

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials komme ich daher zu der Anschauung, daß eine konstitutionelle Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Ionenarten in den festen Elektrolyten besteht, die sich darin äußert, daß die eine Ionenart mit außerordentlicher Kraft im Gitter festgehalten wird, während die andere Ionenart bedeutend leichter von den Gitterpunkten zu bewegen ist.

336. Richard Anschütz und Alfred Hilbert: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf α, α -Diphenyl-äthylen und α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Vor einiger Zeit klärten wir die Einwirkung der Salpetersäure auf α, α -Diphenyl-äthylen und α, α -Diphenyl-äthan durch schrittweise Verfolgung dieser Reaktion auf¹⁾. Mittlerweile fanden wir eine uns früher entgangene Abhandlung von M. Konowalow und G. Jatzewitsch²⁾, in der die beiden Forscher zeigten, daß sich mit Zink und Eisessig sowohl α, α -Diphenyl-nitro-äthylen als auch α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduzieren lassen. Ferner zeigten Konowalow und Jatzewitsch, daß das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Bindung Natriumäthylat anlagert. Aus der so erhaltenen Natriumverbindung scheidet Kohlensäure das α, α -Diphenyl-nitro-äthoxy-äthan, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).CH_2.NO_2$, ab. Das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen verhält sich also in dieser Hinsicht wie nach J. Meisenheimer und F. Heim³⁾ das Phenyl-nitro-äthylen und das mit dem α, α -Diphenyl-nitro-äthylen isomere α, β -Diphenyl-nitro-äthylen oder 7-Nitro-stilben.

Wir haben die Reduktion von α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol nach Konowalow und Jatzewitsch wiederholt sowie an das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen Natriumäthylat und Natriummethylat angelagert. Ferner untersuchten wir die Einwirkung von Salpetersäure auf das α, α -Di-*p*-tolyl-äthan und das α, α -Di-*p*-tolyl-äthen. Aus den Nitrierungsprodukten konnten wir nur α, α -Di-*p*-tolyl-nitro-äthylen herausarbeiten, das sich ebenfalls leicht mit Natriumäthylat verbindet. Die in *para*-Stellung befindlichen Methylene scheinen die Reaktion der Salpetersäure insofern zu beeinflussen, als das erste Produkt der Reaktion, der erwartete α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylalkohol viel leichter als der α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol Wasser abspaltet und in das α, α -Di-*p*-tolyl-nitro-äthylen übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol.

Man löst den Nitro-alkohol (10 g) in Eisessig (100 ccm) und läßt diese Lösung unter Rühren zu fein gekörntem Zink (50 g) tropfen, das vorher mit Eisessig (100 ccm) über-gossen ist. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man stark mit Wasser, fällt das

¹⁾ B. 54, 1854 [1921]; Inaug.-Dissertat. „Über die Einwirkung der Salpetersäure auf 1.1-Diaryl-äthene und 1.1-Diaryl-äthane“ von Alfred Hilbert, Bonn 1922.

²⁾ „Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters“, C. 1905, II 825.

³⁾ B. 38, 466 [1905]; A. 355, 260 [1907].

Zink mit Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat vom Schwefelzink unter vermindertem Druck ein und scheidet das Amin nach Eiskühlung mit konz. Ammoniak aus. Das Amin schmilzt bei 110°, wie auch C. Paa1 und E. Weidenhaff⁴⁾ fanden, die es synthetisch aus Glykokoll-ester und Phenyl-magnesiumbromid gewannen; Konowalow und Jatzewitsch geben den Schmp. 107—108° an.

Aus der Lösung der Base in Chloroform fällt Chlorwasserstoff das bei 191° schmelzende α, α -Di-phenyl- β -amino-äthanol-Chlorhydrat.

