

steht, sondern es setzt sich auch mit einer Dimethylaminogruppe mit Triphenyl-chlor-methan um. Das Additionsprodukt



zerfällt dabei in Indamin (Bindschedlers Grün) und Triphenyl-methan.

Zu einer Lösung von 4.4 g Triphenyl-chlor-methan in 50 ccm absolutem Äther gießt man in trockener CO_2 -Atmosphäre eine Lösung von 8.2 g Tetramethyldiamino-diphenylamin in 250 ccm Äther. Man läßt unter Lichtschutz 24 Stunden stehen und saugt dann den dunkelgrünen Niederschlag vorsichtig ab. Es sind 1.6 g. Das Indamin wurde durch das prächtige Doppelsalz mit Zinkchlorid und durch Reduktion zur Leukobase nachgewiesen. Die Titration eines Teils des rohen Salzes mit Zinnchlorür erwies, daß es zu 50 % aus dem chinoiden Chlorid und zu 50 % aus salzsaurem Tetramethyldiaminodiphenylamin zusammengesetzt ist.

Die Ätherlösung wurde im Vakuum unter CO_2 auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft. Beim Stehen krystallisierte ein hellgelber Niederschlag aus. Er wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, die filtrierte, rotviolette Lösung versetzte man mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols und gewann so nach dem Erkalten in schöner Krystallisation das gleiche Produkt, das auch aus Triphenylmethyl und Tetramethyldiamino-diphenylstickstoff erhalten worden war¹⁾. Der Vergleich mit einem Originalpräparat bestätigte die Identität nach jeder Hinsicht. Verdünnte Salzsäure zerlegte in Triphenyl-carbinol und Tetramethyldiaminodiphenylamin.

102. Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios: Zur Kenntnis des Nitro-äthylens.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochsch. München.]
(Eingegangen am 3. März 1919.)

Die Klasse der einfachen Nitro-olefine ist auffallenderweise noch sehr wenig erforscht. Phenyl-nitro-äthylen und mehrere seiner kernsubstituierten Abkömmlinge, die alle durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Phenyl-nitro-methan ziemlich leicht zugänglich sind, auch Phenyl-nitro-propylen, ferner Diphenyl-nitro-äthylen sind zwar gut bekannte Verbindungen, in der Fettreihe indessen beschränken

¹⁾ B. 48, 1094 [1915].

sich unsere Kenntnisse von den Nitro-olefinen der Form $>C:C(NO_2)$ — auf das Nitro-butylen¹⁾ und Nitro-amylen²⁾. Nitro-butylen ist von Haitinger durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethyl-carbinol erhalten worden. Bouveault und Wahl haben es später aus Dimethyl-nitro-acrylsäureester $(CH_3)_2C:C(NO_2).COOC_2H_5$ dargestellt und seine Konstitution durch Reduktion zum Isobutyraldoxim eindeutig festgelegt³⁾. Nitro-amylen wurde von Haitinger auf die oben angeführte Weise dargestellt.

Die schon früher in Angriff genommenen Versuche, die Lücken auf dem vorliegenden Gebiet durch die Synthese der Grundsubstanz, des Nitro-äthylens, $H_2C:CH.NO_2$, auszufüllen, haben jetzt zum Erfolg geführt. Es war nicht allein der Wunsch, den Bedürfnissen der Systematik gerecht zu werden, der zur Darstellung des einfachsten Nitro-olefins Veranlassung gab, vielmehr besteht die Absicht, durch eingehendes Studium seiner Reaktionen es in Beziehungen zu seinem aromatischen Analogen, dem Nitro-benzol, zu bringen und vor allem an den Möglichkeiten seiner Bildungsweise in den Mechanismus der Benzol-Nitrierung Einblick zu gewinnen. Diese Arbeit enthält nur das experimentelle Material der Darstellung und die Beschreibung der Eigenschaften und Reaktionen des neuen Körpers, soweit sie durch die erste Beschäftigung mit ihm vermittelt wurden.

