

doch war nach etwa 3-stündigem Sieden die Abspaltung noch nicht beendet. Als man darauf den Kolbeninhalt unter einem Druck von 12 mm destillierte, ging bei 80° ein farbloses Öl über, das sofort erstarrte und als Phenol erkannt wurde. Bei 210—225° destillierte unveränderter Indazol-carbonsäure-phenylester. Die Hauptmenge des Esters war in ein braunes, nicht flüchtiges Harz verwandelt worden. Eine sehr geringe Menge eines Pikrates, das man aus der Fraktion vom Sdp. 210—225° erhielt, schmolz in rohem Zustand bei 128—132° und erwies sich als Indazol-Pikrat. Irgend ein anderes Pikrat konnte nicht aufgefunden werden.

Marburg, Chemisches Institut.

204. Heinrich Wieland und Franz Rahn: Weitere Studien über den Nitrierungsvorgang.

[Mitteil. aus d. Organ.-chem. Labor. d. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Äthylen wird durch Nitriersäure teils in Glykol-dinitrat, teils in β -Nitro-äthylnitrat umgewandelt¹⁾. Die Feststellung des zweiten Reaktionsproduktes enthält den Beweis dafür, daß die Salpetersäure sich an das Äthylen zum β -Nitro-äthylalkohol anlagert, der bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit einem zweiten Molekül Salpetersäure verestert wird. Für die Nitrierung des Benzolkernes wurde gefolgert, daß sie grundsätzlich gleichartig verlaufe.

Nun verhalten sich die Olefine und die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht nur hinsichtlich der Endprodukte der Reaktion verschieden — dort Additions-, hier Substitutionsprodukt —, sondern auch in der Geschwindigkeit der nicht katalytisch beeinflussten Vorgänge stehen die beiden Gruppen erheblich von einander ab. Sie ist bei vergleichbaren Typen für die olefinische Doppelbindung weit größer als für das aromatische Doppelbindungssystem. Dieser Unterschied müßte sich auch auf die Anlagerung der Salpetersäure erstrecken, die demgemäß ohne Mitwirkung der konz. Schwefelsäure allgemein und rasch von der olefinischen Doppelbindung aufgenommen werden sollte.

Beim Äthylen selbst haben wir die Bedingungen noch nicht gefunden, unter denen es durch Addition von Salpetersäure einigermaßen glatt in Nitro-äthylalkohol überzuführen ist. Hier brauchen wir den Schutz der Veresterung, den die Gegenwart von konz.

¹⁾ B. 53, 201 [1920].

Schwefelsäure gewährt. Ohne sie wird der Nitro-alkohol durch die starke Salpetersäure weiter oxydiert.

Dagegen lagert das α, α -Diphenyl-äthylen mit größter Leichtigkeit 1 Mol. Salpetersäure an die Doppelbindung an zu dem schön krystallisierten α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol:



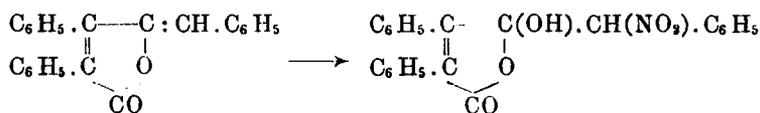
Diese Reaktion verläuft mit so außerordentlich großer Geschwindigkeit, daß es Hr. F. Reindel nur bei ganz peinlichem Wasser-ausschluß gelungen ist, die Addition von $2NO_2$ an jenen Kohlenwasserstoff zu erreichen. Jede Spur Wasser — die aus NO_2 Salpetersäure bildet — führt sofort zum Nitro-alkohol.

