

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].

volle Bestätigung. Er gibt, ebenso wie 7-Nitrostilben (75°), mit verdünntem methylalkoholischem Kali eine farblose Lösung, aus der sich mit Kohlendioxyd bezw. mit Chlorammonium und Luft eine weiße Substanz fällen läßt, die sich durch Krystallisieren aus Petroläther in die Krystalle des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-Oxy-Methans trennen läßt<sup>1)</sup>. Die Identität beider Körper wurde durch ihre Schmp. 130—131° bezw. 97—98° und Mischproben nachgewiesen.

Dieses Verhalten läßt keinen Zweifel, daß in dem dunklergelben Körper vom Schmp. 128—128.5° das zweite isomere 7-Nitrostilben vorliegt.

Beide Isomeren lassen sich durch Erhitzen bezw. Destillieren zum Teil in einander umwandeln:

1. Schmp. 75°  $\longrightarrow$  Schmp. 128°. Erhitzt man reines 7-Nitrostilben (75°) auf ca. 170°, so lassen sich nachher ca. 3—5 % vom Schmp. 128° durch Krystallisation aus Petroläther und Auslesen isolieren.

2. Schmp. 128°  $\longrightarrow$  Schmp. 75°. 7-Nitrostilben vom Schmp. 128° geht beim Destillieren im Vakuum [Sdp. 198—200° bei 12 mm] zum kleinen Teil in 7-Nitrostilben (75°) über.

Dieser Befund erklärt auch, warum es bei einem früheren Reinigungsversuche durch Destillation nicht gelang, scharf bei 75° schmelzendes 7-Nitrostilben zu erhalten: Bei der Destillation (Sdp. 215—216° bei 24—25 mm) wurde ein bei ca. 70° sehr unscharf schmelzendes Destillat erhalten, das sich später als zu ca. 7—10 % aus 7-Nitrostilben (128°) bestehend erwies (getrennt durch Krystallisation aus Petroläther)<sup>2)</sup>.

Alkohol eignet sich nicht als Krystallisationsmittel zur Trennung, weil die Krystalle daraus nicht in so guter, zum Auslesen geeigneter Ausbildung kommen.

Analyse von 7-Nitrostilben vom Schmp. 128—128.5°:

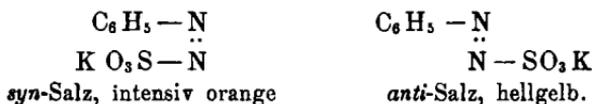
0.1532 g Sbst.: 0.4197 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 10.4 ccm N (11°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.62, H 4.92, N 6.24.  
Gef. > 74.71, > 5.18, > 6.21.

<sup>1)</sup> A. 355, 275 [1907] und vergl. vorige Abhandlung.

<sup>2)</sup> Es wurde gelegentlich ein Mattwerden von 7-Nitrostilben-Krystallen, die aus Alkohol gekommen waren, beim Liegen am Licht bemerkt. Solche mattgewordenen Krystalle ließen sich durch Krystallisation aus Petroläther und Auslesen in die beiden isomeren 7-Nitrostilbene zerlegen und letztere wurden dann auch am Licht nicht mehr matt.

Es ist interessant, daß das 7-Nitro-stilben vom Schmp. 75° hellgelb, das Isomere vom Schmp. 128° intensiv gelb bis grünlichgelb ist. Dieser Unterschied in der Färbung erinnert an die *syn*- und *anti*-Diazosulfonate<sup>1)</sup>:



Infolge der geringen Ausbeute an 7-Nitrostilben wurde der ölig gebliebene Teil der Kondensationsmasse weiter untersucht. Ein Teil des Benzaldehyds und des Phenylnitromethans wurden unverändert wiedergefunden, aber weiter zeigte sich, daß bei der Kondensation außer den beiden isomeren 7-Nitrostilbenen noch drei weitere Körper von höherem Kohlenstoffgehalt entstanden sind.

