

Mol.-Gew.: 0.1214 g in 7.91 g Benzol gaben eine Depression um 0.251^o.
Mol.-Gew.: Ber. 322. Gef. 318.

Die Ätherlösung des Perazins färbt sich auf Zusatz von ätherischer Salzsäure alsbald rot; bald krystallisieren prächtige, scharlachrote Nadeln aus, das Chlorhydrat des durch Autoxydation entstandenen *merichinoiden* Azoniumsalzes (VI.), eine für Perazine höchst charakteristische Reaktion. Von verd. wäßriger Salzsäure wird Thalloperezin nicht gelöst. Konz. Schwefelsäure gibt ein schönes Farbenspiel: Die Lösung ist anfangs kirschrot und wird dann rot-oliv fluoreszierend. Wasserzusatz führt über violett zu rosenrot.

151. Heinrich Wieland: Die Addition von Stickstoffdioxyd an Phenyl-propiolsäureester.

(Unter Mitwirkung von Hans Wagner.)

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

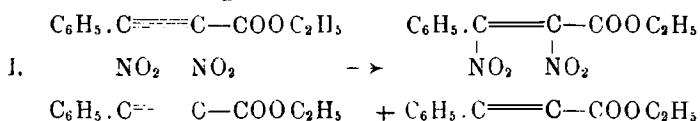
(Eingegangen am 17. Mai 1920.)

Wenn man in die Gasolinlösung von Phenyl-propiolsäure-äthylester unter Kühlung Stickstoffdioxyd einleitet, so krystallisiert, wie gemeinsam mit Hrn. E. Blümich beobachtet wurde, schon während der Operation ein prachtvoller farbloser Körper aus, der in seinen Eigenschaften mit allen bisher bekannten NO_2 -Additionsprodukten nichts gemeinsam hat. Versucht man, ihn zu isolieren, so zerfällt er alsbald glatt in seine Komponenten, Phenyl propiolsäureester und NO_2 zurück. Es liegt also eine sehr labile Kombination der beiden Stoffe vor. Die zahlreichen Analysen, die nach der unten zu beschreibenden Methode auf indirektem Wege ausgeführt werden mußten, ergaben das Verhältnis Ester zu NO_2 1:1. Läßt man die merkwürdige Substanz im verschlossenen Gefäß stehen, so geht sie zur Hälfte in das normale Additionsprodukt von 2 NO_2 an Phenyl-propiolsäureester, in α, β -Dinitro-zimtsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, über, während gleichzeitig die äquivalente Menge (1 Mol.) Phenyl-propiolsäureester zurückgebildet wird.

Das Verhalten der farblosen Primärverbindung scheint uns dafür zu sprechen, daß sie ihre Existenz nicht der Betätigung normaler Valenzkräfte verdankt, daß bei ihrer Bildung vielmehr Partialvalenzen, die an den dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen übrig sind, in Anspruch genommen werden. Thiele¹⁾ hat ja die Hypothese ausgesprochen, daß eine Addition an ein ungesättigtes System nicht in

¹⁾ A. 306, 92 [1893].

einem Zuge verlaufe, daß vielmehr zuerst eine Paarung der Reaktionsteilnehmer unter Absättigung der Partialvalenz erfolge. Diese erste Phase der Addition dürfte in dem leicht dissoziierenden NO_2 -Additionsprodukt des Phenyl-propiolsäureesters vorliegen, das wir demgemäß nach Formel I. konstituiert betrachten. Im Sinne dieser Auffassung würde also die Quantität von Restvalenz, die jedes der dreifach gebundenen Kohlenstoffatome zur Verfügung hat, die Hälfte der freien Affinität des NO_2 -Radikals absättigen. Es ist verständlich, daß die Aussicht, ein solches neuartiges Zwischenprodukt zu fassen, gerade beim Stickstoffdioxyd viel günstiger sein mußte, als beispielsweise bei den Halogenen. Der Übergang des Primärproduktes in die normale Valenzverbindung d-s α,β -Dinitro-zimtsäureesters vollzieht sich nach der Gleichung:



In welchem Grade scheinbar unmerkliche Änderungen der Valenzverhältnisse für das Auftreten der labilen Primärverbindung bestimmt sind, geht daraus hervor, daß sich eine solche vom Methylester der Phenyl-propiolsäure nicht hat isolieren lassen.