Dagegen findet bei der Reduktion des α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohols mit Zinnchlorür die Bildung von Benzophenon statt, auch wenn man nur die berechnete Menge Zinnchlorür anwendet. Man löst den Nitro-alkohol (4.4 g) in Alkohol (50 ccm) und gibt tropfenweise die berechnete Menge Zinnchlorür (12.2 g), in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol gelöst, unter Kühlung hinzu. Nach 12-stdg. Stehen hat sich ein geringer weißer Niederschlag ausgeschieden, den man abfiltriert. Das Filtrat wird bei 20—25° Badtemperatur unter 16 mm Druck konzentriert. Versetzt man den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich das Benzophenon ab, das man mit Wasserdampf überdestilliert (2.9 g statt der berechneten Menge von 3.3 g). Im Rückstand konnte Methylamin nachgewiesen werden.

[α, α -Diphenyl- β -nitro-äthyl]-äthyl-äther, α, α -Diphenyl- α -äthoxy- β -nitro-äthan, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).CH_2.NO_2$, Schmp. 91—92°. farblose Krystalle, haben bereits Konowalow und Jatzewitsch dargestellt, Wir haben den Versuch wiederholt und festgestellt, daß schon nach 1-stdg. Stehen die anfänglich gelbgefärbte Lösung entfärbt ist.

[α, α -Diphenyl- β -nitro-äthyl]-methyläther, α, α -Diphenyl- α -methoxy- β -nitro-äthan, $(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2.NO_2$, Schmp. 139°, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Anlagerung von Natriummethylat an α, α -Diphenyl-nitro-äthylen, jedoch erfolgt die Vereinigung der Generatoren langsamer als bei der Bildung der Äthylverbindung. Man muß die Reaktionsmasse viel länger schütteln, bis das Verschwinden der gelben Farbe der Lösung das Ende der Reaktion anzeigt. Das Natriumsalz wird mit Kohlensäure zerlegt und die Methoxyverbindung aus Äther umkrystallisiert; sie löst sich leicht in Chloroform, weniger leicht in Essigester, Methylalkohol und in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

0.1732 g Sbst.: 0.433 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 70, H 5.8. Gef. C 69.8, H 5.65.

α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen, $(CH_3[4].C_6H_4[1])_2C:CH_2$, Schmp. 61°, hatten E. Hepp⁵⁾ aus dem Kondensationsprodukt von Monochloraldehyd und Toluol durch alkohol. Kalilauge, A. Bistrzycki und E. Reintke⁶⁾ aus Methyl-di-*p*-tolyl-essigsäure mit Schwefelsäure gewonnen. Wir stellten es aus *p*-Tolyl-magnesiumbromid und Essigester dar.

Man übergießt zerkleinertes, metallisch-glänzendes Magnesiumband (24 g) mit Äther (100 ccm), in dem einige Körnchen Jod gelöst sind, und läßt unter kräftigem Turbinieren eine Lösung der äquimolekularen Menge von *p*-Brom-toluol in Äther (500 ccm) hinzutropfen. Nach 12-stdg. Stehen versetzt man die Reaktionsmasse mit einer Lösung von trockenem Essigester (24 g) in trockenem Äther (500 ccm). Da tertiäre Alkohole leicht Wasser abspalten, so haben wir nach 12-stdg. Stehen das Reaktionsprodukt nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Ammoniumchlorid-Lösung behandelt. Die von dem grauweißen Niederschlag getrennte Ätherschicht wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der flüssige Rückstand unter stark vermindertem Druck destilliert. Unter 13 mm Druck ging bei 163—165° ein klares Öl über, das in der Vorlage allmählich erstarrte und, einmal aus Äther umkrystallisiert, bei 61° schmolz.

⁴⁾ B. 38, 1688 [1905].

⁵⁾ B. 7, 1413 [1874].

⁶⁾ B. 38, 840 [1905].

0.1673 g Stbst.: 0.5605 g CO₂, 0.1282 g H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 91.4, H 8.6. Gef. C 91.3, H 8.5.

