

Eigenschaften mit dem meinigen gar nicht überein und ist jedenfalls nur ein isomerer Körper.

Methyldiphenylamin und Schwefel liefern beim Erhitzen nicht, wie zu erwarten war, Methylthiodiphenylamin, sondern Diphenylamin.

Variirte Versuche, um das Monothiodimethylanilin in geeignete Körper von bekannter Constitution überzuführen und dadurch Aufschluss über dessen eigene Constitution zu erhalten, haben nicht zum Ziel geführt.

Beim Erhitzen obiger Thiobase mit metallischem Kupfer wurden in der Hauptsache Schwefelkupfer und Dimethylanilin erhalten.

Cuprochlorür lieferte mit der Base neben Schwefelmetall nur schwarze schmierige Körper.

Mischungen des Thiodimethylanilins mit Quecksilberdiphenyl oder Quecksilberdimethyl gaben kein Schwefelquecksilber, sondern es entstand metallisches Quecksilber in Begleit von dunkeln unerquicklichen Substanzen.

Thiodiphenylamin reagirt mit Kupfer, nach den Angaben von Goske und wie ich bestätigen kann, unter Bildung von Carbazol. Dithiodiphenylamin giebt aber unter identischen Umständen nicht Carbazol, sondern Diphenylamin.

Das Bernthsen'sche Methylthiodiphenylamin giebt mit metallischem Kupfer an Stelle des erwarteten Methylcarbazols nur Carbazol.

Mein isomeres Methylthiodiphenylamin (Schmelzpunkt 78—79°) lieferte unter gleichen Umständen Methylthiodiphenylamin.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

381. C. A. Bischoff: Ueber Orthodinitrostilbene.

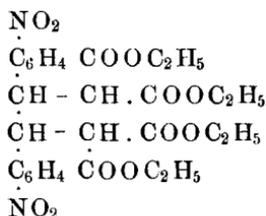
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorigen Jahre habe ich¹⁾ mitgetheilt, dass das Studium der Reduction der orthonitrobenzoylirten Malonsäureester mich veranlasst hat, die Halogenadditionsproducte des Orthodinitrostilbens auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen. Im Folgenden will ich über das Verhalten der hierbei neu gewonnenen Körper

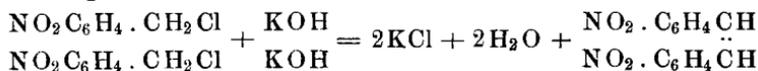
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 110.

berichten, während die Beschreibung der Reductionsproducte der Benzoylverbindungen später erfolgen soll. Unter den letzteren fanden sich vier Verbindungen, welche allem Anschein nach durch Zusammentritt zweier Molekeln entstanden waren und demnach sich von einem *o*-Dinitrostilbendimalonsäureester ableiten liessen:



Ich versuchte nun diesen Körper, vom Stilben ausgehend, darzustellen und seine Reductionsproducte mit den genannten zu vergleichen. Dabei bin ich indess einigen interessanten abweichenden Processen begegnet.

Als Ausgangsmaterial diente mir Orthonitrobenzylchlorid, welches die Direction der Farbwerke in Höchst mir mit grosser Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt hat. Das genannte Chlorid war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether in derben farblosen Prismen rein erhalten worden und zeigte den von Gabriel und Borgmann¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 48—49°. Nach den Untersuchungen Strakosch's²⁾ war es wahrscheinlich, dass das Orthodinitrostilben analog dem Paradinitrostilben entstehen würde. Da unterdessen eine Notiz des Herrn Elbs³⁾ erschienen war, nach welcher ihm die Ueberführung des *o*-Nitrobenzylchlorids in das *o*-Dinitrostilben geglückt war, dessen Eigenschaften aber nicht weiter angegeben waren, verständigte ich mich brieflich mit Hrn. Elbs, welcher die Freundlichkeit hatte, von einer Fortsetzung seiner Versuche abzusehen. Die Bildung des *o*-Dinitrostilbens ging nach folgender Gleichung vor sich:



Die Ausbeute an nitrirtem Stilben betrug im günstigsten Fall 50 pCt. der von der Theorie verlangten Menge. Ebensogross war auch die Menge des entstandenen Chlorkaliums. Die Aufarbeitung der sämtlichen Nebenproducte habe ich noch nicht durchführen können.

