

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a. S.

Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf Nitro-
methan und Nitroäthan;

von *Bernhard Prieb.*

Aldehyde verbinden sich vielfach mit Körpern, welche an Carbonyl gebundenes Methyl oder Methylen enthalten. Besonders leicht findet, wie Claisen und Crismer*), Komnenos**), sowie Claisen und Matthews***) gezeigt haben, Condensation mit Malonsäureester und Acetessigester statt, also mit Körpern, in welchen das Methylen an zwei Carbonyle gebunden ist. Da andererseits Versuche, Aldehydreste in nicht an Carbonyl gebundenes Methyl oder Methylen einzuführen, erfolglos waren, so darf man wohl annehmen, daß es eben der Einfluß des Carbonyls ist, welcher die Wasserstoffatome des mit ihm verbundenen Methyls oder Methylens leicht beweglich und des Austausches gegen Aldehydreste fähig macht. Diese Annahme wird durch andere Reactionen des Malonsäureesters und Acetessigesters unterstützt, bei welchen der Einfluß des Carbonyls ebenfalls deutlich hervortritt. So z. B. in dem Verhalten dieser Ester gegen Metalloxyde; denn mit diesen liefern sie Verbindungen, in denen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metall vertreten ist.

Auch in den Nitroparaffinen ist an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch Metalle vertretbar; augenfällig übt die

*) Diese Annalen 218, 129.

**) Daselbst 218, 145.

***) Daselbst 218, 170.

Nitrogruppe in diesen Verbindungen auf den Wasserstoff einen ähnlichen Einfluss aus, wie das Carbonyl im Malonsäureester und Acetessigester.

Es stand daher zu erwarten, dass auch die Nitroparaffine mit Aldehyden zu Condensationsproducten zusammentreten würden. Herr Prof. Volhard veranlasste mich, in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Ich habe zunächst das Verhalten des Benzaldehyds, von welchem sich am ehesten krystallisirende Derivate erwarten ließen, gegen Nitromethan und Nitroäthan, untersucht.

Derselbe vereinigt sich in der That mit diesen Nitroparaffinen unter Austritt von 1 Mol. Wasser, also gerade so, wie er sich mit Acetessigester und Malonsäureester verbindet. Die durch diese Reaction entstehenden Körper sind Phenylnitroäthylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CHNO}_2$ und Phenylnitropropylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CNO}_2\text{--CH}_3$.

I.

Benzaldehyd und Nitromethan.

Phenylnitroäthylen.

Benzaldehyd und Nitromethan mischen sich ohne Temperaturerhöhung. Die Mischung beider Körper zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung. Ebenso wenig findet eine Einwirkung statt, wenn man das Gemisch, versetzt mit einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge, oder mit Salzsäuregas gesättigt, einige Tage stehen läßt. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit allmählich roth bis braun, aber diese Färbung zeigt mit Salzsäuregas gesättigter Benzaldehyd allein ebenso. Auch bei Wasserbadwärme wirken Benzaldehyd und Nitromethan weder allein, noch auf Zusatz von etwas Kalilauge auf einander ein. Als ich jedoch Nitromethan und Benzaldehyd im verhältniß der Molekulargewichte im geschlossenen Rohr

mehrere Stunden lang auf 220° erhitzte, hatten beide Körper auf einander eingewirkt. Im Rohr herrschte starker Druck; der Inhalt hatte sich in eine untere, schwarzbraune, zähflüssige und in eine obere, wässrige Schicht getrennt. Durch Destillation mit Wasserdampf konnte ich eine sehr geringe Menge gelblichweißer, feiner Nadelchen isoliren, die einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden, an Zimmt erinnernden Geruch besaßen. Dieselben waren stickstoffhaltig und zeigten einen der Zusammensetzung des Phenylnitroäthylens entsprechenden Kohlenstoffgehalt.

0,1153 g Substanz gaben 0,0619 H₂O und 0,2721 CO₂.

	Berechnet für C ₈ H ₅ -CH=CHNO ₂	Gefunden
C	64,43	64,45
H	4,70	5,97.

Der Körper war bei dem beschriebenen Verfahren in unverhältnißmäßig geringer Menge entstanden (die zur Analyse verwandte Menge war die Ausbeute aus ungefähr 10 g Nitromethan), offenbar weil er bei der zur Condensation angewandten hohen Temperatur sich weiter zersetzte. Da unter 200° auch bei lang andauerndem Erhitzen keine Condensation eintrat, versuchte ich durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln die Reaction zu erleichtern und die Bildungstemperatur des Körpers herabzusetzen. Dabei gelangte ich bei Anwendung von Chlorzink zu dem gewünschten Resultat und konnte ein Verfahren ausarbeiten, nach welchem man das Phenylnitroäthylen ziemlich bequem und mit befriedigender Ausbeute darstellen kann.

Zur Darstellung von Phenylnitroäthylen mischt man Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältniß ihrer Molekulargewichte und giebt auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink zu. Das Gemisch wird in starkwandigen zugeschmolzenen Glasröhren ungefähr 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweicht unter mäßigem Druck

eine geringe Menge Gas. Der Inhalt der Röhren bildet zwei Schichten; die untere besteht aus wässriger Chlorzinklösung, die obere, welche zwar dunkelbraun gefärbt, aber bei gutem Verlaufe der Operation noch durchscheinend ist, enthält aufser den nicht in Reaction getretenen Resten von Benzaldehyd und Nitromethan das gebildete Phenylnitroäthylen und durch weitere Zersetzung entstandenes Harz. Man unterwirft das Product der Destillation mit Wasserdampf. Zunächst geht dabei hauptsächlich Nitromethan, dann ein Gemisch von Nitromethan und Benzaldehyd und darauf Benzaldehyd über. Wenn die Tropfen des übergehenden Benzaldehyds einen zimmtartigen Geruch annehmen, ein Zeichen, daß Phenylnitroäthylen mit überzudestilliren beginnt, fängt man das Destillat in kleinen Antheilen im Reagirrohr auf und prüft, ob die darin schwimmenden Tropfen beim Abkühlen, Schütteln, eventuell beim Zusatz eines Krystalls von Phenylnitroäthylen erstarren. Sobald dies geschieht, legt man eine neue Vorlage vor und leitet die Destillation derart, daß das Destillat noch warm, also das Phenylnitroäthylen noch flüssig in die Vorlage gelangt; andernfalls tritt leicht Verstopfung des Kühlrohrs ein. In der Vorlage erstarrt das Phenylnitroäthylen beim Erkalten in prachtvollen, oft das ganze Gefäß durchsetzenden, spiefsigen Krystallen. Man destillirt so lange, als die übergehende Flüssigkeit noch durch Tröpfchen von Phenylnitroäthylen getrübt ist und läßt zur völligen Abscheidung desselben das Destillat eine Nacht stehen. Das Product wird dann abfiltrirt und zwischen Fließpapier abgepresst. Man erhält es so in fast reinem Zustand; zur völligen Reinigung wird es am besten aus Petroläther umkrystallisirt. Das vom Phenylnitroäthylen abfiltrirte Wasser enthält nur Spuren davon gelöst, so daß ihre Gewinnung durch Ausschütteln mit Aether kaum lohnend erscheint.

Im Destillirkolben bleibt ein dunkelbraunes, in der Kälte

sprödes Harz zurück, dessen Menge bei gut gelungener Operation nicht eben bedeutend ist.

Das anfangs übergetriebene Gemenge von Nitromethan und Benzaldehyd wird von dem mit übergegangenen Wasser auf dem Scheidetrichter getrennt. Man gewinnt aus dem Wasser durch wiederholte Destillation noch ziemlich beträchtliche Mengen von Benzaldehyd und Nitromethan, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Das so zurückgewonnene Gemisch der Ausgangsproducte wird wieder mit Chlorzink eingeschmolzen und auf's Neue acht Stunden auf 160° erhitzt. Da das Gemenge Wasser enthält, nimmt man zweckmäfsig etwas mehr Chlorzink, etwa 3 g auf 25 g Gemisch. Man wiederholt die Operationen, so lange man noch Phenylnitroäthylen erhält.

Den Zusatz von Chlorzink wesentlich zu erhöhen und die Dauer des Erhitzens zu verlängern, um die Einwirkung von Benzaldehyd auf Nitromethan sich in einer Operation vollenden zu lassen, hat sich als durchaus unvortheilhaft erwiesen. Die Ausbeute wird dadurch sehr herabgedrückt und die Harzmenge erheblich vermehrt.

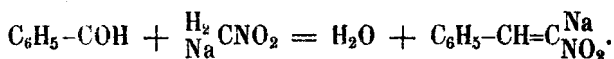
Die Ausbeute an Phenylnitroäthylen beträgt bei der ersten Operation 30 bis 40 pC. der theoretischen Menge, bei den nachfolgenden Operationen wird sie kleiner. Die Gesamtausbeute erreicht ca. 60 pC. Nachfolgende Zahlen geben ein Bild von der Vertheilung der Ausbeute auf die einzelnen Operationen.

- I. 239 g Gemisch gaben 70,5 Phenylnitroäthylen = 33 pC. der berechneten Menge. Zurückgewonnen wurden :
- II. 132 g Gemisch. Diese gaben 36,8 Phenylnitroäthylen = 31 pC. der berechneten Menge. Zurückgewonnen wurden :
- III. 96 g Gemisch. Diese gaben 11,5 Phenylnitroäthylen = 19 pC. der berechneten Menge.

Das hierbei zurückgewonnene Gemisch wurde für sich nicht weiter verarbeitet, sondern mit Gemischen, die bei

anderen Darstellungen nach dreimal wiederholter Operation erhalten worden waren, vereinigt. Dieseiben gaben nur noch geringe Mengen von Phenylnitroäthylen. Die Gesamtausbeute betrug bei der angeführten Darstellung ungefähr 56 pC. der berechneten.

Phenylnitroäthylen entsteht auch, und zwar sehr leicht, aus Nitromethannatrium und Benzaldehyd. Schüttelt man eine stark verdünnte Lösung von Nitromethan in der berechneten Menge Natronlauge mit überschüssigem Benzaldehyd einige Minuten tüchtig durch, so löst sich ein Theil des Benzaldehyds auf, indem sich wahrscheinlich Phenylnitroäthylennatrium bildet :



Befreit man die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von nicht in Reaction getretenem Benzaldehyd und entfernt darauf den Aether möglichst vollständig durch einen Luftstrom, so wird durch verdünnte Schwefelsäure das Phenylnitroäthylen in krystallinischen Flocken gefällt. Die Reaction eignet sich jedoch zur Darstellung von Phenylnitroäthylen besonders in einigermaßen größeren Mengen nicht, weil das in erster Linie gebildete Phenylnitroäthylennatrium in wässriger Lösung sehr unbeständig ist, daher die Ausbeute sehr gering wird. Dagegen erscheint mir die Reaction für die Erkennung des Nitromethans von einigem Werthe, da sie sehr wenig Material beansprucht und das entstehende Product sehr charakteristische Eigenschaften besitzt.

Phenylnitroäthylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CHNO}_2$.

Das Phenylnitroäthylen besitzt einen ausgezeichneten, durchdringenden Zimmtgeruch, der besonders lebhaft hervortritt, wenn man es mit Wasser kocht, mit dessen Dampf es leicht flüchtig ist. Es schmeckt zugleich süß und brennend.

Auf die Haut gebracht, röthet es dieselbe stark und bewirkt lebhaftes Brennen; die Schleimhäute des Auges und der Nase werden von mit Phenylnitroäthylen beladenen Wasserdämpfen stark afficirt. Das Phenylnitroäthylen ist wenig löslich in heifsem und so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, dem es aber doch seinen Geruch mittheilt. Es löst sich sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Petroläther. Aus heifsem Petroläther umkrystallisirt, bildet es schöne, in der Flüssigkeit irisirende gelbe Nadeln, bei langsamem Verdunsten seiner Lösungen wurde es in dickeren, gut ausgebildeten, bis zu 2 cm grossen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt des Phenylnitroäthylens liegt bei 58° ; es destillirt unter starker Zersetzung zwischen 250 und 260° , wobei im Rückstand schliesslich eine blasige Kohle bleibt. Bei der Analyse lieferte es folgende, für die Formel $C_6H_5-CH=CHNO_2$ stimmende Zahlen :

- I. 0,184 g Substanz gaben 0,0827 H_2O und 0,4346 CO_2 .
 II. 0,2357 g " " 0,115 " " 0,598 "
 III. 0,1323 g " " 0,3137 CO_2 .
 IV. 0,2161 g " " 19 cbcm feuchten N bei $21,5^{\circ}$ und 754 mm Druck.
 V. 0,4325 g Substanz gaben 38 cbcm feuchten N bei $20,5^{\circ}$ und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_5-CH=CHNO_2$	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C	64,43	64,43	64,29	64,67	—	—
H	4,70	5,00	5,08	—	—	—
N	9,40	—	—	—	9,84	9,95.

Die vorbeschriebenen Eigenschaften des Phenylnitroäthylens machten seine Identität mit dem Nitrostyrol von Simon *) wahrscheinlich. Simon erhielt dieses Nitrostyrol in sehr geringer Menge beim Kochen von Styrol mit Salpetersäure, bei

*) Diese Annalen 32, 269.

welcher Reaction als Hauptproduct Benzoësäure resp. Nitrobenzoësäure entsteht. Blyth und Hofmann*), welche das Nitrostyrol auf gleiche Weise darstellten, zuerst analysirten und seine Zusammensetzung der Formel $C_8H_7NO_2$ entsprechend fanden, betrachteten es als ein Analogon des Nitrobenzols; sie versuchten vergebens, durch Abänderung der Darstellungsweise, Anwendung von gekühlter rauchender Salpetersäure, oder von Salpetrigsäureanhydrid, die Ausbeute zu verbessern. Späterhin hat sich nur noch Alexejew**) mit dem Nitrostyrol beschäftigt; er giebt den Schmelzpunkt desselben zu 56 bis 57° an.

Ich stellte mir zunächst das Nitrostyrol nach der Methode dar, welche nach Blyth und Hofmann noch die verhältnißmäßig beste Ausbeute giebt. Ich liefs Styrol in mit Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure tropfen, fällte mit Wasser und destillirte die halbweiche, harzige Masse in einem Strome von Wasserdampf. Die spärlich übergehenden Oeltropfen zeigten genau den Geruch des Phenylnitroäthylens und erstarrten nach einiger Zeit. Nachdem durch wiederholte Operationen eine hinreichende Menge erhalten worden war, wurde das Product abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle zeigten in Bezug auf Form, Farbe, Löslichkeit und Schmelzpunkt völlige Uebereinstimmung mit Phenylnitroäthylen, hatten denselben Geruch und dieselbe Wirkung auf die Haut wie jenes und lieferten das gleiche Dibromid und dasselbe polymere Product, welche als Derivate des Phenylnitroäthylens späterhin Erwähnung finden werden.

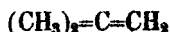
Das Simon'sche Nitrostyrol ist daher unzweifelhaft identisch mit Phenylnitroäthylen.

Die Entstehung des Phenylnitroäthylens aus Styrol durch

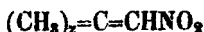
*) Diese Annalen **53**, 207.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6, 1209.

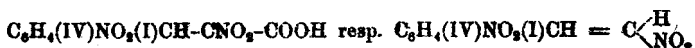
Salpetersäure ist einigermaßen befremdend. Man weiß zwar durch Haitinger *), daß Isobutylen :



durch Salpetersäure in Nitrobutylen :



übergeführt wird und Friedländer und Mähly**) haben gezeigt, daß p-Nitrozimmtsäure bei weiterer Nitrirung eine Dinitrozimmtsäure resp. ein Dinitrostyrol liefert, welche die eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten :



indessen ist es doch auffallend, daß ein aromatischer Kohlenwasserstoff zunächst in der Seitenkette nitriert wird. Mittlerweile hat H. Erdmann gefunden, daß auch Phenylisocrotonsäure ***) in der Seitenkette nitriert wird und dabei Phenylnitroäthylen liefert. Auch aus Phenylcrotonsäure †) und Zimmtsäure ††) hat derselbe durch Behandlung der ätherischen Lösungen mit Salpetrigsäureanhydrid Phenylnitropropylen resp. Phenylnitroäthylen erhalten.

Gelegentlich der Bereitung des zur Vergleichung notwendigen Nitrostyrols aus Styrol habe ich einige Versuche zur Verbesserung der Darstellung von Phenylnitroäthylen aus Styrol angestellt, deren Beschreibung hier eingeschaltet werden möge.

Styrol gegen Salpetersäure und Salpetrigsäureanhydrid.

Blyth und Hofmann geben in ihrer oben citirten Abhandlung an, daß sie auch bei vorsichtigem Operiren die

*) Diese Annalen **193**, 366 und Monatshefte 1881, 286.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 848.

***) Daselbst **17**, 412.

†) Nach gefälliger Privatmittheilung.

††) Desgleichen.

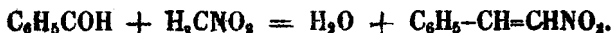
Bildung von rothen Dämpfen, d. h. Oxydation des Styrols nicht vermeiden konnten. Da diese Oxydation möglicherweise die Ursache der schlechten Ausbeute war, versuchte ich zunächst auf Styrol in eisessigsaurer Lösung wenig mehr als die berechnete Menge Salpetersäure einwirken zu lassen. Jedoch trat weder in der Kälte, noch beim Erhitzen auf dem Wasserbad Nitrirung ein. Salpeterschwefelsäure anzuwenden, ist unthunlich, da Styrol durch Schwefelsäure sofort polymerisirt wird. Auch der Versuch, die Oxydation durch starke Abkühlung zu vermeiden, führte nicht zum Ziel.

Besseren Erfolg hatte dagegen die Anwendung von Salpetrigsäureanhydrid. Da Blyth und Hofmann angeben, daß beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in erhitztes Styrol neben einer weissen, geruchlosen, krystallinischen Materie nur wenig Nitrostyrol erhalten werde, habe ich die Bedingungen der Einwirkung des Salpetrigsäureanhydrids auf Styrol folgendermassen abgeändert :

5 g Styrol wurden in ca. 150 ccm Aether gelöst. In die unter 0° abgekühlte Lösung wurde ein Strom von aus Salpetersäure und arseniger Säure entwickeltem Salpetrigsäureanhydrid geleitet. Der Aether färbte sich grün und liefs eine reichliche Menge weisser, glänzender, geruchloser Schüppchen fallen, die nicht weiter untersucht wurden. Als der Aether keine salpetrige Säure mehr absorbirte, wurde filtrirt, nach einiger Zeit auf Eis gegossen und der Aether verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine gelbe, stark nach Phenylnitroäthylen riechende halbweiche Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf 2 g Phenylnitroäthylen erhalten wurden.

Das Phenylnitroäthylen entsteht aus Benzaldehyd und Nitromethan dadurch, daß der Aldehydsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen des Nitromethans verbunden als Wasser

austritt und die so entstandenen Reste des Benzaldehyds und Nitromethans zusammentreten, nach der Gleichung :



Es ist demnach als α - β -Phenylnitroäthylen aufzufassen, d. h. als Äthylen, in dessen beiden Methylenen je ein Wasserstoffatom ersetzt ist, in dem einen durch Phenyl, im anderen durch die Nitrogruppe. Diese, auf die Bildungsweise des Phenylnitroäthylens gestützte Ansicht über seine Constitution steht durchaus im Einklang mit seinen Reactionen. Besonders beweisend dafür ist sein Verhalten bei der Oxydation gegen Alkalien und gegen rauchende Salzsäure.

Das Phenylnitroäthylen ist der erste Repräsentant von aromatischen, nur in der Seitenkette nitrirten Kohlenwasserstoffen, das erste phenylirte Nitroolefin. Von den Nitroolefinen sind bis jetzt nur bekannt :

Nitrobutylen $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$, wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_2\text{C=CHNO}_2$;

Nitroamylen $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$, wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_2\text{C=C(NO}_2\text{)CH}_3$; welche Haitinger*) aus tertiärem Butylalkohol (Trimethylcarbinol) resp. Isobutylen und aus tertiärem Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) dargestellt hat. Von diesen ist das Nitrobutylen, wenn man es nach der von Haitinger als die wahrscheinlichste bezeichneten Formel constituirt betrachtet, ein Analogon des Phenylnitroäthylens. In der That zeigt das Verhalten beider Körper eine solche Uebereinstimmung, daß durch dieselbe die Haitinger'sche Formel des Nitrobutylens als bewiesen erachtet werden darf.

Oxydation des Phenylnitroäthylens.