Der Diphenyl-nitro-äthylalkohol hat sich als identisch erwiesen mit einer Verbindung, die Anschütz und Romig¹⁾ schon früher bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in heißer Eisessiglösung auf α, α -Diphenyl-äthan gewonnen, aber zu jener Zeit als Salpetersäure-ester, als »Diphenyl-glykol-mononitrit« aufgefaßt haben. Da das oben erwähnte Additionsprodukt von $2NO_2$, das α, α -Diphenyl- α, β -dinitro-äthan mit verdünntem Alkali unter Abspaltung von salpêtriger Säure in das schön gelb gefärbte α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylen übergeht:



in die gleiche Verbindung, die Anschütz und Romig durch Wasserabspaltung aus ihrem Glykol-mononitrit erhalten haben (»Diphenyl-vinylnitrit«), so kann über die Konstitution des Nitro-alkohols kein Zweifel bestehen, und zwar um so weniger, als die von den beiden genannten Autoren studierten Reaktionen der beiden Körper ganz und gar mit ihrer Formulierung als Nitroverbindungen im Einklang stehen²⁾.

Die Anlagerung von Salpetersäure an die Äthylen-Doppelbindung hat schon vor längerer Zeit G. Cohn³⁾ am Benzal-diphenylmaleinid erreicht und zwar beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Benzollösung der Substanz:



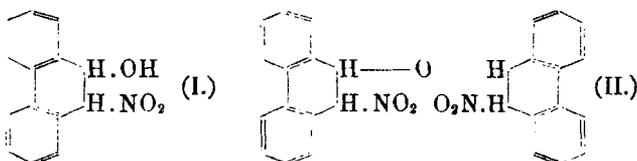
¹⁾ A. 233, 327 [1886].

²⁾ Hr. R. Anschütz hat mittlerweile, angeregt durch die letzte Veröffentlichung, aber unabhängig von uns, die frühere Untersuchung nachbearbeitet und teilt nach Vereinbarung seine Ergebnisse gleichzeitig mit den unsrigen mit.

³⁾ B. 24, 3865 [1891].

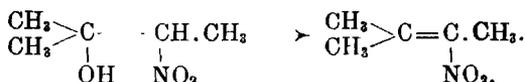
Auch hier zeigt sich, wie oben beim α, α -Diphenyl-äthylen, das große Additionsbestreben der Salpetersäure. In gleicher Weise hatte schon vorher Gabriel¹⁾ die Bestandteile der Salpetersäure an Benzal-phthalimidin angelagert. Stilben nimmt ebenfalls die Salpetersäure mit großer Geschwindigkeit auf. Die Untersuchung der Reaktion ist wegen Materialmangels noch nicht zum Abschluß gekommen.

Das mit dem Stilben nahe verwandte Phenanthren reagiert auch schon in der Kälte augenblicklich mit Salpetersäure an der olefinischen Doppelbindung 9:10. Merkwürdigerweise ist es uns nicht gelungen, den erwarteten Nitro-alkohol (I.) zu erhalten, sondern wir bekamen in guter Ausbeute dessen Äther (II.), die gleiche Verbindung, die J. Schmidt²⁾ bei dem Einleiten von nitrosen Gasen in eine Benzollösung des Kohlenwasserstoffs erhalten hat.



Diese erste Bildungsweise bringt wieder die große Additionsfähigkeit der Salpetersäure an die Äthylen-Doppelbindung zum Ausdruck, sie schließt auch die Annahme aus, daß bei unseren Versuchen mit absoluter Salpetersäure etwa eine Anlagerung von N_2O_5 in Frage stehe. Man wird vielmehr damit zu rechnen haben, daß das sicherlich primär auftretende 10-Nitro-9,10-dihydro-phenanthrol-(9) (I.) sehr leicht in seinen Äther (II.) übergeht.

Beim Trimethyl-äthylen (*i*-Amylen) ist der Nitroalkohol auch nicht zu fassen gewesen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die α -Nitro-alkohole unter Wasserabspaltung leicht in Nitro-äthylene übergehen. So haben Anschütz und Romig³⁾ die jetzt als Diphenyl-nitro-äthylalkohol erkannte Verbindung schon beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure in Eisessiglösung in Diphenyl-nitro-äthylen überführen können. Wir haben bei der Umsetzung von *i*-Amylen mit absol. Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung neben anderen Produkten das reine Nitro-*i*-amylen erhalten, dessen Bildung wir auf die erwähnte Ursache zurückführen:



) B. 18, 2442 [1885]. 2) B. 33, 3251 [1900]. 3) A. 233, 335 [1886].

