

Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 3. Es war also fast vollständige Hydrierung des Fettes eingetreten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die charakteristischen Farbenreaktionen des Lebertrans mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zeigt das reduzierte Fett nicht mehr, folglich sind auch die Träger dieser Farbenreaktionen, die sogenannten »Lipochrome« der Hydrierung anheimgefallen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

389. Fritz Ullmann und Meinrad Gschwind: Studien in der Stilbenreihe.

(Eingegangen am 13. Juni 1908.)

Vor einer Reihe von Jahren zeigte M. Schöpff¹⁾, daß die Beweglichkeit des Halogens in den substituierten Halogen-benzol-derivaten von der Art und der Stellung des Substituenten abhängig ist. An Hand des vorhandenen Materials und auf Grund eigener Versuche wies er nach, daß die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkerns durch andere Gruppen zu ersetzen, bei den monosubstituierten Verbindungen an das Vorhandensein von Nitrogruppen gebunden ist. Auch da erfolgt der Austausch nur, wenn diese entweder der *o*- oder der *p*-Reihe angehören. Durch die steigende Anzahl der Nitrogruppen wird auch die Reaktionsfähigkeit erhöht, und zwar können bei den disubstituierten Verbindungen eine Nitrogruppe durch andere saure Reste, wie die Sulfo-, Carboxyl- oder Aldehydgruppe ersetzt werden.

Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob bei den negativ substituierten Toluolderivaten ähnliche Gesetzmäßigkeiten vorliegen. Zur Prüfung benutzten wir die schöne von J. Thiele und R. Escales²⁾ aufgefundene Kondensation von 2.4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd, welche eine Ausbeute von 95% an Dinitrostilben liefert.

Wir ersetzten in dem 2.4-Dinitrotoluol abwechselnd eine der beiden Nitrogruppen durch die Carboxyl-, Sulfo- oder Cyangruppe. Alle diese Verbindungen ließen sich mit Benzaldehyd und Piperidin zu dem entsprechenden Stilbenderivat kondensieren. Auffallenderweise besaßen die Lösungen der durch Reduktion der *o*-Nitrostilben-derivate gewonnenen Aminoprodukte schöne Fluorescenz. Versuche, aus diesen Verbindungen durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösungen

¹⁾ Diese Berichte **22**, 3281 [1889]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 2842 [1901].

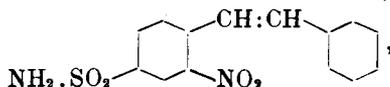
Phenanthrenderivate herzustellen, verliefen ergebnislos, da immer Benzaldehyd auftrat.

Da in dem 2.4.6-Trinitro-chlorbenzol das Chlor leichter austauschbar ist als im 2.4-Dinitro-chlorbenzol, so mußte auch das 2.4.6-Trinitrotoluol leichter und bei niedriger Temperatur mit Benzaldehyd reagieren. Dies ist auch in der Tat der Fall, die Umsetzung findet schon in alkoholischer Lösung bei 40° statt, während für die disubstituierten Verbindungen Temperaturen von 140—160° erforderlich sind.

Es gelang uns nicht, *o*- und *p*-Nitrotoluol mit Benzaldehyd zu kondensieren. Offenbar haben wir den geeigneten Katalysator und die richtigen Versuchsbedingungen noch nicht aufgefunden. Allerdings verläuft die Umsetzung von *o*- und *p*-Chlornitrobenzol und Anilin auch sehr langsam; jedoch ist von Reissert¹⁾ gezeigt worden, daß sich *o*- und *p*-Nitrotoluol mit Oxalester und Natriumäthylat kondensieren läßt.

Experimenteller Teil.

2-Nitro-stilben-4-sulfamid,



entsteht durch Kondensation des nach den Angaben von F. Reverdin und P. Crépieux²⁾ hergestellten 2-Nitrotoluol-4-sulfamids mit Benzaldehyd. Die Ausbeute betrug 40 % der Theorie; da ein großer Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen blieb.

7 g Nitrotoluol-sulfamid, 3.5 g Benzaldehyd, 10—15 Tropfen Piperidin werden in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade auf 150—160° erhitzt. Die Masse färbt sich alsbald braun, und es entweicht Wasserdampf; nach 1½-stündigem Erhitzen steigert man die Temperatur langsam auf 170° und läßt dann die Schmelze etwas abkühlen. Auf Hinzugabe von Benzol erstarrt sie krystallinisch. Das ausgeschiedene Stilbenderivat enthält noch geringe Mengen von Nitrotoluol-sulfamid, das leicht durch Auskochen mit Wasser entfernt werden kann. Durch Umlösen aus Benzol, dem einige Tropfen Alkohol hinzugefügt sind, erhält man das Nitrostilben-sulfamid in gelben Nadeln, die bei 184° schmelzen. Sie lösen sich gut bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, Äther und Eisessig; Benzol löst in der Siedehitze leicht und Wasser sehr schwer. Die Lösungen in verdünnter Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure sind gelb gefärbt.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 357 [1894].