2 g Phenylnitroäthylen wurden mit einer zur völligen Oxydation mehr als ausreichenden Menge Chromsäuremischung, die aus 4 Th. dichromsaurem Kali, $5\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefel-

*) Diese Annalen 203, 366 und Monatshefte 1881, 286.

säure und dem doppelten Volumen Wasser hergestellt worden war, am Rückflusskühler gekocht. Der Geruch nach Phenyl-nitroäthylen verschwand allmählich und machte dem Geruch des Bittermandelöls Platz. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Oeltröpfchen mehr zu bemerken waren. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende, noch grün gefärbte Rückstand mit absolutem Aether aufgenommen. Die vom ungelöst Gebliebenen abfiltrirte, jetzt farblose, ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten glänzende, weisse Schüppchen; eine Probe derselben, zwischen zwei Uhrgläser gebracht und auf dem Wasserbad erhitzt, sublimirte in den für die Benzoësäure so charakteristischen Blättchen und Spießsen, welche bei 120° schmolzen. Die übrige Säure wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Sie gab mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen und mit Silbernitrat einen dicken weissen, in viel heissem Wasser löslichen Niederschlag. Die durch Aether ausgezogene Substanz war also zweifellos Benzoësäure. Zum Ueberflufs habe ich noch das Silbersalz nach dem Umkrystallisiren und Trocknen analysirt.

0,1255 g Substanz hinterliessen 0,0588 Ag.

	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$	Gefunden
Ag	47,16	46,93.

Die Bildung von Benzoësäure durch Oxydation des Phenyl-nitroäthylens beweist, dafs dasselbe die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält.

Verhalten des Phenylnitroäthylens gegen Alkalien.

Das Phenyl-nitroäthylen löst sich auch im fein zerriebenen Zustande äusserst schwer in Natronlauge auf. Dafs aber eine Auflösung stattfindet, erkennt man, wenn man nach etwa 5 Minuten währendem kräftigen Schütteln die Natronlauge

von dem Ungelösten abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dabei entsteht eine weiße Trübung, die sich zu gelblichen Flöckchen zusammensetzt. Diese Schwerlöslichkeit des Phenylnitroäthylens in Natronlauge hat nichts Ueberraschendes, wenn man bedenkt, daß schon Nitroisobutan *) und Nitropentan **) sehr schwer, Nitrooctan ***) aber anscheinend gar nicht von wässriger Kalilauge gelöst werden.

Viel leichter erfolgt die Auflösung des Phenylnitroäthylens in Alkalien, wenn man dasselbe in wenig Alkohol löst, durch Verdünnen mit viel Wasser wieder fällt und dann möglichst schnell, bevor der Niederschlag sich zusammenballt, Natron- oder Kalilauge zusetzt. In dieser Weise löst es sich rasch und fast vollständig auf; wird die Lösung sogleich mit Säure übersättigt, so läßt sie das Phenylnitroäthylen unverändert wieder fallen.

Läßt man die alkalische Lösung aber stehen, so zersetzt sie sich um so rascher, je concentrirter sie ist; sie färbt sich gelb, dann braun und riecht dabei fortwährend nach Bittermandelöl; beim Erwärmen derselben wird das Phenylnitroäthylen sofort unter Abspaltung von Benzaldehyd und Abscheidung brauner harziger Flocken zersetzt. Giebt man zu einer nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung des Phenylnitroäthylens alkoholische Kali- oder Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend schön roth und dann erstarrt sie zu einem Brei von weißen völlig amorphen Flocken. Dieselben sind aller Wahrscheinlichkeit nach das Kalium- resp. Natriumsalz des Phenylnitroäthylens. Leider konnten diese nicht analysirt werden, da sie in kurzer Zeit verschmieran

*) Demole, diese Annalen 175, 144.

**) V. Meyer, daselbst 175, 135.

***) Eichler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1884.

und sich in Alkohol theilweise auflösen. Der Niederschlag entsteht in sehr verdünnten Lösungen nicht.

Um das Verhalten der alkalischen Phenylnitroäthylenlösung zu Metallsalzen kennen zu lernen, wurde aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefälltes Phenylnitroäthylen in reiner, aus Natrium bereiteter Natronlauge gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umschütteln und starker Abkühlung so lange tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis eine starke bleibende Trübung entstand. Dann wurde rasch filtrirt und die so gewonnene Lösung, die kein freies Alkali mehr enthalten konnte, zu den Lösungen der betreffenden Salze gesetzt. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat geben keine oder ganz undeutliche Niederschläge, dagegen entstehen Niederschläge in den Lösungen

- von ZnSO_4 weifs;
- „ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gelblichweifs, flockig;
- „ CdSO_4 weifs, thonerdehydratähnlich;
- „ CuSO_4 grün, flockig, bald harzig werdend;
- „ AgNO_3 eigelb, flockig, wird am Licht rasch dunkler
 und endlich schwarz;
- „ HgCl_2 hellgelb, flockig;
- „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ braun;
- „ FeSO_4 weifs, rasch braun werdend.

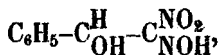
Bromwasser erzeugt eine weisse Fällung. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet; es hinterblieb ein gelbes unangenehm riechendes Oel, in dem nur ganz vereinzelte Kryställchen wahrzunehmen waren.

Versetzt man eine Lösung von Phenylnitroäthylen in Alkali mit einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit und fügt allmählich und unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine orangerothe Färbung, die auf weiteren Säurezusatz verschwindet. Aether entzieht der farblos gewordenen, von dem wieder ausgeschiedenen, nicht in Reaction getretenen

Phenylnitroäthylen abfiltrirten Lösung einen Körper, der beim Verdunsten des Aethers in Gestalt farbloser Krystalle zurückbleibt. Dieselben sind in Natronlauge mit rother Farbe löslich und zersetzen sich rasch. Phenylnitroäthylen giebt also die Nitrolsäurereaction, welche nach V. Meyer die primären Nitrokörper der Fettreihe charakterisirt.

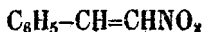
Diese auffallende Thatsache wurde von Haitinger in analoger Weise beim Nitrobutylen beobachtet.

Die Reaction läßt zwei Erklärungen zu. Entweder kann sich salpetrige Säure einfach addiren unter Bildung einer Oxynitrolsäure von folgender Constitution :



oder es kann zunächst eine Spaltung des Phenylnitroäthylens in Benzaldehyd und Nitromethan eintreten, das sofort in die Nitrolsäure übergeführt wird. Das letztere ist bei der Leichtigkeit, mit welcher das Phenylnitroäthylen in alkalischer Lösung Zersetzung erleidet, sehr wahrscheinlich und wird durch das später zu besprechende Verhalten des Phenylnitropropylens gegen Alkalien fast außer Zweifel gestellt.

Das Phenylnitroäthylen verhält sich also gegen Alkalien ebenso wie diejenigen Nitroparaffine, bei denen die Nitrogruppe mit einem zugleich mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Dadurch erscheint der Schluss gerechtfertigt, daß auch das Phenylnitroäthylen ein zugleich mit Wasserstoff und mit der Nitrogruppe verbundenes Kohlenstoffatom enthält und daß somit seine Constitution durch die Formel :

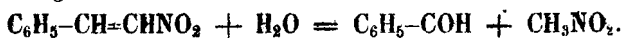


auszudrücken ist.

Einwirkung des Wassers auf Phenylnitroäthylen.

Haitinger giebt an, daß Nitrobutylen durch Wasser schon bei 100° glatt in Aceton und Nitromethan gespalten

wird. Demnach liefs sich beim Phenylnitroäthylen eine Spaltung in Benzaldehyd und Nitromethan im Sinne folgender Gleichung erwarten :



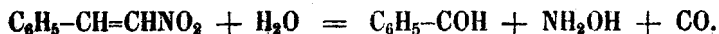
Es zeigte sich jedoch, dafs das Wasser erst bei höherer Temperatur einwirkt und die Reaction infolge dessen nicht glatt verläuft. Als ich Phenylnitroäthylen mit Wasser im geschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf 100° erhitzte, konnte ich absolut keine Einwirkung bemerken, dagegen zeigte sich nach ungefähr zehnstündigem Erhitzen auf 150° beim Oeffnen des Rohres ziemlich beträchtlicher Druck und das Phenylnitroäthylen war in ein braunes, stark nach Benzaldehyd riechendes Oel verwandelt worden. Der Rohrinhalt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging eine beträchtliche Menge von Benzaldehyd über, welcher durch seinen Geruch, durch die Bildung der Disulfitverbindung und durch den Uebergang in Benzoëssäure genügend identificirt wurde. Auf Nitromethan wurde mittelst der Nitrolsäurereaction vergebens geprüft. Im Destillationskolben war eine grofse Menge Harz zurückgeblieben, das mit dem bei der Darstellung des Phenylnitroäthylens erhaltenen grofse Aehnlichkeit hatte und aus dem sich keine charakterisirbaren Körper erhalten liefsen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylnitroäthylen.

Von conc. Schwefelsäure wird Phenylnitroäthylen mit intensiv gelber Farbe gelöst; die concentrirte Lösung ist orangeroth. Erhitzt man die Schwefelsäurelösung im Paraffinbad, so findet bei 85° plötzlich eine äufserst heftige Reaction statt, indem unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxyd und schwefliger Säure völlige Verkohlung der Masse erfolgt. Zieht man die Kohle mit Wasser aus, so läfst sich in der Lösung deutlich Hydroxylamin nachweisen. Die Reaction verlief mit weniger Heftigkeit, als ich statt der concentrirten eine

mit ungefähr einem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnte Säure anwendete. In einer solchen Schwefelsäure löst sich das Phenylnitroäthylen ziemlich schwierig auf, daher tritt es nur allmählich in Reaction. Ich erhitze im Paraffinbad, bis schwache Gasentwicklung begann, was bei circa 85° geschah, worauf der Kolben aus dem Paraffinbad entfernt wurde. Die Reaction wurde bald ziemlich lebhaft und ging ohne äußere Wärmezufuhr zu Ende. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelrothe Farbe an. Das entwickelte Gas brennt mit blauer Flamme und wurde, über Quecksilber aufgefangen, von Kalilauge sehr wenig, dagegen von Kupferchlorürlösung fast völlig absorbirt. Es bestand daher im Wesentlichen aus Kohlenoxyd. Schweflige Säure liefs sich darin durch den Geruch eben noch wahrnehmen. Nach beendigter Reaction wurde die Masse in Wasser gegossen, wobei sich braune amorphe Flocken abschieden, die nicht weiter untersucht wurden. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Benzaldehyd übergingen, der wiederum durch die Ueberführung in die Disulfidverbindung und in Benzoësäure charakterisirt wurde. Die vom Benzaldehyd befreite Flüssigkeit enthielt in reichlicher Menge Hydroxylamin, was durch die Probe mit kalter alkalischer Kupferlösung nachgewiesen werden konnte.

