

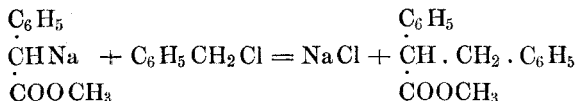
gleichzeitiger Rückbildung von Desoxybenzoïn sehr auffallend, um so mehr, als die erhaltene Desoxybenzoïnessigsäure keineswegs unbeständig gegen Alkalien ist. Mit starker Kalilauge gekocht, zeigt sie keine Veränderung. Die Gewinnung der Säure konnten wir nicht sicher in unsere Gewalt bekommen. Zuweilen wurde sie reichlich — oft aber statt ihrer nur Desoxybenzoïn erhalten. Dagegen reagierten α -Brom- und β -Jodpropionsäureester, ebenso α -Brombuttersäureester ganz glatt mit Desoxybenzoïn¹).

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

236. Alexander Meyer: Ueber Phenylelessigsäure und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 3. April.)

In diesen Berichten XX. Jahrgang hat Hr. Professor V. Meyer²) eine Mittheilung über die negative Natur der Phenylgruppe gemacht. Auf seine Veranlassung untersuchte ich, ob in der Phenylelessigsäure die Methylengruppe in dem dort gebrauchten Sinne reactionsfähig sei. Zu diesem Zwecke liess ich auf den Methylester der Phenylelessigsäure Natriumalkoholat (1 Atom Natrium in 10 Theilen absolutem Alkohol gelöst) und auf die etwa so entstandene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOCH}_3$ Benzylchlorid bis zur neutralen Reaction einwirken. Es zeigte sich jedoch, dass eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



nicht eingetreten war. Es hatte sich zwar Kochsalz abgeschieden, daneben aber wurde der Phenylelessigester zurückgewonnen. Dieser Versuch wurde sowohl bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr bei etwa 150° ausgeführt, doch jedesmal mit demselben negativen Resultate. Da ich vermuthete, dass ich nur wegen des zu wenig sauren Charakters der Phenylgruppe nicht zu dem erwarteten Resultate gelangt war, so wurde der Versuch mit dem Methylester der Dinitrophenylelessigsäure wiederholt. Der saure Charakter der Phenylgruppe

¹) Vergl. darüber die Mittheilung von Knövenagel in diesem Heft.

²) Diese Berichte XX, 534.

wird ja durch Einführung der 2 Nitrogruppen erhöht, und es war also zu hoffen, dass infolge dessen auch die Methylengruppe reactionsfähig geworden sei.

Dinitrophenylelessigsäuremethylester.

Der Ester, welcher meines Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist, wurde nach der allgemeinen Darstellungsweise erhalten, indem Dinitrophenylelessigsäure in Methylalkohol gelöst und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde, wobei der Ester schon theilweise krystallinisch ausfiel. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der hinterbleibende Krystallbrei wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.198 g der Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 15° und 759 mm Druck 19.5 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2CH_2 \cdot CO_2CH_3$	Gefunden
N 11.66	11.51 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen, gelblichen Nadeln, die den Schmelzpunkt 82° C. zeigen. Durch langsame Krystallisation aus verdünntem Alkohol kann man Krystalle von 10 — 12 cm Länge erhalten. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Natronlauge oder durch Natriumalkoholat intensiv dunkelbraun bis schwarz gefärbt, indem wahrscheinlich Wasserstoff der Methylengruppe durch Natrium ersetzt wird. Das so entstandene Salz scheint sich aber rasch wieder zu zersetzen.

Um in den so erhaltenen Ester eine Oximidogruppe einzuführen, liess ich auf die alkoholische Lösung des Esters zwei Moleküle Natriumalkoholat und darauf unter Abkühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung einwirken. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Aus dieser ätherischen Lösung erhielt ich Krystalle, die aber rasch verharzten und nicht rein erhalten werden konnten, so dass der Körper nicht näher untersucht werden konnte.

Dinitrophenylelessigsäuremethylesterazobenzol.

