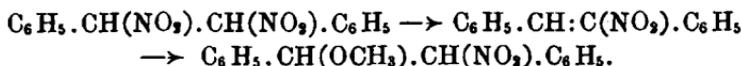


**261. Friedrich Heim: Über die beiden stereoisomeren, durch Addition von Alkalimethylat an 7-Nitro-stilben entstehenden 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-Oxy-Methane.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtsch. Akademie Bonn-Poppelsdorf.]

(Eingegangen am 21. Juni 1911.)

Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf die beiden symmetrischen Diphenyl-dinitroäthane bzw. das daraus zunächst durch Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{H}$  entstehende 7-Nitro-stilben erhielten Meisenheimer und Heim<sup>1)</sup> zwei Körper gleicher Zusammensetzung. Diese waren entstanden durch Anlagerung des Methylats an das System konjugierter Doppelbindungen und wurden als zwei stereoisomere 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-Oxy-Methane (bezeichnet als  $\alpha$ -Modifikation vom Schmp. 130—131° und  $\beta$ -Modifikation vom Schmp. 97—98°) erkannt:



Die Entstehungsbedingungen der niedriger schmelzenden  $\beta$ -Modifikation — sie wurde nur einmal erhalten — konnten damals nicht mit Sicherheit erkannt werden, da nur beschränkte Mengen Ausgangsmaterial zur Verfügung standen. Die nun in größerem Maßstabe wiederholten Versuche ergaben, daß beide Modifikationen immer gleichzeitig gebildet werden. Durch Variation der Versuchsbedingungen ließ sich die Ausbeute zugunsten der einen oder anderen Modifikation etwas erhöhen, immer blieb jedoch die höher schmelzende  $\alpha$ -Modifikation das Hauptprodukt.

Die Durchführung der Versuche geschah wie folgt: 22,5 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) des nach Knoevenagel und Walter<sup>2)</sup> erhaltenen 7-Nitrostilbens wurden in 100 ccm Methylalkohol warm gelöst, dann durch Abkühlen der Lösung unter Schütteln in möglichst fein verteilter Form zum größten Teil wieder abgeschieden und nun  $\frac{1}{10}$  Mol. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (46 ccm einer Lösung, die 5 g Natrium in 100 ccm enthält) hinzugesetzt. Nachdem fast farblose Lösung entstanden war, wurden daraus die beiden Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methane gefällt, entweder durch Einleiten von mineralisäurefreiem Kohlendioxyd oder durch Versetzen mit Chlorammoniumlösung und Verjagen des Ammoniaks durch einen kräftigen Luftstrom. Die Ausfällung wurde in der Kälte, bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur vorgenommen, mit welchem Erfolg ist aus der Tabelle ersichtlich.

Zur annähernd quantitativen Trennung des ausgefällten Gemisches beider Stereoisomeren erwies sich als am sichersten zum Ziel führende

<sup>1)</sup> A. 355, 275 [1907].    <sup>2)</sup> B. 37, 4509 [1904].

Methode Umkrystallisieren aus Petroläther und Auslesen der Krystalle. Die hochschmelzende  $\alpha$ -Modifikation krystallisiert daraus in feinen, weißen Nadelchen, die niedrighschmelzende  $\beta$ -Modifikation in derben, durchsichtigen Krystallen; beide Krystallformen lassen sich sehr gut unterscheiden.

Das Rohprodukt von der Ausfällung wurde in viel Petroläther unter Kochen am Rückflußkühler gelöst, nach dem Abkühlen die Lösung möglichst vollständig von den am Boden festhaftenden Krystallen abgegossen und noch einmal mit Petroläther nachgewaschen. Der den Krystallen anhaftende Rest des Petroläthers wurde in einem Trockenofen verjagt, die trocknen Krystalle unter Vermeidung unnötiger Zerstörung aus dem Kolben entfernt und auf schwarzem Glanzpapier ausgelesen. Aus den Mutterlaugen wurden durch Einengen weitere Krystallisationen erzielt und dies so oft wiederholt, bis nur ein kleiner untrennbarer Rückstand blieb.