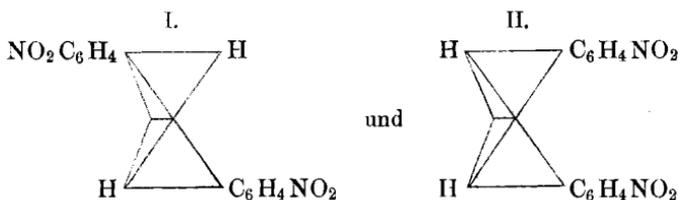
Wurden 17 g Chlorid in 50 g 98procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und dann mit einer Lösung von 5.6 g Aetzkali in Alkohol (56 g)

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2066.

²⁾ Diese Berichte VI, 328.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. XXIV, 340.

kalt versetzt, so färbten die ersten beiden Tropfen grün, weitere blau-roth und schliesslich gelb. Es trat beträchtliche Erwärmung ein und bald schieden sich gelbliche Krystalle aus der zuletzt röthlichbraunen Lösung ab. Bei Verarbeitung grösserer Mengen war die Wärmeentwicklung manchmal so bedeutend, dass die ganze Masse in stürmisches Sieden gerieth und die entweichenden Alkoholdämpfe das die Augen stark angreifende unzersetzte Chlorid mitrissen. Nachdem die Masse wieder erkaltet war, wurden die Krystalle abgesogen, mit kaltem 90procentigem Alkohol gewaschen, bis letzterer nur mehr ganz schwach gelb gefärbt wurde, sodann die Krystalle abgepresst und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgekocht. Der getrocknete Rückstand zeigte bei der Schmelzpunktbestimmung sehr wechselnde Temperaturintervalle, so dass die Vermuthung nahe lag, es seien hier zwei isomere Körper entstanden. Dies bestätigte sich denn auch bei näherer Untersuchung, und ich stehe nicht an, diese mit den Anschauungen über die räumliche Lagerung der Atome vollständig im Einklang befindlichen Beobachtungen folgendermassen zu veranschaulichen:



Der Hauptmenge nach entsteht ein *o*-Dinitrostilben, welches im reinen Zustand bei 196° C. glatt schmilzt und wohl die begünstigtere Configuration (I) besitzen wird, welches ich deswegen in der Folge mit »Trans«¹⁾ bezeichnen will. In viel geringerer Menge und anscheinend nur bei langsamem Verlauf der Einwirkung entsteht das zweite mit »Cis« zu bezeichnende *o*-Dinitrostilben, welches durch den Schmelzpunkt 126° C. ausgezeichnet ist. Die Trennung der beiden Körper gelingt leicht, wenn das Gemenge mit siedendem Eisessig in kleinen Portionen wiederholt ausgekocht wird. Der in Eisessig unlösliche Antheil liefert nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform hellgelb gefärbte lange Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, während die Eisessiglösungen beim Erkalten gemischte Krystalle von wechselndem Schmelzpunkt abscheiden. Durch Fällen der letzten Mutterlaugen mit Wasser werden gelbliche Krystallkrusten erhalten, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig, Waschen mit Alkohol und Wasser kurze, schwach hellgrau gefärbte Nadeln liefern, die bei 126° schmelzen.

¹⁾ Vergl. A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 157.

Die Analysen bestätigten die Formel.

Trans-*o*-dinitrostilben:

- I. 0.2377 g gaben 0.0809 g Wasser und 0.5412 g Kohlensäure.
 II. 0.2590 g gaben 23.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° C. und 755.0 mm.

Cisidinitrostilben:

- III. 0.1806 g gaben 0.058 g Wasser und 0.4118 g Kohlensäure.
 IV. 0.2657 g gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° C. und 753 mm.

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|------|----------|------|------|--------|
| für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄ | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 62.2 | 62.1 | — | 62.2 | — pCt. |
| H | 3.7 | 3.8 | — | 3.6 | — » |
| N | 10.4 | — | 10.4 | — | 10.4 » |

Da mir von dem Cisidinitrostilben nur eine kleine Menge zur Verfügung stand, musste ich darauf verzichten, weitere Versuche damit anzustellen. Doch gelang es mir nachzuweisen, dass der Körper, in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom entfärbt ohne Bromwasserstoffentwicklung und dass nach einiger Zeit ein Bromadditionsproduct ausfällt, welches aus einem Gemisch von heissem Benzol und Chloroform umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 215° C. zeigte und sofort nach dem Schmelzen unter Gasentwicklung sich zersetzte. Auch dieses Bromid ist leichter löslich, als das aus dem Trans-*o*-dinitrostilben erhaltene. Ich beabsichtige, durch Hrn. Leikin die Bildung der geometrisch-isomeren Nitrostilbene näher untersuchen zu lassen und hoffe dann darüber berichten zu können, ob meine Anschauung über die Configuration der beiden, der Fumar- und Maleinsäure entsprechenden Körper richtig ist.

