

sich bei der Messung des Chlorhydrates als optisch rein und wurde für die weiteren Untersuchungen benutzt.

Für die ersten Messungen des Benzylamins wurde ebenfalls ein Präparat von Merck verwendet, das vor dem Gebrauch noch zweimal sorgfältig unter Ausschluß vom Kohlendioxyd der Luft destilliert wurde. Außerdem wurde Benzylamin nach den Angaben von Hoogewerff und van Dorp³⁹⁾ vom Benzylchlorid aus dargestellt; das Präparat vom Sdp. 183,5° war optisch mit dem Präparat von Merck identisch.

Benzylamino-essigsäure wurde nach Mason⁴⁰⁾ gewonnen. Bei der Reinigung der aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure macht die Entfernung des kolloidalen Kupfersulfids große Schwierigkeiten. Selbst nach Ultrafiltration färbte sich beim Einengen die Lösung wieder gelb. Ein reines Präparat wurde erhalten, indem die im Vakuum-Exsiccator auf wenige Kubikzentimeter eingeeengte Lösung nach nochmaliger Filtration mit absol. Alkohol ausgefällt wurde. Schmp. 196°.

Die Lösungen der Amine lassen sich nicht durch genaues Abwägen der der gewünschten Konzentration entsprechenden Menge Substanz herstellen, da das Amin bereits während der Wägung festes Carbonat bildet. Es wurde daher aus der Dichte das dem Gewicht entsprechende Volumen aus einer Capillarbürette in ein tariertes Kölbchen gegeben, das geschlossene Kölbchen mit Substanz gewogen und aus dem Gewicht die genaue Konzentration berechnet. Bei den konzentrierten Lösungen wurde außerdem der Gehalt durch Titration kontrolliert. Die kleineren Konzentrationen (unter 1-molar) wurden durch Verdünnen von der 1-molaren aus hergestellt.

337. P. Petrenko-Kritschenko und V. Opotzky: Über das Gesetz der Periodizität, I. Mitteilung: Über die Aktivität organischer Haloidverbindungen.

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Mitteilungen über das Auftreten von Periodizität unter Derivaten ein und desselben Elementes¹⁾. Wir haben inzwischen neues Material gesammelt, welches unsere früheren Mitteilungen vervollständigt und den aus der Periodizität zu folgernden, speziellen Grundsatz, daß bei Anhäufung und Annäherung einiger Atome und Gruppen im Molekül eine Veränderung ihres gegenseitigen Einflusses eintritt, bestätigt. Dieser Einfluß fällt bis Null und kann bei besonderer Intensität in sein Gegenteil übergehen²⁾.

Die Methodik der Geschwindigkeits-Bestimmung ist die gewöhnliche und in den früheren Mitteilungen bereits beschrieben. Die angewandte Methodik kann selbstverständlich nicht als eine genaue Lösung der Frage betrachtet werden; die beobachteten Wechselwirkungs-Prozesse der Haloidverbindungen mit verschiedenen Reagenzien tragen einen sehr komplizierten Charakter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Konstanten, wie unsere Untersuchung zeigt, nicht ihre Stabilität bewahren. Daher teilen wir nur die Prozentzahlen mit.

Unsere Zahlen und die ihnen entsprechenden Kurven sind der erste, allerdings noch ungenaue Versuch, sich einer quantitativen Aufklärung der

³⁹⁾ R. 5, 252 [1886]. ⁴⁰⁾ Soc. 65, 189.

¹⁾ Ж. 54, 447 [1923]; Journ. chim. de l'Ukraine 1925; J. pr. [2] 111, 23 [1925]; Gesetz d. Periodizität u. Theorie d. cycl. ungesättigt. Verbindungen, Ph. Ch. 116, 313 [1925].

²⁾ Auf welche Elemente und Gruppen diese Regel sich bezieht, wird die weitere Untersuchung zeigen.

Frage nach dem Einfluß der Anhäufung von Haloidatomen auf die Aktivität zu nähern. Aber die Ergebnisse, zu welchen unsere Untersuchungen führen, bestätigen sich so vielfach an mannigfachem Material, sowie der Parallelisierung der meisten Kurven, und vor allem ist der Verlauf der Kurven so unabhängig von bedeutenden Temperatur- (bis 20°), Konzentrations- (bis 2¹/₂-fach) und Zeit-Schwankungen, daß man mit einiger Sicherheit den ersten Schritt im Studium der angeregten Frage als getan betrachten kann.