Wir haben uns, nachdem frühere Bemühungen, die in Unkenntnis der Eigenschaften der gesuchten Verbindung unternommen wurden, ohne Erfolg geblieben waren, der an sich nächst liegenden Methode zugewandt, durch Wasserabspaltung aus dem β -Nitro-äthylalkohol, $CH_2(OH).CH_2.NO_2$, das Nitro-äthylen zu gewinnen. Unter geeigneten Bedingungen, bei denen eine Umwandlung der primären Nitrogruppe vermieden wird, war dies auch möglich. Von den zahlreichen geprüften Wasser absplattendenden Reagenzien lieferten Phosphorpentoxyd und Natriumbisulfat Nitro-äthylen in Ausbeuten bis zu 50 % der Theorie.

Nitro-äthylen ist eine kaum gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 98.5°. Seine hervorstechende Eigenschaft ist die unerträgliche Reizwirkung, die es auf die Schleimhäute der Augen und der Atmungsorgane ausübt. Es übertrifft damit noch Stoffe von der Art des Brom-acetons, Benzyljodids u. dgl. Diese Eigenschaft überrascht anfangs. Wenn man aber an die große physiologische und auch chemische Ähnlichkeit denkt, die die Nitroverbindungen mit den Aldehyden und Ketonen besitzen — Nitrobenzol-Benzaldehyd,

¹⁾ A. 193, 366 [1878]; vergl. auch Bouveault und Wahl, C. r. 131, 1211 [1900].

²⁾ M. 2, 290 [1881]. ³⁾ C. r. 134, 1145 [1902].

Brom-nitro-methan-Brom-aceton, Nitro-methan-Aceton (hinsichtlich der Kondensationsfähigkeit) —, wird man zur Gegenüberstellung des Nitro-äthylens mit dem Acrolein und damit zum Verständnis jener Reizwirkung geführt.

Mit dem Acrolein teilt das Nitro-äthylen auch die große Neigung zur Polymerisation, die hier unseres Wissens zum ersten Male bei einem Nitrokörper in Erscheinung tritt. Die Veränderung ergreift die reine Substanz allmählich beim Aufbewahren. Belichtung begünstigt sie. Wasser katalysiert die Polymerisation außerordentlich stark. Eine frisch bereitete wäßrige Nitro-äthylen-Lösung trübt sich fast augenblicklich; nach wenigen Minuten hat sich die gesamte Substanz in farblosen Flocken ausgeschieden. Durch Säure wird der Prozeß hintangehalten; aber auch damit kann das Nitro-äthylen nicht lange erhalten werden, da unter Wasseranlagerung bald Nitro-äthylalkohol zurückgebildet wird. Durch Alkali wird die Verbindung mit explosionsartiger Heftigkeit polymerisiert. Die Polymerisation scheint nach verschiedenen Richtungen zu verlaufen.

Am besten charakterisiert ist das mit Wasser entstehende farblose hochpolymere Produkt. Wir hatten die Bildung von Trinitrocyclohexan erwartet, haben aber bis jetzt diese Form der Polymerisation nicht feststellen können.

Bei der Reduktion haben wir mit Zinnchlorür und Salzsäure Acetaldehyd und Hydroxylamin erhalten. So wird also auch die einfachste ungesättigte Nitroverbindung zum gesättigten Oxim reduziert, $\text{CH}_2\text{:CH.NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{.CH:N.OH}$, das dann durch die Säure zerfällt. Mit Zinkstaub und Essigsäure trat Äthylamin auf. Das Studium der Additionsreaktionen hat sich vorerst außer der Rückbildung des Alkohols auf die sehr rasch verlaufende Anlagerung von Brom und auf die Beschreibung des Dibromids beschränkt. Dazu kommt die Feststellung der großen Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung auch gegenüber Basen. So gibt Nitro-äthylen mit Anilin momentan das noch nicht bekannte *N*- β -Nitroäthylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.NO}_2$.

