

bei niedriger Temperatur sehr wenig von Wasser aufgenommen, etwas mehr nimmt Alkohol auf. Leitet man nun Wasserstoff in 150 ccm stark gekühltes Wasser, welches 1.5 ccm einer Goldchloridlösung von 0.436 pCt. Goldgehalt enthält, so tritt nach langem Stehen in der fest verkorkten Flasche Rosafärbung ein. Bei der Lösung von Wasserstoff in absolutem Alkohol blieb bei verschiedenen Versuchen eine Färbung aus.

**74. Jakob Meisenheimer und Friedrich Heim:
Ueber das Verhalten des Phenyl-nitro-äthylens gegen Alkali.**

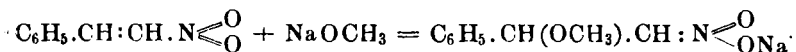
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1905.)

Das charakteristische Verhalten gewisser aromatischer Nitrokörper, z. B. des Nitro-anthracens¹⁾, 2-Nitro-naphtalins²⁾ und 1-Nitro-cumarons³⁾ gegen alkoholische Alkalien (Umwandlung in die isomeren Chinon-oxime) regte uns zu dem Versuche an, auch ungesättigte Nitroverbindungen mit aliphatisch gebundener Nitrogruppe in analoger Weise zu behandeln. Als äusserst leicht beschaffbares Material kam für eine derartige Untersuchung in erster Linie Phenyl-nitro-äthylen in Frage; allerdings war bei diesem von vornherein zu bedenken, dass das neben der Nitrogruppe stehende Wasserstoffatom eventuell die Reaction stören und in andere Bahnen lenken könnte.

Unsere Versuche sind noch nicht abgeschlossen; doch veranlassen uns eine kürzlich erschienene Abhandlung von M. Holleman über die Einwirkung von Cyankalium auf Phenyl-nitro-äthylen⁴⁾ und eine kurze Notiz desselben Autors über das Phenyl-nitro-äthanol⁵⁾ schon jetzt die wichtigsten, bisher gewonnenen Resultate in aller Kürze mitzuthellen.

Phenyl-nitro-äthylen addirt in methyl- bzw. äthyl-alkoholischer Lösung Natrium-(Kalium-)Methylat, bzw. -Aethylat bereits in der Kälte momentan:



¹⁾ J. Meisenheimer, Ann. d. Chem. 323, 205 ff [1902].

²⁾ J. Meisenheimer und Kl. Witte, diese Berichte 36, 4164 [1903].

³⁾ R. Stoermer und B. Kahlert, diese Berichte 35, 1640 [1902].

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 283 ff [1904].

⁵⁾ ibid. 23. 298 ff [1904].

Die so entstehenden, leicht löslichen Alkalisalze liefern beim Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure Phenyl-nitro-äthylen zurück, mit Kohlensäure dagegen die zugehörigen Pseudo-säuren Phenyl-nitro-äthan-oxy-Methan, bezw. -Aethan als schwach gelbliche, im Vacuum unzersetzt destillirende Oele, welche nunmehr auch gegen starke Mineralsäuren recht beständig sind. Die Erklärung für dieses zunächst auffallend erscheinende Verhalten ist darin zu suchen, dass durch starke Mineralsäure aus dem Alkalisalz zuerst die Isonitroform entsteht, und dass diese sofort durch die Säure weiter in den betreffenden Alkohol und Phenylnitroäthylen zerlegt wird; die rechte Nitroform dagegen ist gegen Mineralsäuren indifferent.

Bei der Condensation von Benzaldehyd und Nitromethan durch Natriummethylat entsteht das schwer lösliche Natriumsalz des Phenyl-nitro-äthanol¹⁾. Als wir versuchten, aus diesem Natriumsalz den obigen Aethern entsprechenden Nitroalkohol, das Phenyl-nitro-äthanol, auf analoge Weise durch Ansäuern mit Kohlensäure zu gewinnen, trat erhebliche Rückwärtspaltung in Benzaldehyd und Nitromethan ein; auch der ungespaltene Rest war im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. M. Holleman erhielt (a. a. O.) das Phenyl-nitro-äthanol aus seinem Natriumsalz durch Ansäuern mit Essigsäure; auch er giebt an, dass es sich bereits bei wenig erhöhter Temperatur zersetzt.