Vom Methan sind alle Chlor-, Brom- und Jodverbindungen untersucht worden. nur CJ_4 wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht; diese leichte Zersetzlichkeit spricht für seine große Aktivität. Weiterhin sind die Chlor-, Brom- und Jodderivate des Äthans untersucht worden, und zwar Mono- und Disubstitutionsprodukte der Struktur 1.2 und 1.1, endlich die Chlorderivate des Toluols und der Essigsäure.

Die Reaktionsgeschwindigkeit aller dieser Haloidverbindungen wurde mit folgenden Reagenzien bestimmt:

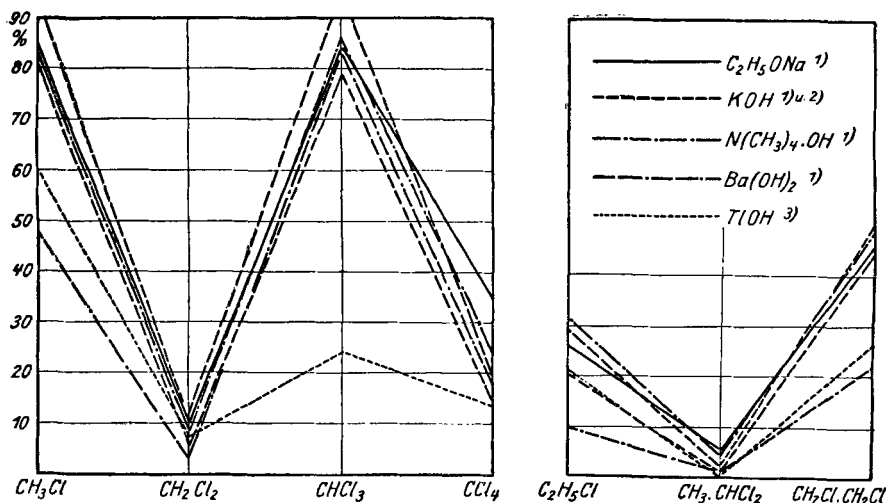
1. Gruppe: KOH , $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{OH}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, TlOH , NaOC_2H_5 .

2. Gruppe: NH_3 , Piperidin, Wasser, Alkohol, AgNO_3 , $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$ und KCNS .

Zu den Figuren muß folgende Erklärung gegeben werden: Die meisten Reaktionen sind in 95-proz. Alkohol ausgeführt worden; für die Reaktion mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ wurde sorgfältig entwässerter Alkohol verwendet. Die Reaktion mit Wasser wurde durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Wasser zur Alkohol-Lösung der Haloidverbindung ausgeführt. Beim Studium der Reaktion mit Alkohol wurden die Alkohol-Lösungen erwärmt. Die Aktivität der Chlor-essigsäuren wurde in wäßriger Lösung untersucht. Alle Zahlen drücken Prozente der Umwandlung aus.

Haloïdderivate des Methans und Äthans.

Fig. 1.



1) Temp. = 90°; Konz. = $n/10$; Zeit = 30 Min.

2) „ = 100°; „ = $n/10$; „ = 30 „

3) „ = 90°; „ = $n/10$; „ = 90 „

Fig. 2.