Versuche.

Zur Darstellung der farblosen Additionsverbindung leitet man in die Lösung von 2 g Phenyl-propiolsäure-äthylester in 5 ccm trocknen Gasolin, (Sdp 40–50°) unter Kühlung im Kältegemisch einen langsamem Strom reinen, über Phosphorpentoxyd und Bleiglättet getrockneten Stickstoffdioxyds ein, bis die Gewichtszunahme 0.9 g beträgt. Meist krystallisiert schon vor Beendigung des Einleitens das Anlagerungsprodukt in schönen schneeweissen Prismen aus. Versucht man den Körper abzusaugen, so beginnt er bald unter Entwicklung von NO_2 zu zerfließen; auf Ton gebracht, verschwindet er in kurzer Zeit, ebenfalls unter glattem Zerfall. Der Körper ist in Äther leicht löslich und zwar farblos, also ohne Dissoziation. Diese Äther-Löslichkeit spricht außer anderen Gründen dagegen, daß in der Substanz eine Art von Oxoniumsalz unter Beteiligung der Estergruppe vorliegt.

Da eine direkte Analyse ausgeschlossen war, bestimmte man zur Ermittlung der Zusammensetzung in einer ungewogenen Menge der Substanz das Verhältnis von Ester zu Stickstoffdioxyd und zwar auf folgendem Wege: Das frisch dargestellte Präparat wurde 2–3-mal mit stark gekühltem Gasolin gewaschen. Dann trug man mit dem Spatel eine Portion von schätzungsweise 0.2–0.3 g in 40 ccm $1/10$ -Kakilauge, die mit Äther überschichtet war,

unter kräftigem Schütteln ein. Äther und wäßrige Lösung wurden hierauf im Scheidetrichter quantitativ getrennt, der Äther nochmals mit Wasser, die wäßrige Lösung mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther in tarierten Kölben vorsichtig abgedampft und der zurückbleibende Phenyl-propiolsäureester bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-Exsiccator gehalten. Vorher hatte man sich durch eine Kontrolle überzeugt, daß die geringe Dampftension des Esters diese Methode gestattet.

Der Ester wurde dann noch mit einem Überschuß 0.33-n. alkoholischer Kalilauge verseift und das freigeholbene Alkali zurücktitriert.

Die wäßrige alkalische Lösung, die das aufgenommene Stickstoffdioxid als Nitrit + Nitrat enthält, wurde mit Phenol-phthalein als Indicator mit "/_{10} -Salzsäure zurücktitriert. Dadurch wird die Menge des abgespaltenen NO_2 , das ein Äquivalent KOH verbraucht, ohne weiteres bestimmt. Wir haben aber, um ganz sicher zu gehen, noch die jodometrische Bestimmung des Nitrits angeschlossen, indem wir in Stickstoff-Atmosphäre mit angesäuertem Jodkalium versetzt und unter den gleichen Kautelen das frei gemachte Jod mit "/_{10} -Thiosulfat-Lösung titriert haben.

In befriedigender Übereinstimmung wurde dabei etwa halb soviel Thiosulfat verbraucht, als anfangs Alkali. Die Bestimmungen, die mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, lassen nicht den geringsten Zweifel über die Zusammensetzung des Additionsproduktes übrig. Die Ergebnisse folgen in nachstehender Tabelle. Wesentlich ist die Übereinstimmung zwischen der ersten und letzten Kolumne; zwischen beiden liegen die Kontrollwerte.

