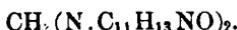


0.185 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 27 ccm N (21°, 750 mm).

C₂₃H₂₈O₂N₄. Ber. C 70.40, H 7.14, N 14.28.
Gef. » 71.02, » 7.30, » 14.50.

Der Körper ist demnach durch Condensation von 1 Molekül Formaldehyd mit 2 Molekülen Cytisin entstanden und besitzt die Formel:



94. Julius Schmidt: Ueber die beiden stereoisomeren symmetrischen Diphenyldinitroäthylene (Dinitrostilbene. Tolan-dinitrite).

[Mittheilung aus dem chem.-technolog. Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in Stuttgart.]

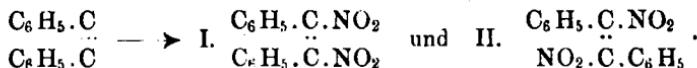
(Eingeg. am 18. Febr. 1901: mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während Nitroproducte der gesättigten Fettkörper vielfach dargestellt worden sind, ist über nitrierte ungesättigte Verbindungen der aliphatischen Reihe nur wenig bekannt¹⁾.

Gelegentlich der Untersuchungen über Addition von Stickstoffperoxyd und Stickstoffsesquioxyd an Acetylenderivate konnte ich verschiedene Nitroolefine gewinnen.

Ich werde darüber an anderer Stelle ausführlich berichten und will mich in dieser Mittheilung auf die Beschreibung der beiden Diphenyldinitroäthylene beschränken.

Man erhält dieselben durch Einkleiden der rothen Gase, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure bilden, in die ätherische Lösung von Tolan. Dabei geht also, unter zweimaliger Addition von Stickstoffdioxyd, die dreifache Kohlenstoffbindung in die doppelte über:



Es liegt bier ein neues Beispiel vor für die bekannte Isomerie, welche die zweifach symmetrisch substituirten Aethylenderivate zeigen.

¹⁾ Man vergleiche: Haitinger, Ann. d. Chem. 143, 366; Monatsh. f. Chem. 2, 286; R. Hoch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 95 [1873]; Biltz, diese Berichte 30, 1209 [1897]; R. Scholl, diese Berichte 31, 650, 651 [1898]; Biltz und Kedesky, ebenda 33, 2190 [1900]; L. Bouveault und Wahl, Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 131, 687 [1900].

Demzufolge sind die beiden Isomeren in Analogie mit den beiden Tolandichloriden¹⁾ als α - und β -Diphenyldinitroäthylen (α - und β -Dinitrostilben²⁾, α - und β -Tolandinitrit) zu bezeichnen.

Das hochschmelzende α -Diphenyldinitroäthylen vom Schmelzpunkt 186—187° ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich, als die niedrig schmelzende β -Verbindung vom Schmp. 105—107°.

Es krystallisiert infolge dessen bei der Darstellung direct aus der mit salpetriger Säure gesättigten Aetherlösung aus, während die β -Verbindung erst nach Eindunsten der ätherischen Mutterlauge zu isolieren ist.

Beide Verbindungen sind auch insofern von Interesse, als in ihnen die ersten Repräsentanten von Dinitroolefinen der allgemeinen Formel R.(NO₂)C:C(NO₂)R vorliegen, welche neben der Nitrogruppe keinen weiteren anorganischen Substituenten enthalten³⁾.

Die Stammsubstanz dieser Verbindungen, das symmetrische Dinitroäthylen⁴⁾, $\text{H}-\text{NO}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2-\text{H}$, hoffe ich durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Acetylen zu erhalten. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Im chemischen Verhalten sind sich die beiden Diphenyldinitroäthylen ziemlich ähnlich. Eine sichere Entscheidung darüber, welchen der beiden Isomeren die Formel I und welchem die Formel II kommt, konnte ich deshalb bis jetzt nicht treffen.

Die niedrig schmelzende β -Verbindung zersetzt sich aber leichter, nämlich schon bei ca. 160°, als die höher schmelzende α -Verbindung.

Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass in der β -Verbindung die unbegünstigte Configuration von der Formel I, in der α -Verbindung die begünstigte Configuration von der Formel II vorliegt.

Die verhältnismässig geringe Beständigkeit des β -Diphenyldinitroäthylen liess von Versuchen, die beiden Isomeren durch Erhitzen für sich oder durch Erhitzen mit Lösungsmitteln in einander umzuwandeln,

¹⁾ Zinin, diese Berichte 4, 288 [1871]; Limpricht und Schwanert, ebenda 379; Liebermann und Homeyer, diese Berichte 12, 1971 [1879]; Haubart, ebenda 15, 898 [1882]; Onutrowicz, ebenda 17, 833 [1884]; Lachowicz, ebenda 17, 1165; Blank, Ann. d. Chem. 148, 20.

²⁾ Da bereits zwei isomere, in der Phenylgruppe substituierte Dinitrostilbene bekannt sind, könnte die Bezeichnung α - und β -Dinitrostilben zu Verwechslungen führen. Ich halte sie deshalb für unzweckmässig und werde sie nicht anwenden.

³⁾ Halogenhaltige Dinitroäthylen sind bereits bekannt. So z. B. ist das Dinitrodijodäthylen vor kurzem von H. Biltz beschrieben worden (diese Berichte 33, 2194 [1900]).

⁴⁾ Die Theorie lässt zwei Isomere vorhersehen.

wenig Erfolg erwarten. Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Materials unterblieben deshalb vorerst derartige Versuche.

Von dem chemischen Verhalten der Isomeren wäre noch Folgendes hervorzuheben:

Die beiden Diphenyldinitroäthylen liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauf folgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins¹⁾.

Experimentelles.

Darstellung der beiden Diphenyldinitroäthylen.