Die alkalischen Lösungen des Phenylnitroäthylens, oder richtiger gesagt, seiner Additionsproducte, sind, wie schon B. Prieb²⁾ beobachtete, ausserordentlich unbeständig. Das Phenylnitroäthylen verwandelt sich dabei in der Wärme sehr schnell, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, theils in amorphe, feste, theils in verharzte, stark verschmierte Massen. Nur unter ganz besonderen Bedingungen gelang es uns, ein krystallisirendes Einwirkungsproduct in einigermaassen leidlichen Ausbeuten (20—30 pCt.) zu isoliren. Bei unserer Versuchsanordnung (mehrtägiges Stehen mit etwa 3-proc. Natriumalkohollösung bei Zimmertemperatur) blieb stets ein geringer Theil des zunächst gebildeten Phenyl-nitro-äthan-oxy-Methans (-Aethans) unverändert; ferner wurden die entsprechenden Benzoësäureester in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet. In allen Fällen verharzten 50—80 pCt. des angewandten Materials.

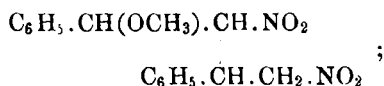
Das schon erwähnte krystallinische Reactionsproduct ist stets vollkommen einheitlich. Der Analyse zu Folge kommt ihm die Formel $C_{17}H_{18}N_2O_5$ (bezw. $C_{18}H_{20}N_2O_5$) zu, d. h., es treten 2 Mol. Phenyl-

¹⁾ Bouveault und Wahl, Compt. rend. 135, 41 [1902]; J. Thiele und S. Haackel, Ann. d. Chem. 325, 7 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 330 [1884].

nitroäthylen mit 1 Mol. $\text{CH}_3.\text{OH}$ (bezw. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$) zur Bildung des neuen Moleküls zusammen.

Die Constitution mit voller Sicherheit zu ermitteln, ist uns bisher nicht gelungen; doch machen die aufgefundenen Thatsachen folgende Formel höchst wahrscheinlich:



es wäre also zu bezeichnen als 1.3-Diphenyl-2.4-dinitro-butan-1-oxymethan.

Die Bildung eines solchen Körpers aus dem, wie oben gezeigt, primär entstandenen Phenyl-nitro-äthan-oxymethan ist ohne weiteres verständlich. Es condensiren sich zwei Moleküle des Letzteren, wobei die Methoxylgruppe des einen Moleküls mit dem einen reactionsfähigen Wasserstoffatom neben der Nitrogruppe des anderen als $\text{CH}_3.\text{OH}$ austritt.

Obige Formel wird durch folgende Reactionen gestützt:

1. Der Körper reducirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, sodaalkalische Permanganatlösung nicht, er ist also gesättigt.

2. Kuppelung mit Benzoldiazoniumacetatlösung¹⁾ führt, selbst bei Anwendung eines doppelten Ueberschusses der Diazoniumlösung, nur zu einem Monohydrizon: Er enthält nur eine primäre Nitrogruppe.

3. Er bildet mit zwei Aequivalenten Alkali (sehr labile) Salze: Zweibasische (Pseudo-) Säure.

4. Mit überschüssigem Brom in Alkali entsteht ein auch in Lösung und in geschmolzenem Zustande farbloses Tribromid: Der Körper enthält drei in alkalischer Lösung leicht durch Brom ersetzbare Wasserstoffatome; eine Oximidogruppe ist nicht vorhanden.

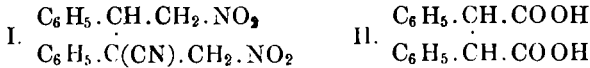
Natürlich haben wir auch versucht, durch Reduction oder durch Spaltung mit concentrirter Salzsäure²⁾ die Nitrogruppen zu eliminiren und dann einen directen Nachweis einer viergliedrigen Kohlenstoffkette zu erbringen — vorläufig ohne Erfolg. Concentrirte Salzsäure greift schwer an, der in Reaction tretende Theil verharzt; auch dies spricht für das Vorhandensein einer secundären Nitrogruppe³⁾, in Uebereinstimmung mit der gegebenen Formel.

¹⁾ E. Bamberger, diese Berichte 31, 2629 [1898].

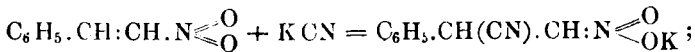
²⁾ V. Meyer, Ann. d. Chem. 180, 164 [1876].