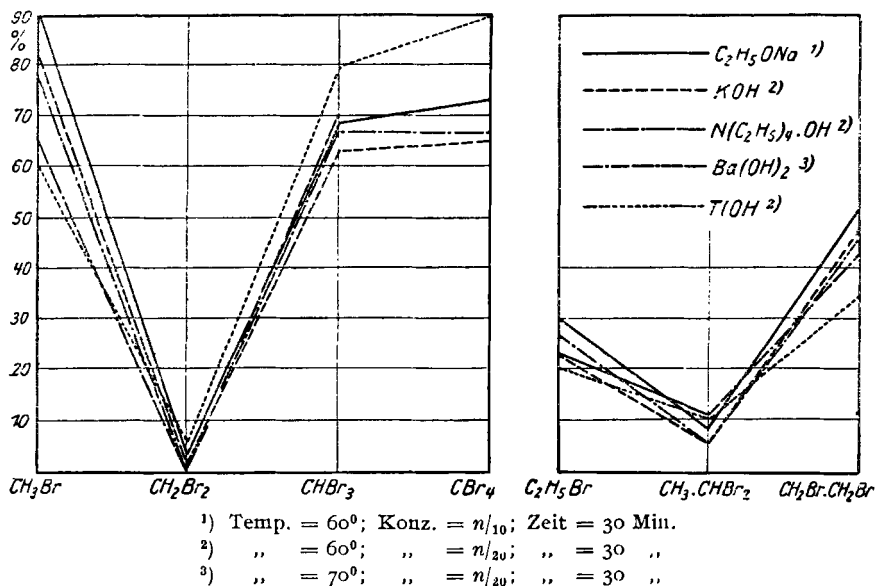
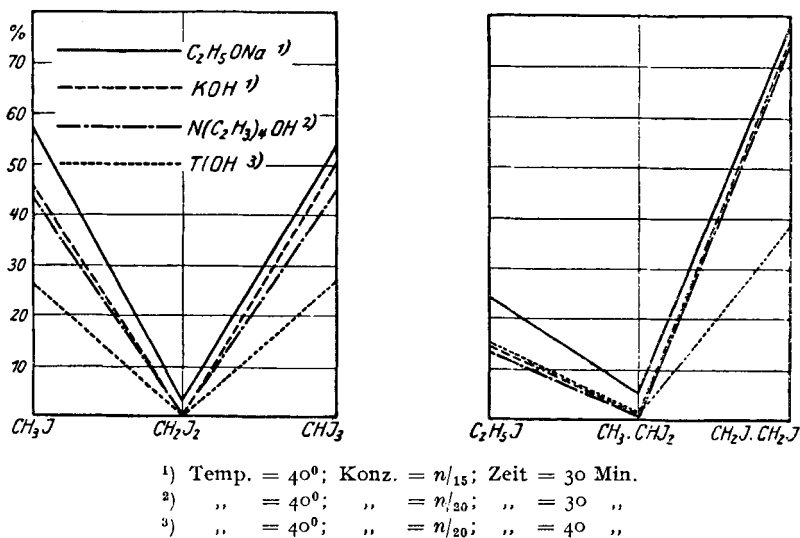
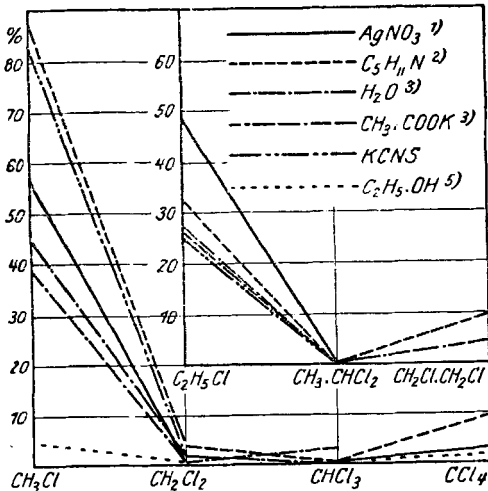


Fig. 3.



Die Betrachtung der Kurven führt uns zu folgenden Ergebnissen: Der Charakter der Kurven ist mehr von der Gruppe, zu welcher das Reagens gehört, als von dem Reagens selbst abhängig. An den Kurven tritt deutlich eine Periodizität hervor. Dieselbe ist sehr scharf ausgeprägt bei den Chlorverbindungen, weniger bei den Brom- und Jodverbindungen, da in den Kurven für letztere der Übergang von den Tri- zu den Tetrasubstitutions-

Fig. 4.



- 1) Temp. = 90°; Konz. = $n/15$; Zeit = 12 Stdn.
- 2) „ = 90°; „ = $n/10$; „ = 5 „
- 3) „ = 90°; „ = $n/10$; „ = 12 „
- 4) „ = 90°; „ = $n/10$; „ = 7 „
- 5) „ = 90°; „ = $n/5$; „ = 12 „

Steigen statt des Fallens verbunden ist. Wir müssen hier eine Umkehrung der Verhältnisse feststellen, die besonders scharf beim CHCl_3 und CHBr_3 hervortritt: Hier wechselt maximale Aktivität der ersten Reagenziengruppe mit einer minimalen gegenüber der zweiten ab³⁾.

