

199. Adolf Sonn und Albert Schellenberg: Über die katalytische Reduktion von ω -Nitrostyrolen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

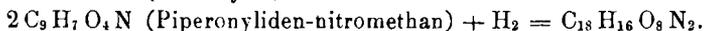
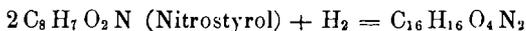
(Eingegangen am 28. September 1917.)

Wiederholt sind schon die durch Kondensation von Aldehyden mit Nitromethan leicht zugänglichen ω -Nitrostyrole der Reduktion unterworfen worden. Während Alexejew¹⁾ und auch Priebis²⁾ aber überhaupt nicht zu einem bestimmten Ergebnis kamen, erhielten Bouveault und Wahl³⁾ bei der Reduktion mittels Aluminiumamalgams oder Zinkstaub und Eisessig die Oxime des Phenylacetaldehyds und seiner Derivate. Rosenmund⁴⁾ schließlich führte die Reduktion bis zum gesättigten Amin weiter, indem er die Oxime mit Natriumamalgam in Eisessig-Alkohol behandelte. Immer bildeten sich jedoch in erheblichem Maße auch amorphe Produkte, die nicht untersucht wurden.

Bei allen Versuchen hatte ferner die Reduktion an der Nitrogruppe eingesetzt. Es war von Interesse zu prüfen, ob man durch Anwendung der katalytischen Hydrierungsmethoden in der Kälte unter Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff zu den gesättigten Nitrokörpern gelangen könne.

Als Katalysator benutzten wir nach Willstätter hergestelltes Platinschwarz, als Lösungsmittel Alkohol und Eisessig. Ein Versuch mit kolloidalem Palladium nach Paal hatte im allgemeinen dasselbe Ergebnis.

Die Aufnahme des Wasserstoffs beginnt sofort beim Schütteln des Absorptionsgefäßes. Es wird bei Anwendung von Alkohol etwa die zur Sättigung der doppelten Bindung nötige Menge Gas verbraucht; aber die erwarteten gesättigten Nitroverbindungen bilden sich nicht. Vielmehr erhält man schön krystallisierende Körper, die aus 2 Molekülen des angewandten Nitrostyrols unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entstanden sind:



Ähnliches war schon früher beobachtet worden. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Nitrostyrol gelangte Holleman⁵⁾ zu

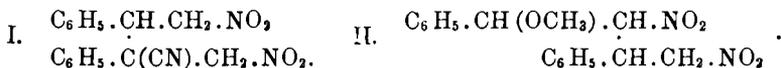
¹⁾ B. 6, 1208 [1873]. ²⁾ A. 225, 321 [1884].

³⁾ Bl. [3] 29, 519; C. r. 134, 1145.

⁴⁾ B. 42, 4778 [1909]; 43, 3412 [1910].

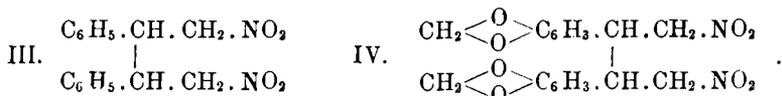
⁵⁾ R. 23, 283 [1904].

2 stereoisomeren Körpern, für die er die Konstitution I nachweisen konnte.

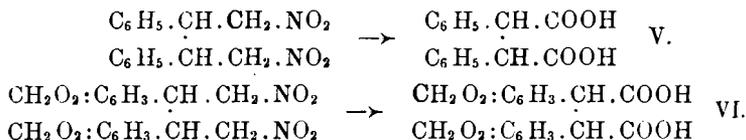


Meisenheimer¹⁾ erhielt aus Nitrostyrol und Natriummethylat eine Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, deren Eigenschaften recht gut der ihr zugeteilten Formel II entsprachen.

Für die von uns erhaltenen Verbindungen ließ sich beweisen, daß ihnen folgende Formeln zukommen:



Sie reduzieren sodaalkalische Permanganatlösung nicht: sie sind gesättigt. Aus der Analyse der Natriumverbindungen folgt, daß zwei salzbildende Gruppen im Molekül vorhanden sind. Die Kuppelung mit Benzoldiazoniumacetat-Lösung nach Bamberger²⁾ ergibt gut krystallisierende Dihydrzone, wodurch die Gegenwart von 2 primären Nitrogruppen erwiesen ist. Damit stimmt auch überein, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die alkalische Lösung schön krystallisierende Tetrabromderivate entstehen. Durch Behandlung der Natriumsalze mit Permanganat lassen die Verbindungen sich schließlich zu Derivaten der Bernsteinsäure oxydieren:



Bei der Reduktion in Alkohol-Lösung entstehen nun je zwei isomere Verbindungen (α und β) der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Für die β -Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ aus Piperonyliden-nitromethan konnten wir auch die Konstitution IV in gleicher Weise wie für den isomeren Körper α beweisen; nur gelang es uns bei der geringen Substanzmenge nicht, durch Oxydation das Derivat der Diphenylbernsteinsäure zu erhalten. Darnach ist die Isomerie der beiden Verbindungen räumlicher Art.

