

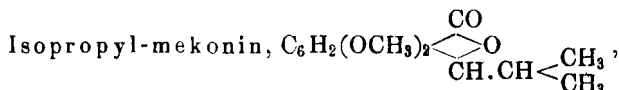
aus 25.4 g Propyljodid und den oben angegebenen Mengen Opiansäure und Magnesium dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 76°.

Ausbeute 6.5 g = 70 pCt. der Theorie. (Ohne Rühren wurde nur eine sehr kleine Ausbeute erzielt.)

0.2123 g Subst.: 0.5133 g CO₂, 0.1404 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.06, H 6.84.

Gef. » 65.94, » 7.41.



entsteht bei Verwendung von Isopropyljodid in etwas geringerer Ausbeute, bildet ebenfalls farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol) und schmilzt bei 61.5°.

0.2013 g Subst.: 0.4849 g CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.06, H 6.84.

Gef. » 65.70, » 7.15.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

133. Franz Sachs und Siegfried Hilpert: Ueber Nitro-stilbene.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

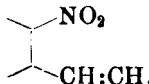
(Eingegangen am 27. Februar 1906.)

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, welche in *o*-Stellung eine Kohlenstoffkette tragen, an deren erstem Gliede sich mindestens ein freies Wasserstoffatom befindet, sind bekanntlich sämmtlich lichtempfindlich. Die erste Substanz, an der diese Thatsache von den HHrn. Ciamician und Silber beobachtet und genauer untersucht wurde, war der *o*-Nitro-benzaldehyd, welcher bei der Belichtung in *o*-Nitrosobenzoësäure übergeht. Später konnte der Eine von uns¹⁾ zeigen, dass auch das Anil desselben, das *o*-Nitrobenzyliden-anilin, eine analoge Umlagerung unter dem Einfluss des Lichtes erleidet, und dass hierbei *o*-Nitrosobenzanilid gebildet wird. Ferner konnten wir

¹⁾ Sachs und Kempf, diese Berichte 35, 2704 [1902].

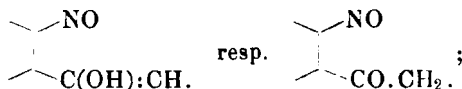
in einer früheren Arbeit¹⁾ mittheilen, dass auch andere *o*-Nitro-Derivate, wie der *o*-Nitrobenzylalkohol²⁾, das *o*-Nitrobenzaldehydcyanhydrin und *o*-Nitrophenylmilchsäureketon, stark lichtempfindlich sind; auch bei ihnen entstehen zunächst Nitrosoverbindungen, die dann aber weiter verändert werden.

Von besonderem Interesse ist nun das Verhalten von Substanzen,

welche die Atomgruppierung  besitzen. Hier könnten näm-

lich durch das Licht drei verschiedene Umlagerungen hervorgerufen werden:

1. intramolekulare Reduction und Oxydation, wie beim *o*-Nitrobenzaldehyd, unter Bildung einer Nitrosoverbindung:



2. stereochemische Umlagerung, wie z. B. beim Nitrobenzaldoxim³⁾, und

3. Polymerisation, die auch schon mehrfach als Lichtwirkung beobachtet worden ist. Welche dieser drei Reactionen eintreten würde, liess sich nicht voraussagen, hier musste das Experiment entscheiden.

Zwei Klassen von Substanzen, die eine derartige Atomgruppierung enthalten, sind relativ leicht zugänglich, die Derivate der *o*-Nitrozimmtsäure, deren Umwandlung wir jedoch noch nicht näher studirt haben, und Derivate des Stilbens. Von Stilben-Abkömmlingen, die in *o*-Stellung zum Aethylenrest eine Nitrogruppe tragen, ist einer vor einigen Jahren von Thiele und Escales beschrieben worden, und zwar das 2.4-Dinitro-stilben⁴⁾, welches sie durch Condensation von Dinitrotoluol mit Benzaldehyd gewannen.