Aus einem Gemisch stickstoff-reicherer, höher siedender Reaktionsprodukte ist ferner eine Substanz isoliert worden, die in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Salpetersäure-ester des formulierten Nitro-äthylalkohols übereinstimmt.

Versuche.

α, α -Diphenyl-äthylen und Salpetersäure.

2 g des Kohlenwasserstoffs, in 10 ccm trocknen Tetrachlorkohlenstoffes gelöst, werden bei -10° mit ebensoviel absol. Salpetersäure, mit der gleichen Menge des Lösungsmittels verdünnt, unter Schütteln allmählich versetzt. Nach kurzem Stehen wird die überschüssige Salpetersäure mit Wasser völlig ausgeschüttelt, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum verdampft. Aus dem kristallinischen Rückstand nimmt siedender Petroläther den α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol heraus, der nach wiederholter Krystallisation farblos wird und scharf bei 106° schmilzt.

0.1221 g Sbst.: 6.6 ccm N (18° , 716 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.87.

α, α -Diphenyl-äthylen und Stickstoffdioxyd.

(Bearbeitet von F. Reindel)

Wenn bei dieser Reaktion nicht sorgfältig jede Spur Wasser ausgeschaltet wird, erhält man nur den Nitro-alkohol. Man löst 2 g des Kohlenwasserstoffes in 50 ccm abs. Petroläthers und leitet in das tarierte Gefäß unter starker Kühlung langsam reines, zuletzt durch ein P_2O_5 -Rohr strömendes Stickstoffdioxyd, so lange, bis die Gewichtszunahme 1 g beträgt. Alsbald entsteht eine milchige Trübung, die rasch als schwach gefärbtes Öl zu Boden sinkt. Wenn die Abscheidung nach einigem Stehen vollständig ist, wird der Petroläther, der nur geringe Mengen des Anlagerungsproduktes enthält, abgegossen und hierauf das Öl im Vakuum vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Der farblose Körper, der jetzt auszukrystallisieren beginnt, ist α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol. Er bleibt beim Digerieren der Masse mit wenig Äther ungelöst zurück und wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin rein erhalten. Schmp. 106° .

4.813 mg Sbst.: 12.199 mg CO_2 , 2.212 mg H_2O . — 7.287 mg Sbst.: 0.36808 ccm N (14° , 724 mm). — 6.186 mg Sbst.: 0.33026 ccm N (20° , 728 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.

Gef. \gg 69.12, \bullet 5.14, \gg 6.03, 5.96.

Aus der ätherischen Lösung, die den Nitro-alkohol hinterlassen hat, krystallisieren nach einigem Stehen in offener Schale die schönen rhomboedrischen Krystalle des α, α -Diphenyl- α, β -dinitro-äthans aus. Man preßt den Rückstand auf Ton ab, entfernt die anhaftenden Schmierer vorsichtig mit einigen Tropfen Äther und krystallisiert dann die Substanz mehrere Male aus Ligroin um. Die reine Verbindung erscheint in farblosen Nadeln vom Schmp. 68° . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

6.980 mg Sbst.: 15.871 mg CO_2 , 2.738 mg H_2O . — 6.434 mg Sbst.: 0.60956 ccm N (19° , 733 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.30.

Gef. » 62.01, » 4.39, » 10.68.

Leitet man über den Kohlenwasserstoff ohne Kühlung Stickstoffdioxid, so wird die Methylengruppe als Formaldehyd abgespalten.

α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylen aus α, α -Diphenyl- α, β -dinitro-äthan.

0.1 g der Dinitro-Verbindung, in 10 ccm Äther gelöst, wurden 5 Stdn. mit einem Überschuß verdünnter (etwa n -) Natronlauge auf der Maschine geschüttelt. Die anfangs farblose Lösung ist gelb geworden und hinterläßt nach dem Abdunsten des Äthers gelbe Krystalle, die, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 87° schmolzen. Wie der Vergleich zeigte, ist das Produkt identisch mit demjenigen, das Anschütz und Romig durch Wasserabspaltung, aus dem sogen. Diphenyl-glykolnitrit, dem Diphenyl-nitro-äthylalkohol, erhalten haben.

