

lang intensiy geschüttelt. Dann wurde abgesaugt und so lange mit Äther nachgewaschen, bis bei weiterem Waschen nur noch eine konstante geringe Menge von Quecksilberchlorid in den Äther ging. Der so gereinigte Körper schmolz bei 150° unt. Zers., während die Verbindung  $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$  bis 250° nicht schmilzt.

0.1884 g Sbst.: 0.0305 g  $CO_2$ , 0.0168 g  $H_2O$ . — 0.1826 g Sbst.: 0.0297 g  $CO_2$ , 0.0147 g  $H_2O$ . — 0.2558 g Sbst.: 0.1900 g  $AgCl$ , 0.1798 g  $Hg$ . — 0.2343 g Sbst.: 0.0979 g  $BaSO_4$ .

$C_2H_5Cl_3SHg$ , Ber. C 4.22, H 0.89, Cl 18.71, S 5.64, Hg 70.55.  
Gef. » 4.42, 4.44, » 1.00, 0.90, » 18.37, » 5.74, » 70.29.

Unter dem Mikroskop zeigten sich feine Nadelchen neben stärkeren Säulen, doch blieb die Beschaffenheit einer Probe beim Schütteln mit einer frischen Sublimat-Äther-Lösung unverändert, womit die Einheitlichkeit ihrer Zusammensetzung bewiesen war.

## 212. Richard Anschütz und Alfred Hilbert: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan und $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai 1921.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios<sup>1)</sup> eine erfolgreiche Untersuchung: »Die Nitrierung des Äthylens«, in der sie zeigten, daß das von August Kekulé<sup>2)</sup> vor 50 Jahren bei dieser Reaktion beobachtete Öl — nach ihm »salpetersalpétrigsaurer Glykol (I.)« — ein Gemisch von Glykol-dinitrat,  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH_2(O \cdot NO_2)$ , und von  $\beta$ -Nitro-äthyl-nitrat,  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , war.

NO }  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> } O  
          O  
NO<sub>2</sub> {

Als ich die Abhandlung von Wieland und Sakellarios las, kamen mir meine vor 30 Jahren gemeinsam mit Eugen Romig<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchungen: »Über die Einwirkung von Salpetersäure auf unsymmetrisches Diphenyl-äthan« wieder in den Sinn, in deren Verlauf wir auch das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen mit Salpetersäure behandelt hatten.

Nach Verabredung mit Hrn. Wieland, dem diese Abhandlung entgangen war, nahm ich meine alte Arbeit, unterstützt von Hrn. cand. chem. Alfred Hilbert, wieder auf, wesentlich um die damals aufgestellten Konstitutionsformeln der Nitrierungsprodukte erneut auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

<sup>1)</sup> B. 53, 201 [1920].    <sup>2)</sup> B. 2, 329 [1869].    <sup>3)</sup> A. 233, 327 [1886].

Im Verein mit Romig hatte ich damals die Einwirkung von Salpetersäure auf das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan in *Eisessig* vorgenommen und dabei neben Benzophenon drei schön krystallisierende Substanzen erhalten, die bei der Oxydation in Benzophenon übergingen. Zwei dieser Verbindungen faßten wir als Salpetrigsäure-ester auf, da sie beim Behandeln mit alkoholischem Kali Kaliumnitrit gaben, und nannten sie:

1. Diphenyl-äthylenglykol-mononitrit,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ , Schmp. 106—107°;
2. Diphenyl-vinylnitrit,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ , Schmp. 87—88°.

Beide Verbindungen stehen in inniger genetischer Beziehung, da die erste, mit Acetylchlorid behandelt, in die zweite übergeht. Die dritte, bei 148—149° schmelzende Verbindung bezeichneten wir als »Dinitrit«, ohne durch diese Benennung eine besondere Ansicht über ihre Konstitution ausdrücken zu wollen. Das »Dinitrit« entstand auch aus Diphenyl-vinylnitrit und aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen beim Behandeln mit einem Überschuß von Salpetersäure in Eisessig; beide Verbindungen konnten in meßbaren Krystallen erhalten werden. Wir nahmen im »Dinitrit« eine  $\text{O}\cdot\text{NO}$ -Gruppe an, ließen es aber dahingestellt, ob außerdem noch ein wahres Nitroyl darin vorhanden sei. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali schied auch das »Dinitrit« Kaliumnitrit aus, bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure ging es hauptsächlich in Diphenyl-acetonitril über.

Bei der Wiederaufnahme der früheren Versuche kam es mir vor allem darauf an, die Einwirkung von Salpetersäure auf das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen eingehender zu prüfen, wobei Anschütz und Romig damals in ganz guter Ausbeute das gelbe »Dinitrit« erhalten hatten.