Aus dem Öl hatten sich nach längerem Stehen filzige gelbe Krystalle abgeschieden:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (VI). Durch Destillation im Vakuum wurde der Rest in mehrere Teile zerlegt; zuerst gingen flüssige Anteile, Benzaldehyd und Phenylnitromethan, über, dann folgten fest werdende Substanzen, die, noch aus Gemischen bestehend, durch Krystallisation aus Petroläther unter Zuhilfenahme der mühsamen Methode des Auslesens, sich in die im Folgenden beschriebenen Einzelsubstanzen zerlegen ließen. Sie bestanden hauptsächlich aus den beiden 7-Nitrostilbenen, einem Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$  (V) vom Schmp. 212°, neben etwas  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$  (I). Letztere Substanz (Schmp. 177°) wurde besonders reichlich aus dem Alkohol erhalten, mit dem das bei der Kondensation nach Knoevenagel und Walter gebildete rohe 7-Nitrostilben nach dem Absaugen der öligen Kondensationsanteile gewaschen worden war. Der Körper ist in dem Öl leicht löslich, scheidet sich aber beim Verdünnen desselben mit Alkohol, worin er schwer löslich ist, krystallinisch ab.

Durch einen besonderen Versuch war festgestellt worden, ob sich der eine oder andere dieser Körper vielleicht bei der Destillation des in dem Öle noch vorhandenen 7-Nitrostilbens gebildet haben könnte. Tatsächlich ergab sich, daß bei der Destillation von reinem, einheitlichen 7-Nitrostilben vom Schmp. 75° im Vakuum außer einigen Prozenten seines Raumisomeren vom Schmp. 128° auch in ganz geringer Menge der Körper  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$  (V) vom Schmp. 212° entsteht.

Die Bildung dieser beiden Körper (Schmp. 128° und 212°) bei der Kondensation war also erst sichergestellt, wenn dieselben aus

<sup>1)</sup> Lehrbuch Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. I, 286; Hantzsch, Diazoverbindungen (Ahrensche Sammlung), S. 26.

dem öligen Teil der Kondensationsmasse ohne Destillation, also z. B. durch Krystallisation isoliert waren.

Beide Körper ließen sich denn auch bei einem größeren Versuche durch Krystallisation herausholen. Das rohe 7-Nitrostilben, das zur ersten Reinigung einmal aus Alkohol umkrystallisiert war, konnte durch Krystallisation aus Petroläther in beide Isomeren zerlegt werden. In der stark eingeeengten alkoholischen Krystallisationsmutterlauge wurde der Körper  $C_{21}H_{15}ON$  (V) gefunden. Ihre Entstehung bei der Kondensation ist also erwiesen.

Über die Mengenverhältnisse, in denen diese Körper entstehen, sind infolge eingetretener Verluste nur schätzungsweise Angaben möglich. Das rohe 7-Nitrostilben enthält ca. 7—10 % 7-Nitrostilben vom Schmp. 128°. Die Körper  $C_{21}H_{17}O_2N$  (Schmp. 102—103°),  $C_{21}H_{18}O_4N_2$  (Schmp. 177°) und  $C_{21}H_{15}ON$  (Schmp. 212°) entstehen in etwa gleichen, aber in geringeren, ungefähr halb so großen Mengen als 7-Nitrostilben (Schmp. 128°).

Die drei Körper haben sämtlich 21 Kohlenstoffatome; es ist wahrscheinlich, daß sie in genetischem Zusammenhang mit einander stehen.

Der erste Körper,  $C_{21}H_{18}O_4N_2$ , ist vermutlich 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan (I), entstanden durch Kondensation von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Phenylnitromethan (Formel s. S. 2021).

0.1648 g Sbst.: 0.4207 g  $CO_2$ , 0.0772 g  $H_2O$ . — 0.1844 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 753.5 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_2$ . Ber. C 69.57, H 5.01, N 7.75.

Gef. • 69.62, • 5.24, • 7.77.

Weiß, feine, etwas filzige Kryställchen, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in methylalkoholischem Alkali. Enthält keine aliphatische Doppelbindung (Permanganatprobe). Schmp. 177—178.5°.

Es liegt hier die erste Beobachtung eines Falles vor, bei dem ein aromatischer Aldehyd sich mit mehr als einem Molekül eines primären Nitrokörpers kondensiert.

Konzentrierte Alkalilauge wandelt die Substanz beim Erwärmen unter Abspaltung von  $NO_2H$  (Jodkalium-Stärke-Reaktion) ziemlich leicht in den folgenden Körper  $C_{21}H_{15}ON$  vom Schmp. 212° (Mischprobe) um.