Eine ähnliche, jedoch weniger klare Veränderung zeigen die Kurven der Bromverbindungen. Bei den Jodverbindungen läßt sich keine Umkehrung beobachten, sondern nur ein allgemeines Fallen des rechten Kurventeiles unter Erhaltung des früheren Charakters.

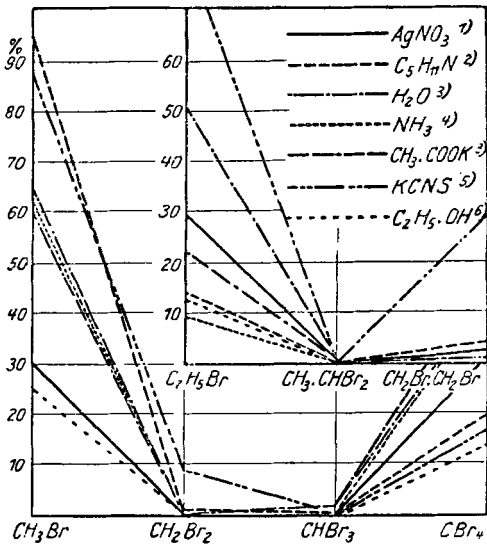
Somit lassen sich zwei Kurventypen feststellen: Die

³⁾ Diese Umkehrung ist auch von B. Tronoff festgestellt worden; vergl. Arbeiten des IV. Mendelejeff-Kongresses, Moskau 1925, S. 161.

produkten nicht mit einem Fallen der Aktivität, sondern mit einer Unveränderlichkeit und sogar mit einer Steigerung derselben verbunden ist. Alles Gesagte bezieht sich auf die Reaktionen mit der ersten Reagenziengruppe.

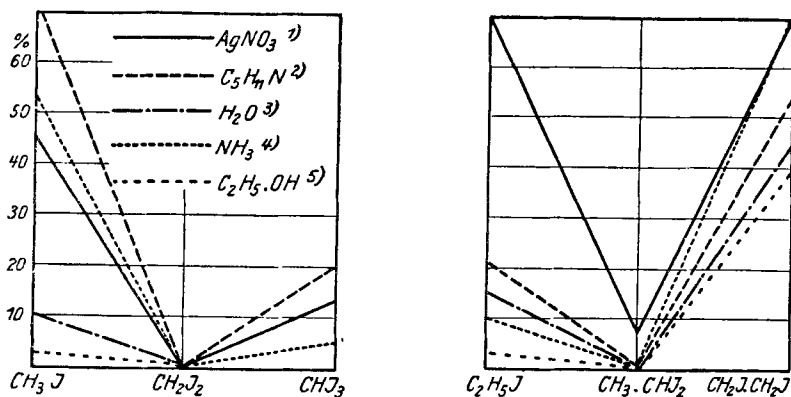
Ein anderes Bild geben die Kurven für die zweite Reagenziengruppe: Das Verhältnis der Mono- zu den Disubstitutionsprodukten ist dasselbe wie bei der ersten Gruppe. Stark verändert ist dagegen der rechte Kurventeil. Für Chlorderivate liegt er nahe Null, wobei der Übergang von den Di- zu den Trisubstitutionsprodukten statt des früheren Anwachsens ein Fallen zeigt und der weitere Übergang zu den Tetrasubstitutionsprodukten mit einigem

Fig. 5.



- 1) Temp. = 60°; Konz. = $n/20$; Zeit = 30 Min.
- 2) „ = 60°; „ = $n/20$; „ = 60 „
- 3) „ = 80°; „ = $n/20$; „ = 3 Stdn.
- 4) „ = 80°; „ = $n/15$; „ = 30 Min.
- 5) „ = 80°; „ = $n/15$; „ = 6 Stdn.
- 6) „ = 80°; „ = $n/10$; „ = 6 „

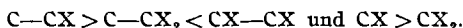
Fig. 6.



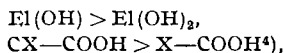
- 1) Temp. = 17°; Konz. := $n/20$; Zeit = 30 Min.
 2) „ = 40°; „ := $n/15$; „ = 60 „
 3) „ = 60°; „ := $n/20$; „ = 6 Stdn.
 4) „ = 60°; „ := $n/15$; „ = 1 Stde.
 5) „ = 60°; „ := $n/10$; „ = 6 Stdn.