Die ersten Krystallisationen sind entsprechend der geringeren Löslichkeit fast reine  $\alpha$ -, die letzten hauptsächlich  $\beta$ -Modifikation.

Ausgefällt	mit Kohlen- säure		mit Chlorammonium und Luft		
	in der Kälte A	bei gewöhn- licher Tem- peratur B	in der Kälte C	bei gewöhn- licher Tem- peratur D	bei 50–60° E
Ausbeute an Rohprodukt . . . . .	25.2	25.8	24.1	25.35	25.07
getrennt in { hochschmelzend . . . . .	18.58	15.62	19.70	18.38	17.61
{ niedrighschmelzend . . . . .	5.13	7.61	3.70	6.03	5.91
untrennbarer Rest . . . . .	0.83	0.94	0.38	0.39	0.25

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Ausfällung mit Kohlenensäure sowie höhere Temperatur bei der Fällung die Entstehung der niedrighschmelzenden  $\beta$ -Modifikation begünstigt. Am meisten  $\beta$ -Modifikation wurde erhalten bei Fällung mit Kohlenensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es liegt nun der Gedanke nahe, die Fällungstemperatur zur Erzielung einer noch höheren Ausbeute zu steigern. Dies dürfte aber nur bis zu einem gewissen Grade zugänglich sein, da bei höherer Temperatur während der Ausfällung mit Kohlenensäure viel 7-Nitrostilben durch Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  zurückgebildet wird. Schon bei den Versuchen A und B wurden 0.77 bzw. 0.49 g Nitrostilben erhalten, und in den als »untrennbarer Rest« bezeichneten Rückständen ist, an der gelben Färbung erkenntlich, auch noch 7-Nitrostilben vorhanden gewesen. Die Fällung mit Chlorammonium und Luft in der Kälte liefert die geringste Ausbeute an niedrighschmelzender  $\beta$ -Modifikation, sie ist also die beste Darstellungs-

methode für die hochschmelzende  $\alpha$ -Modifikation. Allerdings ist zu bemerken, daß die Ausfällung in der Kälte sehr langsam vollständig wird. Bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur wird bedeutend mehr niedrigschmelzende  $\beta$ -Modifikation erhalten als in der Kälte. Das Arbeiten bei höherer Temperatur hat den Vorzug, daß die Ausfällung sehr schnell und quantitativ erfolgt. Bildung von 7-Nitrostilben wurde beim Ausfällen mittels Chlorammonium und Luft bei den Versuchen C und D überhaupt nicht, bei E, also bei erhöhter Temperatur, nur in ganz geringer Menge bemerkt.

Als Ausgangsmaterial zum Versuch E diente nicht 7-Nitrostilben sondern es wurde die entsprechende Menge fertiges Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methan und zwar reine  $\alpha$ -Modifikation vom Schmp. 130—131°, die frei von  $\beta$ -Modifikation war, in 46 ccm Natriummethylatlösung (5 g Natrium in 100 ccm) gelöst, überschüssige Chlorammoniumlösung zugesetzt und bei 50—60° ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt. Beim Aufarbeiten wurden (siehe Tabelle) 17.61 g hochschmelzende  $\alpha$ - und 5.91 g niedrigschmelzende  $\beta$ -Modifikation erhalten.

Durch diesen Versuch ist also die Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation festgestellt, früher<sup>1)</sup> war schon der umgekehrte Übergang der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation beobachtet worden.

Bei den Versuchen A und B, also bei Fällung mit Kohlensäure, war, wie bereits erwähnt, die Rückbildung von etwas 7-Nitrostilben (Schmp. 75°) beobachtet worden (bei A 0.73 g, bei B 0.48 g). Ferner ließen sich bei beiden Versuchen auch geringe Mengen eines dunkler gelben, gut krystallisierten Körpers isolieren, der sich als identisch erwies mit dem zweiten 7-Nitrostilben<sup>2)</sup> vom Schmp. 128—128.5° (bei A 0.04 g, bei B 0.01 g).