Das Trans-*o*-dinitrostilben ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, etwas leichter löslich in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zum Lösen grösserer Mengen eignen sich nur Eisessig oder Chloroform.

Die Chloroformlösung wurde mit trockenem Brom versetzt und längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich Krystallkrusten abgeschieden, ohne dass eine Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar war. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Xylol umkrystallisirt. Die besten Krystalle wurden aus Benzol, in welchem das Bromid schwer löslich ist, erhalten. Sie stellten gelbliche dünne Blättchen dar, welche unter dem Mikroskop oft treppenförmig angeordnet erschienen und im allgemeinen an die Form des Wismuthnitrats¹⁾ erinnerten. Das Bromid schmilzt unter

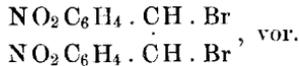
¹⁾ Haushofer, Mikroskopische Reactionen. Braunschweig 1885, p. 138, Fig. 138.

Zersetzung bei 226° C. Dasselbe ist sehr schwer löslich in siedendem Ligroin, schwer löslich in heissem Aceton und Essigäther.

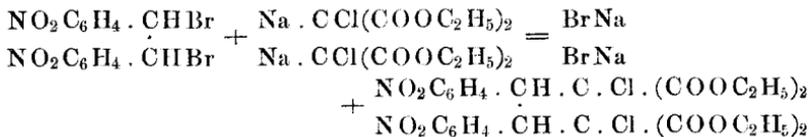
0.2165 g, mit Calciumoxyd geglüht, verbrauchten nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure 9.90 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung nach Volhard.

| Berechnet | Gefunden |
|------------------------------|-----------|
| für $C_{14}H_{10}N_2O_4Br_2$ | |
| Br 37.2 | 36.6 pCt. |

Danach lag das erwartete *o*-Dinitrostilbendibromid,



Ich versuchte nun die folgender Gleichung zu grunde liegende Umsetzung herbeizuführen:



Die analogen Reactionen sind von meinem Freunde M. Conrad ¹⁾ mit Natriumchlormalonsäureester und Benzylchlorid, sowie von A. von Baeyer und Perkin ²⁾ mit dem gleichen Ester und Xylylendibromid ausgeführt werden. Hier war der Verlauf der Reaction ein ganz anderer.

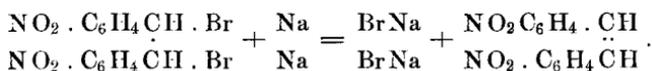
1. 10.8 g Bromür wurden in 300 g heissen Benzols gelöst, sodann zu einer frisch bereiteten Lösung von 1.15 g metallischen Natriums in der 15fachen Menge absoluten Alkohols, welche mit 9.7 g Chlormalonsäureester vermischt worden war, gegossen und einen halben Tag im Wasserbad gekocht. Die Reaction war dann neutral. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf dem Filter gesammelt, mit heissem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 9 g. Dieselben erwiesen sich als unzersetztes Bromür. Aus der alkoholischen Mutterlange krystallisirte noch ein kleiner Theil des Bromürs aus, sodass dasselbe fast quantitativ zurück-erhalten werden konnte. Der Chlormalonsäureester aber hatte sich zu Dicarbin-tetracarbonsäureester umgesetzt, welcher durch seine charakteristischen Krystallformen, sowie durch den bei 56° C. liegenden Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte.

2. Bei einem weiteren Versuch wurde das Natriumäthylat vermieden, die Lösung des *o*-Dinitrostilbendibromürs in überschüssigem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 242.

²⁾ Diese Berichte XVII, 452.