Dieser zweite Körper,  $C_{21}H_{15}ON$ , ist vermutlich  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl-isoxazol (V). Er ist unlöslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien, ebenso in konzentrierter Salzsäure und verträgt ohne Veränderung längeres Kochen sowohl mit starker Alkalilauge wie mit

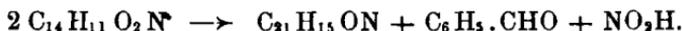
konzentrierter Salzsäure; eine Oximidogruppe enthält er also nicht; in geschmolzenem Zustande ist er farblos, ist also kein Nitrosokörper.

Sehr schwer löslich in Alkohol, aus dem er in feinen weißen Nadelchen krystallisiert, leichter löslich in Eisessig; Schmp. 212°.

0.1409 g Sbst.: 0.4366 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. — 0.1808 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 751 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 84.80, H 5.09, N 4.73.  
Gef. > 84.51, > 5.20, > 4.78.

Derselbe Körper vom Schmp. 212° (Mischprobe) entsteht übrigeus in recht guter Ausbeute, wenn man auf 7-Nitro-stilben überschüssige wäßrige Kalilauge (1:1) bei Wasserbadtemperatur einwirken läßt<sup>1)</sup>. Es findet eine sehr heftige Reaktion statt, bei der Benzaldehyd abgespalten wird (der teilweise als solcher, teilweise als Benzoesäure<sup>2)</sup> (Schmp.) und Benzylalkohol (Sdp.) aufgefunden wird); in der alkalischen Flüssigkeit ist dann salpetrige Säure nachweisbar<sup>3)</sup>:



Vielleicht wird zunächst 1 Mol. 7-Nitrostilben durch das Alkali gespalten in Benzaldehyd und Phenyl-nitro-methan [wie dies ähnlich Priebs<sup>4)</sup> beim Phenyl-nitro-äthylen beobachtet hat], worauf sich letzteres mit noch unverändertem 7-Nitrostilben zu

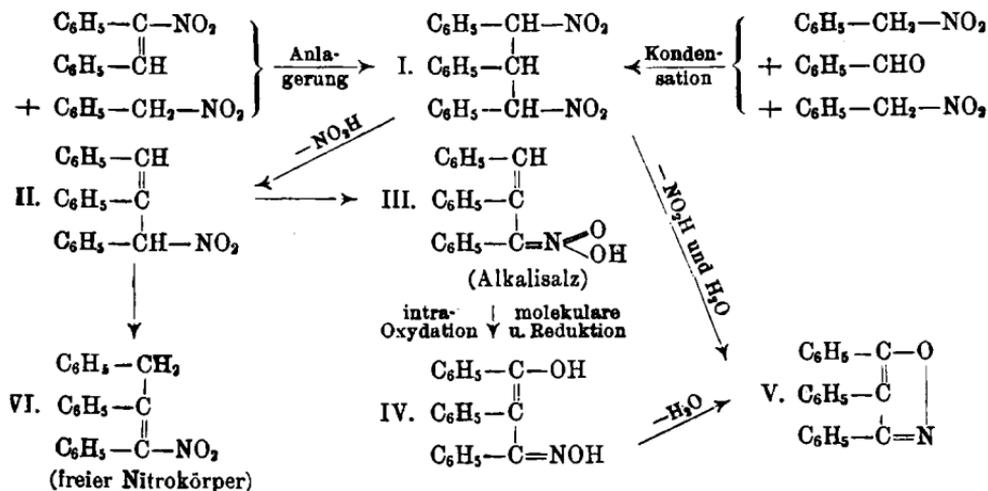
<sup>1)</sup> Derselbe Körper wurde von mir (durch Einwirkung von wäßriger Kalilauge (1:1) auf das Methylalkoholadditionsprodukt des 7-Nitrostilbens, das 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-oxymethan vom Schmp. 131°) bereits gelegentlich der Ausarbeitung meiner Doktorarbeit im Chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin erhalten (vergl. meine Dissertation S. 73, Berlin 1906). Die Reaktion wird zur Zeit dort von Hrn. Prof. J. Meisenheimer und Hrn. K. Weibezahn genau untersucht. Die bisher erhaltenen Resultate lassen, wie Hr. Prof. Meisenheimer mir mitteilt, keinen Zweifel mehr, daß dem Körper C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ON tatsächlich die oben geäußerte Konstitution zukommt.