Abgesehen von den amorphen Flocken sind also Kohlenoxyd, Benzaldehyd und Hydroxylamin die Producte der Einwirkung von schwach verdünnter Schwefelsäure auf Phenylnitroäthylen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung :



Ich muß dahingestellt sein lassen, ob das Phenylnitroäthylen dabei vorerst in Benzaldehyd und Nitromethan gespalten wird, oder ob unter vorübergehender Bildung einer gesättigten Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHOH--CH}_2\text{NO}_2$ zunächst eine Spaltung in Mandelsäure und Hydroxylamin eintritt. Im ersteren Fall

würde das Nitromethan sofort in der von Preibisch zuerst beobachteten Weise in Kohlenoxyd und Hydroxylamin zerfallen, im letzteren Fall die Mandelsäure in Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser zersetzt werden.

Spaltung des Phenylnitroäthylens durch rauchende Salzsäure.

Erhitzt man Phenylnitroäthylen mit ungefähr dem sechsfachen Volum bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr 8 bis 12 Stunden im Wasserbad, so findet man nach dem Erkalten die Flüssigkeit ganz mit prächtigen weissen Krystallen erfüllt. Am Boden des Rohrs hat sich ein gelblich gefärbtes Oel abgeschieden, das bei starkem Abkühlen gewöhnlich zu einer weissen Masse erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs ist kein Druck bemerkbar. Die Krystalle lösen sich in Wasser leicht auf, während das Oel in Wasser fast unlöslich ist; zur Trennung der Spaltungsproducte wurde daher der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, die wässrige Lösung vom Oel abgegossen und letzteres wiederholt mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten wurden zur Entfernung des gelösten Oels mehreremale mit Aether ausgeschüttelt; der Aetherauszug wurde mit dem Oel vereinigt. Die wässrige Lösung gab starke Reaction auf Hydroxylamin, dagegen konnte durch Platinchlorid und Alkohol kein Salmiak nachgewiesen werden. Sie wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen, in welchem er sich völlig löste. Aus dieser Lösung schieden sich auf Zusatz von Aether schneeweisse federartige Krystalle aus, die durchaus das Verhalten und die Reactionen des salzsauren Hydroxylamins zeigten, dessen Zusammensetzung auch der Chlorgehalt des getrockneten Salzes entspricht.

0,379 g Substanz gaben in wässriger mit Salpetersäure angesäuerter Lösung durch Silbernitrat gefällt 0,7927 AgCl.

	Berechnet für NH_4OHCl	Gefunden
Cl	51,1	51,74.

Das Oel wurde, nachdem der Aether im Wasserbad verjagt war, über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht; es erstarrte dort innerhalb eines Tages vollständig. Diese Substanz zeigte einen eigenthümlichen starken Geruch, war chlorhaltig, stickstofffrei und erwies sich als starke Säure. Fast unlöslich in Wasser, löste sie sich leicht in Alkohol und Aether. Aus der frisch bereiteten alkalischen Lösung wurde dieselbe durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Wurde jedoch die alkalische Lösung einige Zeit gekocht, so fällte Salpetersäure nichts mehr, dagegen gab Silbernitrat einen starken Niederschlag von Chlorsilber, und Aether zog dann eine in Wasser leicht lösliche Säure aus. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht entwickelte die Substanz einen starken Geruch nach Bittermandelöl. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Petroläther wurde sie in Gestalt kleiner, warzenförmig gruppirter Blättchen erhalten, die bei 78° schmolzen.

Diese Eigenschaften machen es zweifellos, daß der fragliche Körper Phenylchloroessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHCl—COOH}$, ist, deren Schmelzpunkt von Radziszewski*) zu 78° angegeben wird. Auch der Chlorgehalt ist derjenige der Phenylchloroessigsäure.

0,3651 g Substanz wurden mit chlorfreier Natronlauge gekocht und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt, erhalten 0,3018 AgCl.

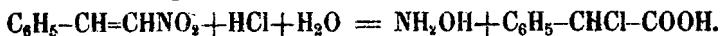
	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$	Gefunden
Cl	20,82	20,45.

Ein anderer Theil der Substanz wurde nach dem Kochen mit Natronlauge mit Schwefelsäure stark übersättigt und die gebildete Mandelsäure mit Aether extrahirt. 0,2688 g des daraus dargestellten Silbersalzes hinterließen 0,111 Ag.

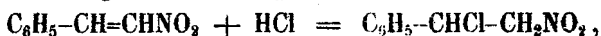
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 208.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5-CHOH-COOAg$	
Ag	41,7	41,3.

Das Phenylnitroäthylen zerfällt also durch Einwirkung rauchender Salzsäure in Hydroxylamin und Phenylchloroessigsäure nach folgender Gleichung :



Das Phenylnitroäthylen verhält sich also in diesem Fall ähnlich wie die primären Nitroparaffine, die durch Salzsäure in Hydroxylamin und die entsprechende Fettsäure gespalten werden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Reaction in der Weise vor sich geht, daß zunächst Salzsäure addirt und dadurch ein gesättigtes Kohlenwasserstoffderivat gebildet wird, was folgende Gleichung veranschaulicht :



und daß das so entstandene Phenylchlornitroäthan dann unter Wasseraufnahme in Hydroxylamin und Phenylchloroessigsäure zerfällt.

Während beim Behandeln von Nitrobutylen mit rauchender Salzsäure bei 100° neben der Spaltung, welche α -Chlorisobuttersäure und Hydroxylamin liefert, eine complicirtere, durch die Einwirkung des Wassers hervorgerufene verläuft, tritt letztere beim Phenylnitroäthylen nicht ein. Die Reaction verläuft glatt in dem oben erörterten Sinn. Dies erklärt sich durch die früher erwähnte Beständigkeit des Phenylnitroäthylens gegen Wasser von 100°.

Reduction des Phenylnitroäthylens.

Man durfte hoffen, durch Reduction des Phenylnitroäthylens zu Phenyläthylamin, $C_6H_5-CH_2-CH_2NH_2$, oder zu einer entsprechenden ungesättigten Base $C_6H_5-CH=CHNH_2$ zu gelangen. Allein so vielfache Versuche auch mit mannigfaltigen Reductionsmitteln und unter veränderten Bedingungen ange-

stellt wurden, stets wurde der Stickstoff als Ammoniak abgespalten und nebenbei harzige und schmierige Producte gebildet. Auch das Bromadditionsproduct des Phenylnitroäthylens, von dem später die Rede sein wird, verhielt sich ebenso. Der Grund dieses Verhaltens kann nicht darin liegen, daß die Gruppe NO_2 als Salpetrigsäurerest $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ im Phenylnitroäthylen enthalten ist. Die im Vorstehenden mitgetheilten Reactionen des Phenylnitroäthylens, sowie der Umstand, daß es mit Chlorkalklösung gekocht Chlorpikrin entwickelt, beweisen mit voller Sicherheit, daß Phenylnitroäthylen ein wahrer Nitrokörper ist.

Uebrigens hat auch Haitinger aus dem Nitrobutylen keine entsprechende Base darzustellen vermocht.

Derivate des Phenylnitroäthylens.

Isophenylnitroäthylen, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2)_x$.

Läßt man Krystalle von Phenylnitroäthylen längere Zeit am Licht liegen, so verwandeln sich dieselben, indem sie ihre Form beibehalten, allmählich in eine weißse, undurchsichtige, glanzlose Substanz, welche vollkommen geruchlos ist und keine reizende Wirkung auf die Haut ausübt. Die Umwandlung scheint besonders leicht vor sich zu gehen, wenn die Krystalle anfangs ein wenig feucht sind. Es ist mir jedoch nicht gelungen, die Bildung der Substanz völlig nach Belieben bewirken zu können, sie erfolgt, auch unter anscheinend gleichen Umständen, bald nach kürzerer, bald nach längerer Zeit. Die Einwirkung des Lichts scheint aber durchaus nothwendig zu sein, wenigstens habe ich an im Dunkeln aufbewahrtem Phenylnitroäthylen diese Umwandlung nie beobachtet.

Der neue Körper ist in Alkohol viel schwerer löslich als Phenylnitroäthylen; man erhält ihn daraus entweder in schönen, atlasglänzenden, weißen, rhombischen Blättchen, oder in

ebensolchen Nadeln. Trotz häufigen Umkrystallisirens zeigte der Körper keinen constanten Schmelzpunkt, sondern schmolz allmählich zwischen 172 und 180° unter schwacher Gasentwicklung und Gelbfärbung. Aus seiner concentrirten alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, löst er sich bei Zusatz von Natronlauge völlig klar auf; die Lösung wird rasch gelb. Bei der Analyse gab der Körper folgende Zahlen :

- I. 0,1543 g Substanz gaben 0,0685 H_2O und 0,3625 CO_2 .
 II. 0,2456 g " " 21,8 chem feuchten N bei 22° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_7NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	64,43	64,07	—
H	4,70	4,95	—
N	9,40	—	9,92.

Der Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Phenylnitroäthylen; er ist, nach seiner Entstehung zu schliessen, vielleicht ein Polymeres desselben.

Ein polymeres Nitrostyrol haben schon Blyth und Hoffmann *) durch Nitriren von Metastyrol erhalten und als Nitrometastyrol bezeichnet. Da es als amorphes, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver beschrieben wird, ist damit das im Vorstehenden charakterisirte Umwandlungsproduct des Phenylnitroäthylens, das ich Isophenylnitroäthylen nennen möchte, nicht identisch.

Additionsproducte des Phenylnitroäthylens.

Das Phenylnitroäthylen zeigt als ungesättigter Kohlenwasserstoff die Eigenschaft, sich mit zwei Atomen der Halogene direct zu vereinigen. Die durch Addition von Brom und Chlor entstehenden Körper sind im Nachstehenden beschrieben; ein Jodadditionsproduct konnte nicht erhalten werden. Weder

*) Diese Annalen 58, 316.

vereinigt sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöstes Jod direct mit Phenylnitroäthylen, noch gelingt es, durch Einwirkung einer alkoholischen Jodkaliumlösung auf eine ebensolche von Phenylnitroäthylendibromid das Brom durch Jod zu substituiren. Im letzteren Fall erfolgt zwar Umsetzung und Abscheidung von Bromkalium, aber die Lösung färbt sich sofort durch freiwerdendes Jod tief dunkelbraun.

