

14. Adolf Baeyer und Ludwig Landsberg: Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylen und seiner Derivate.

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das Phenylacetylen zeigt eine auffallende Neigung zu Kohlenstoffcondensationen, wie schon der Entdecker desselben, Glaser, in seiner denkwürdigen Arbeit über die Zimmtsäure gezeigt hat. Glaser erhielt durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindung Propiolsäure¹⁾, und durch Oxydation der Kupferverbindung mit Luft das Diphenyldiacetylen²⁾. An diese Synthesen schliesst sich dann noch die Darstellung des Aethylphenylacetylen an, welches Morgan durch Erhitzen des Natriumphenylacetylen mit Jodäthyl erhalten hat³⁾.

Wenn es sich um Synthesen vermittelt des Orthonitrophenylacetylen handelt, eine Aufgabe, welcher man beim Studium der Indigoverbindungen begegnet, so kann man sich nicht der Natriumverbindung bedienen, weil sich bei der Einwirkung des Natriums auf das nitrierte Acetylen braune schmierige Substanzen bilden. In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, wie man durch eine Modification des Glaser'schen Verfahrens mittelst der Kupferverbindung zum Dinitrophenyldiacetylen gelangt, und jetzt wollen wir zeigen, dass diese Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Diphenyldiacetylen.

Die Darstellung dieser Verbindung nach der Glaser'schen Methode durch Schütteln der in Ammoniak vertheilten Kupferverbindung des Phenylacetylen mit Luft erfordert ziemlich lange Zeit. Die Behandlung der Kupferverbindung mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung führt auch hier bequemer zum Ziel. Wir verfahren in diesem wie in allen folgenden Fällen in nachstehender Weise: Man trägt die einem Molekül des Acetylen entsprechende Menge der Kupferverbindung in eine kalt gesättigte und mit 1 Molekül Kali versetzte Lösung von 1 Molekül Ferricyankalium ein und lässt stehen, bis die voluminösen Flocken der ursprünglichen Kupferverbindung in einen körnigen, grünbraunen Niederschlag verwandelt sind, was in der Regel nach längstens 24 Stunden der Fall ist. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit einem geeigneten Lösungsmittel, in diesem Falle Alkohol, extrahirt.

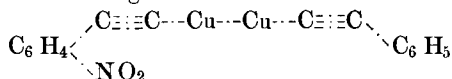
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 162.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

³⁾ Jahresbericht 1876, 398.

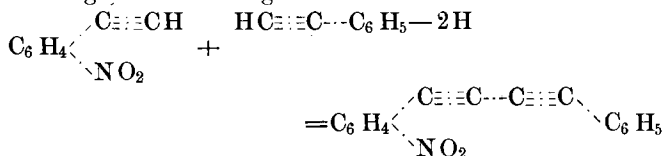
Orthomononitrodiphenyldiacetylen.

Diese Verbindung entsteht, wenn man die Kupferverbindungen des Phenylacetylen und seiner Orthonitroverbindung nach der Ferricyankaliummethode behandelt. Bessere Ausbeute erhält man, wenn man die beiden Substanzen zusammen in Alkohol löst und sie dann gleichzeitig mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fällt; in diesem Falle entsteht nämlich fast ausschliesslich die gemischte Verbindung. Ob dieser bessere Erfolg einer innigeren mechanischen Vertheilung der Kupferverbindung zuzuschreiben ist oder der Bildung einer intermediären Kupferverbindung



muss unentschieden bleiben, obgleich die Beantwortung dieser Frage für die Natur des Kupferchlorürs von grosser Wichtigkeit wäre. Die Existenz der eben formulirten intermediären Kupferverbindung würde nämlich ein chemischer Beweis für die Zweiwertigkeit des Kupfers im Kupferchlorür sein.

