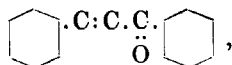


513. Heinrich Wieland: Die Reduction des Benzal- $\alpha$ -nitroacetophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August 1903.)

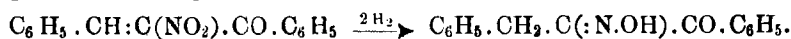
In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde der erste Vertreter der ungesättigten Nitroketone, das Benznitroacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , genau beschrieben. Es wurden an dieser Verbindung eigenthümliche Additions- und Spaltungs-Reactionen festgestellt, während der Versuch der Reduction damals zu keinem positiven Resultat geführt hatte. Nachdem nun seither gefunden war, dass die erwähnte Verbindung Aethylalkohol zwar äusserst leicht, Methylalkohol aber auf keine Weise an die Doppelbindung anlagert, war es möglich, die Reductionsversuche in alkoholischer Lösung, dem typischen Lösungsmittel für Reductionen, wieder aufzunehmen. Es konnten so verschiedenartige Reductionsproducte erhalten werden, und es liess sich zeigen, dass die Nitrogruppe an der Aethylenbindung  $.C:C(NO_2).$ , im Gegensatz zu den gesättigten Nitrokörpern, die bekanntlich fast ansnahmslos in Amidokörper übergeführt werden, einer bunten Reihe von Einwirkungen zugänglich ist. Diese Mannigfaltigkeit war bei dem aromatischen Charakter des Kohlenstoffgerüstes,



zu erwarten; indessen konnte auch constatirt werden, dass die ungesättigte Kette  $.C:C.C.$  gegenüber reducirenden Agentien nicht die gleich passive Stellung einnimmt wie der cyclische Kern einer echten aromatischen Nitroverbindung vom Typus des Nitrobenzols, sondern dass vielmehr die Aethylenbindung sich in hervorragender Weise an der Reduction betheiliget. In einem Fall geht die »Concurrenz der Doppelbindungen« so weit, dass zunächst das System  $C:C.C.$  der

Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs unterliegt, ehe die Nitrogruppe angegriffen wird; man gelangte so auf dem Wege directer Reduction zu einem hydrirten Nitrokörper.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Benznitroacetophenon glatt in das entsprechende Oxim verwandelt:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 328, 187.

Bei dieser Reaction verhält sich der Körper wie ein aromatischer: es bildet sich wohl im Verlauf der Reduction das Hydroxylamin,  $C_6H_5.CH:C(NH.OH).CO.C_6H_5$ , das sich in die stabile Form des Oxims umlagert. Bei längerem Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure verliert dieses Oxim seinen Stickstoff in Form von Ammoniak, um in das noch unbekanntes *o*-Diketon,  $C_6H_5.CH_2.CO.CO.C_6H_5$ , überzugehen. Diese Verbindung entsteht neben Hydroxylamin auch bei der Spaltung durch verdünnte Säuren.

Das erwähnte Oxim ist identisch mit dem Körper, den Schneidewind<sup>1)</sup> aus Benzylacetophenon,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ , und Amylnitrit dargestellt hat. Durch die neue Art seiner Gewinnung ist die Stellung der Isonitrosogruppe mit Sicherheit festgelegt.

Die Reduction ungesättigter Nitrokörper zu Oximen ist unter Anwendung von amalgamirtem Aluminium, sowie von Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig von Bouveault und Wahl<sup>2)</sup> entdeckt und in mehreren Fällen angewandt worden. In der citirten Arbeit<sup>3)</sup> wurde gezeigt, dass Zinnchlorür und Salzsäure ebenso reagiren können, eine Beobachtung, die in dem Resultat der vorliegenden Untersuchung eine weitere Bestätigung findet.