Das von Anschütz und Romig verwendete  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen ist nach Demole aus Acetylendibromid, Benzol und Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> gewonnen worden. Es ist jedoch bequemer, es aus Diphenyl-methyl-carbinol, dem  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylalkohol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , zu bereiten. August Klages<sup>2)</sup> stellte diesen Alkohol unter Anwendung der Barbier-Grignard'schen Reaktion durch Eintragen von Benzophenon in eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid dar, wobei neben Diphenyl-methyl-carbinol schon  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen auftrat. Er sagt: »Aus dem Diphenyl-methyl-carbinol läßt sich der Kohlenwasserstoff in ausgezeichneter Ausbeute erhalten, wenn man zunächst durch Sättigen mit Salzsäuregas das Chlorid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_3$  herstellt und dieses mit der vierfachen Menge trocknen Pyridins erhitzt.« Klages gibt dann weiter an, daß im Gegensatz zu anderen Forschern Anschütz das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen als feste Substanz beschrieben hätte. Darin

<sup>1)</sup> A. 235, 160 [1886].    <sup>2)</sup> B. 35, 2647 [1902].

irrt aber Klages. Der Irrtum ist dadurch hervorgerufen, daß sich in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl., II. Band, S. 231, die Angabe findet, der Schmelzpunkt des  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylens sei von mir zu  $40^\circ$  bestimmt. Beilstein hat hier das von mir aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen durch Brom-Anlagerung und Bromwasserstoff-Abspaltung dargestellte  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-vinylbromid mit dem Kohlenwasserstoff verwechselt. Ich beschrieb auf derselben Seite<sup>1)</sup> meiner Abhandlung: »Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Aluminiumchlorids« außer dem  $\beta$ -Monobrom- $\alpha, \alpha$ -diphenyl-äthylen das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen als »eine völlig farblose, nicht fluoreszierende, stark lichtbrechende Flüssigkeit«, Sdp.<sub>15</sub>  $162^\circ$ .

Wir stellten neuerdings das Diphenyl-methyl-carbinol unter Anwendung der Barbier-Grignardschen Reaktion aus Essigester und Phenylmagnesiumbromid dar und fanden, daß es unter 12 mm Druck bei  $154$ — $155^\circ$  (Badtemperatur gegen  $175^\circ$ ) unzersetzt siedet und, in Eisessig-Lösung mit konz. Schwefelsäure behandelt, quantitativ in  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen übergeht.

Während Anschütz und Romig das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen mit einem starken Überschuß von Salpetersäure in das sogen. »Dinitrit« verwandelt hatten, handelte es sich nunmehr darum, die Wirkung der Salpetersäure schrittweise zu verfolgen. Wir ließen daher nur die äquimol. Menge Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei  $100^\circ$  solange einwirken, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Öl, sondern feste Massen ausschied. Alsdann fällt man die Eisessig-Lösung mit Wasser, filtriert und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Die erste Krystallisation bestand aus dem bei  $106$ — $107^\circ$  schmelzenden »Diphenyl-äthylenglykol-mononitrit«. Aus der Mutterlauge schied sich das bei  $87$ — $88^\circ$  schmelzende »Diphenyl-vinylnitrit« und zuletzt auch eine kleine Menge des gelben, bei  $146$ — $147^\circ$  schmelzenden sogen. »Dinitrits« aus.

Da diese drei von Anschütz und Romig ursprünglich aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan mit Salpetersäure in Eisessig-Lösung erhaltenen Substanzen auf dieselbe Weise neben einander auch aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen entstehen, so sind sie wahre Nitrosubstitutionsprodukte und keine Salpetrigsäure-ester. Das erste Produkt der Reaktion, das bei  $106$ — $107^\circ$  schmelzende, vermeintliche  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylenglykol-mononitrit ist der

$\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.NO_2$  (I.).

Wie nach Wieland und Sakellarios durch Anlagerung von Salpetersäure an Äthylen zunächst  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol entsteht, so aus dem  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen der  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol,

<sup>1)</sup> A. 235, 160 [1886].

das Diphenyl-nitromethyl-carbinol. Während sich jedoch der  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol als primärer Alkohol mit Salpetersäure leicht in das Nitrat verwandelt, bleibt bei dem tertiären  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol die Esterbildung aus.

Das bei  $87-88^\circ$  schmelzende, aus dem  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol durch Abspaltung von Wasser entstehende sogen. Diphenyl-vinylnitrit ist daher das

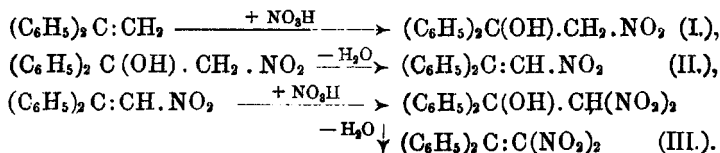


Die Entstehung des intensiv gelb gefärbten, bei  $146-147^\circ$  schmelzenden sogen. Dinitrits aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylen ist so aufzufassen, daß sich zunächst Salpetersäure an das Diphenyl-nitro-äthylen anlagert unter Bildung von  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta, \beta$ -dinitro-äthylalkohol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , der jedoch sofort Wasser abspaltet und in das

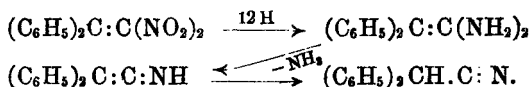


übergeht.