Nach der Belichtung erhielten wir aus ihm, wie erwartet, eine neue Substanz, die jedoch nicht durch Veränderung der Nitrogruppe entstanden war, sondern durch Polymerisation, also nach der dritten Reactionsart; ihr Molekulargewicht war doppelt so gross, als das des Dinitrostilbens. Diese Thatsache legte uns den Wunsch

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3425 [1904].

²⁾ Neuere Versuche erwiesen, dass das entstehende polymere Product überhaupt keine constante Zusammensetzung besitzt, sondern dass der Kohlenstoff-Gehalt mit der Dunkelfärbung zunimmt. Dieselbe Substanz entsteht auch beim Belichten der Ester, so des *o* Nitrobenzylacetats und des Jodids, jedoch langsamer und in geringeren Mengen.

³⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte **36**, 4268 [1903].

⁴⁾ Thiele und Escales, diese Berichte **34**, 2842 [1901].

nahe, auch das 2-Nitro-stilben in seinem photochemischen Verhalten zu untersuchen. Zur Darstellung dieser noch nicht beschriebenen Substanz gingen wir vom 2-Nitro-4-aminostilben¹⁾ aus, das sich in wässriger oder alkoholischer Lösung leicht diazotieren lässt. Aus der entsprechenden Diazoverbindung erhielten wir mit einiger Schwierigkeit direct, etwas besser durch Reduction zum Hydrazin-Derivat und Oxydation des Letzteren mit Ferrichlorid die gesuchte Substanz. Sie schied bei der Belichtung nach einiger Zeit harzige Substanzen ab, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte; Bildung einer Nitrosoverbindung war aber auch hier nicht zu beobachten.

Im Anschluss an diese Versuche stellten wir noch einige neue Stilben-Derivate dar. Das 2-Amino-stilben liess sich leicht aus der erwähnten Nitroverbindung darstellen.

Diazoniumderivate des 2-Amino-4-nitrostilbens und des 2-Nitro-4-aminostilbens bieten einiges Interesse wegen ihres recht verschiedenen Verhaltens: die Ersteren sind recht beständig, hell gefärbt, schwer löslich, die Letzteren dunkel und in Wasser leichter löslich.

Eine eigenartige Spaltung, die anscheinend für in *o*-Stellung zur Kohlenstoffbrücke diazotirte Stilbene charakteristisch ist, konnten wir beim Verarbeiten des Salzes des 4-Nitro-2-diazostilbens und des 2-Diazostilbens beobachten. Es trat in beiden Fällen beim Kochen, sowie beim Behandeln mit Kupferpulver in der Kälte reichlich Benzaldehyd auf, der mit Wasserdampf übergetrieben und als Benzalazin nachgewiesen wurde.

2.4-Dinitrostilben.

Die Polymerisation des Dinitrostilbens vollzieht sich sowohl in Lösung, wie in fester Form. Zur Aufarbeitung gelangte ein Präparat, das einen Monat unter häufigem Wechsel der Oberfläche trocken in einem Copirahmen belichtet worden war. Das so erhaltene Gemisch wurde der fractionirten Krystallisation aus Eisessig unterworfen; da das entstandene Product sehr viel schwerer löslich ist, als das Ausgangsmaterial, so gelingt die Trennung ziemlich leicht. Es krystallisirt in kleinen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 199—200°, ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und gegen Bromeisessiglösung beständig.

0.1473 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 10.4 ccm N (19.5°, 757 mm).

C₁₁H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.
Gef. » 62.10, » 3.76, » 10.32.

¹⁾ Thiele und Escales, diese Berichte 34, 2846 [1901].

0.1776 g Sbst.: Lösungsmittel 22.9 g Aceton, Siedepunktserhöhung 0.025°.
(Apparat nach Riiber-Landsberger.)

(C₁₄H₁₀O₄N₂)₂. Ber. Molekulargewicht 540. Gef. Molekulargewicht 555.

Diazoniumsalze des 2-Nitro-4-amido-stilbens.

Zur Reindarstellung der Diazokörper wurde die Knoevenagel'sche Methode benutzt.