Von der β -Verbindung der Formel I stand uns nur so wenig Material zur Verfügung, daß wir auf den Konstitutionsbeweis verzichten mußten; wir können nur vermuten, daß auch hier Raum-isomerie vorliegt.

¹⁾ B. 38, 466 [1906]; A. 355, 249 [1907].

²⁾ B. 31, 2629 [1898].

Bei Gegenwart von Eisessig verläuft die Reduktion ein wenig anders. Die Wasserstoffabsorption ist etwa doppelt so stark wie bei der Reduktion in Alkohol. Dabei sind die Ausbeuten an den Kondensationsprodukten geringer; vom Nitrostyrol-derivat (III) ließ sich die β -Verbindung überhaupt nicht auffinden. Neben einer größeren Menge von unbestimmbaren, amorphen und harzigen Produkten ließen sich dagegen die Oxime des Phenyl-acetaldehyds und Methylendioxyphenyl-acetaldehyds isolieren.

Reduktion des ω -Nitro-styrols in Alkohol.

Der aus Schwefelsäure und Zink entwickelte Wasserstoff wurde durch Waschflaschen mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung, 33-proz. Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure geleitet und im Skitaschen¹⁾ Apparat auf einen Überdruck von etwa $\frac{1}{4}$ Atmosphäre gebracht. Als Absorptionsgefäß verwandten wir eine Dennstedtsche Natronkalkröhre, zur Kontrolle der Absorptionsgeschwindigkeit wurde zwischen Gasometer und Ente eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche eingeschaltet.

Für die Darstellung des Nitrostyrols benutzten wir die Vorschrift von Bouveault und Wahl²⁾.

15 g fein zerriebenes Nitrostyrol werden in 30 ccm absolutem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0.75 g Platinschwarz reduziert. Sofort nach Beginn des Schüttelns setzt bei lebhafter Wasserstoffabsorption unter Erwärmung die Reaktion ein. Es bildet sich eine schwer lösliche, weiße, kristallinische Substanz, wodurch die Farbe des Reaktionsgemisches von rein gelb allmählich in grauweiß übergeht. Die Absorption nimmt allmählich ab und ist nach etwa 4 Stunden nur noch sehr gering. Es ist ungefähr die für 1 Mol. Nitrostyrol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden.

Der entstandene dicke, graue Brei wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen (A = 8 g). Zur Trennung vom Platin kocht man mit 250 ccm Eisessig aus, wobei sich die Lösung tief rot färbt. Von Platin und ungelösten grauen Flocken (B) abfiltriert, scheiden sich aus der heißen Lösung neben geringen gallertartigen, grauen Massen anscheinend hexagonale Prismen ab (2.8 g). Nach zweimaligem Umlösen aus der hundertfachen Menge Eisessig war das

α, δ -Dinitro- β, γ -diphenyl-butan, α -Verbindung der Formel III, rein. Für die Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1653 g Sbst.: 0.3894 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2904 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 12.45 ccm N (15°, 764 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₆H₁₆O₄N₂ (300.23). Ber. C 63.98, H 5.37, N 9.33.
Gef. » 64.25, 63.77, » 5.50, 5.45, » 9.35.

¹⁾ B. 45, 3595 [1912].

²⁾ C. r. 134, 1147.