Versuch Nr.	Verbrauch an "/_{10} -KOH	"/_{10} -Thio- sulfat	Ester gewogen	Ester berechnet	"/_{10} -KOH f. Verseifung des Esters
I.	22.0 ccm	11.5 ccm	0.36 g	0.383 g	20.3 ccm
II.	20.4 "	11.0 "	0.32 "	0.335 "	17.8 "
III.	13.3 "	7.3 "	0.226 "	0.231 "	—
IV.	17.6 "	9.4 "	0.286 "	0.306 "	—
V.	10.9 "	6.0 "	0.173 "	0.189 "	—
VI.	15.5 "	—	0.294 "	0.270 "	16.2 ccm
VII.	18.2 "	—	0.321 "	0.317 "	18.5 "
VIII.	22.6 "	—	0.407 "	0.393 "	21.8 "

Der Berechnung des Esters in der vierten Reihe liegt der Alkaliverbrauch der ersten Reihe zugrunde. Bei Versuch III., IV. und V. wurde auf die Verseifung des Esters, bei VI., VII. und VIII. auf die jodometrische Kontrolle verzichtet. Die Versuche III.—VIII. hat Hr. Dr. Schulenburg ausgeführt.

Zum gleichen Ergebnis führte der folgende Versuch: Ein mit Gasolin gründlich gewaschenes Präparat wurde in einer kleinen verschlossenen Glasstöpselflasche unter Gasolin über Nacht stehen gelassen. Der in zwei Schichten geteilte Inhalt, der kaum mehr Spuren von NO_2 enthielt, wurde im Vakuum

vom Lösungsmittel befreit, und nachdem das Gewicht konstant geworden war, der Stickstoff-Bestimmung unterworfen. Gefunden wurden 6.07 und 6.09% N, während sich für Phenyl-propiolsäureester + NO₂, d. h. im vorliegenden Fall für äquivalente Mengen Phenyl-propiolsäureester und Dinitro-zimtsäureester 6.38% N berechnen.

α, β -Dinitro-zimtsäureester, C₆H₅.C(NO₂) : C(NO₂).COOC₂H₅.
(Bearbeitet von E. Schamberg.)

Diese Verbindung entsteht als stabiles Produkt der Anlagerung von Stickstoffdioxyd anfangs als gelbes Öl, aus dem sich nach kurzem Stehen schöne, fast farblose Krystalle vom Schmp. 66.5° abscheiden. Offenbar werden auch hier, wie bei allen Additionen von NO₂ an die dreifache Bindung, die zwei stereoisomeren Formen gebildet, und zwar dürfte, ebenso wie bei den Anlagerungsprodukten an Tolan¹⁾, die höher schmelzende, heller farbige Modifikation die *trans*-Verbindung, das gelbe Öl die *cis*-Verbindung darstellen (bathochrome Wirkung der benachbarten Nitrogruppen).

Zur Darstellung wird wie oben die 2 Mol. NO₂ entsprechende Menge des Gases in die Gasolinlösung von Phenyl-propiolsäureester eingeleitet. Dann lässt man, mit Glasstopfen verschlossen, in Eis verpackt, über Nacht stehen. Das Gemisch der beiden Dinitroester hat sich dann als gelbes Öl abgetrennt und wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man lässt nun einige Tage im Vakuum, bis die bald einsetzende Krystallisation nicht mehr weiter schreitet, verreibt mit wenig kaltem Alkohol, saugt ab und wäscht die Krystalle sparsam mit Alkohol nach. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol ist der Körper rein. Fast farblose Nadeln vom scharfen Schmp. 66.5°. In den meisten organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, leicht löslich.

Mikro-analyse nach Pregl (ausgeführt von P. Weyland).

9.442 mg Sbst.: 17.117 mg CO₂, 3.581 mg H₂O. — 6.347 mg Sbst.: 11.488 mg CO₂, 2.201 mg H₂O. — 2.476 mg Sbst.: 0.2254 ccm N (18°, 717 mm). — 5.474 mg Sbst.: 0.5076 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₁H₁₀O₆N₂. Ber. C 49.62, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 49.44, 49.36, » 4.27, 3.88, » 10.17, 10.64.

¹⁾ J. Schmidt, B. 34, 619 [1901].