Chlormalonsäureester mit Xylol verdünnt und sodann Natriumdraht eingetragen, so dass fortwährend eine lebhaft Gasentwicklung stattfand. Der Zusatz von Natrium wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse dicklich wurde und die Gasentwicklung nachliess. Als Producte der Umsetzung konnten durch Behandeln mit 95 procentigem Alkohol zunächst wieder Dicarbin-tetracarbonsäureester (Schmp. 56°), sodann durch Auskochen mit siedendem Benzol Orthodinitrostilben (Schmp. 196°) und schliesslich noch ein Gemenge dieses Körpers mit unzersetztem Bromid nachgewiesen werden. Danach hatte das Natrium zunächst unter Wasserstoffentwicklung auf den Chlormalonsäureester gewirkt¹⁾ und damit, unter Austritt von Chlornatrium, den Dicarbin-tetracarbonsäureester gebildet, wie das früher von M. Conrad in ätherischer Lösung schon beobachtet worden war, sodann aber das Brom des Stilbens in folgendem Sinne herausgenommen:



Ich betone, dass hierbei keine Ueberführung in das isomere Cis-*o*-dinitrostilben stattgefunden hat. Der Grund, warum die beabsichtigte und in den oben genannten Fällen geglückte Umsetzung des Chlormalonsäureesters mit dem vorliegenden Bromid anders verlief, konnte zunächst in der Anwesenheit der beiden Nitrogruppen gesucht werden. Ich hoffte daher, dass sich der Stilbenrest mit dem Malonsäureester selbst würde vereinigen lassen, da hier noch ein Wasserstoffatom die Anlagerung des »negativen« Restes begünstigen konnte.

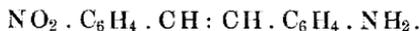
14 g Malonsäureester wurden mit 2 g Natriumdraht versetzt und, nach Verdünnung mit Benzol, am Kühler erhitzt, sodann die entsprechende Menge des Bromürs, in Benzol gelöst, zugefügt und zwei Tage lang gekocht. Nach dem Erkalten war das leicht zu isolirende *o*-Dinitrostilben zurückgebildet worden, welches durch Auswaschen mit Wasser von dem gleichfalls entstandenen Bromnatrium getrennt wurde und sofort den Schmelzpunkt 196° zeigte, welcher sich weder beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig, noch nach andauerndem Kochen mit Alkalien änderte, ein Beweis, dass kein Ester beigeengt war.

Der angewandte Malonsäureester fand sich in der Benzolmutterlauge als in Acetylentetracarbonsäureester verwandelt wieder. Letzterer konnte durch seinen Schmelzpunkt (76°) und durch die charakteristischen langen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten wurden, erkannt werden. Dass die Umsetzung quantitativ im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen war, wurde noch durch einen zweiten Versuch ermittelt, bei welchem 9 g

¹⁾ Vergl. M. Conrad und M. Guthzeit, diese Berichte XVI, 2631.

| Berechnet | | Gefunden | |
|--------------------------|------|----------|-----------|
| für $C_{14}H_{12}N_2O_2$ | | I. | II. |
| C | 70.0 | — | 70.2 pCt. |
| H | 5.0 | — | 5.75 » |
| N | 11.7 | 11.85 | — » |

Der Körper hat somit die Formel



Riga, 21. Mai
2. Juni 1888.

382. C. A. Bischoff: Azofarbstoffe aus Ortho-Diamidostilben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Reduction des *o*-Dinitrostilbens zum Diamidostilben gelingt am leichtesten durch Zinn und Salzsäure. Das möglichst fein granulirte Zinn wurde mit dem Nitroproduct innig gemischt und dann mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 übergossen. Die Erwärmung geschah so langsam, dass fast kein Wasserstoff entwich. Nach einer halben Stunde war bei Portionen von 36 g Dinitrostilben und 57 g Zinn das Metall vollständig gelöst. Dabei waren die dünnen gelben Nadeln in derbere schwach bräunlich bis graue Prismen übergegangen. Nun wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag anfang, sich zu lösen. Hier stieg jedesmal die Temperatur plötzlich auf 110°, wobei lebhaftes Sieden eintrat. Nach 10 Minuten war diese zweite Phase der Reduction (offenbar von der Einwirkung des zuerst entstandenen Zinnchlorürs herrührend) vollendet, und beim Erkalten schied sich das Zinn doppelsalz, welches in Salzsäure sehr schwer löslich ist, ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, dann mit viel heissem Wasser gelöst und mit wässriger Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedene Rohbase wurde nach dem Filtriren bei 100° scharf getrocknet und dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle zuletzt mit Ligroin gewaschen. Die Ausbente an reiner Base betrug über 50 pCt.

- 1) 0.1854 g gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 753.5 mm Druck.
- 2) 0.2153 g gaben 24.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 759.0 mm Druck.
- 3) 0.1747 g gaben 0.1025 g Wasser und 0.5079 g Kohlensäure.
- 4) 0.1942 g gaben 0.1140 g Wasser und 0.5633 g Kohlensäure.