²⁾ Diese Berichte **34**, 2992 [1901].

0.1378 g Sbst.: 10.8 ccm N (12°, 743 mm). — 0.1225 g Sbst.: 0.0912 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₄N₂S. Ber. N 9.0, S 10.22.

Gef. » 9.2, » 10.52.

Das 2-Amino-stilben-4-sulfamid entsteht leicht, wenn man zu einer warmen Lösung von 30 g Stannochlorid in 25 ccm Alkohol und 20 ccm rauchender Salzsäure 10 g fein gepulverte Nitroverbindung langsam einträgt und zur klaren Lösung noch 10 ccm Salzsäure hinzufügt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich alsbald in Krystallblättchen aus, die filtriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Sodalösung aufgekocht werden. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man das Amin in farblosen Blättchen, die bei 206—207° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Äther, gut in Eisessig und siedendem Alkohol mit schöner blauer Fluorescenz. Die Lösung in Natronlauge ist farblos, während konzentrierte Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst.

• 0.1312 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.0927 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 729 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂S. Ber. C 61.3, H 5.1, N 10.2.

Gef. » 61.3, » 5.3, » 10.4.

Das Acetylderivat, durch kurzes Kochen desamins mit Essigsäureanhydrid hergestellt, bildet nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol weiße, sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 205° schmelzen. Leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther und Benzol löslich.

0.1138 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 728 mm).

C₁₆H₁₆O₃N₂S. Ber. N 8.86. Gef. N 9.17.

Das isomere 4-Nitrotoluol-2-sulfamid ließ sich nicht gut mit Benzaldehyd kondensieren, wohl aber das entsprechende Anilid. Dieses wurde durch Kondensation von Nitrotoluol-sulfochlorid mit Anilin leicht erhalten und durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Das 4-Nitrotoluol-2-sulfanilid krystallisiert in glänzenden Rhomben, die bei 148° schmelzen, leicht in Eisessig, heißem Alkohol, schwer in Benzol und sehr wenig in Äther löslich sind.

0.1208 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 725 mm).

C₁₃H₁₂O₄N₂S. Ber. N 9.59. Gef. N 9.66.

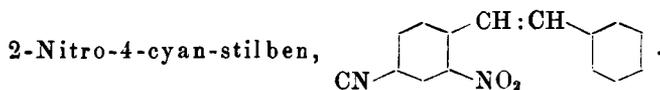
Das 4-Nitro-stilben-2-sulfanilid bildet sich durch Kondensation von 2 g Nitrotoluol-sulfanilid mit 0.75 g Benzaldehyd und drei Tropfen Piperidin nach der vorstehenden Methode. Beim Behandeln der Schmelze mit Chloroform wurden 1.1 g reines Stilbenderivat erhalten, was einer Ausbeute von 45% der Theorie entspricht.

0.1036 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{20}H_{16}N_2S$. Ber. C 63.16, H 4.21, N 7.37.
Gef. » 63.31, » 4.48, » 7.47.

Das Nitrostilbensulfanilid krystallisiert aus Eisessig in gelben, bei 206° schmelzenden Nadeln, die schwer von Alkohol und sehr schwer von Äther und Benzol gelöst werden.

Sehr gut lassen sich die beiden Nitrotolunitrile mit Benzaldehyd kondensieren.



2 g 2-Nitro-4-tolunitril¹⁾, 1.5 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin werden während einer Stunde auf 140—160° erhitzt. Es entweicht Wasser, und die braune Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie wird mit etwas Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gereinigte Nitro-cyan-stilben bildet schöne, gelbe Nadeln (2.4 g, 75 % der Theorie), die bei 170° schmelzen. Sie sind gut in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

0.1154 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 732 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 72.0, H 4.0, N 11.2.
Gef. » 72.2, » 4.3, » 11.4.

Das Bromid, durch Bromieren des Stilbenderivats in Eisessig erhalten, bildet nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin farblose Nadeln, die zwischen 155 und 160° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht in Benzol und Eisessig, schwieriger in Äther und Alkohol löslich.

0.2340 g Sbst.: 0.2160 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Br$. Ber. Br 39.0. Gef. S 39.3.

Das 2-Amino-4-cyan-stilben wird durch Reduktion von 3 g der Nitroverbindung mit 12 g Stannochlorid und der gleichen Menge Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol erhalten. Das durch Zusatz von rauchender Salzsäure aus der Lösung abgeschiedene Chlorhydrat wird durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Lauge in die Base übergeführt, diese in Benzol gelöst und durch Ligroin ausgespritzt (2.4 g = 90 % der Theorie). Sie bildet schwach gelbe Krystallkörner, die bei 123° schmelzen, leicht in Benzol, Essigsäure und Äther löslich sind. Die Lösungen besitzen eine schön blaue Fluorescenz, während die alkoholische Lösung blaugrün fluoresciert.

0.1252 g Sbst.: 14 ccm N (14°, 728 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 12.8.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2161 [1894].