Kurven für die Reagenzien der zweiten Gruppe tragen keinen periodischen Charakter, wodurch sie sich von denen der ersten Gruppe unterscheiden, sondern sie sind scharf gebrochen, so daß der Eindruck eines abgesonderten wellenförmigen Teils der periodischen Kurve erweckt wird. Die allgemeine Charakteristik der Kurven für Brom- und Jodverbindungen ist ein Steigen rechts.

Eins ist allen diesen verschiedenartigen Kurven gemeinsam: Ein Fallen der Aktivität bei Konzentrationen zweier Haloidatome an ein und demselben Kohlenstoffatom und beim Übergang von Verbindungen der Struktur 1.2 zu Verbindungen 1.1:



Diese von uns in mehr als 60 Fällen bestätigten Verhältnisse bilden einen Übergang zum Gebiet der homöopolaren Verbindungen, ein Grundsatz, der bei heteropolaren Verbindungen bezüglich des Fallens basischer und saurer Eigenschaften bei Anhäufung und Annäherung der Funktionen:



bekannt ist.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Frage nach dem Einfluß der Homologie auf die Aktivität und Intensität der Funktion. Nach den Angaben von N. Menschutkin, W. Ostwald und anderen wird ein Fallen der Aktivität und Intensität der Funktionen beim Übergang von den niedrigeren Homologen zu den höchsten beobachtet, und dieses Fallen ist besonders stark beim Übergang vom ersten Glied der Reihe zum zweiten.

⁴⁾ Ostwald, Lehrbuch II, 1, S. 797, 809; Petrenko-Kritschenko, J. pr. [2] 111, 27 [1925].

Diese Regelmäßigkeit bestätigt sich auch durch unsere Messungen an Monosubstitutionsprodukten von CH_4 und C_2H_6 . Fast immer sind letztere weniger aktiv⁵⁾.

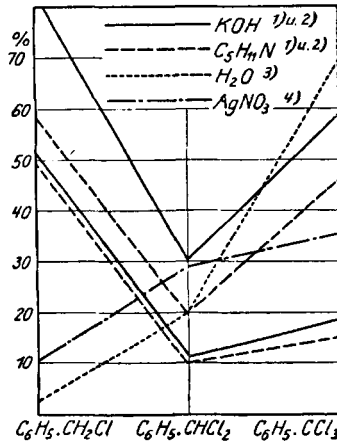
Ganz anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Dihaloidverbindungen der Struktur 1.1. Hier tritt die gewöhnliche Wirkung der Homologie zurück, und es machen sich irgendwelche, noch recht unklare Verhältnisse geltend:

- $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}_2$ 1. und 2. Reagenziengruppe.
- $\text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}_2$ 1. Gruppe.
- $\text{CH}_2\text{Br}_2 > \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}_2$ 2. Gruppe.
- $\text{CH}_2\text{J}_2 < \text{CH}_3\cdot\text{CHJ}_2$ 1. und 2. Gruppe.

Bei den Chlorverbindungen zeigt sich das gewöhnliche Homologen-Verhältnis, bei den Bromverbindungen eine teilweise, bei den Jodverbindungen eine vollständige Umkehrung.

Chlorderivate des Toluols.

Fig. 7.



- 1) Temp. = 70°; Konz. = n/10; Zeit = 30 Min.
- 2) „ = 90°; „ = n/10; „ = 30 „
- 3) „ = 24°; „ = n/10; „ = 60 „
- 4) „ = 24°; „ = n/20; „ = 30 „

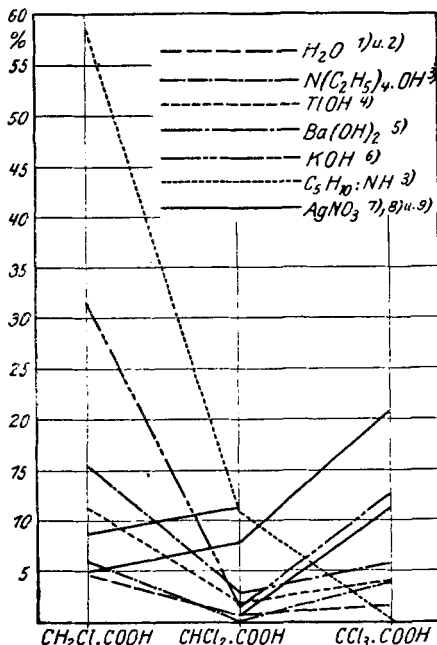
Tabelle 1.

