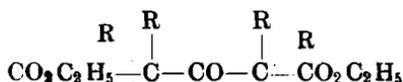


623. P. Petrenko-Kritschenko:

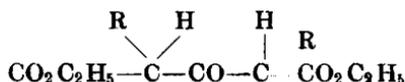
Ueber die sterische Hinderung chemischer Reactionen.

(Eingegangen am 24. December.)

Im Juni dieses Jahres habe ich mit meinen Mitarbeitern — L. Pissarchewsky, M. Herschkowitsch und S. Efrussi — an das Journal der russ. chem. Gesellsch., sowie im August an Liebig's Annalen eine Abhandlung über den Einfluss der Substitution auf Ketonreactionen geschickt. Ich habe gezeigt, dass typische Ketonreactionen, wie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phenylhydrazin, durch die fortschreitende Substitution geschwächt werden, so dass auf die Verbindung



Phosphorpentachlorid nicht reagirt und auf die Verbindung



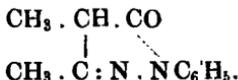
Phenylhydrazin ohne Einwirkung bleibt, während minder substituirte Acetondicarbonsäureester mit denselben Körpern reagiren. Ein ähnlicher Einfluss der Substitution ist längst von Kehrman für aromatische Chinone constatirt. Ich habe Reactionsbeeinflussungen durch Raumverhältnisse in der Fettreihe beobachtet, wie sie bisher nur in der aromatischen Reihe bekannt geworden waren.

In der genannten Abhandlung habe ich einen Ester beschrieben, der bei der Condensation des Phenylhydrazins mit Methylaceton-dicarbonsäureester entsteht. Dieser Ester ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$) schmilzt bei 129° und die daraus gewonnene Säure ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$) bei 169° . Jetzt

kann ich mittheilen, dass dieser Säure die Structur

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

zukommt, da sie nach dem Abspalten von Kohlensäure in der Hitze und nach der Destillation im Vacuum eine mit Knorr's Dimethylphenylpyrazolon identische Base giebt:



Analyse: Ber. Procente: C 70.2, H 6.4.

Gef. $\left[\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H} \end{array} \right]$ $\left[\begin{array}{l} > 70.6, \\ > 6.7. \end{array} \right]$

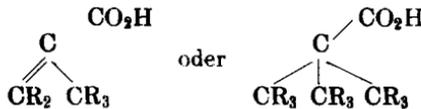
Diese Base schmilzt bei 120° und giebt bei der Oxydation Bisdimethylphenylpyrazolon.

In dem durch Condensation des Phenylhydrazins mit Methyl-
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$
 acetondicarbonsäureester erhaltenen Hydrazon $\text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$

findet also der Ringschluss ausschliesslich an der Seite statt, wo schon ein Substituent existirt. Also ein Ring, der 3 C und 2 N enthält, verhält sich in Betreff des durch Substitution bedingten leichteren Ringschlusses ebenso wie die Anhydridformen der Bernstein-Glutar-Lävulinsäuren und Aethylenoxydringe.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir einige Bemerkungen zu der soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ von Hrn. Prof. V. Meyer auszusprechen. Ich bin mit einigen in dieser Abhandlung ausgesprochenen Ansichten meines hochgeehrten Lehrers nicht einverstanden.

Aus der glänzenden Forschung über die Aetherification der aromatischen Säuren folgt unzweifelhaft, dass man die Abwesenheit der Aetherificirungsfähigkeit auch bei den fetten Säuren erwarten muss, deren Structur durch eine der Formeln



ausgedrückt ist, je nachdem man für Benzol die Formel Kekulé's oder die Diagonalfornel annimmt. Ich zweifle aber, dass Diphenylacrylsäure und Triphenylessigsäure diesen Formeln entsprechen. Hr.

Prof. V. Meyer vergleicht $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad | \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ mit jenen

allgemeinen Formeln, indem er Phenyl für ein tertiäres Radical hält: $-\text{C} \equiv (\text{CH})_3$, und die obengenannten Säuren durch folgende Formeln

ausdrückt: $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} : (\text{CH})_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad | \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \quad | \\ (\text{CH})_3 \quad (\text{CH})_3 \quad (\text{CH})_3 \end{array}$ Phenyl ist nach

vielen seiner Eigenschaften wirklich ein tertiäres Radical, ob es aber in stereochemischer Hinsicht die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ ersetzen kann, das ist eine Frage. Ich meine eben, dass Phenyl stereochemisch nicht mit der Gruppe $-\text{C} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ gleichwerthig ist, sondern eher die Rolle des

¹⁾ Ueber eine neue Behandlung des Benzolproblems; diese Berichte 28, 2776.

primären Radicals $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{C}$ spielt. Gründe für diese Meinung

finde ich in den von mir gefundenen Thatsachen, dass $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{CO} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$

oder sogar $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{C} \text{CO} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{C}$ einige der charakteristischen Keton-

reactionen nicht zeigen¹⁾; könnte Phenyl die Rolle des tertiären Radicals spielen, so sollte auch das Benzophenon $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : (\text{CH}_3)_3$ diese Reactionen nicht zeigen, was indessen nicht zutrifft. Sobald wir aber im Benzol die Orthowasserstoffatome durch irgend welche Radicale ersetzen, so bekommt Phenyl den ausgeprägten stereochemisch tertiären Charakter, welcher sogar noch prägnanter ist als in der

Gruppe $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ und eher dem der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} : \text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} : \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{R}_3 \end{array}$

$\text{C} = \text{C} : \text{R}_3$ ähnelt. Dementsprechend giebt, wie Hantzsch nachge-

wiesen hat²⁾, $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ einige der Ketonreactionen nicht.

