

—19° lag. Da ein weiteres Umkrystallisieren keine Änderung herbeiführte und es nahe lag anzunehmen, daß eine kleine, durch die vielen Operationen erzeugte Verunreinigung störend wirkte, wurde eine Reinigung durch den Ester hindurch angewandt.

Der Äthylester der (–)-Isopropyl-bernsteinsäure ließ sich leicht in der üblichen Weise gewinnen und gestattete, den Hauptteil als einheitlich bei 119–120° siedende, analysenreine Flüssigkeit zu fassen.

0.1293 g Subst.: 0.2894 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.11, H 9.26. Gef. C 61.04, H 9.53.

$[\alpha]_D^{20} = -14.9^{\circ}/0.9896 = -15.05^{\circ}$ (unverdünnt).

Seine Verseifung lieferte eine Säure, die sich von der +-Säure nur noch wenig verschieden erwies: sie schmolz bei 85–90° und zeigte in 10-proz. wäßriger Lösung eine spezif. Drehung, die etwas größer als 21° war.

409. Ernst Kleucker: Bemerkungen zu der Mitteilung der HHrn. Ernst Bergmann und Jenö Hervey: „Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen“¹⁾.

(Eingegangen am 14. September 1929.)

Wie schon vor längerer Zeit von Reißert²⁾ mitgeteilt wurde, lassen sich *o*- und *p*-Nitro-toluol in der Methylgruppe kondensieren. Nun wird die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen durch Einführung von Halogen in sog. reaktionsfähige Methylengruppen im allgemeinen verstärkt. Entgegen der Ansicht der HHrn. Bergmann und Hervey enthält daher *o*- und *p*-Nitro-benzylchlorid in der Chlormethylgruppe bewegliche Wasserstoffatome, die ich auch durch eine ebenfalls von Reißert angegebene Farb-reaktion mittels *m*-Dinitro-benzols nachweisen konnte³⁾.

Hält sich demnach das *p*-Nitro-benzylchlorid ganz im Rahmen der früher von mir angeführten Regel, daß sich die Äthylenoxyd-Bildung durch Kondensation von Körpern mit Carbonylgruppen und solchen mit halogen-substituierten, reaktionsfähigen Methylengruppen vollzieht, so bildet auch das Benzylchlorid, das keine derartige Gruppe enthält, keine Ausnahme davon, denn es geht diese Reaktion nicht ein.

Die Substanz, welche die beiden HHrn. Verfasser als Reaktionsprodukt zwischen Benzylchlorid und *p*-Nitro-benzaldehyd in einer für eine Analyse nicht zureichenden Menge in Händen hatten, kann unmöglich die von ihnen angenommene Struktur haben. Läßt sich das schon vermuten, weil dieses angebliche *p*-Nitro-stilbenoxyd vom Schmp. 187–189° im Vergleich mit den höher nitrierten isomeren *o,p'*-Dinitro-stilbenoxyden (Schmp. 160–161° und 111°) viel zu hoch schmilzt, so findet diese Vermutung eine Bestätigung durch die Tatsache, daß Chrzeszcinski in seiner

¹⁾ B. 62, 893 [1929], April-Heft.

²⁾ B. 30, 1030 [1897], 31, 397 [1898].

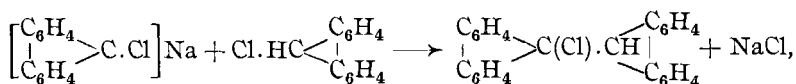
³⁾ siehe B. 55, 1640 [1922], Fußnote 1.

Dissertation⁴⁾ die beiden isomeren *p*-Nitro-stilbenoxyde isoliert und ihre Schmp. zu ca. 122° und 74–76° gefunden hat.

Wenn sich also die Äthylenoxyd-Bildung nur vollzieht, falls das Halogen der einen Reaktionskomponente in einer reaktionsfähigen Methylengruppe substituiert ist, so wird man bei der Frage nach den Zwischenprodukten in erster Linie an die Bildung von Halogenhydrinen denken.

Will man die Reaktion durch Anlagerung primär gebildeter, freier Methylene an die Carbonylgruppen auf eine gewiß sehr einfache und elegante Weise deuten, so steht man gleichzeitig vor der Zwangslage, erklären zu müssen, warum diese stark ungesättigten Radikale nicht einfach mit dem reichlich vorhandenen Alkohol Äther bilden. Durch Hypothesen, wie etwa die der Assoziation von Nitro-benzylchlorid- und Aldehyd-Molekülen vor der Methylenbildung könnte man diesem Einwand vielleicht begegnen, ohne daß selbst der Nachweis solcher Assoziationen einen Beweis für die Methylenbildung liefern würde.

Aber auch die Bildung von Di-biphenylen-äthen aus *o*-Chlorfluoren zwingt nicht zur Annahme der primären Bildung freier Methylene-radikale. Man kann sie mit Hilfe eines analogen Schemas deuten, wie ich es bei der Bildung von *p,p'*-Dinitro-stilben aus *p*-Nitro-benzylchlorid angegeben habe:



worauf durch weitere HCl-Abspaltung Di-biphenylen-äthen entstehen könnte.

Zu dem präparativen Teil der Arbeit der HHrn. Verfasser möchte ich noch bemerken, daß ich schon früher angegeben habe, daß sich das von ihnen als Kondensationsmittel bevorzugte Kaliumcarbonat für diese Reaktionen des *p*-Nitro-benzylchlorids besonders eignet.

Dessau, den 12. September 1929.

⁴⁾ Straßburg i. E., 1911. Ich habe auf diese und einige andere, auf Veranlassung von Thiele ausgeführte Dissertationen in meiner früheren Mitteilung (B. 55, 1634 [1922]) an verschiedenen Stellen hingewiesen. Da die HHrn. Bergmann und Hervey sie nicht erwähnen, möchte ich es in diesem Zusammenhange nochmals tun, denn diese Dissertationen sind ihren Ergebnissen nach, soweit es sich um die Kondensationen von Nitro-benzylchloriden mit Aldehyden unter Bildung von Äthylenoxyden handelt, wie in der Deutung der Reaktion durch Anlagerung freier Methylene-radikale an Carbonylgruppen mit den Befunden und Ansichten der beiden Herren vielfach übereinstimmend.