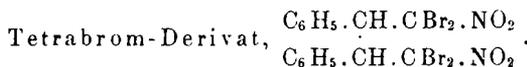
Die Verbindung beginnt beim langsamen Erhitzen im Capillarrohr oberhalb 210° sich zu bräunen, von 230° an zu sintern und schmilzt dann bei 238° (unkorr.) unter stürmischer Gasentwicklung zu einer tiefdunklen Flüssigkeit. Vielleicht war das bei den Versuchen von Bouveault und Wahl¹⁾ in geringer Menge entstandene Produkt vom Schmp. 240° mit dieser α -Verbindung identisch. Sie löst sich in Wasser und Äther nicht, kaum in Ligroin, sehr schwer in Alkohol und Chloroform. In heißem Aceton, Essigester und Eisessig ist sie mäßig leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, leichter in siedendem Xylol. Aus Benzol und Xylol erhält man Nadeln, aus Aceton mehr oder minder breite Tafeln, aus den übrigen Lösungsmitteln anscheinend hexagonale Prismen, die oft an beiden Enden zugespitzt und keulenförmig zu Büscheln vereinigt sind. In Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt, entfärbt sie nur äußerst langsam sodaalkalische 2-proz. Permanganatlösung.

Natriumverbindung. 0.5 g Substanz werden in 20 ccm Methylalkohol und 2 g (2 Mol.) einer Lösung von 2 g Natrium in 48 g Methylalkohol auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln so lange gelinde erwärmt, bis fast alles gelöst ist. Vom Ungelösten abfiltriert, wird die bordeauxrote Lösung in 200 ccm Äther gegossen. Die in rein weißen Flocken sich abscheidende Natriumverbindung wird nach dem Absetzen sofort abgesaugt, rasch mit trockenem Äther mehrmals gewaschen und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2180 g Sbst.: 0.080 g Na_2SO_4 . — 0.1924 g Sbst.: 0.0772 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$ (344.21). Ber. Na 13.36. Gef. Na 13.09, 13.01.

Die Natriumverbindung zieht äußerst begierig Wasser an und färbt sich an der Luft leicht unter Verharzung braun.



Zu einer in der eben angegebenen Weise hergestellten Lösung von 0.5 g Substanz in 20 ccm Methylalkohol und 6 g (6 Mol.) Natriummethylat-Lösung fügt man unter Eiskühlung gut gekühltes 2-proz. Bromwasser bis zur deutlichen Gelbfärbung. Die in gelblich weißen Flocken ausgefallene Bromverbindung wird abfiltriert und auf Ton getrocknet (0.43 g).

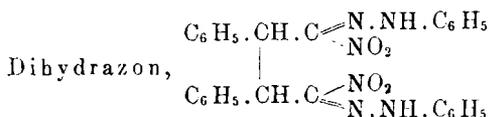
Zur Analyse wurde zweimal aus 80 ccm Äthylenchlorid umkrytallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

¹⁾ a. a. O.

0.1984 g Subst.: 0.2440 g AgBr

$C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4$ (615.88). Ber. Br 51.91. Gef. Br 52.34.

Das Tetrabromderivat schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 219° (unkorr.) unter starker Gasentwicklung, nachdem es von 210° ab sich etwas bräunt und oberhalb 217° ein wenig sintert. Es löst sich nicht in Äther und Ligroin, kaum in Aceton und Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Essigester, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Benzol, mäßig leicht in heißem Äthylencblorid. Es krystallisiert aus allen Lösungsmitteln in kleinen, schmalen, farblosen Prismen, z. T. mit zur Längsachse geneigten Endflächen.



Zu einer Lösung von 1 g Substanz in 50 ccm Methylalkohol und 4 g (2 Mol.) Natriummethylat-Lösung (wie vorstehend) gibt man unter Eiskühlung 50 ccm (2 Mol.) einer Diazoniumacetat-Lösung, frisch bereitet aus 3.1 g Anilin in 12.5 ccm konzentrierter Salzsäure und Eis, 3 g Kaliumnitrit und 12.5 g krystallisiertem Natriumacetat. Die ausgefallenen, rein gelben Flocken werden beim Trocknen auf Ton allmählich orangerot. 3 g. Das erhaltene Produkt löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzol, doch fällt beim Kochen bald darauf ein krystallinischer, orangeroter Körper aus, der in den angewandten Lösungsmitteln dann sehr schwer löslich ist. Die ganze Menge wird mit 150 ccm Alkohol eine Minute gekocht, der Rückstand aus 70 ccm Xylol umkrystallisiert. Nochmaliges Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht. 1.5 g.

0.1700 g Subst. (im Vakuum bei 100° getr.): 24.3 ccm N (22° , 767 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{28}H_{24}O_4N_6$ (508.39). Ber. N 16.53. Gef. N 16.43.

Das orangerote Hydrazon schmilzt bei langsamem Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung bei $213\text{--}214^\circ$ (unkorr.) zu einer dunklen Flüssigkeit. Es ist in Chloroform ziemlich schwer, in heißem Xylol ziemlich leicht, in allen anderen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer oder kaum löslich. Es krystallisiert in kleinen, gelben, oft zu Büscheln und Garben vereinigten Prismen, die mitunter Tafelform annehmen.