Ebensowenig ist es mir gelungen, Bromwasserstoff an Phenylnitroäthylen anzulagern. Nach einstündigem Durchleiten von bromfreiem Bromwasserstoff durch eine Lösung von Phenylnitroäthylen in Chloroform und zwölfstündigem Stehenlassen der Mischung hinterblieb nach dem Verdunsten des Chloroforms nur unverändertes Phenylnitroäthylen. Auf eine Eisessiglösung von Phenylnitroäthylen wirkt Bromwasserstoff dagegen im Wesentlichen reducirend ein; man erhält aus dem Reactionsproduct viel Bromammonium neben einer dunkelbraunen Schmiere, aus der durch Extraction mit kaltem Petroläther nur eine sehr geringe Menge einer weissen krystallinischen Substanz, anscheinend Phenylnitroäthylendibromid, gewonnen wurde. Auch beim Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wird Phenylnitroäthylen in eine halbweiche harzige Masse verwandelt.

Phenylnitroäthylendibromid, $C_6H_5-CBrH-CBrHNO_2$.

Bringt man Phenylnitroäthylen in eine mit Bromdampf geschwängerte Atmosphäre, so zerfließt es zunächst unter beträchtlicher Erwärmung, dann erstarrt es allmählich zu einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisiren aus Petroläther in schönen weissen Krystallen erhalten wird. Der so entstandene Körper ist Phenylnitroäthylendibromid. Bequemer stellt man ihn dar, indem man Phenylnitroäthylen in Schwefelkohlenstoff löst, die einem Molecul entsprechende Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlen-

stoff gelöst, hinzufügt und etwa 12 Stunden stehen läßt. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt das Phenylnitroäthylendibromid in prachtvollen, grossen, farblosen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen zurück. Man befreit sie durch Abpressen von einer sehr geringen Menge anhaftenden Oels und krystallisirt sie am besten aus heissem Petroläther um. Man erhält sie daraus beim Erkalten in weissen, meist undurchsichtigen, oft nadelförmigen Krystallen, die bei 86° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,3785 g Substanz gaben 0,0965 H_2O und 0,482 CO_2 .
 II. 0,2047 g " " 0,2486 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	31,07	31,13	—
H	2,27	2,83	—
Br	51,78	—	51,68.

Das Phenylnitroäthylendibromid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroläther. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen erhält man es in völlig durchsichtigen glänzenden Krystallen. Aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, wird es von Natronlauge gelöst.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse des Phenylnitroäthylendibromids theilt mir Herr Dr. Lüdecke, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, Folgendes mit :

„Die Krystallformen des Phenylnitroäthylendibromids gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Es sind Combinationen von OP mit ∞P , $\infty P \infty$ und $P \infty$ mit dem Axenverhältniss : $\beta = 83^{\circ}54'$ und $a : b : c = 1,2568 : 1 : 1,3960$; die optische Axenebene ist parallel $\infty P \infty$.“

Das Dibromid spaltet sehr leicht ein Molecul Bromwasserstoff ab, dabei entsteht

Phenylbromnitroäthylen (Phenylnitroacetylenhydrobromid),
 $C_6H_5-CBr=CHNO_2$.

Die Bromwasserstoffabspaltung erfolgt schon beim Kochen des Dibromids mit Alkohol; indessen gelingt es auf diese Weise nicht, reines Phenylbromnitroäthylen zu erhalten, da nebenher noch eine andere, nicht untersuchte Zersetzung verläuft. Dagegen erhält man diesen Körper leicht durch Einwirkung von kalter Sodalösung oder Natronlauge auf das Dibromid und stellt ihn dar, indem man feingepulvertes Dibromid in einen verschleißbaren Kolben bringt, mit wenig Alkohol anfeuchtet, mit schwacher (10 procentiger) Natronlauge übergießt und anhaltend und tüchtig schüttelt. Sobald sich das Dibromid vollständig in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt hat, filtrirt man ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, trocknet und krystallisirt aus heissem Petroläther um. Beim Erkalten schießt das Phenylbromnitroäthylen in goldgelben, in der Flüssigkeit prachtvoll irisirenden Nadeln oder Blättchen an. Mehrmals umkrystallisirt, schmolzen dieselben bei 67 bis 68°; ihre Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2764 g Substanz gaben 0,0639 H_2O und 0,4235 CO_2 .

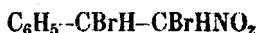
II. 0,0975 g " " 0,081 BrAg.

	Berechnet für $C_6H_5BrNO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	42,11	41,79	—
H	2,63	2,57	—
Br	35,09	—	35,35.

Das Phenylbromnitroäthylen zeigt annähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylnitroäthylen. Es besitzt einen eigenthümlichen, entfernt an Heu erinnernden Geruch.

Die Abspaltung eines Moleculs Bromwasserstoff vom Phenylnitroäthylen dibromid kann in zweierlei Weise erfolgen. Indem entweder das Wasserstoffatom aus dem Benzaldehydrest

oder aber das letzte Wasserstoffatom des Nitromethans als Bromwasserstoff austritt, entsteht aus :



I.

II.

entweder $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CBr=CHNO}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CBrNO}_2$.

Diese beiden Isomeren müssen sich durch ihr Verhalten gegen Alkalien unterscheiden : I. wird in Alkalilauge löslich, II. darin unlöslich sein. Nun zeigt das Phenylbromnitroäthylen gegen Alkalien dasselbe Verhalten wie das Phenylnitroäthylen, d. h. es wird in der feinvertheilten Form, in der es durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung niederfällt, von Alkalilauge leicht und vollständig gelöst. Dem Phenylbromnitroäthylen kommt daher die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CBr=CHNO}_2$ zu, es ist α -Phenylbrom- β -nitroäthylen.

Läßt man bei der Darstellung des Phenylbromnitroäthylens die Natronlauge längere Zeit unter zeitweiligem Umschütteln mit dem Reactionsproduct in Berührung, so geht dasselbe allmählich in einen weissen, krystallinischen, natriumbhaltigen Körper über, der noch näher untersucht werden soll. Er ist schwer löslich in Natronlauge und Alkohol, dagegen leicht löslich in Wasser. Eine zur vorläufigen Orientirung ausgeführte Natriumbestimmung von noch nicht völlig reinem Material ergab einen Gehalt von 8,31 pC. Na ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--CBr=CNaNO}_2$ verlangt 9,2 pC. Na).

Phenylnitroäthylendichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHCl--CHClNO}_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Phenylnitroäthylen in Chloroform löst und unter Abkühlung Chlor einleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt die Verbindung als ein dickflüssiges Oel, das einen durchdringenden, im verdünnten Zustand an das Aroma der Reinetten erinnernden Geruch besitzt. Das Phenylnitroäthylendichlorid ist auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig, bei

seiner Destillation findet stets eine theilweise Salzsäureabspaltung statt. So zeigte ein im luftverdünnten Raum destillirtes Product einen Chlorgehalt von 28,65 pC., während das reine Dichlorid 32,27 pC. Chlor enthält. Nur einmal wurde das Dichlorid im krystallisirten Zustand erhalten. Aus flüssigem Product, das während zweier Monate in einer von einer Glocke überdeckten Schale aufbewahrt worden war, hatten sich grofse, farblose, schön glänzende Krystalle abgeschieden. Sie wurden aus der sie umgebenden Flüssigkeit genommen, abgepresst und ihr Chlorgehalt bestimmt.

0,0996 g Substanz gaben 0,1307 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5Cl_2NO_2$	
Cl	32,27	32,50.

Das Oel, aus welchem das Dichlorid auskrystallisirt war, hatte einen etwas höheren Chlorgehalt (34,26 pC.).

Die Krystalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am schwersten noch in Eisessig, gar nicht in Wasser. Sie zerfliessen in den geringsten Mengen von Aetherdampf und Chloroform. Es ist mir nicht gelungen, sie umzukrystallisiren; auch beim langsamen Verdunsten der Lösungen bleibt das Dichlorid als Oel zurück, welches erst auf Zusatz eines Fragmentes von krystallisirtem Dichlorid langsam erstarrt. Ebenso fällt aus der Lösung in Eisessig das Dichlorid durch Zusatz von Wasser als Oel aus. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle lag bei 30°; sie sind ebenso wie das flüssige Dichlorid mit Wasserdämpfen flüchtig. Sowohl aus dem festen, wie aus dem flüssigen Dichlorid entsteht durch Salzsäureabspaltung das

Phenylchlornitroäthylen, $C_6H_5-CCl=CHNO_2$.

Man stellt es auf dieselbe Weise aus dem Dichlorid dar, wie das Phenylbromnitroäthylen aus dem Dibromid. Aus Petroläther umkrystallisirt bildet es goldgelbe, glänzende, stark

und eigenthümlich riechende Blättchen oder Tafeln, die bei 48 bis 49° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

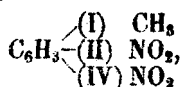
0,1448 g Substanz gaben 0,1143 AgCl.

	Berechnet für $C_6H_5ClNO_2$	Gefunden
Cl	19,35	19,58.

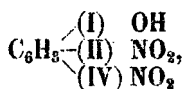
Wie das Phenylbromnitroäthylen ist es in feinvertheiltem Zustand in Alkalilauge löslich.

Nitrirung des Phenylnitroäthylens.

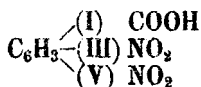
Bekanntlich beeinflusst bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten eine in den Kern eingetretene Nitrogruppe den Verlauf einer weiteren Nitrirung derart, daß die neu eintretende Nitrogruppe sich zur schon vorhandenen hauptsächlich in die Metastellung begiebt, falls nicht andere in den Kern eingetretene Gruppen ebenfalls beeinflussend wirken. So entsteht z. B. aus Nitrobenzol m-Dinitrobenzol, aus o-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol 1-, 2-, 4-Dinitrotoluol :



aus o-Nitrophenol und p-Nitrophenol 1-, 2-, 4-Dinitrophenol :



und aus m-Nitrobenzoësäure symmetrische Dinitrobenzoësäure :



Die Nitrirung von nicht nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen findet dagegen fast ausschliesslich in der p- und o-Stellung zur Seitenkette statt. Es war nun a priori nicht zu wissen, ob die Nitrogruppe in der Seitenkette von Einfluß auf die Nitrirung sein würde, oder nicht. Die Unter-

suchung hat ergeben, daß die Nitrogruppe des Phenylnitroäthylens keinen Einfluss auf den Verlauf der Nitrirung ausübt und daß die Nitrirung in demselben Sinn wie beim Toluol und ähnlichen Benzolderivaten vor sich geht.

Das Phenylnitroäthylen läßt sich sehr leicht und glatt nitriren. Man erhält dabei zwei isomere Körper, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können: einen in Alkohol ziemlich schwer löslichen — wie später gezeigt werden wird das p-Product — und einen in Alkohol leichter löslichen, das o-Product. Von diesen entsteht das p-Product in überwiegender Menge, fast ausschließlich, wenn man in der Kältemischung nitrirt. Um das o-Product in einigermaßen erheblichen Quantitäten zu erhalten, muß man bei etwas höherer Temperatur arbeiten.