Ich glaube daher, dass Triphenylacrylsäure und Triphenyllessigsäure den Formeln $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{CR}_3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_3 \end{array}$ entsprechend constituirt

sind und nach ihrer Structur den aromatischen Verbindungen nicht so nahe verwandt sind, wie Hr. Prof. V. Meyer es meint.

Als weitere Stütze meiner Ansicht kann ich noch die Arbeit Bevan Lean's³⁾ erwähnen, welcher zeigte, dass die Verbindung CO_2H

$\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$, die wie $\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ auch der allgemeinen C_6H_5

¹⁾ Es ist mir sehr angenehm, die Bestätigung dieser Thatsachen in der Abhandlung von Hrn. Prof. V. Meyer zu finden, welcher flüchtig erwähnt, dass es nicht gelingt, Blausäure an $\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$ zu addiren.

²⁾ Diese Berichte 23, 2772.

³⁾ Proceedings of the Chem. Soc. 1894, 185.

Formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \equiv \text{R}_3 \end{array}$ entspricht, merkwürdiger Weise eine zweibasische Säure ist.

Anormale Eigenschaften der erwähnten Verbindungen hängen nicht von ihrer Structur ab, sondern eher von der Raumerfüllung der Radicale, wie daraus ersichtlich ist, dass die Verbindungen von demselben Typus, aber mit anderen Radicalen, z. B. $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

und $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_3$ sich ganz normal verhalten.

Schliesslich erlaube ich mir zu bemerken, dass man auf Grund der Entdeckung des ähnlichen Einflusses der Substitution in Chinonen und Benzoëssäuren, sowie zufolge meiner Beobachtungen über Acetondicarbonsäureester, die anormale Aetherificationsfähigkeit nicht nur

bei den Säuren $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \equiv \text{CR}_2 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CR}_3 \quad \text{CR}_3 \quad \text{CR}_3 \end{array}$, sondern auch bei der Säure $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{R}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CR}_3 \\ | \\ \text{R} \end{array}$ erwarten kann.

Odessa. Universität.

Nachschrift.

Der Herr Verfasser der vorstehenden Abhandlung hat die Liebesswürdigkeit gehabt, mir das Manuscript derselben zu übersenden mit der Bitte, es der Redaction der »Berichte« mit Anfügung meiner Bemerkungen zu übermitteln. Ich mache von diesem mir freundlich übertragenen Rechte Gebrauch und bemerke Folgendes:

Dass das Phenyl als ein tertiäres Radical anzusehen ist, welches für die Zwecke meiner Untersuchung durchaus verwerthbar war, scheint mir auch nach den Darlegungen Petrenko-Kritschenko's unzweifelhaft.

Bei meiner Arbeit kam es darauf an, die Bindung $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_t \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_t \quad \text{C}_t \end{array}$ herzustellen, in welcher C_t ein tertiäres, kein Wasserstoffatom tragendes Radical darstellt, denn diese Gruppierung ist in den schwer esterificirbaren aromatischen Säuren vorhanden. Dass die Phenylgruppe

dieser Bedingung genügt, zeigt ein Blick auf ihre Formel, in welcher das zur Anlagerung an andere Reste dienende Kohlenstoffatom thatsächlich frei von Wasserstoff ist.

Hiermit soll aber in keiner Weise bestritten werden, dass an ihrer Stelle das Pseudobutyl oder die Gruppe CBr_3 noch werthvoller gewesen wäre. Dass ich Verbindungen, die diese Radicale enthalten, nicht verwandte, lag, wie ich ausführlich mitgetheilt habe, nur an der Unmöglichkeit, dieselben darzustellen.

Wenn ich dem Hrn. Verfasser in Bezug auf den, das Phenyl betreffenden Einwand nicht beipflichten kann, so nehme ich mit um so grösserem Interesse Kenntniss von seinen wichtigen Ergebnissen bezüglich der Verschiedenheit in der Wirkung von Phenyl und CR_3 in Bezug auf manche Ketonreactionen. Es erscheint jetzt von grossem Interesse, zu prüfen, ob das Keton $(CH_3)_3 : C . CO . C : (CH_3)_3$, welches ja, wie der Herr Verfasser mit Recht hervorhebt, dem Benzophenon in gewissem Sinne analog ist, wie dieses mit Hydroxylamin reagiren oder sich indifferent verhalten werde. Ebenso ist es von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die vom Herrn Verfasser am Schlusse seiner Arbeit bezeichneten Säuren wirklich, wie er vermuthet, schwierig esterificirbar sein werden. Bei der, vom Herrn Verfasser angeführten Trimethyllessigsäure liegt — wie ich ebenfalls eingehend erörterte — gar kein Grund vor, erschwerte Esterbildung zu erwarten.

Bei allen diesen Fragen stellt sich der experimentellen Prüfung leider immer wieder der Umstand hindernd in den Weg, dass es nicht — oder doch nur äusserst schwierig gelingt, tertiäre aliphatische Radicale in den Malon- und Acetessigsäureester einzuführen.

Victor Meyer.

624. Fritz Baum: Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime.

(Eingegangen am 24. December.)

Vor einigen Jahren machten die HH. Feith und Davies¹⁾ unter der Leitung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Beobachtung, dass das Acetomesitylen mit Hydroxylamin kein Ketoxim erzeugt. Bei niederer Temperatur, und mit alkalischen Hydroxylaminlösungen überhaupt, zeigt es gar keine Reaction, mit salzsaurem Hydroxylamin giebt es bei hoher Temperatur unter Eintreten der Beckmannschen Umlagerung Acet-Mesidid. Kurz vorher hatte Hantzsch²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 3546.

²⁾ Diese Berichte 23, 2769.