Oxydation zur β -*symm.*-Diphenyl-bernsteinsäure.

Das Natriumsalz (s. oben) aus 1 g Substanz wird in 100 ccm Wasser aufgenommen und hierzu die berechnete Menge Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Die Lösung entfärbt sich im Laufe einiger Stunden unter Abscheidung von Braunstein vollständig. Durch

Zugabe von Kaliumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure wird das Mangansuperoxyd in Lösung gebracht und die entstandene Säure aus der gelblichen Lösung fraktioniert gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren der zweiten, rein weißen Fraktion aus Alkohol erhielten wir 0.5 g β -*symm.*-Diphenylbernsteinsäure in feinen Nadeln und auch in derben, mitunter an einem Ende zugespitzten Prismen.

Das schwer lösliche Silbersalz wurde für die Analyse im Toluolbad getrocknet.

0.2182 g Subst.: 0.0974 g Ag.

$C_{16}H_{12}O_4Ag_2$ (483.94). Ber. Ag 44.58. Gef. Ag 44.64.

Die Säure schmolz bei 242° (unkorr.), während Anschütz und Bendix den Schmelzpunkt bei 245° und Roser bei raschem Erhitzen bei 252° gefunden haben. Aus den Mutterlaugen konnte durch Einengen eine geringe Menge unreiner Säure, in zu Büscheln vereinigten, langen, schmalen und oft sich an den Enden ein wenig verjüngenden Prismen gewonnen werden, die den von Reimer und von Hell und Weinzweig beobachteten Schmp. 229° hatten.

Reduktionsversuche mit kleineren Mengen des Dinitro-diphenylbutans mittels Natriumamalgams oder Eisenfeile und Essigsäure ergaben, daß die Reduktion nicht sehr leicht und glatt verläuft. Sie scheinen für die Konstitutionsbestimmung wenig geeignet zu sein.

Die Substanz B (s. oben), deren Menge 4.2 g beträgt, besteht aus einem grauweißen Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Sie enthält noch einen Teil des Platins, und zwar chemisch gebunden, so daß es durch Kochen mit Eisessig nicht abgespalten wird, wohl aber durch Behandlung mit Natriummethylat in der Wärme. Aus dem durch Ansäuern der roten alkalischen Lösung erhaltenen Produkt läßt sich aber keine reine Verbindung isolieren.

Auch führt die Einwirkung von Bromwasser oder von Benzoldiazoniumacetat-Lösung auf die alkalische Lösung nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Stets entstehen niedrig und unscharf schmelzende Produkte, die sich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht lösen und sich beim allmählichen Abdunsten der Lösungsmittel als harzige, braune Öle abscheiden.

β -Verbindung der Formel III.

Das klare, gelbe Filtrat von Substanz A wurde im Vakuum bei 40° auf etwa 50 ccm eingeeengt, nach dem Abkühlen dann mit Eis und 20 ccm *n*-Natronlauge versetzt. Die rote Flüssigkeit, zur Entfernung der harzigen Nebenprodukte mehrmals mit Äther durchge-

schüttelt, lieferte beim vorsichtigen Ansäuern einen in gelblichen Flocken sich abscheidenden Körper. Auf Ton getrocknet: 6.5 g. Außer in Ligroin, ist er in allen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Durch Fällen aus seinen Lösungen mittels Ligroins ist er nicht rein zu erhalten. Er löst sich leicht in Natriummethylat mit tieferer Farbe. Die Behandlung dieser alkalischen Flüssigkeit mit Bromwasser oder Benzoldiazoniumacetat-Lösung führte stets zu unbestimmbaren Produkten.

Als schließlich der durch Eindampfen im Vakuum erhaltene Rückstand des Filtrats von Substanz A (aus mehreren Versuchen) in wenig Benzol aufgenommen, bis zum Beginn der Trübung mit Ligroin versetzt und wiederholt mit Tierkohle ausgekocht wurde, setzten sich beim allmählichen Abdunsten der schwach gelb gefärbten Lösung neben einem braunen, harzigen Öl an den Wänden des Gefäßes flächenreiche, derbe Krystalle ab. Sie wurden mechanisch entfernt; nach zweimaligem Umlösen aus Ligroin waren sie rein.