Während das α, α -Diphenyl-methyl-carbinol unter 12 mm Druck unzersetzt übergeht, hatten wir statt des erwarteten α, α -Di-*p*-tolyl-methyl-carbinols das α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen erhalten.

α, α -Di-*p*-tolyl- β -brom-äthylen, β, β -Di-*p*-tolyl-vinylbromid, (CH₃[4].C₆H₄[1])C:CHBr, Schmp. 67⁰, krystallisiert aus Isopropylalkohol in weißen Nadeln.

Darstellung: Man löst α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen (10 g) in Schwefelkohlenstoff (70 ccm) und versetzt diese Lösung unter Abkühlung tropfenweise mit 1 Mol. Brom (7.7 g). Das zunächst entstehende Dibrom-Additionsprodukt ist nicht beständig, sondern wandelt sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das entsprechende Vinylbromid um, das unter 20 mm Druck bei 210⁰ als ölförmige, in der Vorlage erstarrende Masse übergeht.

0.1656 g Stbst. (mit Bleichromat unter Vorlage von Silber verbrannt): 0.4084 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1568 g Stbst. verbrauchten, nach Baubigny und Chavanne analysiert: 5.5 ccm Silbernitrat.

C₁₆H₁₆Br. Ber. C 67.13, H 5.24, Br 27.62. Gef. C 67.09, H 5.22, Br 27.9.

α, α -Di-*p*-tolyl-äthan, (CH₃[4].C₆H₄[1])₂CH.CH₃, Sdp.₁₂ 155—157⁰, ist nach verschiedenen Reaktionen⁷⁾ erhalten worden. Wir bereiteten den Kohlenwasserstoff aus dem vorher beschriebenen α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen durch Reduktion mit Natrium in alkohol. Lösung, eine Reaktion, nach der A. Klages und S. Heilmann⁸⁾ eine Reihe anderer phenylierter Olefine in die entsprechenden phenylierten Paraffine verwandelt haben.

α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen, (CH₃[4].C₆H₄[1])₂C:CH.NO₂, Schmp. 116⁰, ist das einzige Produkt der gelinden Einwirkung der Salpetersäure auf die Eisessig-Lösung von α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen und α, α -Di-*p*-tolyl-äthan, das wir herausarbeiten konnten. Von den zahlreichen Nitrierungsversuchen seien nur die folgenden mitgeteilt:

Versuch 1: 10 g α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen, gelöst in 50 ccm Eisessig, werden mit 3 g — der monomolekularen Menge — reiner Salpetersäure versetzt und nach 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält nach dem Eingießen in Wasser ein gelbliches, krystallinisches, mit Öltröpfen durchsetztes Pulver. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand gab, aus Isopropylalkohol umkrystallisiert, 4.7 g reines α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen.

Versuch 2: 10 g α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen, in 50 ccm Eisessig gelöst, gaben, mit 1.5 g reiner Salpetersäure behandelt, 3.9 g umkrystallisiertes α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen.

Versuch 3 und 4: Je 10 g α, α -Di-*p*-tolyl-äthan gaben, wie bei Versuch 1 behandelt, 4.4 g und, wie bei Versuch 2 behandelt, 3.8 g α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen.

0.1538 g Stbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1643 g Stbst.: 8.2 ccm N (24⁰, 764 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 75.88, H 5.93, N 5.3. Gef. C 75.62, H 5.7, N 5.6.

Das α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Di-*p*-tolyl-keton, Schmp. 93⁰, Sdp.₁₂ 176—180⁰, über.

α, α -Di-*p*-tolyl- α -äthoxy- β -nitro-äthan, [α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthyl]-äthyl-äther, (CH₃[4].C₆H₄[1])₂C(OC₂H₅).CH₂.NO₂, Schmp. 95⁰, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Vereinigung von Natriumäthylat und α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen.

⁷⁾ O. Fischer, B. 7, 1193 [1874]; R. Anschütz und E. Romig, B. 18, 665 [1885]; A. 235, 315; James Lavaux, C. 1905, II 826.