Darstellung des Sulfats. Zu einer alkoholischen Lösung des Amins lässt man langsam concentrirte Schwefelsäure zufließen, wobei sich das schwefelsaure Salz abscheidet, das durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure nicht in Lösung gebracht wird. Nach dem Abkühlen fügt man unter stetem Umrühren mit der Turbine etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit hinzu. Die Umsetzung, die an der bräunlichen Färbung des Niederschlages zu erkennen ist, beginnt alsbald und ist, wenn man mit der Turbine umrührt, bereits in einer Stunde beendet. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Schöne, hellbraune Nadeln, die sich im Schmelzröhrchen bei 108° schwärzen und unter Explosion bei 165° sich zersetzen. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in Wasser ziemlich schwer und nicht ganz unzersetzt löslich.

0.1458 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₄H₁₁O₆N₃S. Ber. N 12.03. Gef. N 12.12.

Das Nitrat wurde auf genau die nämliche Weise dargestellt. Schöne, hellbraune Nadeln, die beim Erhitzen äusserst heftig detoniren.

0.1070 g Sbst.: 16.6 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₄H₁₀O₅N₄. Ber. N 17.83. Gef. N 18.15.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte wie beim 2-Amido-4-nitrostilben angegeben ist. Der Diazokörper scheidet sich in dunkelvioletten Flittern ab, die auf dem Filter an der Luft sofort roth werden; wäscht man mit Alkohol aus, so wird die Masse braun und gewinnt ein amorphes Aussehen, ohne die Fähigkeit zu kuppeln zu verlieren. Zersetzungspunkt 120°.

0.1013 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 773 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₃Cl. Ber. N 14.6. Gef. N 14.49.

2-Nitro-stilben.

5 g des schwefelsauren 4-Diazo-2-nitrostilbens werden in siedendem Alkohol eingetragen, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, als noch Aldehydgeruch auftritt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine dunkelbraune, teigige Masse, die in einem Oelbade bei 150—200° mit stark überhitztem Wasserdampf behandelt wird. Das 2-Nitrostilben geht dann in hellgelben Tröpfchen über, die in der Vorlage erstarren. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es hellgelbe, derbe Nadeln, die

bei 76° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. Ausbeute 15 g.

0.1189 g Sbst.: 0.3249 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 6.6 ccm N (16.5°, 764 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.67, H 4.89, N 6.24.

Gef. » 74.54, » 4.83, » 6.24.

4-Hydrazino-2-nitro-stilben.

Zu einer Lösung von 5 g des Diazoniumsulfats in 700 ccm verdünnter Salzsäure lässt man eine Lösung von 7 g Stannochlorid in 50 ccm concentrirter Salzsäure unter starkem Umrühren mit der Turbine langsam hinzufliessen. Das Zinndoppelsalz des Hydrazins scheidet sich in hellgelben Flocken ab, die nach dem Abfiltriren auf Thon gepresst werden. Man kann sie entweder in wässriger Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnen oder direct durch Natronlauge zersetzen. So abgeschieden, bildet das Hydrazin eine braunrothe Masse. Zur Reinigung wird sie zuerst in Aether gelöst und nach dem Abdunsten des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt, dem etwas Ligroin zugesetzt ist. Kleine, rothe Krystalle vom Schmp. 125°.

0.0993 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.1099 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. C 65.89, H 5.09, N 16.47.

Gef. » 66.17, » 5.15, » 16.20.

Beim Uebergiessen des Hydrazins mit einer Eisenchloridlösung beginnt schon in der Kälte eine lebhaft Stickstoffentwicklung, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt wird. Das hinterbliebene, braunrothe, in der Kälte erstarrende Product wird zur Reinigung ebenso behandelt wie das bei der Reduction mit Alkohol erhaltene. Während bei diesem aber die Ausbeute nur etwa 20—30 pCt. der Theorie beträgt, ist die beim Verarbeiten des Hydrazins erhaltene etwas höher.

Condensationsproduct des Hydrazins mit 2.4-Dinitrobenzaldehyd.