0.1330 g Stbst. (im Exsiccator getr.): 10.95 ccm N (26°, 765 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ (300.23). Ber. N 9.33. Gef. N 9.39.

Beim langsamen Erhitzen schmilzt die Verbindung nach vorhergehender Sinterung bei 97—98° (unkorr.) zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die sich gegen 190° unter Gasentwicklung zersetzt. Sie löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, äußerst leicht in Essigester und Benzol; sehr leicht auch in warmem Alkohol. In kaltem Ligroin wenig löslich, geht sie in der Wärme in reichlicher Menge in Lösung und krystallisiert daraus in farblosen, perlmutterglänzenden, oft viereckigen Schuppen.

Reduktion von ω -Nitro-styrol in Eisessig.

Es wurde eine Suspension von 10 g Nitrostyrol und 0.5 g Platin in 30 ccm Eisessig reduziert. Sofort nach Beginn des Schüttelns trat unter lebhafter Wasserstoffabsorption und mäßiger Erwärmung eine Reaktion ein. Das Nitrostyrol ging bald in Lösung, und nach etwa 20 Minuten begann aus der klaren, gelben Lösung ein rein weißer, krystallinischer Körper sich abzuscheiden.

Nach 4 Stdn. war die Wasserstoffabsorption nur noch gering; es waren etwa 2 l Gas verbraucht statt der für 1 Mol. Nitrostyrol berechneten Menge von 1.2 l.

Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt (1.95 g) wies bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus ungefähr der hundertfachen Menge Eisessig den Schmp. 238° des reinen Dinitro-diphenyl-butans (Formel III) auf.

Das klare, gelblichgrüne Eisessigfiltrat wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und unter Zugabe von Eis mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht. Das hierbei anfangs ölig ausgefallene Produkt erstarrte bald. Abfiltriert und auf Ton getrocknet, stellte es ein amorphes, bräunlich-rotes Pulver dar (2 g). Es bestand aus unbestimmbaren, nicht rein zu erhaltenden Substanzen.

Das alkalische Filtrat wurde in der Kälte mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Das ausgefallene braune Öl nahm man in Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein braunes, harziges, von langen Spießen durchsetztes Produkt (4.3 g). Mehrmals aus der dreißigfachen Menge Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, lieferte es 1.12 g einer in schönen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmp. 97°. Sie stimmte außer im Schmelzpunkt auch in allen anderen Eigenschaften mit dem zuerst von Dollfus¹⁾ erhaltenen Oxim des Phenyl-acetaldehyds vollkommen überein.

Beim gelinden Erwärmen des alkalischen Filtrats machte sich ferner der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Es ist also z. T. die Reduktion bis zu Aminoverbindungen weitergegangen; dadurch wird der stärkere Wasserstoffverbrauch im Vergleich zu der Reduktion in alkoholischer Lösung erklärlich.

Reduktion von Piperonyliden-nitro-methan in Alkohol.

Für die Reduktion wurden 14 g fein zerriebenes Piperonyliden-nitromethan und 0.7 g Platin in 40 ccm abs. Alkohol suspendiert.

Auch hier begann beim Schütteln sofort die Wasserstoffabsorption, wengleich in geringerer Stärke und ohne merkbare Erwärmung.

Nach etwa einer halben Stunde konnte die Bildung eines gelblich-weißen, anscheinend krystallinischen Körpers wahrgenommen werden. Die Reaktion wurde nach etwa 5 Stdn. unterbrochen. Die abgesaugte Krystallmasse wurde mit Alkohol und Äther gewaschen; ihre Menge betrug 14.2 g. Sie bestand neben Platin aus gelblichen und weißen Krystallen. Zur Trennung von Platin erwärmte man die Substanz kurze Zeit mit 400 ccm Eisessig, wobei anscheinend ein Teil sich unter Dunkelfärbung des Lösungsmittels zersetzte. Das als Rückstand gebliebene weißlich-graue Pulver (1.5 g) ergab, mit Eisessig behandelt, 0.5 g der weiter unten erwähnten α -Verbindung. Aus der grünschwarzen Lösung schieden sich 9.1 g einer krystallinischen Substanz ab, die, der fraktionierten Krystallisation aus Eisessig unterworfen, 5 g eines farblosen (α -Verbindung) und 4 g eines gelblich gefärbten Körpers (β -Verbindung) lieferten. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ ihres Volumens noch 2.1 g der β -Verbindung gewonnen werden.

¹⁾ B. 25, 1917 [1892].

