch Kochen mit Jodkalium in absolut-alkoholischer Lösung in Jodessigester umgewandelt und dieser dann mit dem Natriumdesoxybenzoïn in Wechselwirkung gebracht wurde. In diesem Falle wurden mit Leichtigkeit aus 2 g Desoxybenzoïn, 1.8 g Desylessigsäure gewonnen und 0.5 g unverändertes Desoxybenzoïn zurückerhalten.

Versuche mit dem wohlfeiler erhältlichen Bromessigester¹⁾ hatten ähnlichen Erfolg; wengleich die Ausbeuten durchweg weniger gut als bei Anwendung der Jodverbindung waren. Trotzdem wird man sich wohl stets der Bromverbindung zur Darstellung der Desylessigsäure bedienen, zumal das unverändert gebliebene Desoxybenzoïn mit geringer Mühe sich wiedergewinnen lässt.

Zur Darstellung der Säure verfährt man folgendermaassen:

Ein Molekül Desoxybenzoïn wird zu einem Molekül Natrium in der zehnfachen Menge Alkohols gegeben und darauf ein Molekül Bromessigester hinzugefügt. Die Einwirkung tritt fast momentan ein und ist nach 5—10 Minuten dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das Reactionsproduct wird direct mit einer reichlichen Menge 10—15 procentiger, wässriger Kalilauge zwei Stunden lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, wodurch es vollständig verseift wird. Man lässt nun erkalten, verdünnt mit Wasser, bis das unveränderte Desoxybenzoïn völlig ausgeschieden ist und schüttelt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird durch Verdunsten unverändertes Desoxybenzoïn zurückgewonnen, während die Säure aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure abgeschieden wird. Zur Reinigung löst man die rohe Säure am besten in wenig Ammoniak, wobei sie eine starke Trübung, wahrscheinlich von Desoxybenzoïn herrührend, hinterlässt, die durch Aufnehmen mit Aether beseitigt wird. Durch Wiederansäuern der wässrigen Lösung erhält man die

sprechenden Verbindungen wesentlich verkürzt. Um so mehr scheint dies geboten, als Gabriel (diese Berichte XX, 2866) im Benzolkern carboxylirte Derivate des Desoxybenzoïns bereits als Desoxybenzoïncarbonsäuren angesprochen hat. Ich erlaube mir deshalb, dem Rathschlage des Hrn. Prof. V. Meyer folgend, dem fraglichen Rest die Bezeichnung: Desyl- beizulegen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2026.

gereinigte Desylessigsäure, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, deutliche, anscheinend reguläre Krystalle zeigt und bei 162° schmilzt.

Die weiteren Eigenschaften, sowie die Elementaranalyse der Desylessigsäure wurden a. a. O. bereits von V. Meyer und Oelkers angegeben. Doch war die Säure damals mit Hülfe des Chloressigesters dargestellt und nur in so geringer Menge erhalten worden, dass von einer näheren Charakterisirung derselben durch Derivate Abstand genommen werden musste.

Ich stellte daher noch einige Salze der Säure dar, welche aus dem Ammoniaksalz der Desylessigsäure durch doppelte Umsetzung gewonnen wurden. Das Kupfer-, Zink- und Bleisalz stellen, ersteres einen blauen, letztere weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem etwas lösliche, flockige Niederschläge dar. Das Calcium-, sowie das Baryumsalz, besitzen eine grössere Löslichkeit in Wasser, während das weisse Silbersalz wie die erstgenannten Salze in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich ist.

Bei der Analyse des Silbersalzes hinterliessen:

I. 0.1733 g Substanz 0.0510 g Silber.

II. 0.2147 g Substanz 0.0638 g Silber.

	Berechnet	Gefunden	
für	$C_6H_5CHCO_6H_5$		
	CH_2COOAg	I.	II.
Ag	29.92	29.43	29.72 pCt.

Die nächst höheren Homologen der Desylessigsäure, die Desylpropionsäuren, wurden in analoger Weise aus Desoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und β -Jodpropionsäureester bzw. α -Brompropionsäureester und darauffolgende Verseifung der entstandenen Producte erhalten.

Die β -Desylpropionsäure ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol löslich und in Aether und heissem Alkohol leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt die Säure in feinen, weissen, scheinbar quadratischen Nadeln, welche bei 136° schmelzen.

Auch hier wurden mittelst des Jodessigesters gute Ausbeuten erhalten. 2 g Desoxybenzoïn lieferten im Durchschnitt 2 g der β -Desylpropionsäure, während sich 0.5 g unveränderten Desoxybenzoïns zurückgewinnen liess.

Die Elementaranalyse der Säure führte zu folgenden Zahlen:

0.1294 g Substanz gaben 0.3598 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5CH.COC_6H_5$	
	$CH_2.CH_2.COOH$	
C	76.12	75.82 pCt.
H	5.97	6.39 »

Zur weiteren Charakterisirung dieser Säure wurden verschiedene Derivate derselben dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz der β -Desylpropionsäure wurde aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas löslicher war.

0.1632 g trocknes Silbersalz hinterliessen 0.0469 g Silber.

	Berechnet	
für	$C_6H_5CH \cdot CO C_6H_5$	Gefunden
	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO Ag$	
Ag	28.80	28.74 pCt.