Um eine Azoverbindung des Dinitrophenylelessigsäuremethylesters zu gewinnen, wurde 1 g des Esters in 25 g Alkohol gelöst, und 5 g essigsaures Natrium in wenig Wasser hinzugesetzt, wobei sich die Lösung dunkel färbte, wenngleich nicht so intensiv wie beim Zusatz von Natronlauge oder Alkoholat. In dieses Gemisch wurde unter vorsichtigem Abkühlen eine Lösung der berechneten Menge Diazo-

benzolechlorid eingetragen. Es schied sich ein gelber, in Alkohol und Aether löslicher Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reine, bei 182° C. schmelzende, goldgelbe Nadeln lieferte.

Stickstoffbestimmung.

0.1426 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 8° C. und 766 mm Druck 19 ccm feuchten Stickstoff.

	$C_6H_3(NO_2)_2$	
Ber. für	$C:N:NHCOCH_3$	Gefunden
	$COOCH_3$	
N	16.27	16.22 pCt.

Die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, welcher zahlreiche Analoge und Homologe besitzt, hat Hr. Haussknecht übernommen.

Benzylirtes Benzylcyanid.

Da bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf den Dinitrophenylessigsäuremethylester jedesmal ein sich zersetzendes schwarzes Product entstand, so gab ich die Untersuchung des genannten Esters auf und wandte mich dem Benzylcyanid zu. In dieser Verbindung steht ja die Methylengruppe ebenfalls zwischen zwei sauren Gruppen, und es war mithin zu vermuthen, dass der Wasserstoff derselben dadurch einen sauren Charakter angenommen habe. In der That löst sich Natrium im Benzylcyanid auf, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen heftig, wobei sich ein dicker Brei bildet. Natriumalkoholat bewirkt sofort eine rothbraune Färbung.

Ich liess nun auf 1 Molekül Benzylcyanid 1 Atom Natrium, gelöst in 10 Theilen absolutem Alkohol, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang einwirken und erhitzte die so erhaltene Natriumverbindung mit der berechneten Menge Benzylchlorid im Rohr einige Stunden lang auf etwa 120° . Es hatte sich Kochsalz abgeschieden, und im Alkohol war ein rothbraunes Oel gelöst. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdampft. Am Geruche war leicht zu erkennen, dass noch etwas Benzylchlorid und Benzylcyanid unverändert geblieben war, welche durch fractionirte Destillation entfernt wurden. Bei der weiteren Destillation ging alsdann bis 340° C. ein braunes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Wenn nur eine theilweise Krystallisation eingetreten ist, so saugt man das noch vorhandene Oel von der Krystallmasse ab und stellt es über Schwefelsäure; man kann auf diese Weise noch eine erhebliche Menge Krystalle daraus erhalten, so dass schliesslich nur sehr wenig Oel übrig bleibt. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier und wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper in rein weissen Nadeln erhalten, die bei 58° C. schmolzen. Da beim Arbeiten in zu-

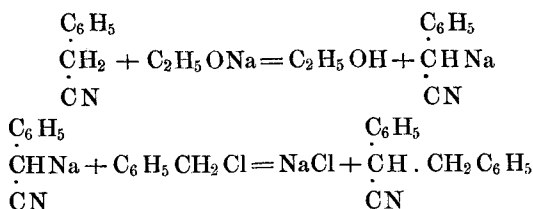
geschmolzenen Röhren nur wenig Ausgangsmaterial auf einmal verarbeitet werden konnte, so wurde der Versuch mit grösseren Quantitäten und in offenen Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade wiederholt, wobei in der That eine ebenso gute Ausbeute erzielt wurde. Immer aber blieb auch hier wieder ein wenig Benzylchlorid und Benzylcyanid unverändert, ausserdem wurde Benzyläthyläther gebildet. Die im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

0.219 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 13° und 761 mm Druck 12.5 ccm feuchten Stickstoff.

0.2065 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6563 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CN$	Gefunden
N 6.76	6.75 pCt.
C 86.95	86.63 »
H 6.28	6.38 »

Die Einwirkung verlief also nach folgenden Gleichungen:



Das benzylierte Benzylcyanid ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol und siedet unzersetzt bei etwa 335° C.