Reaktiv	Konzentrat.	Zeit in Stdn.	t°	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOK}$	$\text{CHCl}_2\cdot\text{COOK}$	$\text{CCl}_3\cdot\text{COOK}$	Konzentrat.	Zeit in Stdn.	t°	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOAg}$	$\text{CHCl}_2\cdot\text{COOAg}$	$\text{CCl}_3\cdot\text{COOAg}$
AgOH	0.2-n.	4	60	1.9	3.6	2.5	0.2-n.	5	55	26.8	46.7	12.2

5) Die einzige Ausnahme bildet das Verhalten von CH_2J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zu AgNO_3 und Wasser. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zeigt höhere Aktivität. Dies ist ein längst bekanntes Beispiel für die Umkehrung der gewöhnlichen Verhältnisse.

Chlor-essigsäuren (nach B. Dmitrieff).

Fig. 8.



- 1) Temp. = 50°; Konz. = n/10; Zeit = 10 1/2 Stdn.
- 2) " = 90°; " = n/5; " = 5 "
- 3) " = 50°; " = n/10; " = 3 1/2 "
- 4) " = 55°; " = n/20; " = 5 "
- 5) " = 50°; " = n/10; " = 9 1/2 "
- 6) " = 60°; " = n/5; " = 7 "
- 7) " = 100°; " = n/5; " = 2 1/2 "
- 8) " = 90°; " = n/5; " = 5 "
- 9) " = 50°; " = n/5; " = 11 "

Tabelle 2.

Reaktiv	Konzentrat.	Zeit in Stdn.	t°	CH ₂ Cl.COOH	CH ₂ Cl.COOK	CH ₂ Cl.COOAg
H ₂ O	0.1-n.	2.25	100	4.6	11.6	35

Die Aktivität der Chlor-essigsäuren wurde in wäßrigen Lösungen beobachtet. Um den Einfluß einer Carboxyl-Einführung auf die Aktivität festzustellen, sind besondere Beobachtungen in einer Lösung in 95-proz. Alkohol ausgeführt worden. Diese

Messungen stellen die hemmende Wirkung des Carboxyls fest. Bei ein und derselben Konzentration und unter den gleichen Zeitbedingungen gibt die Reaktion mit KOH:

- 90° { CH₂Cl 80%
- { CH₂Cl.COOK 48.5%
- 60° { CH₂Br 81%
- { CH₂Br.COOK ... 42.4%.

Die Verhältnisse in der Gruppe der Toluol- und Essigsäure-Derivate sollen gemeinsam betrachtet werden. Man muß diesen Abschnitt mit dem Hinweis beginnen, daß der Umschlag in den Eigenschaften bereits an den Schmelzpunkten der Essigsäure-Substitutionsprodukte bemerkbar ist:

$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$ Schmp. 63°	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{COOH}$ Schmp. 51°
$\text{CHCl}_2.\text{COOH}$ „ -4°	$\text{CHBr}_2.\text{COOH}$ „ $45-50^\circ$
$\text{CCl}_3.\text{COOH}$ „ 55°	$\text{CBr}_3.\text{COOH}$ „ 135° .

Die geringere Aktivität der Dichlor-Substitutionsprodukte vom Aldehyd-Typus im Vergleich mit dem Keton-Typus ist, wie wir betonen möchten, durch besondere Versuche an den Phenylderivaten festgestellt worden.

Unter den gleichen Bedingungen geben:

$$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHCl}_2 : \frac{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_5} > \text{CCl}_2 :$$

KOH	31	48.5
Piperidin	20.5	34
AgNO_3	28.5	35
H_2O	20	34

Diese Tatsachen widersprechen ebenfalls der gewohnten Vorstellung über den Einfluß der Substituenten.

In Bezug auf den Einfluß einer Anhäufung von Chloratomen ist Folgendes zu sagen: Die Kurven zeigen keinerlei Wiederholungen, d. h. keine Periodizität, sondern nur Brechungen; man kann an ihnen die Umkehrung feststellen: bei den Phenylderivaten bei der Reaktion mit AgNO_3 und H_2O , bei den Chlor-essigsäuren bei der Reaktion mit AgNO_3 und AgOH .