α, δ -Dinitro- β, γ -di-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-butan.
 α -Verbindung der Formel IV.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1558 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 9.95 ccm N (22°, 744 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₈H₁₆O₈N₂ (388.24). Ber. C 55.66, H 4.16, N 7.22.
 Gef. » 55.71, » 4.22, » 7.24.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, löst sich kaum in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Xylol, Aceton und Chloroform, mäßig leicht in heißem Essigester und Eisessig. Sie krystallisiert in kleinen, schmalen, zuweilen zu Garben und Büscheln vereinigten, oft tafelförmigen Prismen. Bei langsamem Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie sich oberhalb 220° zu bräunen, sintert von 234° an und schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 249° (unkorr.) zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie entfärbt, aus ihrer Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt, nur sehr langsam sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung.

Die Darstellung der Natriumverbindung, des Tetrabromderivats und des Dihydrazons, sowie die Oxydation wurden in der gleichen Weise vorgenommen, wie beim Dinitrodiphenylbutan.

Natriumverbindung: 0.2236 g Sbst.: 0.0738 g Na₂SO₄. — 0.1842 g Sbst.: 0.0654 g Na₂SO₄.

C₁₈H₁₄O₈N₂Na₂ (432.22). Ber. Na 10.61. Gef. Na 10.07, 10.15.

Das äußerst hygroskopische Natriumsalz zersetzt sich sehr leicht beim Liegen an der Luft unter Bildung von bräunlichen, harzigen Produkten.

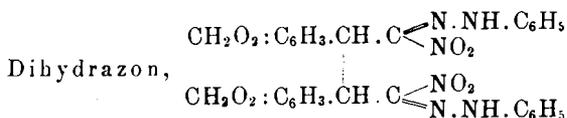
Tetrabrom-Derivat, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}.\text{CBr}_2.\text{NO}_2$
 $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}.\text{CBr}_2.\text{NO}_2$

Das Rohprodukt (0.85 g aus 0.5 g α -Verbindung) wurde zur Analyse aus der hundertfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1931 g Sbst.: 0.2063 g AgBr.

C₁₈H₁₂O₈N₂Br₄ (703.89). Ber. Br 45.42. Gef. Br 45.46.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, kaum löslich in Alkohol. Es löst sich schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Aceton, Eisessig und Benzol, mäßig leicht in warmem Xylol, Chloroform und Essigester, leicht in heißem Äthylenchlorid. Es krystallisiert in sehr feinen Nadelchen, die bei langsamem Erhitzen nach vorheriger Bräunung und Sinterung bei 201° (unkorr.) zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.



Das in rein gelben Flocken ausgefallene Hydrazon nimmt beim Trocknen auf Ton eine orangerote Farbe an. Aus 1 g α -Verbindung beträgt die Ausbeute an Rohprodukt 1.7 g. Es löst sich zum größten Teil leicht in heißem Alkohol und Benzol; bei etwas längerem Kochen scheidet sich jedoch bald eine in Alkohol und Benzol äußerst schwer lösliche Verbindung ab. Diese wird zweimal aus Xylol umkrystallisiert; sie stellt unregelmäßige Gebilde von verwachsenen, kleinen Blättchen dar, die beim langsamen Erhitzen nach vorhergehender Sinterung und Dunkelfärbung bei 209° (unkorr.) unter starker Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen.

0.1582 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 19.1 ccm N (22°, 766 mm, über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6$ (596.40). Ber. N 14.09. Gef. N 13.86.

Das Hydrazon ist so gut wie unlöslich in Äther, Ligroin, Alkohol und Aceton, wenig löslich in Benzol, Essigester und Chloroform. Es löst sich ziemlich schwer in Eisessig und Xylol.

symm.-Di-[3.4-methylen-dioxy-phenyl]-bernsteinsäure. . (VI).

Zu der Lösung von der Natriumverbindung (s. oben) aus 1 g Substanz in 100 ccm Wasser wurden 85 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganat-Lösung hinzugegeben. Unter öfterem Umschütteln war die Flüssigkeit bald entfärbt. Das etwas bräunliche, trübe Filtrat vom Manganschlamm wurde bis zum Beginn eines deutlichen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus dem nunmehr erhaltenen klaren, farblosen Filtrat fiel auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure die entstandene Säure in rein weißen Flocken aus. 0.5 g.