Aus 1 g der vorigen Verbindung mit der entsprechenden Menge von 2.4-Dinitrobenzaldehyd in Eisessiglösung auf dem Wasserbade (1 Stunde) dargestellt. Nach dem Erkalten fiel das Product in dunkelbraunen Nadeln aus, die in allen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich sind. Zur Reinigung wurden sie aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz detonirt an der offenen Flamme sehr heftig; bei 280° findet im Schmelzröhrchen die Zersetzung unter starker Gasentwicklung statt.

0.1161 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{21}H_{15}O_6N_5$. Ber. N 16.17. Gef. N 16.16.

2-Amido-stilben.

5 g 2-Nitrostilben werden in 20 g Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Zinnchlorür-Eisessig-Mischung versetzt. Unter Umrühren mit der Turbine scheidet sich nach einiger Zeit das weissgelbe Zinndoppelsalz des Amins ab, das nach dem Abfiltriren mit Natronlauge zersetzt wird. Die Base wird mit Aether aufgenommen und nach dem Abdunsten aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Weisse Blättchen vom Schmp. 106°, deren ätherische Lösung eine prächtig blaue Fluorescenz zeigt, die bei Anwendung anderer Lösungsmittel längst nicht in dem Maasse auftritt.

0.0992 g Sbst.: 0.3131 g CO_2 , 0.0587 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.15, H 6.67, N 7.18.

Gef. » 86.08, » 6.66, » 6.94.

Das Acetylderivat des 2-Amidostilbens wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse Nadeln, die bei 140° schmelzen.

Diazoniumsulfat. Zur Lösung des Amins wird tropfenweis concentrirte Schwefelsäure zugegeben, bis das ausgefallene Sulfat sich in dem Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch wieder gelöst hat. Auf Zusatz der berechneten Menge von Amylnitrit scheidet sich nach einigen Minuten der Diazokörper in weissen Nadeln ab, die an der Luft sofort roth werden. Mit alkalischer Naphthollösung bilden sie einen prächtig hellrothen Azofarbstoff.

Versuche, aus dem Diazokörper durch Behandlung mit Kupferpulver Phenanthren darzustellen, blieben erfolglos; bei den Operationen trat ziemlich viel Benzaldehyd als Spaltungsproduct auf.

Diazoniumsalze des 2-Amido-4-nitro-stilbens.

Das schwefelsaure Salz ist in wässriger Lösung der Diazotirung vollkommen unzugänglich. Daher wird eine alkoholische Lösung des Amins mit 2 Molekülen concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei die Lösung sich gelb färbt. Nach Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Amylnitrit beginnt nach einer Minute die Abscheidung des Diazoniumsulfats. Nach einer Stunde filtrirt man den ausgeschiedenen hellgelben, fein krystallinischen Niederschlag ab und wäscht sorgfältig mit Alkohol und Aether aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Zersetzungspunkt des Diazokörpers variirt mit der Art des Erhitzens ausserordentlich von 135—157°. In Wasser ist das Product sehr schwer löslich.

0.1947 g Sbst.: 19.8 ccm N (14.5°, 755 mm).

$C_{14}H_9O_6N_3S$. Ber. N 12.03. Gef. N 11.93.

Zur Darstellung des Chlorides wird die alkoholische Lösung der Base mit mehr als der berechneten Menge Amylnitrit versetzt und sofort in das Gemisch gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Diazoniumkörper scheidet sich dann in dunkelgelben Nadeln ab, die nach dem Abfiltriren mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Zersetzungspunkt bei raschem Erhitzen 107°.

0.1041 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.33.

Kuppelung des 4-Diazo-2-nitro-stilbens mit β -Naphthol.

4 g salzsauren 2-Nitro-4-amidostilbens werden in 200 ccm verdünnter Salzsäure suspendirt und mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit diazotirt. Man lässt die Lösung desselben unter starkem Umrühren mit der Turbine langsam bei gewöhnlicher Temperatur zufließen. Die feinen Kryställchen des Chlorhydrats verwandeln sich allmählich in orange gefärbte Flocken. Nach mehreren Stunden gießt man die Suspension unter Umrühren langsam in eine stark alkalische Naphtollösung. Das Kuppelungsproduct scheidet sich in rothen Flocken ab. Die Ausbeute an Rohproduct ist quantitativ. Aus Eisessig umgelöst, bildet der Azokörper ein braunrothes Pulver vom Schmelzpunkt 220°.