Paranitrophenylnitroäthylen, $C_6H_4 I(CH=CHNO_2) IV NO_2$.

Zu seiner Darstellung trägt man 5 g Phenylnitroäthylen allmählich in 40 g rothe rauchende Salpetersäure ein, die durch eine Kältemischung gut abgekühlt wird. Das Phenylnitroäthylen löst sich mit schön dunkelrother Farbe auf, die anfangs ziemlich rasch wieder verblaszt. Nachdem alles Phenylnitroäthylen eingetragen ist, läßt man zur Vollendung der Nitrirung das Reactionsproduct in der Kältemischung stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Krystalle des gebildeten Nitroproducts ab. Wenn sich deren Menge nicht mehr vermehrt, gießt man in kaltes Wasser, wodurch gelbe voluminöse Flocken gefällt werden, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehen. Man filtrirt dieselben ab, wäscht gut aus und trocknet. Die getrocknete Masse wird zunächst ein- bis zweimal mit möglichst wenig Alkohol ausgekocht, um das in geringer Menge entstandene o-Derivat zu entfernen und dann aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisiren feine hellgelbe Nadeln,

welche die Zusammensetzung eines Mononitrophenylnitroäthylens zeigen.

1. 0,2161 g Substanz gaben 0,069 H₂O und 0,4475 CO₂.
2. 0,1585 g " " 0,042 " " 0,2515 "
3. 0,208 g " " 26,7 ccm feuchten N bei 19,5° und
750 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ O ₄	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	49,48	49,59	49,52	—
H	3,09	3,12	3,37	—
N	14,13	—	—	14,55.

Ueber die Beziehung der eingetretenen Nitrogruppe zur Seitenkette mußte ein Oxydationsversuch Auskunft geben. Zu diesem Zweck wurden 2 g des Nitrophenylnitroäthylens mit Chromsäuremischung gekocht. Nach beendigter Oxydation schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit glänzende, noch etwas grünlich gefärbte Blättchen ab, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Sodalösung aufgenommen wurden. Die Lösung wurde zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten krystallisirten weiße Blättchen, schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und sehr leicht in Aether löslich, von der Zusammensetzung der Nitrobenzoë-säuren. Durch ihren Schmelzpunkt 237° charakterisiren sie sich als p-Nitrobenzoësäure (Schmp. 238°).

0,205 g Substanz gaben 0,0563 H₂O und 0,3768 CO₂.

	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₄	Gefunden
C	50,3	50,13
H	2,99	3,05.

Das bei der Nitrirung von Phenylnitroäthylen gebildete, in Alkohol schwer lösliche Product ist somit p-Nitrophenylnitroäthylen. Ein solches haben P. Friedländer und J. Mähly*) beschrieben, welches sie aus p-Nitrozimmtsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 848.

durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure erhalten haben. Mit diesem mußte mein Product identisch sein. Ich stellte mir zum Vergleich jenes Dinitrostyrol aus p-Nitrozimmtsäure dar und fand, daß beide Körper in der That völlig gleiches Verhalten zeigen. Beide sind in Wasser nicht löslich, schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Alkohol, leichter in Eis-essig und Aceton. An demselben Thermometer bräunten sich beide bei ungefähr 180° und schmolzen beide bei 198° . Die mit Wasser gefällte Acetonlösung beider Körper wurde auf Zusatz von Natronlauge wieder völlig klar. Mit Schwefelsäure erwärmt, entwickelten beide stürmisch Kohlenoxyd und im Rückstand liefs sich Hydroxylamin nachweisen. An der Identität derselben läfst sich demnach nicht zweifeln. Den von Friedländer und Mähly angegebenen Eigenschaften des p-Nitrophenylnitroäthylens kann ich hinzufügen, daß es beim vorsichtigen Erhitzen in glänzenden Nadeln sublimirt und daß es mit Wasserdampf flüchtig ist. Mit Brom vereinigt es sich.

p-Nitrophenylnitroäthylendibromid,



Man stellt dieses Dibromid dar, indem man das feingeriebene p-Nitrophenylnitroäthylen in Schwefelkohlenstoff suspendirt und die einem Molecul entsprechende Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugiebt. Läßt man die Mischung stehen, so verschwindet allmählich das p-Nitrophenylnitroäthylen und Krystalle des in Schwefelkohlenstoff gleichfalls schwerlöslichen Dibromids treten an seine Stelle. Nach etwa 12 Stunden dunstet man den Schwefelkohlenstoff ab. Man krystallisirt das zuvor abgepresste Product am besten in der Art um, daß man es in möglichst wenig heissem Benzol löst und die Lösung mit heissem Petroläther so lange versetzt, als noch Trübung und Krystallabscheidung erfolgt. Man läßt erkalten und erhält so das Dibromid in farblosen glänzenden

Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Petroläther sehr schwer löslich, in Eisessig und Benzol leichter löslich sind. Zur Brombestimmung wurde zweimal umkrystallisirte, bei 102 bis 103° schmelzende Substanz verwandt.

0,2288 g Substanz gaben 0,2426 AgBr, entspr. 0,10323 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5Br_2N_2O_4$	
Br	45,2	45,12.

o-Nitrophenylnitroäthylen, $C_6H_4(I)CH=CHNO_2(II)NO_2$.

Es wurde schon oben erwähnt, daß man, um beim Nitriren von Phenylnitroäthylen faßbare Mengen von *o*-Derivat zu erhalten, bei etwas erhöhter Temperatur arbeiten muß.

Während man fast kein *o*-Product erhält, wenn man die Salpetersäure durch eine Kältemischung abkühlt, wurden aus je 5 g Phenylnitroäthylen an Orthoprodukt erhalten :

bei Kühlung mit Eiswasser	0,5 g,
„ „ „ Wasser von 10°	0,8 g,
„ 25 bis 30°	2,0 g.

Bei höheren Temperaturen habe ich noch nicht nitriert, da schon bei 25 bis 30° ölige Materien gebildet werden, welche die Gesamtausbeute an nitriertem Product vermindern.

Man trägt zur Darstellung des *o*-Derivats Phenylnitroäthylen allmählich in rauchende Salpetersäure ein und sorgt durch gelindes Abkühlen dafür, daß die Temperatur sich zwischen 25 und 30° hält. Schon während des Eintragens beginnen sich reichliche Mengen von Krystallen abzuscheiden. Dieselben schmolzen, nach Entfernung der ihnen anhaftenden Salpetersäure, bei 194 bis 196° und sind demnach fast reines *p*-Product. Man kann die abgeschiedenen Krystalle von der Lösung durch Filtration über Asbest trennen, indeß gewährt dies für die Trennung keine besonderen Vortheile. Wenn man keine Vermehrung der Abscheidung mehr beobachten kann, gießt man das Ganze in Wasser, wodurch die Nitro

producte in gelben voluminösen Flocken ausfallen. Man filtrirt, wäscht aus und trocknet. In der Mutterlauge befinden sich nur höchst geringe Mengen organischer Substanz. Man trennt die beiden Isomeren durch fractionirtes Auskochen mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnten Alkohols ($\frac{2}{3}$ Alkohol, $\frac{1}{3}$ Wasser), in welchem das p-Product sehr schwer löslich ist. Letzteres wird hierbei mühelos rein erhalten, während die völlige Reinigung des o-Products mehr Arbeit erfordert.

Das o-Nitrophenylnitroäthylen krystallisirt aus Alkohol in gelben gekrümmten Nadeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bei 106 bis 107° schmelzen und am Licht sich bräunen. Es ist in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser, bedeutend leichter löslich, als sein Isomeres.

1. 0,2361 g Substanz gaben 0,0696 H₂O und 0,4278 CO₂.

2. 0,0983 g " " 0,0303 " " 0,178 "

	Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	49,48	49,42	49,39
H	3,09	3,28	3,42.

Dafs das bei 106 bis 107° schmelzende Nitrophenylnitroäthylen ein o-Nitroderivat ist, wurde durch seine Oxydationsproducte bewiesen. Zum Zweck der Oxydation wurde es feingerieben in Wasser suspendirt, auf dem Wasserbad erwärmt und portionenweise alkalische Permanganatlösung hinzugefügt. Als schliesslich auch nach einstündigem Erwärmen keine Reduction des Permanganats mehr beobachtet werden konnte, wurde dessen Ueberschufs durch einige Tropfen Alkohol beseitigt, die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand lieferte, aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt, gelbe Krystalle, die bei 145° schmolzen und durchaus das Verhalten der o-Nitrobenzoësäure zeigten. Namentlich hatte sowohl die freie Säure, als auch

das daraus erhaltene Baryumsalz den rein und intensiv süßen Geschmack, welcher ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der o-Nitrobenzoesäure von ihren Isomeren bildet.

Das o-Nitrophenylnitroäthylen, aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, wird von Natronlauge klar gelöst. Mit Brom giebt es ein Additionsproduct.

o-Nitrophenylnitroäthylendibromid,



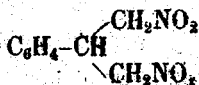
Man erhält es auf analoge Weise wie das p-Product und krystallisirt es in derselben Art um. Es bildet weißse Nadeln, die sehr schwer in Petroläther, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig, in Benzol und Chloroform löslich sind und die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei -90 bis 90,5° schmolzen.

0,1108 g Substanz gaben 0,119 BrAg, entspr. 0,05064 Br.

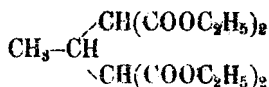
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$	
Br	45,2	45,70.

Ein m-Derivat konnte in den Mutterlaugen der p- und o-Verbindung nicht aufgefunden werden. Ob dasselbe überhaupt nicht, oder nur in sehr geringer Menge gebildet wird, kann ich nicht beurtheilen, da die in Arbeit genommenen Quantitäten zur Entscheidung dieser Frage nicht groß genug waren.

Bei Versuchen, 1 Molecul Benzaldehyd mit 2 Moleculen Nitromethan durch Erhitzen mit Chlorzink zu condensiren und dadurch zu einer Verbindung :



zu gelangen, welche dem von Komnenos *) aus Acetaldehyd und Malonsäureester erhaltenen Aethylidendimalonsäureäther :



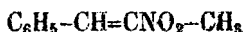
entsprechen würde, zeigte sich, daß auch bei einem großen Ueberschuss von Nitromethan nur Phenylnitroäthylen gebildet wird. Benzaldehyd verhält sich also gegen Nitromethan gerade so wie gegen Malonsäureester und Acetessigester, mit denen er nach den Angaben von Claisen **) ebenfalls keine dem Aethylidendimalonsäureäther ähnliche Verbindung zu bilden im Stande ist.