Nach zweimaligem Umlösen aus ca. 50 ccm Eisessig erhält man einheitliche, farblose Prismen, die bei langsamem Erhitzen von 230° an sich bräunen, oberhalb 255° sintern und gegen 259° (unkorr.) unter langsamer Gasentwicklung zu einer hellroten, klaren Flüssigkeit schmelzen. Sie sind unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aceton, Essigester und Benzol.

0.1350 g Subst.: 0.2984 g CO_2 , 0.0508 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (358.2). Ber. C 60.33, H 3.94.

Gef. » 60.30. » 4.21.

Die Alkalisalze der Säure sind sehr leicht löslich. Mit der Lösung ihres Ammoniaksalzes geben die Salze der Erdalkalien und von Kobalt keine Fäl-

lung; Nickelsulfat ruft nur eine geringe Trübung hervor, während Salze von Zinn, Quecksilber, Wismut und Silber amorphe Niederschläge erzeugen. Das ebenfalls unlösliche Bleisalz scheidet sich auf Zusatz von Bleinitrat in kleinen Prismen ab.

Das Silbersalz wurde zur Analyse bei 109° getrocknet.

0.1980 g Sbst.: 0.0742 g Ag.

$C_{18}H_{12}O_8Ag_2$ (576.61). Ber. Ag 37.72. Gef. Ag 37.47.

Das Silbersalz färbt sich am Licht schnell dunkel.

β -Verbindung der Formel IV.

0.1614 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.3290 g CO_2 ; 0.0624 g H_2O . — 0.1627 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 10.25 ccm N (22°, 764 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{18}H_{16}O_8N_2$ (388.24). Ber. C 55.66, H 4.16, N 7.22.

Gef. » 55.59, » 4.33, » 7.21.

Molekulargewichtsbestimmung nach Sakurai-Landsberger in Aceton; $d_{50} = 0.7506^1$). — Siedepunktskonstante für 1 Mol in 100 g: 16.7. — Siedepunktskonstante für 1 Mol in 100 ccm: 22.26. — Angewandte Substanz: 0.2467 g.

Vol. in ccm:	9.24	9.45	10.15	10.55
Siedepunktserhöhung:	0.162°	0.151°	0.138°	0.125°
Mol.-Gew. Gef.:	366.3	384.6	394.6	416.1
Mittel:	390.4			
$C_{18}H_{16}O_8N_2$. Ber.:	388.2			

Die Verbindung ist fast unlöslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Äther. Sie löst sich ziemlich schwer in Benzol, mäßig leicht in Chloroform, leicht in Aceton, Essigäther und Eisessig in der Wärme. Aus Benzol krystallisiert sie in schönen, derben, flächenreichen, anscheinend rhombischen Prismen, aus den übrigen Lösungsmitteln in dünnen, farblosen, parallel gestreiften Tafeln oder in derben, gelblichen, rhombischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden. Sie schmilzt bei 173° (unkorr.) zu einer klaren, gelblichen, mit Gasblasen durchsetzten Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt.

Natriumverbindung (wie oben bereitet). 0.3330 g Sbst.: 0.1130 g Na_2SO_4 . — 0.2070 g Sbst.: 0.0702 g Na_2SO_4 .

$C_{18}H_{14}O_8N_2Na_2$ (432.22). Ber. Na 10.64. Gef. Na 11.00, 11.00.

Beim Liegen an der Luft geht die Natriumverbindung sehr rasch unter Wasseraufnahme in ein gelblich-braunes, harziges Produkt über.

Die Oxydation der Natriumverbindung mit Kaliumpermanganat-Lösung ergab kein eindeutiges Resultat. Stets schieden sich aus dem

¹⁾ Schiff, A. 220, 102.

Filtrat vom Braunstein auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nur geringe Mengen eines gelblich-weißen, flockigen, stickstofffreien Niederschlages ab, der sich nur in der Wärme in verdünntem Alkali löste. Mit Ausnahme von Ligroin löste er sich äußerst leicht in allen Lösungsmitteln. Wegen dieser ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse und aus Mangel an Material gelang es nicht, eine einheitliche Substanz aus dem Oxydationsprodukt zu isolieren.

Tetrabrom-Derivat. Aus 0.8 g Substanz wurden 1.4 g Tetrabromderivat erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Ligroin wurde es gereinigt und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2004 g Sbst.: 0.2105 g AgBr.

$C_{18}H_{12}O_8N_2Br_4$ (703.89). Ber. Br 45.42. Gef. Br 44.70.