Das Calcium- sowie auch das Baryumsalz stellten weisse, flockige Niederschläge dar, die schon im kalten Wasser etwas löslich sind. Beim Erwärmen unter Wasser schmelzen sie, bevor sie sich lösen, zu einer butterartigen Masse; da sie äusserst schlecht krystallisiren, wurde von einer Analyse dieser Salze Abstand genommen.

Besser eignen sich das — grünlich blaue — Kupfersalz und das — weisse — Zinksalz zur Analyse. Beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich und in heissem wenig löslich. Die Salze enthalten Krystallwasser: eine directe Bestimmung desselben liess sich jedoch nicht ausführen, da die Salze sich schon wenig über 100° zersetzen. Den Wassergehalt indirect aus der Metallbestimmung der wasserhaltigen Salze zu finden, gelang auch nicht, da beide während des Trockneus im Vacuum über Schwefelsäure allmählich verwitterten. Nach fünf Tagen war sämtliches Krystallwasser entwichen, wie die folgenden, auf wasserfreie Salze stimmenden Zahlen beweisen.

Analyse des β -desylpropionsauren Zinks:

0.1747 g Substanz gaben 0.0237 g Zinkoxyd.

	Berechnet	
für	$(C_6H_5CHCO C_6H_5)$	Gefunden
	$CH_2CH_2COO)_2 Zn$	
Zn	10.86	10.89 pCt.

Analyse des β -desylpropionsauren Kupfers:

0.1842 g Substanz gaben 0.0243 g Kupferoxyd.

	Berechnet	
für	$(C_6H_5CHCO C_6H_5)$	Gefunden
	$CH_2CH_2COO)_2 Cu$	
Cu	10.61	10.51 pCt.

Zur Darstellung des β -Desylpropionsäuremethylesters wurde in die methylalkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas! zunächst in der Kälte bis zur Sättigung eingeleitet, alsdann noch längere Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Nach dem Abdampfen der grössten Menge Alkohols wurde das Reactionsproduct in Wasser ge-

gossen, wobei sich der Methyl ester in fester Form abschied. Derselbe krystallisirt in farblosen Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol constant bei 63 — 64° schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eine Probe des Esters lieferte beim Verseifen die β -Desylpropionsäure vom Schmelzpunkt 136°.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0.1500 g Substanz gaben 0.4219 g Kohlensäure und 0.0898 g Wasser.
 II. 0.1321 g Substanz gaben 0.3705 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.

für	Berechnet		Gefunden	
	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	$CH_2CH_2COOCH_3$	I.	II.
C	76.60		76.70	76.48 pCt.
H	6.38		6.65	6.46 »

Ein Versuch, in dem Methyl ester das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl zu ersetzen, gelang nicht. Auch hier erwies sich, wie bei allen monosubstituirten Desoxybenzoinen, das zweite Wasserstoffatom als nicht substituierbar.

Der β -Desylpropionsäureäthylester wurde analog dem vorigen Ester dargestellt und erst nach längerer Zeit im festen Zustande erhalten. Er krystallisirte aus wenig Alkohol nach mehreren Tagen in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadelchen, die bei 33 — 34° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich waren.

Die Analyse des Esters lieferte nachstehende Zahlen:

- 0.2095 g Substanz gaben 0.5890 g Kohlensäure und 0.1293 g Wasser.

für	Berechnet		Gefunden
	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	$CH_2 \cdot CH_2COO C_2H_5$	
C	77.03		76.67 pCt.
H	6.76		6.86 »

Auch mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin reagirte β -Desylpropionsäure, doch wurden hier Körper erhalten, von denen das Hydrazinderivat eine röthlichbraune klebrige Masse darstellte, während das Acetoxim wohl fest wurde, sich aber in keiner Weise umkrystallisiren liess. Eine Stickstoffbestimmung überzeugte mich überdies von der Unreinheit dieses Productes.

Die α -Desylpropionsäure wurde auf die bereits erwähnte Art gewonnen. Die Ausbeuteverhältnisse gestalteten sich aber nicht so gut wie bei der β -Säure, da bei dieser mit der Jod-, hier aber mit der Bromverbindung gearbeitet wurde. Aus 2 g Desoxybenzoïn wurden durchschnittlich 1.5 g der α -Desylpropionsäure gewonnen und 0.8 g Desoxybenzoïn zurückerhalten.

Die α -Desylpropionsäure ist in Wasser unlöslich und in Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die isomere β -Säure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei $213 - 215^\circ$ liegt.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.1400 g Substanz gaben 0.3917 g Kohlensäure und 0.0806 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	
	$CH_3 \cdot CH \cdot COOH$	
C	76.12	76.30 pCt.
H	5.97	6.39 »

Das Silbersalz der α -Desylpropionsäure wurde aus dem Ammoniaksalze der Säure und Silbernitrat in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages erhalten, der in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas löslich ist.

0.1280 g trockne Substanz hinterliessen 0.0367 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	
	$CH_3 \cdot CH \cdot COOAg$	
Ag	28.80	28.69 pCt.

Aus dem Ammoniaksalz der Säure wurden ferner noch durch doppelte Umsetzung das Calcium- und das Baryumsalz als weisse Flocken gewonnen, die wenig löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser sind, sowie endlich das Kupfer- und das Zinksalz, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich sind.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.