4.645 mg Sbst.: 12.655 mg CO_2 , 2.014 mg H_2O . — 5.560 mg Sbst.: 0.29792 ccm N (16° , 724 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 74.66, H 4.88, N 6.22.

Gef. » 74.30, » 4.85, » 6.03.

Phenanthren und absol. Salpetersäure.

20 g Phenanthren werden in ca. 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff warm gelöst; zu der rasch auf -10° bis -15° abgekühlten Lösung, aus der der Kohlenwasserstoff wieder teilweise auskrystallisiert, läßt man ziemlich rasch unter Umschütteln 10 ccm absol. Salpetersäure tropfen. Das Phenanthren geht nach anfänglicher Dunkelfärbung in Lösung, und bald scheidet sich das Reaktionsprodukt als harzige Masse ab. Nach Abgießen der Lösung digeriert man die Abscheidung mit wenig Benzol und erreicht so bald eine reichliche Krystallisation des Nitro-äthers (II.), die nach einigem Stehen abgesaugt und mit Äther gut gewaschen wird. Auch die CCl_4 -Lösung enthält noch einen Teil der Substanz. Man entfernt zuerst mit Wasser die

in ihr enthaltene Salpetersäure, trocknet mit Chlorcalcium, dampft das Lösungsmittel — zuletzt im Vakuum — ab und verfährt mit dem Rückstand wie beschrieben.

Die Rohprodukte lassen sich aus viel heißem Benzol umkrystallisieren; die so gewonnenen Krystalle enthalten Krystall-Benzol, das sie im Vakuum bei 100° verlieren. Die Schmelzpunkte der so gereinigten Verbindung sind nicht scharf. Vorzuziehen ist Aceton, das ein ganz reines Produkt vom Schmp. 167° — feine, farblose Nadeln — liefert.

0.1342 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 726 mm).

C₇H₇O₅N₂. Ber. C 72.42, H 4.31, N 6.04.
Gef. » 72.61, » 4.49, » 5.94.

Die Reaktion mit *i*-Amylen.

Der Kohlenwasserstoff reagiert mit absol. Salpetersäure auch im starken Kältegemisch so lebhaft, daß weitgehende Verharzung eintritt. Die Verdünnung der Säure durch Tetrachlorkohlenstoff hat sich auch hier bewährt.

50 g *i*-Amylen wurden langsam unter starker Kühlung und kräftigem Turbinieren in eine Lösung von 38 ccm Salpetersäure in 150 ccm CCl₄ getropft. Nach 1-stündigem Stehen wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, erst mit Wasser, dann mit verd. Bicarbonat-Lösung vorsichtig entsäuert, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum destilliert. Die erste Fraktion vom Sdp. 69—73° (14 mm) siedete bei wiederholter Destillation bei 79—80° (17 mm). Fast farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Öl vom stechenden Geruch der Nitro-äthylene, der aber erst an der verflüchtigten Substanz deutlich hervortritt. Diese Eigenschaften und die Stickstoff-Bestimmung beweisen, daß Nitro-*i*-amylen¹⁾ vorliegt, das vielleicht erst bei der Destillation aus dem Nitro-amylalkohol, den wir als erstes Produkt annehmen, entstanden ist.

0.1476 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 721 mm).

C₅H₉O₂N. Ber. N 12.17. Gef. N 12.31.

Die nächsten zwei Fraktionen (90—95° und 96—116°) ließen sich auch durch wiederholtes Destillieren nicht in einheitliche Stoffe auflösen. Dagegen konnte aus einer vierten Fraktion ein einheitliches Destillat vom Sdp.₁₇ 135° gewonnen werden, das seinem Stickstoffgehalt nach als Nitro-*i*-amylnitrat anzusehen ist.

0.1653 g Sbst.: 24.0 ccm N (19°, 719 mm).

C₅H₁₀O₅N₂. Ber. N 15.71. Gef. N 15.78.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und mit Wasserdampf langsam flüchtig.

¹⁾ Haitinger (M. 2, 290 [1881]) gibt den Siedepunkt zu 69—73° bei 14 mm an.