Bemerkenswert ist ferner eine Tatsache, welche die Toluol-, sowie die Essigsäure-Derivate charakterisiert, nämlich eine gewisse Unabhängigkeit des Einflusses von Gruppen verschiedener Zusammensetzung. Jede Kombination bringt eine bestimmte Veränderung des Charakters mit sich, jedoch hängt eine weitere Veränderung bei Anhäufung von Chloratomen ausschließlich von den letzteren ab. Die Kombination von C_6H_5 und Cl , also von Gruppen verschiedenen Charakters, ruft ein Steigen der Kurve hervor. Die Kombination von COOH und Cl , also von sich nahestehenden Gruppen, bewirkt dagegen eine Depression. Weiterhin wird die Aktivität nur durch die Zahl der Chloratome bestimmt; ebenso wie in der Reihe der Chlor-methane fällt die Aktivität der Toluol- und Essigsäure-Derivate bei den Dichlorverbindungen, um dann bei den Trichlorderivaten wieder zu steigen.

Die steigernde Wirkung der Kombination C_6H_5 und Cl und die depressive Wirkung von COOH und Cl ist bereits erwähnt worden. Auf den Unterschied zwischen dem Einfluß von C_6H_5 und COOH wurde schon früher beim Vergleich der α - und β -Stellung in organischen Säuren hingewiesen. Phenyl und auch Hydroxyl unterscheiden sich dem Charakter ihres Einflusses nach vom Carboxyl und Chlor⁶⁾.

Der Unterschied zwischen der Wirkung von C_6H_5 und Cl kann an folgendem Beispiel gezeigt werden: C_2Cl_6 ist eine stabile, $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ eine leicht dissoziierende Verbindung.

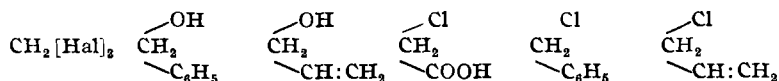
Somit kann man, unter Einfügung der Analogen Phenyl und Vinyl, folgende vorläufige Zusammenstellung von Resten geben:

⁶⁾ J. pr. [2] 111, 26 [1925].



Diese Tabelle und unsere Untersuchungen über den Einfluß einer Anhäufung von einigen gleichartigen Gruppen gestatten uns, zu dem Typus CH₂X₂ einen allgemeineren CH₂< $\frac{X}{Y}$ hinzuzufügen und dessen Eigentümlichkeiten zu verstehen.

Die Anhäufung einiger gleichartiger Gruppen führt zu einem Fallen der Aktivität; wie äußert sich nun aber der Einfluß von verschiedenartigen Gruppen? Eine erschöpfende Antwort auf diese Frage kann man noch nicht geben, jedoch gestatten einige allgemeine Erwägungen, z. B. eine Vorstellung von der Aktivität einer Kombination von Elementen, die abhängig von deren Stellung im periodischen System ist, zu vermuten, daß die Eigenschaften einer solchen Kombination andere sein werden, als die Eigenschaften gleichartiger Kombinationen; sie werden zur Steigerung und nicht zum Fallen der Aktivität führen, und zwar wird diese Aktivität um so höher sein, je verschiedenartiger die Gruppen sind:



In dieser Reihe haben wir von links nach rechts einen Übergang von Kombinationen gleichartiger und in ihrem chemischen Charakter sich nahestehender Gruppen zu fernstehenden, d. h. eine Kombination von Gruppen aus einer oder verschiedenen Reihen unserer Tabelle mit Methylenresten. Dementsprechend steigt die Aktivität von links nach rechts.

Die geringe Aktivität des Benzyl- und Allylalkohols ist, wie hier eingeschaltet sei, bereits von N. Menschutkin festgestellt worden.

Geschwindigkeits-Konstanten:

Benzylalkohol	0.0280	Allylalkohol	0.0287
<i>n</i> -Heptylalkohol	0.0393	<i>n</i> -Propylalkohol	0.0480.

Die niedrigere Aktivität der Chlor-essigsäure wurde von uns festgestellt, die höhere Aktivität des Chlor-benzyls und -allyls ist längst bekannt⁷⁾).