Zur Reindarstellung der Substanz wird der Kupferniederschlag mit Chloroform extrahirt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Zuerst krystallisirt eine kleine Menge der Dinitroverbindung, dann folgt die Mononitroverbindung und in der letzten Mutterlauge bleibt etwas nicht nitrirtes Diacetylen. Das Chloroformextrakt besteht bei Anwendung gemischter Lösungen zu $\frac{9}{10}$ aus der Mononitroverbindung. Die Bildung dieses Körpers entspricht folgender Gleichung:

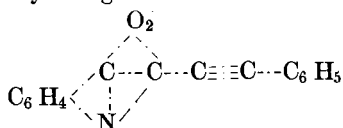


0.2145 g gaben 0.071 g H₂O und 0.6132 g CO₂

	Berechnet für C ₁₆ H ₉ NO ₂	Gefunden
C	77.73	77.58 pCt.
H	3.64	3.66 »

Das Orthomononitrodiphenyldiacetylen krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 145° anfangen zusammen zu sintern und bei 154 — 155° vollständig schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich und ist wegen dieser Eigenschaften ohne Schwierigkeit von dem in Alkohol fast unlöslichen zweifach nitrirten und von dem in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen nicht nitrirten Diphenyldiacetylen zu trennen.

Die oben beschriebene Substanz verdient ein besonderes Interesse, weil sie die für die Indigobildung so wichtige Gruppe $\begin{array}{c} \text{---C}\equiv\text{C---} \\ \text{---N O}_2 \end{array}$ in einer anderen Verbindungsform wie die bisher beschriebenen Substanzen enthält. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe mit braunrother Farbe auf und verwandelt sie offenbar in eine Isatogenverbindung, welche aber leider nicht rein erhalten werden konnte. Beim Eingiessen in Alkohol bleibt alles gelöst, und bei Anwendung von Wasser erhält man eine rothe amorphe Masse, welche sich leicht in Chloroform löst, aber nur theilweise daraus krystallisirt. Wenn dieser Körper daher auch nicht analysirt werden konnte, so unterliegt es doch seiner Entstehung nach keinem Zweifel, dass er mit dem Mononitrodiphenyldiacetylen isomer und ein Phenylacetylenylisatogen ist.



Vergleicht man diese Substanz mit dem Isatogensäureäther, so sollte man annehmen, dass bei der Reduktion desselben eine Kohlenwasserstoffverbindung des Indoxyls entstehen müsste. Es konnte indessen unter den verschiedensten Bedingungen kein fassbares Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt zwar die Lösung des rothen Körpers in Eisessig, an der Luft kehrt die rothe Farbe aber wieder, und auf Wasserzusatz scheidet sich ein schmieriger Körper aus.

Schwefelammon verwandelt ihn in eine ziegelrothe Substanz, die sich auch nicht zum Krystallisiren bringen liess. Eisenvitriol und concentrirte Schwefelsäure wirken gar nicht darauf ein. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass eine Substanz, welche im Isatogensäureäther an Stelle der Carbäthoxylgruppe einen Kohlenwasserstoff enthält, nicht mehr im Stande ist, Indigo oder einen verwandten Farbstoff zu erzeugen, womit die Thatsache vollständig übereinstimmt, dass die Isatogensäure, die Indoxylsäure und ihre Verbindungen nur dann Indigo liefern können, wenn Gelegenheit zur Abspaltung der Kohlen-säure gegeben ist.

Da die Dinitroverbindung des Diphenyldiacetylens sich nur sehr schwierig reduciren lässt und die Befürchtung nahe lag, dass ein Theil des Wasserstoffs sich auf die Acetylengruppe werfen würde, wurde die Darstellung der Diamidverbindung des Diphenyldiacetylens aus der Kupferverbindung des Amidophenylacetylens mittelst der Ferricyan-kaliummethode versucht. Da hierbei der grösste Theil der Substanz eine tiefergreifende Zersetzung erleidet, musste man seine Zuflucht zu der Acetylverbindung nehmen.

Den Ausgangspunkt bildete das noch nicht näher beschriebene

Orthoamidophenylacetylen.