³⁾ V. Meyer, Ann. d. Chem. 180, 165 [1876].

M. Holleman¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenyl-nitro-äthylen zwei stereoisomere Körper (I.), welche



durch Erhitzen mit Mineralsäuren Diphenylbernsteinsäure (II.) lieferten, woraus ihre Constitution folgt. Der Zusammentritt zweier Moleküle erfolgt also bei Anwendung von Cyankalium an einer anderen Stelle als bei der Reaction mit Natriumalkoholat. M. Holleman nimmt auch bei seiner Reaction in erster Linie eine directe Addition von Cyankalium an:



alsdann tritt der Cyanrest des einen mit dem Wasserstoff neben der Cyangruppe des anderen Moleküls als Blausäure aus. Die Cyangruppe macht das benachbarte Wasserstoffatom beweglich, daher theilhaftig sich dieses an der weiteren Reaction; die Methoxylgruppe (in dem von uns untersuchten Falle) verleiht dem benachbarten Wasserstoff keine erhöhte Reactionsfähigkeit; deshalb reagirt hier das zu leichtem Austausch neigende Wasserstoffatom neben der Nitrogruppe.

Die eingangs ausgesprochene Vermuthung, dass in Folge des störenden Einflusses des Wasserstoffs neben der Nitrogruppe beim Phenyl-nitro-äthylen die Reaction mit alkoholischem Kali anders verlaufen würde, als bei den oben erwähnten aromatischen Nitro-körpern, wird durch die hier wiedergegebenen Resultate bestätigt. Man durfte erwarten, dass die normale Reaction wieder eintrat, wenn das störende Wasserstoffatom entfernt, also z. B. durch Phenyl ersetzt wurde. In der That ist das 7-Nitro-stilben²⁾ durch methylalkoholisches Kali glatt in Benzil-monoxim überführbar; über diese Untersuchung werden wir später berichten.

Experimentelles.

Phenyl-nitro-äthan-oxymethan.

10 g Phenyl-nitro-äthylen werden in 50 ccm Methylalkohol heiss gelöst, unter Umschütteln mit Eis gekühlt, wobei sich das Phenyl-nitroäthylen wieder grösstentheils in feinen Krystallnadeln ausscheidet,

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Als wir die Untersuchung begannen, war das 7-Nitro-stilben noch unbekannt; es ist mittlerweile von E. Knoevenagel und L. Walter (diese Berichte 37, 4509 [1904]) nach einem anderen Verfahren als dem unsrigen gewonnen worden.

und auf einmal mit überschüssiger Natriummethylatlösung (60 ccm einer 5 pCt. Natrium enthaltenden Lösung) versetzt. Bei dieser Arbeitsmethode vermeidet man die Bildung des schwer löslichen, amorphen Polymerisationsproductes¹⁾, welches bei langsamer Zugabe des Alkalis entsteht. Nachdem klare Lösung eingetreten, leitet man unter Eiskühlung einen raschen Strom von Kohlensäure ein, bis die Masse zum Brei erstarrt ist, verdünnt dann mit Wasser etwa auf $\frac{1}{4}$ L und sättigt mit Kohlensäure bis zur völligen Abscheidung des Phenyl-nitroäthan-oxy-methans. Das Oel wird mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Ohne nennenswerthen Vor- und Nachlauf geht das Phenylnitroäthanoxy-methan als fast farblose Flüssigkeit bei 135—136° und 12 mm Druck (Badtemp. 175—180°) über. Im Kolben hinterbleibt wenig braunes Harz. Ausbeute 7.5 g.

0.1839 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 9.9 ccm N (18.5°, 750 mm).

C₉H₁₁NO₃. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.74.

Gef. » 59.40, » 6.07, » 7.87.

Durch einstündiges Kochen seiner ätherischen Lösung mit concentrirter Salzsäure wird der Körper nicht verändert. Die Alkalisalze geben beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren Phenylnitroäthylen.

Phenyl-nitro-äthan-oxyäthan

wird der eben gegebenen Vorschrift entsprechend dargestellt. Ganz schwach gelblich gefärbtes Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruche, ähnlich dem des Methylderivates. Siedepunkt 136—137° bei 12 mm (Badtemp. 170—175°).

0.1411 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₃NO₃. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.

Gef. » 61.74, » 6.49, » 7.38.