Diese Tatsachen bieten die Möglichkeit, den Wert der Hypothese festzustellen, welche die Aktivitätsverhältnisse aus der Größe der Affinität erklärt, die nach Sättigung mit irgendwelchem Rest verbleibt. Diese von Werner und Thiele stammende Vorstellung erklärt die Aktivität des Chlor-benzyls und -allyls⁸⁾ durch das Schema: Cl.CH₂.CH:CH₂, sie stimmt jedoch nicht mit den wechselnden und in das Entgegengesetzte übergehenden Aktivitäts-Verhältnissen überein, wie sie durch unsere Arbeit festgestellt sind. Denn Werners Hypothese rechnet nicht mit einer Wechselwirkung zwischen den Radikalen und kann deshalb die geringe Aktivität des Benzyl- und Allylalkohols nicht erklären.

Somit führt das Studium der Aktivitätskurven, je nach der Anhäufung von Haloidatomen in vielen Fällen zur Feststellung periodischer Verhältnisse. Oft verschwindet aber die Periodizität, und es bleiben nur einzelne, wellenförmige Kurven übrig, d. h. es tritt ein Umschlag der Verhältnisse ein.

⁷⁾ Conrad, Ph. Ch. 4, 656 [1889].

⁸⁾ Claisen, A. 442, 210 [1925].

Andererseits erhalten sich in vielen Fällen die Kurven dauernd ihren Charakter, trotzdem verschiedenartige Reagenzien angewandt und auch die experimentellen Bedingungen voneinander abweichen. Dies beweist, daß die von uns beobachteten Tatsachen entschieden die allgemeinsten Eigenschaften der Verbindungen charakterisieren, nämlich die Affinität oder deren wichtige Bestandteile.

Odessa, Organ. Laborat. d. Chem. Technikums.

338. P. W. Neber und Susanne Paeschke: Über Substitutionsvorgänge bei Butadien-Derivaten (I).

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

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

In der vorliegenden Veröffentlichung soll als erste Studie einer Serie künftiger Arbeiten der Versuch unternommen werden, bei konjugierten Systemen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ festzustellen, ob sich Substitutionsregelmäßigkeiten ergeben, und in welchem Zusammenhange sie eventuell später zu bringen sind mit unseren Erfahrungen bei den Substitutionsvorgängen in der Benzol-Chemie. Die Untersuchungen beginnen bei substituierten Butadienen und sollen später übertragen werden auf Hexatriene: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Fragen: „Wo erfolgt die Addition von Stickstofftetroxyd in einem α, δ -Diphenyl-butadien, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, in dem sich in der offenen Kette bereits ein Substituent befindet?“, und zwar wurde zu diesem Zwecke das α -Cyan- α, δ -diphenyl- α, γ -butadien, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, gewählt, und: „An welchem Kohlenstoffatom bleibt die Nitro-Gruppe erhalten, wenn wir aus dem Dinitrür 1 Mol. salpetriger Säure abspalten?“

Die erste Untersuchung in diesem Zusammenhange stammt von H. Wieland und H. Stenzl¹⁾, die N_2O_4 an Diphenyl-butadien anlagerten, dabei unter 1.4-Addition das Dinitrür $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_6\text{H}_5$ erhielten, das durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak leicht in das α -Nitro- α, δ -diphenyl- α, γ -butadien $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{NO}_2):\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt werden konnte. In unserem Falle wurde mit einer 1.4-Addition wegen der Anwesenheit der Cyan-Gruppe am α -Kohlenstoffatom von vornherein nicht gerechnet, und unsere Vermutung, daß wir es bei der Anlagerung von Stickstofftetroxyd mit einer 3.4-Addition zu tun hätten, hat sich dann später als richtig erwiesen. Auch aus unserem Dinitrür, dem α -Cyan- γ, δ -dinitro- α, δ -diphenyl- α -butylen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{CH}:\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_6\text{H}_5$, kann 1 Mol. salpetriger Säure mit Leichtigkeit abgespalten werden, allerdings unter ganz anderen Bedingungen, wie sie H. Wieland und H. Stenzl innehielten. Es ist gänzlich unmöglich, mit Ammoniak in einigermaßen zufriedenstellender Weise diesen Zweck hier zu erreichen, denn je nach der Konzentration des verwendeten Ammoniaks und dem Lösungsmittel erhält man vier voneinander durchaus verschiedene Körper (über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll), die nicht das geringste mit dem gesuchten α -Cyan- γ -nitro- α, δ -diphenyl-

1) A. 360, 299 [1908].