Durch Zinkstaub und die berechnete Menge Salzsäure wird das Benzalnitroacetophenon in zweierlei Weise reducirt. Zum größten Theil entsteht ein amorpher, gelber Körper vom Charakter eines Polymerisationsproductes der zu erwartenden Base,  $C_6H_5.CH:C.(NH_2).CO.C_6H_5$ ; er liess sich nicht in krystallisirte Form bringen, jedoch zeigen seine Reactionen, dass er den Stickstoff in reducirter Form gebunden enthält: Beim Kochen mit Alkalien wie mit Säuren wird daraus Ammoniak abgespalten, eine charakteristische Reaction für Imino-,  $.C:C(:NH)$ , bezw. die tautomeren, ungesättigten Amino-Verbindungen,  $.C:C(NH_2)$ . Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften. Sie entsteht auch aus dem ungesättigten Nitrokörper beim Kochen mit Methylalkohol und Zinkstaub, sowie in methylalkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Eisessig<sup>4)</sup>.

Das zweite, interessantere Product der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht nur in geringer Menge, ein Umstand, der die eingehende Untersuchung sehr erschwert hat. Immerhin war es mög-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1326 [1888].

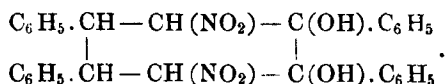
<sup>2)</sup> Compt. rend. 134, 1147 [1902].

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 234.

<sup>4)</sup> Bouveault und Wahl ist es geglückt, einen ungesättigten Nitrokörper, den Nitrodimethylacrylsäureester,  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} > C:C.COOR$ , zu der entsprechenden,  $NO_2$

anscheinend monomolekularen Amidoverbindung zu reduciren. (Compt. rend. 131, 1211.)

lich, mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitution dafür festzulegen:



Mit dieser Formel stimmen die Analysenwerthe gut überein; für die Structur ergeben sich aus den Reactionen gewichtige Argumente:

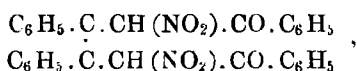
1. Die Verbindung ist höchst beständig gegen Oxydationsmittel; sie kann mit Chromsäure 1 Stunde lang gekocht werden, ohne sich zu verändern; ebenso beständig ist sie gegen Mineralsäuren. Daraus ergibt sich ringförmige Constitution und gesättigter Charakter.

2. Sie löst sich, an und für sich farblos, in Alkali mit hellgelber Farbe und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Dieses Verhalten erfordert eine salzbildende Gruppe: C:NOOH.

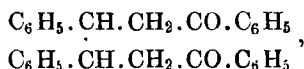
3. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird sie zu einer Base reducirt; dies beweist das Vorhandensein eines Stickstoff-Sauerstoffcomplexes, in diesem Fall einer Nitrogruppe.

4. Der hohe Schmelzpunkt (218<sup>o</sup>) und die grosse Unlöslichkeit sprechen dafür, dass 2 Moleküle des Ausgangskörpers zusammengetreten sind.

Die um 2 Wasserstoffatome ärmere Kettenformel,



die mir bei der Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Verbindung mit denen eines Reductionsproductes des Benzalacetophenons<sup>1)</sup>,

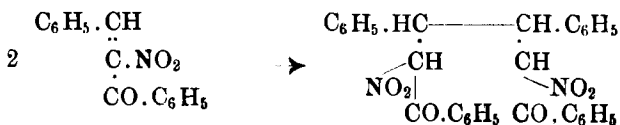


in Betracht zu kommen schien, ist bei der Unbeständigkeit solcher Nitroketone gegen starke Säuren und Alkalien wohl auszuschliessen. Auch liesse ein solches Keton Farbreaction mit concentrirter Schwefelsäure erwarten, die der Körper nicht zeigt.