II.

Benzaldehyd und Nitroäthan.

Phenylnitropropylen.

Nach dem Verlauf der Einwirkung von Nitromethan auf Benzaldehyd war es wahrscheinlich, daß sich Nitroäthan mit Benzaldehyd zu einem Phenylnitropropylen :



condensiren würde. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt.

Nitroäthan und Benzaldehyd wirken weder in der Kälte, noch beim Kochen am Rückflusskühler auf einander ein. Auch durch Kochen des mit Chlorzink versetzten Gemisches beider Körper am Rückflusskühler gelingt es nicht, Condensation herbeizuführen. Dagegen findet dieselbe statt, wenn man molekulare Mengen Benzaldehyd und Nitroäthan im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Oeffnet man nach dem Erkalten das Rohr, so entweichen unter be-

*) Diese Annalen 218, 158.

**) Daselbst 218, 126.

trächtlichem Druck Gase und man findet den Rohrinhalt in eine obere wässerige und eine untere schwarzbraune, dickflüssige Schicht gesondert. Aus letzterer läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge von Phenylnitropropylen isoliren. Nach den bei der Darstellung des Phenylnitroäthylens gemachten Erfahrungen wurde nun ohne weitere Versuche zur Anwendung des Chlorzinks als Condensationsmittel geschritten und bei dem im Folgenden beschriebenen Verfahren die besten Resultate erhalten. Bemerkenswerth ist, daß die Condensation beim Nitroäthan bei beträchtlich niedrigerer Temperatur erfolgt, als beim Nitromethan.

Darstellung des Phenylnitropropylens.

Man setzt zu 25 g einer aus Benzaldehyd und Nitroäthan im Verhältniß ihrer Molekulargewichte bereiteten Mischung 1,5 g Chlorzink, schmilzt das Gemisch in sehr starkwandige enge Röhren von Kaliglas ein und erhitzt etwa 6 Stunden bei 130 bis 140°. Beim Oeffnen der Röhren entweichen unter starkem Druck große Mengen von Gas. Der Rohrinhalt bildet zwei Schichten; er wird in einen Destillationskolben gebracht und mit Wasserdampf destillirt. Nachdem die unveränderten Reste von Nitroäthan und Benzaldehyd übergetrieben sind, riechen die übergehenden Tropfen stark und angenehm, an Muskatnufs erinnernd; sie erstarren dann in der Vorlage zu prachtvollen, gelben, langen Prismen, welche nach dem Abpressen fast reines Phenylnitropropylen sind.

Das vor dem Phenylnitropropylen übergegangene, resp. aus dem mit übergegangenen Wasser durch Destillation gewonnene Gemisch von Nitroäthan und Benzaldehyd wird aufs Neue mit Chlorzink eingeschmolzen und, vortheilhaft etwas höher als das erste Mal (auf 140 bis 150°), erhitzt. Nach dem zweiten Erhitzen zeigt sich der Rohrinhalt meist nicht in zwei

Schichten getrennt, dagegen bemerkt man oft dünne Blättchen, die in Wasser außerordentlich leicht löslich sind, vielleicht wasserhaltiges krystallisirtes Chlorzink. Schon beim dritten Erhitzen liefert das Gemisch nur noch sehr wenig Phenylnitropropylen.

Die Condensation von Benzaldehyd mit Nitroäthan erfolgt bei weitem nicht so glatt, wie die mit Nitromethan. Es treten bedeutend grössere Harzmassen auf und durch tiefergreifende Zersetzungen wird oft so viel Gas gebildet, daßs auch mit größter Sorgfalt vorgerichtete Röhren den Druck nicht aushalten und explodiren. Aber auch abgesehen von diesen durch die Explosionen herbeigeführten Verlusten ist die Ausbeute eine höchst mißliche und schwankende. Sie variirte bei den einzelnen Operationen von 11 bis 21 pC. der theoretischen Menge. Bei der bestgelungenen Darstellung, bei welcher keine Explosionen vorkamen, betrug die Gesamtausbeute 25 pC. der berechneten. Dies schlechte Resultat erklärt sich theils durch die oben erwähnte, in ausgedehntem Mafse stattfindende Verharzung, theils dadurch, daßs die Reaction zwischen Nitroäthan und Benzaldehyd theilweise in anderer Richtung verläuft.

Aus dem nach dem Abtreiben des Phenylnitropropylens in dem Destillationskolben verbliebenen, über dem Harzrückstand befindlichen Wasser hatten sich nämlich bei den meisten Darstellungen weißse, blumenkohlähnlich aggregirte Krystallmassen abgeschieden. Regelmäßig war dies der Fall, wenn schon einmal mit Wasserdampf übergetriebenes Material zur Verwendung gekommen war. Durch Einengen der Flüssigkeit wurden noch weitere Mengen der Substanz erhalten. Dieselbe löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in Gestalt weißser, benzoësäureähnlichen Blättchen abscheidet. In Alkohol und Aether, sowie in Salzsäure löst sich der Körper leicht; er

schmilzt bei 125 bis 126° und verflüchtigt sich, auf dem Platinblech erhitzt, vollständig. Bei der qualitativen Prüfung erweist er sich als stickstoffhaltig. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge und entwickelt, mit Kalkhydrat in der Kälte zusammengerieben, kein Ammoniak; wohl aber giebt er beim Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak aus. Die bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekochte Lösung in Natronlauge bleibt beim Erkalten klar, Salzsäure fällt daraus eine weiße Substanz, die durch ihre Sublimationsfähigkeit und ihren Schmelzpunkt (gefunden 121°) als Benzoësäure erkannt wurde. Bei der Elementaranalyse gab der Körper folgende Zahlen:

0,326 g Substanz gaben 0,1192 H₂O und 0,5731 CO₂.

	Berechnet für C ₆ H ₅ CONH ₂	Gefunden
C	69,43	69,30
H	5,78	5,86.

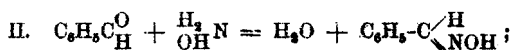
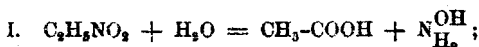
Nach alledem kann es nicht zweifelhaft sein, daß die fragliche Substanz Benzamid (Schmelzpunkt 128°) ist. Zum Ueberflufs wurde noch das Ammoniak bestimmt, welches beim Kochen mit Natronlauge abgespalten wird.

0,24 g Substanz wurden mit ammoniakfreier Natronlauge destillirt und das übergelassene Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen; es hatte 1,9153 cbcm Normalschwefelsäure neutralisirt und entspricht daher 0,0268 N.

	Berechnet für C ₆ H ₅ CONH ₂	Gefunden
N	11,56	11,17.

Wenn man sich über die Entstehung des Benzamids Rechenschaft geben will, muß man bedenken, daß unter den beschriebenen Umständen das Nitroäthan bei hohem Druck und hoher Temperatur längere Zeit der Einwirkung einer concentrirten Chlorzinklösung ausgesetzt bleibt. Von Anfang an ist dies der Fall bei denjenigen Darstellungen, die mit durch Wasserdampf übergetriebenem und daher feuchtem

Material bewirkt werden. Nimmt man an, daß unter den erwähnten Bedingungen die concentrirte Chlorzinklösung auf Nitroäthan wie Salzsäure wirke, d. h. Hydroxylamin abspalte — eine Annahme, die zum mindesten nicht unwahrscheinlich ist — so wird die Bildung des Benzamids leicht verständlich. V. Meyer und Andere haben nämlich in neuerer Zeit gezeigt, daß sich Hydroxylamin mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu den sogenannten Aldoximen und Acetoximen vereinigt. Benzaldehyd und Hydroxylamin liefern dabei Benzaldoxim*), $C_6H_5-CH=NOH$. Dieser Körper wandelt sich nun, wie Petraczek **) gefunden hat, bei höherer Temperatur in das isomere Benzamid um. Demnach wird die Entstehung des Benzamids in unserem Fall durch folgende Gleichung veranschaulicht :



Essigsäure, die nach Gleichung I. in entsprechender Menge hätte gebildet werden müssen, konnte allerdings im Destillat nicht nachgewiesen werden. Indessen scheint mir das Fehlen derselben nicht gegen die Zulässigkeit der eben erörterten Anschauung über die Bildung des Benzamids zu sprechen, da bei so tiefgreifenden Zersetzungen, wie sie, nach der stattfindenden Verharzung zu schliessen, in dem Reaktionsgemisch vor sich gehen müssen, auch wohl die Essigsäure in Mitleidenschaft gezogen worden sein kann.

Die schlechte Ausbeute an Phenylnitropropylen gab Veranlassung, zu versuchen, ob man nicht durch Einwirkung von

*) Petraczek, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2765.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 824.

Jodmethyl auf Phenylnitroäthylennatrium Phenylnitropropylen erzeugen könne. Zu diesem Zweck wurde Phenylnitroäthylen in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge farbloses Jodmethyl zugesetzt, zur Mischung die entsprechende Menge Natrium, ebenfalls in Methylalkohol gelöst, gefügt und am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Während des Kochens schieden sich reichliche Mengen Jodnatrium ab; als keine Abscheidung mehr erfolgte, wurde in Wasser gegossen. Dasselbe fällte ein zähes, harziges, dunkelbraunes Oel, das kein Phenylnitropropylen enthielt; sonst ist es noch nicht näher untersucht worden. Dieses Resultat entspricht völlig den Erfahrungen, die bei den Nitroparaffinen gemacht wurden. In dieselben lassen sich auf die angegebene Art ebenfalls keine Alkyle einführen.

Phenylnitropropylen, $C_6H_5-CH=CHNO_2-CH_3$.

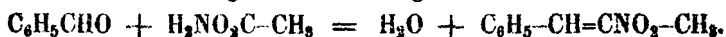
Das Phenylnitropropylen ist ebenso wie das Phenylnitroäthylen, dem es in seinen physikalischen Eigenschaften überhaupt sehr ähnelt, ein Körper von großem Krystallisationsvermögen. Es bildet, aus Petroläther umkrystallisirt, schön gelbe glänzende Nadeln, die bei 64° schmelzen. Durch langsames Verdunsten seiner Lösungen in Petroläther erhält man es in gut ausgebildeten, durchsichtigen, rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, welche, mit Phenylnitropropylen beladen, durchdringend und angenehm, an Muscatnuß erinnernd riechen. Seine Wirkung auf Haut und Schleimhäute ist bei weitem nicht so energisch, wie die des Phenylnitroäthylens, doch immerhin bemerklich. In seinen Löslichkeitsverhältnissen zeigt es ziemliche Uebereinstimmung mit dem Phenylnitroäthylen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen :

- | | | | | | |
|-----|-------------------|-------|---------------|-----|-----------------|
| I. | 0,2001 g Substanz | gaben | 0,0984 H_2O | und | 0,4886 CO_2 . |
| II. | 0,244 g | " | 0,1268 " | " | 0,591 " |

III. 0,8506 g Substanz gaben 27,2 cbcm feuchten N bei 16,6° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66,26	66,59	66,06	—
H	5,52	5,26	5,77	—
N	8,59	—	—	8,94.