⁸⁾ B. 37, 1447 [1904].

Man löst das α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen (10 g) in absol. Alkohol (50 ccm) und versetzt diese Lösung mit Alkohol (20 ccm), in dem man die berechnete Menge Natrium (2,3 g) aufgelöst hat. Erst nach 20-stdg. Schütteln bei 30° ist die über dem entstandenen weißen, feinkörnigen Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig entfärbt und sämtliches gelbes Nitro-äthylen in das in Alkohol schwer lösliche farblose Additionsprodukt übergegangen. Zersetzt man das in Alkohol suspendierte Natriumsalz durch Einleiten von Kohlendioxyd, so färbt sich der Alkohol alsbald durch etwas zurückgebildetes Nitro-äthylen gelb, und am Boden des Gefäßes setzt sich Natriumbicarbonat ab. Man löst alles in Wasser und schüttelt die organischen Verbindungen mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt das α, α -Di-*p*-tolyl- α -äthoxy- β -nitro-äthan gemischt mit α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylen, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem das letztere leichter löslich ist, voneinander trennt.

0.1722 g Subst.: 0.4564 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₈H₂₁O₃N. Ber. C 72.2, H 7.0. Gef. C 72.0, H 6.86.

337. H. Ley und F. H. Zschacke: Konstitutionsbestimmung auf spektroskopischem Wege. — Zur Konstitution der Amino-säuren (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität d. Münster.]

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Die vorliegenden Messungen bilden einen Teil einer Untersuchung über Lichtabsorption von Aminen und Amino-säuren, die im hiesigen Institut in Angriff genommen sind und die wegen der Frage nach der Konstitution der Amino-säuren einiges Interesse beanspruchen dürften. Es wurden absorptiometrisch verglichen: aliphatische Amine, R.NH₂ bzw. R₂NH, und Amino-säuren, R.NH.CH₂.COOH bzw. R₂N.CH₂.COOH.

I. Zunächst sollen die Resultate bei der Piperido-essigsäure, C₅H₁₀N.CH₂.COOH, mitgeteilt werden, deren Dissoziationskonstanten $k_a = 8.2 \times 10^{-11}$ und $k_b = 1.1 \times 10^{-12}$ früher gemessen wurden¹⁾. Die Wahl fiel auf diese wenig untersuchte Amino-säure, weil die Absorption des zugehörigenamins, des Piperidins, in dem verhältnismäßig noch leicht erreichbaren Gebiete des ultravioletten Spektrums liegt. Die Absorption des Piperidins ist wesentlich stärker als die des Ammoniaks und wird in auffälliger Weise vom Medium beeinflusst²⁾, so absorbiert die Lösung in Hexan beträchtlich stärker als die in Alkohol und Wasser; im letzten Medium ist das Gesetz von Beer nicht erfüllt. Die Einzelheiten dieser Messungen und ihre Deutung werden an anderer Stelle gegeben; hier interessiert uns im Zusammenhang mit den Amino-säuren die Tatsache, daß beim Piperidinium-Ion [C₅H₁₀NH₂]⁺ bzw. den Salzen des Piperidins mit optisch durchlässigen Säuren, z. B. C₅H₁₀NH, HCl, bei längeren Wellen als $\lambda = 2160 \text{ \AA}$ keine Absorption festzustellen ist. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit einem Befund von J. E. Purvis³⁾, der in 0.1-mol. Lösung zwischen 150 und 30 mm Schichtdicke starke allgemeine Absorption und bei geringeren Schichtdicken zwischen $\lambda = 3220$ und 2270 \AA ein flaches Band feststellte; offenbar war das von ihm untersuchte Präparat mit Pyridin oder teilweise

¹⁾ B. 42, 358 [1909].

²⁾ was übrigens auch für andere Amine und wahrscheinlich auch für Ammoniak selbst zutrifft.

³⁾ Soc. 103, 2286 [1913].