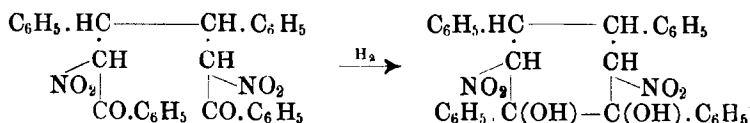
Aus den gegebenen Beweisen dürfte sich mit einem hohen Grad von Sicherheit die obige Formel ableiten lassen. Auf jeden Fall geht aus der Untersuchung zweifellos hervor, dass die sonst so leicht reducirbare Nitrogruppe unter den gegebenen Verhältnissen nicht angegriffen wird, dass vielmehr zuerst die Kohlenstoffdoppelbindung der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs unterliegt.

<sup>1)</sup> Harries und Hübner, Ann. d. Chem. 296, 327.

Wir kommen dabei wohl zuerst zu einem analogen Reactionsproduct, wie es Harries und Hübner<sup>1)</sup> in mehreren Fällen aus ungesättigten Ketonen erhalten haben.



Durch weitere Reducionswirkung werden dann wohl die beiden Ketongruppen pinakonisirt:



Dass sich die besprochene Verbindung in dem gegebenen Fall isoliren liess und die Nitrogruppe nicht reducirt wird, ist ihrer Unlöslichkeit in Methylalkohol zu verdanken.

Den erwähnten Reducionserscheinungen, bei denen der Stickstoff am Molekül erhalten bleibt, reihen sich diejenigen an, bei denen er in Form von Ammoniak abgespalten wird. Dieser Fall wird, wie in der citirten Abhandlung mitgetheilt ist, durch Aluminiumamalgam realisirt: man erhält auf diesem Weg neben Ammoniak die Reducionsproducte des Benzalacetophenons: Benzylacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und dessen Alkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Ein ähnliches Resultat gaben auch andere Reducionsversuche, auf die nicht im Einzelnen eingegangen werden soll.

Natriumamalgam in der Kälte ist fast ohne Einwirkung; es trat, obwohl die Alkalität durch Kohlendioxyd abgeschwächt wurde, lediglich Spaltung des Moleküls<sup>2)</sup> ein, ohne dass ein Reducionseffect festzustellen war.

#### Darstellung des Isonitroso-benzylacetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

5 g Benzalnitroacetophenon werden in 60 ccm Methylalkohol gelöst und in der Kälte allmählich 16 g Zinnchlorür in 25 ccm concentrirter Salzsäure zugegeben; die Temperatur soll 30° nicht übersteigen. Die Lösung entfärbt sich alsbald; man lässt 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt dann mit Wasser, lässt das ausgefallte Reducionsproduct sich absetzen, saugt ab, trocknet auf Thon

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 296, 295; vergl. auch J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 100.

<sup>2)</sup> Vergl. loc. cit. S. 194.

und krystallisirt aus wenig Benzol um. Farblose Tafeln vom Schmp. 126°.

0.1421 g Sbst.: 0.3909 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 75.31, H 5.44.

Gef. » 75.03, » 5.56.

Eine Mischprobe mit einem nach Schneidewind dargestellten Präparat schmolz ebenfalls bei 126°. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, in Alkalien mit gelber Farbe, und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Beim Kochen mit starken Säuren wird Hydroxylamin abgespalten, und es entsteht ein wasserdampflichtiges, gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt: das *o*-Diketon der Diphenylpropanreihe. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

#### Die Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure.

5 g des ungesättigten Nitroketons werden in ca. 30—40 ccm Methylalkohol in der Wärme gelöst; dann kühlt man etwas ab, sodass eben nichts auskrystallisirt, und giebt nach und nach 3 Mol.-Gew. Zink als Zinkstaub alternirend mit der berechneten Menge methylalkoholischer Salzsäure zu. Die Säure soll immer etwas im Ueberschuss, die Lösung gelborange gefärbt sein; bei überschüssigem Zinkstaub schlägt die Farbe in Blutroth um; die Temperatur bewege sich zwischen 40° und 50°. Nach wenigen Minuten scheidet sich der cyclische Nitrokörper in feinen Flocken aus, die sich beim Stehen über Nacht noch vermehren. Indessen habe ich nie mehr als 25 pCt. des Reductionsproductes erhalten können. Nach dem Absaugen und Trocknen wird aus Eisessig umkrystallisirt; man nehme wenig Lösungsmittel und koche die ungelöste Substanz jeweils wieder mit den Mutterlaugen aus; Spuren von Zink sind oft schwer zu entfernen.