<sup>2)</sup> Es wurde zweimal beobachtet, daß sich aus der Benzoesäure (nach dem Verjagen des Äthers) auf dem Wasserbad etwas braune Stickoxyde entwickelten; diese Erscheinung dürfte auf einen geringen Gehalt an Benznitrosäure zurückzuführen sein, entstanden aus geringen Mengen bei der Reaktion aus 7-Nitrostilben abgespaltenen Phenylnitromethans beim Ansäuern der nitrithaltigen alkalischen Lösung; vergl. F. Heim, B. 43, 3420 [1910].

<sup>3)</sup> Gelegentlich, aber nicht immer, war auch das Auftreten von Ammoniak zu beobachten.

<sup>4)</sup> A. 225, 331 [1884].

1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan (I) zusammenlagert, welches dann wieder durch Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{H}$  und Wasser in das Triphenyl-isoxazol (V) übergehen würde:



Die Verbindung ist sowohl nach ihren Eigenschaften wie nach den Erscheinungen bei ihrer Entstehung identisch mit dem von Julius Schmidt beim Erwärmen von *symm.*  $\beta$ -Diphenyl-dinitroäthan mit Kalilauge (1:1.5) erhaltenen Körper vom Schmp.  $212-214^{01}$ .

Die Entstehung der Substanz bei der Kondensation von Phenylnitromethan mit Benzaldehyd ist daher vermutlich durch die Gegenwart des Alkalis (Soda bzw. Methylamin) veranlaßt und erfolgt aus dem primär gebildeten 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan durch Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{H}$  und Wasser.

Der dritte in der Kondensationsmasse aufgefundene Körper,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , unterscheidet sich von dem Triphenyl-dinitro-propan durch einen Mindergehalt von  $\text{NO}_2\text{H}$ ; seine Entstehung könnte also auf eine Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{H}$  aus demselben zurückzuführen sein ( $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{VI}$ ). Der Körper II, der zunächst entstehen müßte, würde sich in den Körper VI mit konjugierter Anordnung der Doppelbindungen umlagern.

<sup>1)</sup> B. 34, 3542 [1901]. Schmidt gibt dort die wegen der paaren Valenzzahlen unmögliche Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}$  an; in M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist die Substanz unter  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$  angeführt. Schmidts Analyse stimmt aber im Kohlenstoff besser auf  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$ .

Der Körper ist also vermutlich 7'-Benzyl-7-nitrostilben [1.2.3-Triphenyl-1-nitro-propen-(1)]. Er hat die von dieser Formel geforderten Eigenschaften: er ist gelb und enthält eine aliphatische Doppelbindung (Permanganatprobe); in methylalkoholischem Alkali löst er sich langsam farblos auf (Addition von Alkalimethylat), aus dieser Lösung läßt sich eine weiße Substanz, vermutlich das Methylalkoholadditionsprodukt, fällen<sup>1)</sup>.

0.1003 g Sbst.: 0.2928 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. — 0.2313 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 741 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 79.96, H 5.44, N 4.45.  
Gef. » 79.62, » 5.79, » 4.57.

Gelbe, filzige Krystalle aus Alkohol, feine Nadelchen aus Petroläther. Schmp. 102—103°.

Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan nach Knoevenagel und Walter entstehen also fünf Substanzen:

C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N,	Schmp. 75°	} <i>cis</i> - und <i>trans</i> -7Nitrostilben
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N,	» 128—128.5°	
C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ,	» 177—178.5°	
C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N,	» 102—103°	7'-Benzyl-7-nitrostilben
C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ON,	» 212°	α, β, γ-Triphenylisoxazol.

Die drei Substanzen C<sub>21</sub> stehen wahrscheinlich in folgendem Zusammenhang: Bei der Kondensation entsteht als Nebenprodukt aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Phenylnitromethan 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitropropan (I), daraus durch Abspaltung von NO<sub>2</sub>H (über Zwischenkörper II) 7'-Benzyl-7-nitrostilben (VI) und durch Abspaltung von NO<sub>2</sub>H und Wasser (wohl über die Zwischenkörper II, III und IV) unter Ringschluß das α, β, γ-Triphenylisoxazol (V).

<sup>1)</sup> Analog der Addition von Methylat an 7-Nitrostilben; vergl. vorige Abhandlung.