0.1248 g Sbst.: 0.3346 g CO_2 , 0.0466 g H_2O . — 0.1590 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 72.91, H 4.30, N 10.63.

Gef. » 73.12, » 4.19, » 10.74.

2-Nitro-stilben-4-azophenol.

Man lässt das diazotirte Amin langsam unter Umschütteln zu einer alkalischen Phenollösung fließen. Aus der dunkelrothen Lösung wird der Azokörper mit Essigsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Feine, dunkelgelbe Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0.1310 g Sbst.: 0.3337 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1538 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{20}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 69.58, H 4.35, N 12.18.

Gef. » 69.47, » 4.49, » 12.22.

Kuppelung mit Anilin.

Zu einer Lösung des schwefelsauren 2-Diazo-4-nitrostilbens in 500 ccm Wasser fügt man die berechnete Menge in Salzsäure gelösten Anilins. Die Abscheidung gelber Flocken beginnt nach kurzer Zeit und wird durch den Zusatz von Natriumacetat gefördert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Product — 2-Benzoldiazoamido-4-nitrostilben — besteht aus rothgelben Nadeln vom Schmp. 146° (aus Aceton). Es ist leicht löslich mit

brauner Farbe in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer dagegen in Ligroin und Petroläther.

0.1702 g Sbst.: 0.4338 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 757 mm).

C₂₀H₁₆O₂N₄. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » 69.50, » 4.88, » 16.06.

Umlagerung. 5 g des Diazoamidokörpers werden mit 2.5 g festem, salzsaurem Anilin gemischt und in 10 g frisch destillirtem Anilin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 100 ccm Essigsäure gegossen und bis auf 600 ccm mit Wasser aufgefüllt. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich die Base — 4-Amido-5'-nitro-2'-styryl-azobenzol — erst ölig, dann in hellgelben Nadeln ab. Ausbeute 3 g. Zur Reinigung wird das Rohproduct in 400 ccm verdünnter, kochender Salzsäure gelöst und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid in prächtig krystallinischen Flittern aus der kirschrothen Lösung ab. Durch Zersetzen mit Ammoniak erhält man daraus die freie Base, die aus Ligroin umkrystallisirt wird. Sie ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol. Hellrothe, derbe Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern bei 105° schmelzen.

0.1015 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂N₄. Ber. C 69.77, H 4.65.
Gef. » 69.59, » 4.95.

Das Hydrochlorid wird durch Lösen der Base in verdünnter, kochender Salzsäure dargestellt. Nach dem Trocknen bildet es eine cantharidenglänzende Masse, die aus mikroskopisch feinen Nadeln besteht und bei 212° schmilzt.

0.1293 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 757 mm).

C₂₀H₁₇O₂N₄Cl. Ber. N 14.71. Gef. N 14.63.

134. H. von Soden und W. Treff: Ueber die Darstellung des reinen Nerols¹⁾.

(Eingegaogen am 1. März 1906.)

Im September vorigen Jahres berichteten wir in einer kurzen Notiz²⁾ über die Eigenschaften des reinen, vom Geraniol befreiten Nerols, ohne auf die Herstellungsweise dieses Terpenalkohols näher einzugehen. Nachstehend bringen wir dieselbe zur allgemeinen Kenntniss; sie stützt sich auf die Beobachtung, dass ein aus geraniolhaltigem Nerol dargestelltes Gemisch der Diphenylurethane durch fractionirte

¹⁾ Vergl. die ersten Mittheilungen über Nerol: A. Hesse und O. Zeitschel, Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 502 [1902]. — H. v. Soden und O. Zeitschel, Diese Berichte 36, 265 [1903].

²⁾ Chem.-Ztg. 27, 897 [1903].