Die Substanz krystallisirt in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 218° (unter Zersetzung).

0.1142 g Sbst.: 0.2955 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 725 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49.

Gef. » 70.57, » 5.34, » 5.48.

(Zwei andere Analysen von nachweislich zinkhaltigem Material ergaben: C 68.37, H 5.43; C 67.82, H 5.13.)

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, unlöslich in wässrigen Alkalien, durch alkoholisches Kali wird er in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort mit gelber Farbe gelöst. Säure fällt ihn wieder in farblosen Flocken, die aus Eisessig in Form der charakteristischen Nadelchen krystallisiren und bei 215° unter

Zersetzung schmelzen. Chromsäure in Eisessig verändert den Körper auch bei längerem Kochen nicht. Giebt man zu der heissen Eisessiglösung eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure, so tritt alsbald Reaction ein; auf Zusatz von Wasser bleibt die Lösung klar; die so entstehende Base konnte wegen Mangel an Substanz nicht isolirt werden.

Beim Ausfällen des Reductionsgemisches mit Wasser fällt der oben beschriebene, polymere Körper in gelben Flocken aus. Zersetzungspunkt gegen  $92^{\circ}$ . Beim Kochen mit Alkalien und mit Säuren wird Ammoniak abgespalten; mit Amylnitrit und Salzsäure reagirt die Verbindung nicht; mit Essigsäureanhydrid entstand ein ebenfalls harzartiges Product. Dieselben Reactionsproducte bilden sich auch mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig in methylalkoholischer Lösung, das erste in noch geringerer Ausbeute, das zweite in reinerem Zustand.

514. [Heinrich Wieland: Ueber die Bildung eines 1.2-Dioxims durch Anlagerung von  $N_2O_3$  an die Kohlenstoffdoppelbindung. [Mitth. a. d. chem. Laborat. d. königl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August 1903)

Die Addition der höheren Stickstoffoxyde an die Aethylenbindung erfolgt bekanntlich derart, dass die freien Radicale  $\cdot NO_2$  und  $\cdot NO$ , die durch Spaltung von  $N_2O_4$  bzw.  $N_2O_3$  entstehen, in verschiedenartiger Weise an die Kohlenstoffatome der Doppelbindung treten unter Bildung gesättigter Verbindungen. So führt die Anlagerung von Stickstofftetroxyd je nach dem Charakter des ungesättigten, organischen Körpers zu Nitro-  $\geq C \cdot NO_2$  oder Nitrit-Verbindungen  $\geq C \cdot O \cdot NO$ , auf Grund verschiedener möglicher Combinationen, deren Realisirung für die einzelnen Fälle hier zu besprechen nicht der Ort ist. Stickstofftrioxyd addirt sich in Form seiner Componenten  $\cdot NO_2$  und  $\cdot NO$ , und zwar bindet sich im allgemeinen die  $NO_2$ -Gruppe bei aliphatischen Verbindungen als Nitritrest  $\geq C \cdot O \cdot NO$ , bei gemischt-aromatischen als echte Nitrogruppe  $\geq C \cdot NO_2$ <sup>1)</sup>; die Nitrosogruppe zeigt bei diesen Additionen die ausgesprochene Tendenz, sich zu polymerisiren und Producte von der Art der sogen. Bisnitroverbindungen  $\begin{matrix} \geq C \\ \geq C \end{matrix} (N_2O_2)$  zu erzeugen. Diese Tendenz schwächt sich bei Olefinen mit stark negativem Nachbarcomplex soweit ab, dass z. B. Verbin-

<sup>1)</sup> Vergl. H. Wieland, Ann. d. Chem. 328, 154.