Es mögen hier noch kurz die Beobachtungen wiedergegeben werden, die bei früheren ergebnislosen Versuchen zur Synthese des Nitro-äthylens von dem einen von uns und E. Blümich gemacht worden sind. Wir wollten vom Brom-nitro-äthan durch Bromwasserstoff-Abspaltung zum Nitro-äthylen kommen:



Nachdem uns jetzt die große Unbeständigkeit der damals gesuchten Verbindung bekannt geworden ist, verstehen wir den Mißerfolg. Bei der Umsetzung von Brom-nitro-äthan mit alkoholischem

Kali werden schon in der Kälte unter vollständiger Entbromung ungefähr 2 Äquivalente Alkali verbraucht. Unter den Reaktionsprodukten fand sich in beträchtlicher Menge das prachtvoll krystallisierte Kaliumsalz des Dinitro-äthans, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)_2$. Die Erklärung für sein Auftreten ergab sich aus der Beobachtung, daß bei der Reaktion außer Bromwasserstoff teilweise auch die Nitrogruppe als Nitrit abgespalten wird, das in sekundärem Prozeß das Brom von intaktem Brom-nitro-äthan-Kalium durch NO_2 ersetzt¹⁾.

Die Darstellung des Nitro-äthylens.

Ähnlich wie Acrolein aus Glycerin, entsteht Nitro-äthylen unter der Wirkung der meisten wasserabspaltenden Mittel aus Nitro-äthylalkohol; an seiner fürchterlichen Reizwirkung ist es auch in kleinster Konzentration wahrzunehmen. Zur Darstellung haben sich nur Kaliumbisulfat und Phosphorpentoxyd bewährt. Wir sind nach vielen Versuchen beim Natriumbisulfat stehen geblieben, mit dem wir in mehreren Einzeloperationen jeweils kleine Mengen anhydratisieren. Der Nitro-äthylalkohol muß ganz rein, insbesondere frei sein von mitgeführten organischen Nitriten; er darf aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei machen.

4.3 g (= 3.5 ccm) Nitro-äthylalkohol werden mit 15 g wasserfreiem Natriumbisulfat in einem 150-ccm-Fraktionierkolben durch Umschütteln gemischt und dann mit freier Flamme vorsichtig destilliert. Wenn die ziemlich heftige Reaktion einsetzt, ist die Wärmezufuhr zu unterbrechen. Die Temperatur am inneren Thermometer steigt bis 135°. Das gleichzeitig mit Wasser übergehende Nitro-äthylen wird in einem kurzen Kühler kondensiert und in gut gekühlter Vorlage aufgefangen. Das Rohprodukt reagiert sauer, was für die Haltbarkeit des Nitro-äthylens auf kurze Zeit wesentlich ist. Mehrere Portionen des Rohprodukts werden dann, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, aus einem Fraktionierkolben bei 40 mm Druck destilliert; die Temperatur des Wasserbades darf bis 45° steigen. Die Vorlage muß durch Kältegemisch gut gekühlt werden. Um die sonst momentan erfolgende Polymerisation hintanzuhalten, werden Kühlrohr und Vorlage zuvor mit 2-n. Schwefelsäure ausgespült. Nachdem etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliert ist, nimmt man die Vorlage ab, äthert rasch mit wenig Äther 3-mal aus und trocknet die Ätherlösung mit wasserfreiem Kupfervitriol. In Äther ist die Substanz haltbar; man läßt die Lösung unter häufigem Schütteln 3 Stunden über dem Trockenmittel stehen und destilliert

¹⁾ ter Meer, A. 181, 1.

dann den Äther aus der abgegossenen Lösung vorsichtig ab. Hierauf folgt die Destillation des Nitro-äthylens in dem höher erhitzten Heizbad. Die Verbindung geht bei 98—99° als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über. Die Ausbeute aus 3 Portionen (13 g Nitro-alkohol) beträgt 4—5 g = 40—50 % der Theorie. Die erneute Destillation liefert ein scharf bei 98.5° siedendes Präparat. Die ersten 3 Analysen stammen von einmal destilliertem Produkt verschiedener Darstellung, Nr. IV von einem doppelt fraktionierten.