In die Lösung von 3 g Tolan in 30 ccm gewöhnlichem Aether leitet man in ziemlich raschem Strome die nicht getrockneten Gase ein, welche sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Gase werden absorbirt, und es scheiden sich aus der grünen Flüssigkeit allmählich Krystalle ab. Sollte die Temperatur über 20° steigen, so wird zweckmässig mit Eis gekühlt.

Wenn keine nitrosen Gase mehr absorbirt werden, unterbricht man das Einleiten und lässt dann die Flüssigkeit unter Kühlung mit laufendem Wasser (zur Winterszeit im Freien) stehen.

Nach längstens zwölf Stunden ist die Abscheidung des α -Diphenyldinitroäthylen beendigt.

Die Ausbeute an demselben betrug bei verschiedenen Versuchen 0.9—1.4 g.

Das Filtrat²⁾ von der α -Verbindung wird an einem kühlen Orte³⁾ der freien Verdunstung ausgesetzt.

Es hinterbleibt die β -Verbindung in gelben Krystalldrusen (Ausbeute ca. 1 g). Dieselben sind meist eingebettet in einem rothgelben Oel, von dem sie durch Abpressen und Waschen mit wenig Aether leicht befreit werden können. Auch Essigsäure bildet sich während der Verdunstung der Flüssigkeit zufolge der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthyläther.

Symmetrisches α -Diphenyldinitroäthylen.

Die Verbindung wird nach der eben beschriebenen Methode meist in hellgelben Prismen erhalten, die nach dem Waschen mit Aether analysenrein sind.

¹⁾ Man vergleiche darüber die übernächste Abhandlung.

²⁾ Man filirt durch Tuch unter Anwendung der Saugpumpe.

³⁾ Wenn die Temperatur über +12° steigt, so tritt leicht stärmische Zersetzung ein zufolge der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und dem Diäthyläther.

Bisweilen aber sind dieselben mit geringen Mengen rother Nadeln¹⁾ durchsetzt, von denen sie durch Umkristallisiren aus Alkohol getrennt werden können.

Aus der heißen alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das α -Diphenyldinitroäthylen in glänzenden, hellgelben Nadeln und Prismen ab, die oft zu federförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

Sie schmelzen bei 186—187° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0.1400 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 14.0 ccm N (9°, 737 mm) — 0.4580 g bewirkten beim Auflösen in 15.40 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.56°.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37, Mol.-Gew. 270.

Gef. » 62.34, » 3.86, » 10.27, » 266.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol, Aceton und Chloroform und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Beim Erwärmen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure und Uebersättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Alkali treten keine charakteristischen Färbungen auf.

Kaltes Alkali und kalte concentrirte Schwefelsäure lösen die Nitroverbindung nicht auf; dagegen erhält man beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure eine rein gelbe Lösung.

α -Diphenyldinitroäthylen addirt trotz der Doppelbindung kein Brom. Lässt man eine Lösung desselben in Chloroform längere Zeit mit Brom stehen oder erwärmt man sie mit demselben auf dem Wasserbade, so findet keine Bromaufnahme statt, und die Nitroverbindung kann nach dem Verdunsten des Chloroforms unverändert zurückgewonnen werden.

Diese auffallende Indifferenz dürfte auf die Anhäufung von stark negativen Substituenten im Molekül des Diphenyldinitroäthylens zurückzuführen sein.

H. Biltz²⁾ hat ähnliche Erscheinungen bei phenylirten und halogenisirten Aethylenderivaten bereits beobachtet: Tetraphenyläthylen bildet kein Bromadditionsproduct, und bei den stark mit Halogen beladenen Substanzen, wie dem Phenyltrichloräthylen, gelingt die Lösung der Doppelbindung unter Aufnahme zweier weiteren Halogenatome nur schwierig.

¹⁾ Dieselben sind auch in heißem Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen bei 235—236° zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit. Sie wurden vorerst nicht weiter untersucht.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 231, 263 [1897].

Symmetrisches β -Diphenyldinitroäthylen.

Durch Umkristallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in gelben (dunkler gelb als die α -Verbindung), glänzenden Pyramiden erhalten. Dieselben schmelzen bei 105—107° zu einer gelben Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen derselben tritt von ca. 150° ab Zersetzung ein, erkennbar an der lebhaften Gasentwickelung.

0.1444 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2248 g Sbst.: 20.2 ccm N (7°, 732 mm). — 0.3516 g bewirkten beim Auflösen in 15.50 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.44°.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37, Mol.-Gew. 270.

Gef. » 61.99, » 3.97, » 10.49, » 258.

Das β -Diphenyldinitroäthylen ist in den üblichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die α -Verbindung. Es wird von kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Aether leicht, von Benzol, Chloroform und Aceton spielend aufgenommen.

Beim Behandeln desselben mit Alkali, mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol treten die gleichen Erscheinungen auf, wie sie beim α -Isomeren geschildert wurden.

Auch ist es wie dieses unfähig, Brom zu addiren.

95. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben und über das symmetrische Diphenyldinitroäthan (Stilbendinitrit).

[Mitth. aus d. chem.-technol. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingeg. am 18. Februar 1901; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit längerer Zeit bekannt¹⁾, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist.

Da mir das Studium des Diphenyldinitroäthans aus verschiedenen Gründen wünschenswerth erschien²⁾, suchte ich diese Verbindung zu gewinnen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben.

Ueber diese Reaction liegt bereits eine Angabe von Angeli³⁾ vor, die ich jedoch nicht bestätigen kann.

Leitet man in die ätherische Lösung von Stilben die rothbraunen Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger

¹⁾ Priebs, Ann. d. Chem. 225, 319 [1884]; Sommer, diese Berichte 28, 1828, [1895].

²⁾ Man vergl. die folgende Abhandlung.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 597 [1893].