Fein geulvertes Nitrophenylacetylen wird mit verdünntem Ammoniak übergossen und nach Zusatz von Zinkstaub einige Zeit tüchtig geschüttelt, wobei man durch Abkühlen eine zu starke Erwärmung verhindern muss. Nach Beendigung der Reaktion wird die Masse im Dampfstrom destillirt und die übergegangene Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Zur Entfernung von etwa noch unzersetzt gebliebener Nitroverbindung wird der Aether mit Salzsäure geschüttelt und die Base aus der letzteren mit Natronlauge gefällt. Auf diese Weise erhält man das Amidophenylacetylen als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem, an Naphtalin erinnernden Geruch, welcher bei grosser Verdünnung dem der Indigküpe gleicht. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sich das Oel allmählich braun und wird dickflüssig. Ein mit Alkohol und Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird davon gelb gefärbt. Die alkoholische Lösung der Substanz wird von ammoniakalischer Silberlösung hellgelb, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelb gefällt. Die Silberverbindung zersetzt sich schon beim Trocknen und verpufft beim Erhitzen; die Kupferverbindung ist beständiger.

Das salzsaure Salz wird beim Verdunsten der wässrigen Lösung als gelbe Krystallmasse erhalten, welche in Wasser leicht löslich ist und sich beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

I. 0.1575 g gaben 0.1462 g Chlorsilber,

II. 0.2187 g » 0.1121 g Wasser und 0.4978 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden	
	für C_8H_8NCl	I	II
C	62.54	—	62.09 pCt.
H	5.21	—	5.71 »
Cl	23.13	22.99	— »

Die Acetylverbindung bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid unter Wärmeentwicklung. Die Substanz krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 75° .

0.1909 g lieferten 0.1040 g Wasser und 0.5267 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{10}H_9NO$	
C	75.47	75.22 pCt.
H	5.66	6.02 »

Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweiss.

Orthodiamidodiphenylacetylen.

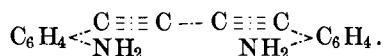
Die Acetylverbindung dieses Körpers wird durch Behandlung der Kupferverbindung des Acetylamidophenylacetylens nach der Ferricyanalkaliummethode erhalten. Der Kupferniederschlag wird mit Chloroform

ausgezogen und das Extrakt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene, undeutlich krystallisirte, gewöhnlich rothgefärbte Substanz wird durch Kochen mit gleichen Theilen Wasser, Schwefelsäure und Alkohol verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen, wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wenn nöthig filtrirt, und die Base mit Ammoniak gefällt. Der gelbe, amorphe Niederschlag verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in sehr lange, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich.

0.1917 g gaben 0.0915 g Wasser und 0.5825 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$	Gefunden
C	82.76	82.88 pCt.
H	5.17	5.32 »

Die Formel der Substanz ist also:



Das salzsaure Salz, durch Verdunsten im Vacuum erhalten, bildet undeutliche, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0.1795 g gaben 0.1655 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$	Gefunden
Cl	23.28	22.84 pCt.

Die Diacetylverbindung erhält man am leichtesten rein durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid. Sie erscheint dann in langen, farblosen, starkglänzenden Nadeln, welche sich am Licht schnell schön rosenroth färben. Schmelzpunkt 231°.

0.2102 g gaben 0.1 g H_2O und 0.583 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_3O$	Gefunden
C	75.95	75.64 pCt.
H	5.06	5.23 »

Die Base konnte auf keine Weise in Indigo oder einen verwandten Körper übergeführt werden.

Der Rest des Nitrophenylacetyls lässt sich nach der beschriebenen Methode übrigens auch mit Gruppen aus der fetten Reihe verknüpfen. So wurde eine derartige Substanz bei der Behandlung eines Gemisches der Kupferverbindungen des Nitrophenylacetyls und des Acetessigesters erhalten. Nähere Mittheilung über diese, sowie ähnliche Synthesen mittelst des Phenylacetyls stehen in Kürze bevor.