I. 0.1826 g Sbst.: 0.2170 g CO₂, 0.0766 g H₂O (im Stickstoffstrom verbrannt). — II. 0.1640 g Sbst.: 0.1976 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — III. 0.1736 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — IV. 0.1446 g Sbst.: 0.1746 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 22.4 ccm N (13°, 715 mm).

C₂H₃O₂N.

Ber. C 32.87, H 4.10, N 19.17.
Gef. » 32.38, 32.20, 32.25, 32.91 (IV), » 4.64, 4.57, 4.52, 4.08 (IV), » 19.16.

Das spezifische Gewicht des Nitro-äthylens ist 1.073 bei 13.8°. Nitro-äthylen ist mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar, auch in Wasser beträchtlich löslich.

Um über die Farbe des Nitro-äthylens volle Klarheit zu erhalten, wurde ein reines Präparat mit stark verdünnter Schwefelsäure übergossen, nochmals, wie oben bei der Isolierung, im Vakuum destilliert. Die übergegangenen Öltropfen, die wohl absolut rein waren, erwiesen sich als kaum gelblich gefärbt. Eine ganz schwache Absorption im sichtbaren Spektrum besteht also.

Gießt man einen Tropfen Nitro-äthylen in wenig Wasser, so tritt fast augenblicklich Trübung der anfangs entstehenden Lösung ein, und im Bruchteil einer Minute ist die Substanz in die farblosen unlöslichen Flocken des Polymeren umgewandelt. Durch Alkalien erfolgt die Polymerisation mit Heftigkeit unter starker Wärmeentwicklung. Daß die Polymerisation durch Wasser nicht allein auf die Alkaliwirkung, die vom Glas ausgeht, zurückzuführen ist, zeigte ein Versuch in einer Platinschale, bei dem ebenfalls nach kurzer Zeit die polymere Umwandlung sich einstellte.

Das Polymerisationsprodukt, das unter der Wirkung des Wassers entsteht, ist ein geruch- und farbloser, amorpher Körper von geringer Löslichkeit in organischen Solvenzien und von hohem Schmelzpunkt. Beim Erhitzen kann es nicht zu Nitro-äthylen depolymerisiert werden; er zersetzt sich unter schwacher Verpuffung. In Alkalien löst es sich erst beim Kochen mit gelber Farbe. Die Analyse zeigt, daß wirklich ein Polymeres vom Nitro-äthylen vorliegt.

0.1722 g Sbst.: 0.2036 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

(C₂H₃O₂N)_n. Ber. C 32.87, H 4.10.

Gef. » 32.22, » 4.58.

Läßt man Nitro-äthylen in geschlossenem Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure (2-n.) bei Zimmertemperatur stehen, so nimmt es, ohne daß nebenbei Polymerisation erfolgt, Wasser auf und geht wieder in Nitro-äthylalkohol über. Nach 24 Stdn. ist der Geruch völlig verschwunden, und mit Diazobenzol läßt sich in reichlicher Menge das charakteristische Kuppelungsprodukt des Nitro-äthylalkohols¹⁾ abscheiden.

Nitro-äthylendibromid, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}(\text{NO}_2)$.

Nitro-äthylen ist mit Äther erheblich flüchtig. Den bei seiner Gewinnung abdestillierten Äther kann man daher vorteilhaft zur Darstellung des Dibromids verwenden. Die Anlagerung von Brom erfolgt so rasch, daß die Reaktion sehr gut zur Gehaltsbestimmung verwendet werden kann.

Eine unter Kühlung frisch bereitete ätherische Bromlösung wird bei Zimmertemperatur so lange zugegeben, als Entfärbung erfolgt. Nach der Entfernung des Äthers wird das Dibromid im Vakuum destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 97° (21 mm).

0.2233 g Subst.: 0.3588 g AgBr. — 0.2802 g Subst.: 14.4 ccm N (16° , 727 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$. Ber. Br 68.67, N 6.00.

Gef. » 68.52, » 5.75.

Nitro-äthylendibromid besitzt den scharfen aggressiven Geruch der Halogen-nitro-paraffine. Es ist mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich. Von verdünntem wäßrigem Alkali wird die Substanz unter Bromwasserstoff-Abspaltung rasch mit orangefarbener Farbe aufgenommen.