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zeigen die beiden stereoisomeren Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methane ein verschiedenartiges Verhalten: die  $\beta$ -Modifikation (Schmp. 97—98°) ist die beständigere. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 170° ließen sich aus der nur sehr wenig bräunlich gefärbten Schmelze durch Krystallisation aus Petroläther 90 % des angewandten Materials unverändert zurückgewinnen. Eine Spur 7-Nitrostilben hatte sich beim Erhitzen gebildet. Eine Umwandlung in die  $\alpha$ -Modifikation war mit Sicherheit nicht festzustellen. Im Gegensatz hierzu trat bei der  $\alpha$ -Modifikation (Schmp. 130—131°) sehr rasch Dunkelbraunfärbung der Schmelze unter Entwicklung eines nitrilartig riechenden Körpers ein, so daß das Erhitzen (auf 170°) nur  $\frac{1}{2}$  Stunde fortgesetzt wurde. Die Schmelze wurde unter Be-

<sup>1)</sup> A. 355, 277 [1907].

<sup>2)</sup> Siehe folgende Abhandlung.

handlung mit Blutkohle aus Petroläther umkrystallisiert und hierbei nur 63 % des angewandten Materials unverändert zurückgewonnen, 6 % fanden sich als 7-Nitrostilben vom Schmp. 75°, eine Spur als 7-Nitrostilben vom Schmp. 128° wieder<sup>1)</sup>; die Anwesenheit des letzteren ist wahrscheinlich auf eine Umlagerung<sup>2)</sup> primär entstandenen 7-Nitrostilbens vom Schmp. 75° zurückzuführen. Eine Bildung von niedrigschmelzender  $\beta$ -Modifikation war nicht festzustellen.

### 262. Friedrich Heim:

#### Zur Kondensation von Phenylnitromethan mit Benzaldehyd. Über *cis*- und *trans*-7-Nitro-stilben.

(Eingegangen am 21. Juni 1911.)

Knoevenagel und Walter<sup>3)</sup> haben Benzaldehyd und Phenylnitromethan mit Hilfe aliphatischer Basen kondensiert und dabei 7-Nitro-stilben (Benzyliden-phenyl-nitromethan) vom Schmp. 75° in einer Ausbeute von 60—70 % der Theorie gewonnen.

Bei dreimaliger Darstellung größerer Mengen der Substanz nach diesem Verfahren erhielt ich jedesmal eine Ausbeute von nur etwa 50 % der Theorie; ferner wurde beobachtet, daß es selbst bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht gelang, einen scharfen und so hohen Schmelzpunkt zu erzielen. Auch durch Destillation des 7-Nitrostilbens im Vakuum konnte der Schmelzpunkt nicht verbessert werden.

Erst bei Anwendung von Petroläther als Krystallisationsmittel zeigte sich die Ursache dieser Erscheinungen. Es kam nämlich neben dem nun scharf bei 75° schmelzenden hellgelben 7-Nitrostilben in in einer Menge von 7—10 % eine dunklergelbe, am Licht grünlichgelb werdende Substanz heraus, deren derbere Krystalle sich von den langen Nadelchen des ersteren augenfällig unterschieden, und deren Schmelzpunkt bei 128—128.5° lag. Der Analyse zufolge hat der Körper dieselbe Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}O_2N$  wie das 7-Nitrostilben (75°).

Die naheliegende Vermutung, daß in diesem Körper das stereoisomere 7-Nitro-stilben vorliege, fand durch seine Reaktionen

<sup>1)</sup> Aus diesem Verhalten den naheliegenden Schluß auf eine der Abspaltung von Methylalkohol besonders günstige Konfiguration der  $\alpha$ -Modifikation zu ziehen, erscheint mir zu unsicher.

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> B. 37, 4509 [1904].