Das Phenylnitropropylen entsteht aus Benzaldehyd und Nitroäthan nach folgender Gleichung :



Sein Verhalten bei der Oxydation, gegen Alkalien und gegen rauchende Salzsäure bestätigen die aus seiner Synthese gefolgerte Structur. Es entspricht möglicherweise dem von Haitinger *) dargestellten Nitroamylen, doch ist letzteres noch nicht so genau untersucht, dass man darüber sicher entscheiden könnte.

Oxydation des Phenylnitropropylens. — Bei der Oxydation des Phenylnitropropylens wurde genau so wie bei der des Phenylnitroäthylens verfahren und dasselbe Product, Benzoesäure, erhalten. Die Analyse des aus dieser dargestellten Silbersalzes gab folgende Werthe :

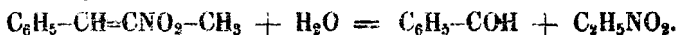
0,1032 g Substanz hinterliessen 0,0481 Ag.

	Berechnet für C_6H_5COOAg	Gefunden
Ag	47,16	46,71.

Verhalten gegen Alkalien. — Phenylnitropropylen löst sich nicht in Alkalilauge, es enthält kein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom. Kocht man es aber kurze Zeit mit zehnpcentiger Natronlauge, so tritt ein starker Geruch nach Bittermandelöl auf und die Lösung giebt nach dem Erkalten schön und deutlich die Nitrolsäurereaction. Das Phenylnitropropylen wird also durch Alkalien in seine Compo-

*) Monatshefte 1881, 290.

neuten, Bittermandelöl und Nitroäthan, gespalten nach der Gleichung :



Es ist nicht möglich, durch Isolirung des Nitroäthans und seine Ueberführung in Aethylamin bezw. dessen Chloroplatinat analytische Beweise für diese Spaltung beizubringen. Denn die Einwirkung der kochenden Natronlauge geht ziemlich langsam vor sich, infolge dessen ist bei kurzem Kochen die Menge des gebildeten Nitroäthans sehr gering; kocht man aber längere Zeit, so wird das gebildete Nitroäthan unter theilweiser Verharzung völlig zersetzt, was nach den Untersuchungen von V. Meyer *) über die Einwirkung von Alkalien auf Nitroäthan und Aethylnitrolsäure selbstverständlich erscheint. Jedoch genügen die bei dieser Reaction beobachteten Erscheinungen, um die Einwirkung des Alkali's klar zu legen.

Diese Spaltung des Phenylnitropropylens läßt erstens keinen Zweifel über seine Constitution. Zweitens aber giebt sie eine Erklärung dafür, daß die alkalische Lösung des Phenylnitroäthylens die Nitrolsäurereaction zeigt. Es ist augenscheinlich, daß das Phenylnitroäthylen durch Alkalilauge in derselben Weise schon in der Kälte gespalten wird, wie das Phenylnitropropylen beim Kochen, und daß die Nitrolsäurereaction durch das bei der Spaltung des Phenylnitroäthylens entstehende Nitromethan hervorgerufen wird. Durch die Unbeständigkeit der alkalischen Nitromethanlösung **) erklärt sich auch die eintretende Verharzung zur Genüge.

Auffallend erscheint nach dem Mitgetheilten die Beobachtung Haitinger's, daß Nitroamylen, dem er die Structur $(\text{CH}_3)_2\text{=C=CNO}_2\text{--CH}_3$ zuschreibt, in alkalischer Lösung mit

*) Diese Annalen **171**, 28; **175**, 88 u. f.

) V. Meyer, diese Annalen **171, 34.

salpetrigsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure versetzt, deutlich eine blaue Färbung -- Pseudonitrolreaction -- und nur schwach die rothe Färbung -- Nitrolsäurereaction -- zeigt.

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenylnitropropylen. — Da das Phenylnitroäthylen bei der Spaltung durch Salzsäure sich wie ein primäres Nitroparaffin verhält, war zu erwarten, daß das Phenylnitropropylen gegen Salzsäure ein ähnliches Verhalten wie die secundären Nitroparaffine zeigen würde, zu denen es in derselben Beziehung steht, wie das Phenylnitroäthylen zu den primären Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe. Meyer und Locher *) haben gefunden, daß die secundären Nitroverbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure sich unter Verharzung völlig zersetzen, wobei viel Salmiak gebildet wird. Der Versuch hat gezeigt, daß sich Phenylnitropropylen vollständig entsprechend verhält.

2 g Phenylnitropropylen wurden mit dem sechsfachen Volumen rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs machte sich nur wenig Druck bemerkbar. Die wässerige Flüssigkeit war mit theils theerigen, theils flockigen braunschwarzen Zersetzungsproducten erfüllt, welche ihr durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nicht weiter untersucht wurden. Die von den organischen Körpern befreite Lösung gab schwache, aber völlig deutliche Reaction auf Hydroxylamin. Sie enthielt große Mengen von Salmiak, der größtentheils zurückblieb, als der trockene Abdampfungsrückstand mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen wurde; in wägbarer Menge liefs sich Hydroxylamin aus der alkoholischen Lösung nicht erhalten.

*) Diese Annalen 189, 163.

Derivate des Phenylnitropropylens.

Von den Abkömmlingen des Phenylnitropropylens wurden bis jetzt nur das Dibromid und die Nitrirungsproducte dargestellt. Die Bildung eines polymeren Phenylnitropropylens konnte nicht beobachtet werden.

Phenylnitropropylendibromid, $C_6H_5-CHBr-CBrNO_2-CH_3$.

Seine Darstellungsweise ist der des Phenylnitroäthylendibromids völlig entsprechend. Man erhält es durch Umkrystallisiren aus Petroläther in weissen, dem Phenylnitroäthylendibromid ähnlichen Krystallen, beim langsamen Verdunsten seiner Petrolätherlösung in schön ausgebildeten, völlig durchsichtigen glänzenden Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 77 bis 78,5°; ein schärferer Schmelzpunkt konnte ihm auch durch oft wiederholtes Umkrystallisiren nicht ertheilt werden. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es durchaus dem Phenylnitroäthylendibromid.

I. 0,4335 g gaben 0,1093 H_2O und 0,5283 CO_2 .

II. 0,235 g Substanz gaben 0,271 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_5Br_2NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	33,44	33,24	—
H	2,8	2,8	—
Br	49,54	—	49,07.

In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich vom Phenylnitroäthylendibromid durch seine Beständigkeit gegen Alkalien. Während man dem letzteren schon durch Schütteln mit kalter Sodalösung oder Natronlauge ein Molecul Bromwasserstoff entziehen kann, wird das Dibromid des Phenylnitropropylens von Natronlauge selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht verändert.

Nitrirung des Phenylnitropropylens.

Da mir nur 5 g Phenylnitropropylen für die Nitrirung

zur Verfügung standen und mir daran lag, jedes der beiden zu erwartenden isomeren Nitroproducte in zur Charakterisierung ausreichender Menge zu erhalten, wurde nach den beim Phenylnitroäthylen gemachten Erfahrungen ohne weitere Vorversuche folgendermaßen verfahren.

5 g Phenylnitropropylen wurden portionenweise in die achtfache Menge rother rauchender Salpetersäure eingetragen und die Temperatur auf 20° bis 25° erhalten. Das Phenylnitropropylen löst sich mit schwarzbrauner Farbe auf, die bald durch Dunkelroth in Blutroth übergeht und nach kurzer Zeit fast völlig verschwindet. Krystallabscheidung wurde weder während des Eintragens, noch bei einviertelstündigem Stehen des Reaktionsgemisches bemerkt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde in Wasser gegossen und dadurch das Nitroproduct in schön gelben, compacten Flocken abgeschieden, die abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurden. Durch fractionirtes Auskochen mit verdünntem Alkohol und Fällen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser wurden zwei isomere Producte isolirt. Die Trennung der beiden Körper ist jedoch viel schwieriger als die der betreffenden Aethylen-derivate und mit beträchtlichem Verlust verbunden.

Paranitrophenylnitropropylen, C_6H_4 (IV) NO_2 (I) $CHCNO_2CH_3$.

Dasselbe wurde aus dem in Alkohol schwerer löslichen Theil des Rohproducts gewonnen. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadeln, die bei 114 bis 115° schmelzen.

0,3012 g gaben 0,1054 H_2O und 0,5681 CO_2 .

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C	51,92	51,44
H	3,85	3,89.

Die Oxydation, welche wie beim o-Nitrophenylnitroäthylen

mit alkalischer Permanganatlösung ausgeführt wurde, lieferte weiße Blättchen, welche durch den Schmelzpunkt 235° und ihre Löslichkeitsverhältnisse sich als p-Nitrobenzoësäure kennzeichneten. Das daraus dargestellte und aus Wasser umkrySTALLISIRTE Barytsalz hatte die Zusammensetzung des p-nitrobenzoësauren Baryts.

0,1994 g Barytsalz verloren bei 110° 0,0313 H_2O und gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0,0821 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_4NO_2COO)_2Ba + 5 H_2O$	Gefunden
H_2O	16,1	15,7
Ba	24,51	24,21.

Orthonitrophenylnitropropylen, $C_6H_4(I)NO_2(I)CH=CHNO_2-CH_3$.

Dasselbe wurde aus den leichter löslichen Fractionen des Rohproducts durch wiederholtes UmkrySTALLISIREN aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen oder Tafelchen erhalten, welche in ihrer Form an Kupfervitriolkrystalle erinnern. Sie schmolzen noch nicht völlig scharf bei 76 bis 77° ; weiteres UmkrySTALLISIREN gestattete die erhaltene Menge nicht.

0,1684 g Substanz gaben 0,0625 H_2O und 0,3184 CO_2 .

	Berechnet für $C_9H_7N_2O_4$	Gefunden
C	51,92	51,57
H	3,85	4,12.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung lieferte es o-Nitrobenzoësäure, die durch ihren Schmelzpunkt (gefunden 146° , Schmelzpunkt der o-Nitrobenzoësäure 147°), ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren süßen Geschmack hinlänglich sicher erkannt wurde.