N-[β -Nitro-äthyl]-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$.

Nitro-äthylen und Anilin reagieren in unverdünntem Zustande mit großer Heftigkeit aufeinander. Zur Darstellung des Reaktionsproduktes gab man unter Kühlung 0.65 g Anilin in 6 ccm Äther zur Lösung von 0.5 g Nitro-äthylen in 10 ccm Äther. Die Lösung färbt sich schwach gelb und verliert nach kurzer Zeit den heftigen Geruch, der bei den Reaktionen des Nitro-äthylens als untrüglicher Indicator dient. Man ließ über Nacht stehen und fällte dann mit der erforderlichen Menge ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat der neuen Base. Von dem halbfesten Niederschlag wurde der Äther abgegossen, dann wusch man mit frischem Äther nach und rieb nun das Salz mit wenig Alkohol an. Dabei wurde es krystallinisch und farblos. Durch vorsichtigen Ätherzusatz, bei dem die Fällung von Schmierem vermieden werden muß, ließ sich das Salz in guter Ausbeute erhalten.


¹⁾ Demuth und V. Meyer, A. 256, 34.

Nach dem Absaugen wurde mit Alkohol-Äther 1:1, hierauf mit Äther allein gewaschen. Das getrocknete Salz wurde in Wasser gelöst. Ein kleiner Teil des Salzes wurde dabei hydrolytisch gespalten, die anfangs ölige Base wurde beim Reiben fest. Die von ihr abfiltrierte, klare und beinahe wasserhelle Lösung schied auf Zugabe von Natriumacetatlösung die freie Base sofort in prachtvollen, glänzenden, farblosen Blättern ab, die analysenrein waren. Der Schmp. der Base liegt bei 37°.

0.2036 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 22.2 ccm N (17°, 713 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 57.95, » 6.28, » 16.95.

Nitroäthyl-anilin ist sowohl in Säuren als in Basen löslich. Daß der Base die angenommene Konstitution zukommt und nicht die ebenfalls mögliche, H₂N..CH₂.CH₂.NO₂, haben wir durch die Feststellung bewiesen, daß Nitrit in saurer Lösung kein Diazoniumsalz, sondern ein hellgelbes Nitrosamin erzeugt, das zuerst ölig ausfiel, beim Reiben erstarrte und bei ungefähr 62° schmolz.

Versuch zur Darstellung von Nitro-äthylen aus Brom-nitro-äthan.

(Bearbeitet von E. Blümich.)

30 g Brom-nitro-äthan wurden in 80 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit methylalkoholischem Kali von 19.6 % KOH versetzt. Das anfangs auskrystallisierende farblose *aci*-Brom-nitro-äthan-Kalium setzt sich im Laufe der Reaktion weiter um, während Lösung und Niederschlag sich gelb bis orange färben. Nachdem etwa 2 Mol. KOH verbraucht waren (112.5 ccm statt 109.6), blieb die Lösung längere Zeit (24 Std. lang) alkalisch. Man saugte jetzt den Niederschlag ab, wusch mit Methylalkohol und krystallisierte aus wenig Wasser um. Bromkalium und Kaliumnitrit bleiben gelöst, *aci*-Dinitro-äthan-Kalium kommt beim Erkalten in glänzenden goldgelben Nadeln, die bei ca. 150° explodieren, gegen Schlag empfindlich sind, sich am Licht rot färben und den Kaliumgehalt jenes Salzes besaßen.

0.1584 g Sbst.: 0.0867 g K₂SO₄. — 0.1295 g Sbst.: 0.0708 g K₂SO₄.

C₂H₃O₄N₂K. Ber. K 24.68. Gef. K 24.56, 24.53.

Das durch Ansäuern freigemachte α, α -Dinitro-äthan siedete bei 72° (12 mm).

0.1118 g Sbst.: 0.0835 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 31.9 ccm N (18°, 713 mm).

C₂H₄O₄N₂. Ber. C 20.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » 20.37, » 3.51, » 23.05.