Ich versuchte nun weiter, auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl zu ersetzen. Ich liess auf das benzylierte Benzylcyanid in alkoholischer Lösung abermals die berechnete Menge Natriumalkoholat und Benzylchlorid einwirken. Der Versuch wurde sowohl im Rohr bei 130—150° C. als auch bei Wasserbadtemperatur angestellt. In beiden Fällen gelang jedoch eine Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms durch die Benzylgruppe nicht. Auch dann gelang es nicht, als ich direct auf Benzylcyanid zwei Atome Natrium in 20 Theilen absolutem Alkohol gelöst und zwei Moleküle Benzylchlorid einwirken liess, indem nur das einfach benzylierte Benzylcyanid entstand.¹⁾

Bei allen diesen Versuchen bildete sich jedesmal in kleiner Menge ein zwischen 250 und 300° C. übergehender Körper, der krystallinisch

¹⁾ Ueber Methylierung und Benzylierung des Benzylcyanids werde ich später berichten.

erstarrte und sich etwas in Aether, leicht in verdünntem Alkohol und heissem Wasser löste. Aus letzterem bekam ich den Körper in schönen, grossen, weissen Blättchen, die nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 156° zeigten.

Stickstoffbestimmung.

0.1836 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 17° und 751 mm Druck 16.5 ccm feuchten Stickstoff.

Der Körper ist offenbar das Amid der Phenylelessigsäure, für welches Weddige (Journ. prakt. Chem. [2] 7, 100) irrthümlich den Siedepunkt viel zu niedrig — zu $181\text{--}184^{\circ}$ — angegeben hat, dessen Siedepunkt indessen zwischen 280 und 300° liegt.

Bei der Darstellung des benzylirten Benzylcyanids erhielt ich endlich noch einen dritten Körper. Es hatte sich bei den ersten Versuchen stets etwas Ammoniak entwickelt, dieselben wurden daher bald unterbrochen, um eine weitere Verseifung zu verhüten. Dieselbe kann fast ganz verhütet werden, wenn man die Benzylirung des Benzylcyanids in der Kälte vornimmt und nur zur Vollendung schliesslich 5 Minuten erwärmt. Die Reaction ist dann beendet. Das durch Wasser abgeschiedene Oel wurde, wie oben gesagt, in Aether gelöst und abgehoben. Aus dieser ätherischen Lösung schied sich zuweilen ein reichlicher Krystallbrei ab, der abfiltrirt wurde. In Wasser war derselbe ebenso wie in Aether unlöslich, etwas löslich in sehr viel Alkohol oder Benzol, leicht löslich jedoch in Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 182° lag.

Ich vermuthete, dass dieser Körper das Amid der benzylirten Phenylelessigsäure sei, dass also bereits eine theilweise Verseifung des Benzylbenzylcyanids eingetreten sei. Deshalb suchte ich den Körper weiter zu verseifen, indem ich etwa 1.5 g desselben mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 1 ccm Wasser im Rohr einen Tag lang auf 160° erhitzte.

Ich bekam jedoch so nur in geringer Menge ein schwarzes Oel, das ein Zersetzungsproduct zu sein schien; in der Lösung war Salmiak enthalten.

Die bei 182° schmelzenden Nadelchen wurden im Exsiccator getrocknet und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1935 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0.5973 g Kohlensäure und 0.1185 g Wasser.

II. 0.1954 g Substanz gaben 0.5946 g Kohlensäure und 0.1157 g Wasser.

III. 0.1838 g Substanz gaben 0.5718 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

IV. 0.1925 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 12° und 750 mm Druck 14.5 ccm feuchten Stickstoff.

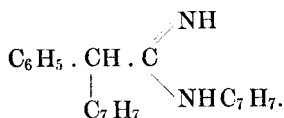
V. 0.1945 g Substanz gaben bei 11° und 751 mm Druck 14.2 ccm feuchten Stickstoff.

VI. 0.0666 g Substanz gaben bei 17° und 746 mm Druck 5.1 ccm feuchten Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	84.18	83.01	84.80	—	—	—	84.00 pCt.
H	6.80	6.55	6.82	—	—	—	6.72 »
N	—	—	—	8.82	8.60	8.72	8.71 »

Nach diesen Analysen kann der vorliegende Körper nicht das Amid der benzylirten Phenylelessigsäure sein, da diese Substanz 80.00 pCt. Kohlenstoff, 6.66 pCt. Wasserstoff und 6.22 pCt. Stickstoff enthalten würde.