Das Tetrabromderivat löst sich leicht in Aceton und Chloroform auch in der Kälte, sehr leicht in heißem Benzol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroin, Essigester und Alkohol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Ligroin krystallisiert es in mehr oder weniger gelb gefärbten Tafeln, die meist zu Drusen dicht verwachsen sind. Aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man schön ausgebildete, flächenreiche, derbe Prismen, die in geringer Dicke farblos, sonst schwach gelblich gefärbt sind.

Dihydrazon. Das Rohprodukt, das in etwa der gleichen Menge des Ausgangsmaterials entstand, wurde nach dem Auskochen mit etwas Alkohol durch zweimaliges Umlösen aus der 15-fachen Menge Xylol gereinigt und zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.0880 g Sbst.: 10.25 ccm N (20°, 765 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{20}H_{24}O_4N_6$ (596.4). Ber. N 14.09. Gef. N 13.47.

Bei langsamem Erhitzen schmilzt das Hydrazon nach vorheriger Dunkelfärbung bei 186° (unkorr.) unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Essigester und Aceton, schwer in Chloroform, mäßig leicht in siedendem Xylol; es krystallisiert daraus in feinen Nadeln.

Reduktion mit kolloidalem Palladium in Alkohol. Eine Suspension von 5 g Piperonyliden-nitromethan und 0.1 g kolloidalem Palladium nahm beim Schütteln mit Wasserstoff im Laufe von 2 Stunden etwa die für 2 Mol. berechnete Menge Gas auf. Der Inhalt des Schüttelgefäßes nahm allmählich eine grünliche Farbe an unter gleichzeitiger Abscheidung des früher beobachteten Körpers. Ausbeute an Rohprodukt: 4.2 g. Zur Trennung vom Palladium wurde das Reaktionsprodukt mit 20 ccm Wasser angefeuchtet und mit 200 ccm siedendem Aceton digeriert. Der Rückstand (0.55 g) lieferte bei der Behandlung mit Eisessig 0.2 g der α -Verbindung des Dinitro-di-

(methylendioxy-phenyl)-butans. Aus dem tief dunkel gefärbten Filtrat konnte durch fraktionierte Krystallisation 1 g reine α -Verbindung gewonnen werden. In geringer Menge wurde schließlich auch die β -Verbindung aus dem beim Einengen der Mutterlaugen sich abscheidenden harzigen Produkt isoliert. Die Anwendung von kolloidalem Palladium führte demnach hauptsächlich zu unbestimmbaren, hinsichtlich der stärkeren Wasserstoffabsorption aber wahrscheinlich weitergehend reduzierten Produkten.

Ein Versuch, die Reduktion in sehr verdünntem alkoholischen Kali durchzuführen, ergab unter Aufnahme von ungefähr der für 1 Mol. berechneten Menge Wasserstoff eine dunkle Lösung, aus der sich beim vorsichtigen Ansäuern unter Eiskühlung ein dunkles, harziges Öl abschied. Es gelang nicht, krystallisierte Verbindungen daraus zu erhalten.

Reduktion des Piperonyliden-nitro-methans in Eisessig.

Eine Suspension von 10 g Piperonyliden-nitromethan und 0.5 g Platin in 30 ccm Eisessig nahm etwa die für 3 Mol. berechnete Menge Wasserstoff auf. Die entstandene dunkelbraune Lösung wurde vom Platin abfiltriert und das Filtrat in 200 ccm 4-prozentiger Salzsäure gegossen. Das abgeschiedene, zähe, dunkle Öl lieferte nach dem Verreiben mit 2-n. Kalilauge, wobei deutlich der Geruch nach Ammoniak auftrat, 7.6 g eines dunklen, amorphen, teilweise harzigen Produktes, aus dem sich nur wenig α -Verbindung isolieren ließ. Der alkalische Auszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die in gelblich-weißen Flocken abgeschiedene Substanz mit Äther extrahiert. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin unter Zusatz von Tierkohle schließlich 1.4 g eines in farblosen, glänzenden Schuppen krystallisierenden Körpers. Nach Schmp. (123—124°) und Eigenschaften stimmte die Verbindung vollkommen mit dem Oxim des Homopiperonals überein.

200. A. Heiduschka und A. Panzer: Zur Kenntnis des Bixins.

(Eingegangen am 28. September 1917.)

Im Anschluß an unsere vorige Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand¹⁾ haben J. Herzig und F. Faltis²⁾ neuerdings eine weitere Mitteilung veröffentlicht, zu der wir kurz Folgendes hinzufügen möchten:

¹⁾ B. 50, 556 [1917].

²⁾ B. 50, 927 [1917].