Phenyl-nitro-äthan-ol

konnte nicht in reinem Zustande isolirt werden. Das nach den Angaben von J. Thiele und S. Haeckel²⁾ gewonnene, mit Aether gewaschene Natriumsalz, liefert, in Eiswasser oder kalter, ganz verdünnter Sodalösung aufgelöst, beim Ausfällen mit Kohlensäure ein hellgelbliches, bereits stark nach Benzaldehyd riechendes Oel, welches im Vacuum sehr inconstant siedet: Zunächst gehen bei 60—70° reichliche Mengen von Benzaldehyd über, dann steigt das Thermometer langsam auf etwa

¹⁾ Vgl. auch Vorländer u. Herrmann, Chem. Centralbl. 1899, I, 730.

²⁾ A. a. O.

150°, wobei nur wenig destillirt. Das zwischen 150° und 160° (11 mm Druck) Uebergehende wurde gesondert aufgefangen und nochmals destillirt. Die nunmehr zwischen 154° und 159° siedende, nach Phenyl-nitroäthylen riechende Fraction wurde analysirt:

0.1617 g Sbst.: 0.3521 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₈H₉NO₂. Ber. C 57.49, H 5.39.

(C₈H₇NO₂. » » 64.43, » 4.70.)

Gef. » 59.39, » 5.15.

Das in dieser Weise dargestellte Phenyl-nitro-äthanol enthielt also noch etwa 20–30 pCt. Phenylnitroäthylen.

1.3-Diphenyl-2.4-dinitrobutan-1-oxymethan.

Zu einer auf 25° abgekühlten Lösung von 10 g Phenylnitroäthylen in 50 cem Methylalkohol fügt man auf einmal 60 cem Natriummethylatlösung (entsprechend 2 Mol.) von gleicher Temperatur; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei um etwa 10°. Die so erhaltene, fast farblose Lösung bräunt sich bald; nach 40-stündigem Stehen leitet man, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen¹⁾, etwa 1/2 bis 1 Stunde lebhaft Kohlensäure ein, giebt dann erst zu dem steifen Brei Wasser zu und sättigt völlig mit Kohlensäure, bis reichlich Natriumbicarbonat ausgeschieden ist. Die, je nachdem wie der Versuch geglückt ist, mehr oder weniger schmierige Abscheidung wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Rückstand erstarrt manchmal schon auf dem Wasserbade, jedenfalls aber bei längerem Stehen oder Anreiben mit Aether. Die Krystalle werden mit Waschen durch Aether fast weiss; Schmelzpunkt des Rohproductes gegen 140°, er steigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol auf 151–152°. Trotz zahlloser Versuche gelang es uns nicht, einen gleichmässigen Verlauf der Reaction zu erzielen; die Ausbeuten schwankten trotz anscheinend genau gleicher Arbeitsweise von 15–35 pCt.

0.1663 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 11.8 cem N (15.5°, 767 mm).

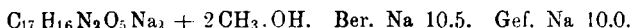
C₁₇H₁₈N₂O₅. Ber. C 61.82, H 5.45, N 8.49.

Gef. » 61.55, » 5.71, » 8.45.

Schöne, farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethyl-Alkohol und Aether, leichter in heissem, sowie Aceton, Benzol, Chloroform und Aethylenbromid. Die alkoholische Lösung, mit Wasser ausgefällt und mit Soda versetzt, entfärbt verdünnte Permanganatlösung erst nach einiger Zeit, während Phenylnitroäthylen unter gleichen Be-

¹⁾ Anm.: Verdünnt man vor dem Einleiten der Kohlensäure mit Wasser, so finden merkwürdiger Weise die Ausbeuten beträchtlich.

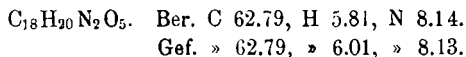
dingungen Permanganat momentan reducirt. Das Kaliumsalz ist leicht löslich; das Natriumsalz scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung in farblosen Krystallen ab. Es ist sehr unbeständig; selbst beim Liegen im Vacuum färbt es sich schnell gelb. Die Analysen ergaben daher nur annähernd stimmende Werthe.



1.3-Diphenyl-2.4-dinitrobutan-1-oxyäthan.

Die Darstellung erfolgt genau nach der beim Methylderivat gegebenen Vorschrift, doch ist es zweckmässiger, anstatt 60 nur 40 ccm Aethylat zu verwenden. Ausbeute etwa 20 pCt.