Der Verlauf der sich bei der Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig-Lösung auf  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen abspielenden Reaktionen läßt sich demnach in folgender Weise schematisch darstellen:



Die Bildung des Diphenyl-acetonitrils durch Reduktion des  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta, \beta$ -dinitro-äthylens mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure fasse ich so auf, daß das zunächst entstehende  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta, \beta$ -diamino-äthylen unter dem Einfluß der Salzsäure Ammoniak abspaltet und in Diphenylketimid übergeht, das sich durch intramolekulare Atomverschiebung in Diphenyl-acetonitril umlagert, entsprechend dem Schema:



Die frühere Ansicht von Anschütz und Romig, daß das Diphenyl-acetonitril bei der Reduktion des als  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta, \beta$ -dinitro-äthylen erkannten sogen. Dinitrits seine Entstehung der Zwischenbildung von Diphenyl-acetaldoxim verdanke, wird hiermit als weniger wahrscheinlich aufgegeben.

Daß bei der Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig-Lösung auf  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan dieselben Reaktionsprodukte wie aus dem  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen entstehen, wird durch die Annahme verständlich, die Salpetersäure oxydiere das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan zunächst zu Diphenyl-methyl-carbinol und verwandle dieses in  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen.

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir Diphenyl-methyl-carbinol in Eisessig-Lösung mit der äquimol. Menge Salpetersäure behandelt und hauptsächlich  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol erhalten. Ferner ließen wir auf Diphenyl-methyl-carbinol in Eisessig die Hälfte der äquimol. Menge Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit einwirken. Nach Verdünnen mit Wasser konnten wir in den Reaktionsprodukten unschwer die Anwesenheit von  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen durch Umwandlung in das bei 40° schmelzende  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-vinylbromid nachweisen.

Bei dem Verhalten gegen Salpetersäure nimmt also das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen eine Art Mittelstellung zwischen Äthylen und Benzol ein. Alle drei Kohlenwasserstoffe lagern zunächst unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung Salpetersäure an. Wie Wieland und Sakellarios bewiesen haben, geht der durch Anlagerung von Salpetersäure an Äthylen entstehende  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol als primärer Alkohol sofort in den Salpetersäure-ester über. Bei dem  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen ist das Produkt der Anlagerung der Salpetersäure, der  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylalkohol noch faßbar, spaltet aber als tertiärer Alkohol leicht Wasser ab und wird auch durch Salpetersäure in Eisessig in das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitro-äthylen übergeführt. Dagegen ist das unmittelbare Anlagerungsprodukt von Salpetersäure an Benzol nicht mehr faßbar, da es sich sofort unter Abspaltung von Wasser in Nitro-benzol umwandelt.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß ich im Januar 1913 mit meinem hochverehrten Kollegen Hrn. Prof. Dr. Paul Groth über die beiden  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-nitro-äthylene in Briefwechsel stand. Hr. Groth hat damals schon die beiden Substanzen als Diphenyl-nitro-äthylen und Diphenyl-dinitro-äthylen in sein monumentales Handbuch »Chemische Krystallographie«, Bd. V, S. 92, 122/123, aufgenommen.

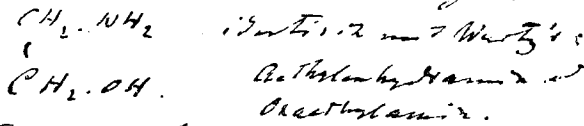
Nachschrift: Vor einigen Tagen fand ich zufällig unter August Kekulés hinterlassenen Papieren einen datierten Zettel, aus dem hervorgeht, daß er 1877 in dem Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Äthylen nicht mehr das salpeter-salpetrigsaure Glykol, sondern das Nitrat des Nitro-äthylalkohols sah. Der Zettel enthält einen Arbeitsplan, der für Kekulés Art so kennzeichnend ist, daß ich es für erwünscht hielt, ihn in getreuer Nachbildung des Originals wiederzugeben:

27.1.77.

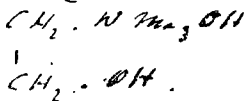
Nebenverkörperung



Nebenverkörperung in Nitrifizierung gegeben



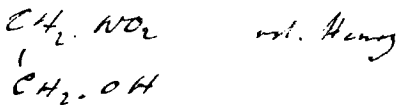
Sonderartig Veranordnen



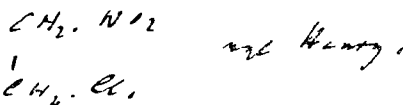
Nitrifizierung in manchen in strukturalen Rasse.

Mit Salpeterminerale Nitrifizierung Glycol.

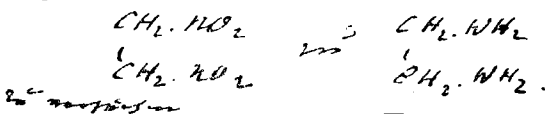
Nitrifizierung in Nitrifizierung gegeben



Nitrifizierung in Nitrifizierung gegeben



Nitrifizierung in Nitrifizierung gegeben



Bonn, den 14. 7. 21.

Anschütz.