Berechnet man aus den im Mittel gefundenen Werthen die einfachste Formel der Körpers, so erhält man $C_{11}H_{11}N$. Für diese Formel lässt sich keine annehmbare Structurformel aufstellen, wohl aber für die doppelt genommene Formel: $C_{22}H_{22}N_2$, nämlich:



Diese Formel verlangt folgende Werthe:

	Berechnet	Im Mittel gefunden
C	84.08	84.00 pCt.
H	7.00	6.72 »
N	8.91	8.71 »

Man darf daher nach diesen annähernd übereinstimmenden Zahlen wohl für den Körper die obige Formel wenigstens als möglich ansehen, wenn sie auch keineswegs bewiesen ist.

Die Entstehung des Körpers wäre leicht verständlich: Benzylirtes Benzylcyanid wird durch Ammoniakaufnahme in Amidin verwandelt und dies weiter benzylirt.

Benzylphenylelessigsäure.

Das erhaltene benzylirte Benzylecyanid wurde andauernd mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali gekocht. Nach $1\frac{1}{2}$ Tagen traten nur noch Spuren von Ammoniak auf, so dass die Verseifung als beendet betrachtet werden konnte. Die erstarrte Masse wurde nunmehr in Wasser gelöst, wobei sich ein dicker Krystallbrei abschied, der abfiltrirt wurde und sich später als das Amid der neuen Säure erwies. Aus dem Filtrate wurde die entstandene Säure durch verdünnte Salzsäure in weissen Flocken abgeschieden und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.2115 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6174 g Kohlensäure und 0.1256 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		Gefunden
COOH		
C	79.64	79.61 pCt.
H	6.19	6.59 »

Die Säure war mithin benzylierte Phenyllessigsäure.

Die Benzylphenyllessigsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure; in wässriger Lösung röthet sie Lackmuspapier, sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Ebenso ist sie leicht löslich in verdünntem Alkohol und Aether, sowie in viel heissem Wasser, woraus sie in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt, die nach sehr oftmaligem Umkrystallisiren bei 91°C . schmelzen — die rohe Säure schmilzt viel niedriger — und unzersetzt zwischen 330 und 340° sieden.

Von Salzen wurden das Silber-, Calcium-, Baryum- und Zinksalz dargestellt und analysirt.

Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Füllen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als ein unlösliches Pulver erhalten, welches sich am Lichte nach und nach schwärzt.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.151 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0483 g Silber.

II. 0.1972 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0637 g Silber.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		Gefunden	
COOAg		I.	II.
Ag	32.43	31.98	32.30 pCt.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde durch Kochen mit einer wässrigen Lösung der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates dargestellt. Das Salz bildet schöne, weisse Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, und ist leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol.

Ber. für $\left(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\right)_2 \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
H ₂ O		
	3.54	3.77 pCt.

0.1678 g wasserfreies Salz gaben 0.0190 g Calciumoxyd.

Ber. für $\left(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\right)_2 \text{Ca}$		Gefunden
Ca		
	8.16	8.10 pCt.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde in derselben Weise dargestellt wie das Calciumsalz. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet weisse Nadeln.

0.2006 g Substanz gaben 0.0795 g Baryumsulfat.

Ber. für	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ba}$	Gefunden
Ba	23.33	23.28 pCt.

Zinksalz.

Auch dieses Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Carbonat erhalten.

Es bildet Krystalle, die in Alkohol, sowie in viel kaltem und wenig heissem Wasser löslich sind.

0.1708 g Substanz gaben 0.0267 g Zinkoxyd.

Ber. für	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Zn}$	Gefunden
Zn	12.62	12.25 pCt.

Methylester.

In eine Lösung der Benzylphenylelessigsäure in Methylalkohol wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, ein Theil des überschüssigen Alkohols verdampft, der Ester mit Wasser ausgefällt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Der Ester bildet weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 34° C. liegt.

0.2170 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6345 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	Gefunden
C	80.00	79.74 pCt.
H	6.66	6.77 »

Aethylester.

In derselben Weise wie der Methylester wurde der Aethylester erhalten. Derselbe bildet ein Oel, das unzersetzt bei 325° siedet.

0.1761 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5188 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
C	80.31	80.34 pCt.
H	7.08	7.35 »

Propylester.

Der Propylester wurde ebenso wie die beiden vorigen Ester erhalten. Er bildet ebenfalls ein gelbes Oel, das unzersetzt zwischen 338 und 339° C. siedet.