0.1549 g Sbst.: 0.3566 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1649 g Sbst.: 11.4 ccm N (15°, 763 mm).



Farblose, etwas filzige Nadeln vom Schmp. 156°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Methylderivat.

Die von den Krystallen abgeseugte ätherische Mutterlauge hinterlässt beim Abdestilliren einen zähen Rückstand, von dem etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ wasserdampffüchtig ist. Das mit Wasserdampf übergegangene Oel lässt sich durch Vacuumdestillation in zwei Fractionen trennen; die eine farblose (etwa ein Drittel der Gesamtmenge) siedet bei 100—115° (11 mm) und besteht nach Siedepunkt und Geruch aus Benzoësäureäthylester; der schwach gelblich gefärbte Rest siedet bei 133—134° (11 mm; Badtemp. 150—175°), es ist also Phenyl-nitroäthan-oxyäthan. Die bei der Behandlung von Phenylnitroäthylen mit Natriummethylat zu 60—80 pCt. entstehende Schmiere giebt bei der gleichen Behandlung viel weniger Destillat. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von Benzoësäuremethylester und Phenyl-nitroäthan-oxyäthan.

Hydrazon des 1.3-Diphenyl-2.4-dinitrobutan-1-oxymethans.

Eine mit 2.5 ccm 28.3-procentigem methylalkoholischem Kali versetzte, gut gekühlte Lösung von 2 g 1.3-Diphenyl-2.4-dinitrobutan-1-oxymethan in 120 ccm Methylalkohol, wird in 50 ccm einer wie folgt bereiteten, eiskalten Diazoniumacetatlösung eingetragen:

3.1 g Anilin, gelöst in Eis und 12.5 g concentrirter Salzsäure, werden mit 3.0 g Kaliumnitrit in üblicher Weise diazotirt und 12.5 g krystallisirtes Natriumacetat hinzugegeben; das Ganze wird auf 250 ccm aufgefüllt.

Das Hydrazon scheidet sich sofort als orangegelber Niederschlag in quantitativer Ausbeute ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren

aus Methylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei ziemlich raschem Erhitzen bei 169—170° (Zers.). Orangerothe, in Methylalkohol schwer lösliche Nadeln.

0.1402 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₃H₂₂N₄O₅. Ber. C 63.59, H 5.07, N 12.90.
Gef. » 63.84, » 4.87, » 12.70.

Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der doppelten Menge Diazoniumacetatlösung.

Tribromid (1.3-Diphenyl-2.4.4-tribrom-2.4-dinitrobutan-1-oxymethan).

2 g 1.3-Diphenyl-2.4-dinitrobutan-1-oxymethan werden in 120 ccm Methylalkohol gelöst; dazu giebt man 8 ccm 27-procentiges, methylalkoholisches Kali (= 6 Mol.-Gew. Kali). In diese Lösung lässt man unter Eiskühlung 240 ccm 2-procentiges Bromwasser (etwa 8 Atomgew.) einfließen. Die sofort abgeschiedene Trübung wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade stark eingeeengt, wobei zuletzt in Folge der abgeschiedenen Krystalle heftiges Stossen eintritt. Das mit Methylalkohol gewaschene Rohproduct schmilzt bei 176—177° (Zers.); der Schmelzpunkt steigt durch wiederholtes, sehr verlustreiches Umkrystallisiren aus Benzol auf 182° (Zers.). Ausbeute: 1—1.2 g Rohproduct.

0.1571 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1532 g Sbst.: 0.1471 g AgBr.

C₁₇H₁₅N₂O₅Br₃. Ber. C 35.98, H 2.65, N 4.94, Br 42.33.
Gef. » 37.05, » 3.18, » 4.94, » 40.86.

Farblose, gut ausgebildete Krystalle. Schwer löslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform.

Die geringen Ausbeuten und schlechten Analysenzahlen erklären sich wohl dadurch, dass das Tribromid gegen Alkali sehr unbeständig ist und leicht in bromärmere Producte übergeht. In alkoholischer Lösung macht es aus Jodkalium Jod frei!).

¹⁾ Vergl. hierüber: J. Meisenheimer, diese Berichte 36, 438 [1903]. — R. Willstätter und V. Hottenroth, diese Berichte 37, 1781 [1904].