0.2130 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6290 g Kohlensäure und 0.1397 g Wasser.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ COOC_3H_7	Gefunden
C	80.59	80.53 pCt.
H	7.46	7.27 »

Amid.

Wie oben bereits erwähnt, wurde das Amid der Benzylphenylessigsäure bei der unvollständigen Verseifung des benzylirten Benzylcyanids erhalten.

Durch Abpressen des erhaltenen Krystallbreies und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden rein weisse Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 133 und 134° lag. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1870 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben bei 11° und 757 mm Druck 10.1 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ CONH_2	Gefunden
N	6.22	6.41 pCt.

Als eine Probe des Amids mit Kalilauge verseift wurde, entstand die Benzylphenylessigsäure, welche an der Krystallform und am Schmelzpunkt als solche erkannt wurde.

Durch Oxydation der Benzylphenylessigsäure, die unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen ward, konnte kein anderes Product als Benzoësäure erhalten werden.

Isonitrosobenzylcyanid.

Auf die gekühlte alkoholische Lösung von Natriumalkoholat und Benzylcyanid liess ich salpetrige Säure bis zur Sättigung einwirken. Darauf wurde mit Natronlauge versetzt und das unveränderte Benzylcyanid mit Aether ausgezogen. Das gebildete Isonitrosobenzylcyanid wurde nun mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung als rothes Oel ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrte die Substanz zu gelben Krystallblättchen, die zwischen Fliesspapier abgepresst und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein weiss erhalten wurden.

0.2094 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0.5053 g Kohlensäure und 0.0777 g Wasser.

0.2005 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, bei 24° und 749 mm Druck 34.7 ccm Stickstoff, entsprechend 19.11 pCt.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NOH}$ CN	Gefunden	
		I.	II.
C	65.75	65.81	— pCt.
H	4.10	4.12	— »
N	19.17	—	19.11 »

Das Isonitrosobenzylcyanid ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Aus letzterem krystallisirt es in schönen, weissen Blättchen, die bei 129° schmelzen. In Alkalien löst sich das Isonitrosobenzylcyanid mit gelber Farbe.

Silbersalz.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung des Isonitrosobenzylcyanids giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Analysirt wurde von diesen Salzen das Silbersalz, welches auf Zusatz von Silbernitrat als Krystallpulver ausfiel.

0.1899 g über Schwefelsäure getrocknet hinterliessen beim Glühen 0.0808 g Silber.

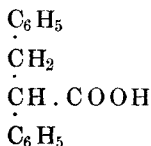
Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NOAg}$ CN	Gefunden
Ag	42.68	42.54 pCt.

Das Silbersalz des Isonitrosobenzylcyanids bildet gelbe Kryställchen, die in Wasser nur wenig löslich sind. In die Flamme gebracht, verbrennt es unter schwachem Funkensprühen.

Isonitrosophenylelessigsäure.

Durch Verseifung des Isonitrosobenzylcyanids mit alkoholischem Kali erhielt ich eine Säure, die denselben Schmelzpunkt, nämlich 127 bis 128°, und dieselbe Krystallform zeigte, wie die von Ad. Müller dargestellte Oximidophenylelessigsäure¹⁾.

Die in dieser Arbeit beschriebene Benzylphenylelessigsäure hat dieselbe Structur, wie die von Wurtz²⁾ aus Benzylchlorid und Chlorkohlensäureester dargestellte Dibenzylcarbonsäure



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1619.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 51.

und wie die Phenylhydrozimmtsäure, welche Ogliarolo¹⁾ 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 Kenntniss der negativen Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 3. April 1888.)

Nachdem im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht war, dass sowohl das Desoxybenzoïn wie das Benzylcyanid²⁾ 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 Beckmann³⁾ modificirten V. Meyer'schen Methode dar.

Es stellt etwas gelblich gefärbte Krystalle dar, die bei 119.5^0 schmelzen.

0.1816 g Substanz gaben bei 755 mm Druck und 13^0 9.4 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $(C_7H_7)_2CNOH$
N 6.22

Gefunden
6.07 pCt.

¹⁾ Jahresberichte 1878, 821.

²⁾ V. Meyer. Diese Berichte XX, 534.

³⁾ Diese Berichte XIX, 989.