Die Base läßt sich sehr schwierig diazotieren und beim Aufkochen der verdünnten Diazoniumlösung konnte das Auftreten von Benzaldehyd beobachtet werden.

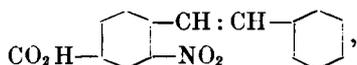
Das Acetylderivat, durch kurzes Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid hergestellt, bildet farblose, verfilzte Nadeln, die bei 220° schmelzen, leicht in Alkohol und siedender Essigsäure, schwer in Äther und Benzol löslich sind.

0.1102 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

C₁₇H₁₄ON₂. Ber. C 77.86, H 5.3.

Gef. » 77.56, » 5.5.

Die 2-Nitrostilben-4-carbonsäure,



bildet sich, wenn man 3 g des Nitrils mit 20% alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß erhitzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, was meist nach kurzer Zeit der Fall ist. Hierauf wird die alkoholische Lösung stark mit Wasser verdünnt und die Nitrostilben-carbonsäure (3.1 g) mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umlösen aus Eisessig erhält man kleine, gelbe, bei 236° schmelzende Nadeln. Sie werden wenig in der Kälte, leicht in der Siedehitze von Alkohol, Eisessig und Benzol aufgenommen. Die Lösungen in Alkalien sind gelb gefärbt.

0.1075 g Sbst.: 0.2633 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1573 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 710 mm).

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.9, H 4.1, N 5.2.

Gef. » 66.8, » 4.4, » 5.5.

Wir versuchten ferner den 2-Nitrotoluol-4-carbonsäureester auf die gleiche Art und Weise mit Benzaldehyd zu kondensieren, erhielten jedoch nicht den Nitrostilben-carbonsäureester, sondern die entsprechende Säure, welche den Schmelzpunkt von 236° besaß und sich in allen Eigenschaften völlig identisch erwies, mit der durch Verseifung des Nitrils hergestellten Substanz. Die Verseifung des Säureesters wurde offenbar durch das Piperidin nach beendeter Kondensation bewirkt, da die 2-Nitrotoluol-4-carbonsäure sich nicht mit Benzaldehyd und wenig Piperidin kondensieren ließ.

0.1660 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 735 mm).

C₁₅H₁₀O₄N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.3.

Die 2-Aminostilben-4-carbonsäure wurde aus der Nitroverbindung (1 g) mit Stannochlorid (4 g), Salzsäure und etwas Alkohol hergestellt. Durch Zusatz von starker Salzsäure scheidet sich das Reduktionsprodukt ab, das in Soda gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt und aus einem Gemisch von Xylol und Ligroin umkrystallisiert wurde (0.8 g = 90% der Theorie).

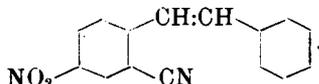
0.1088 g Sbst.: 0.3020 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 721 mm).

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. C 75.3, H 5.4, N 5.9.

Gef. » 75.7, » 5.7, » 6.2.

Die Säure bildet ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, das sich am Licht bräunt, bei 197—198° schmilzt, leicht in Alkohol, Essigsäure und Äther, schwierig in Benzol löslich ist. Die farblosen Lösungen besitzen eine schöne, blaugüne Fluorescenz.

4-Nitro-2-cyan-stilben,



Die Reaktion zwischen 3 g 4-Nitro-2-tolunitril, 2 g Benzaldehyd und 5 Tropfen Piperidin beginnt schon bei 125° und wird durch ein-stündiges Erhitzen auf 120—140° zu Ende geführt. Man löst die Schmelze in siedendem Eisessig; beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in kleinen gelben Nadeln aus, die bei 142° schmelzen. Die Ausbeute betrug 3.5 g, d. s. 75 % der Theorie.

0.1070 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1082 g Sbst.: 11.4 ccm N 19°, 723 mm).

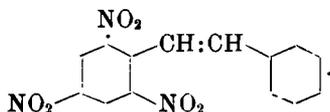
C₁₅H₁₀O₃N₂. Ber. C 72.0, H 4.0, N 11.2.

Gef. » 71.9, » 4.2, » 11.5.

Das Nitril löst sich in der Siedehitze leicht in Eisessig, schwer in Äther. Benzol nimmt bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen auf.

Bedeutend leichter als mit den disubstituierten Toluolderivaten verläuft die Kondensation mit dem trisubstituierten Trinitrotoluol.

2.4.6-Trinitro-stilben,



Erhitzt man ein Gemisch von 1 g 2.4.6-Trinitrotoluol, 0.5 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin, so färbt sich die Schmelze sofort braun, es entsteht Wasserdampf und nach einigen Minuten erstarrt die Masse zu einem braunen Krystallkuchen. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man braune Nadeln, die erst durch wiederholte Krystallisation gelb werden.

Ein rein gelbes Produkt erhält man dagegen sofort, wenn man die Kondensation in alkoholischer Lösung vorunimmt.

Löst man die oben angegebenen Substanzmengen in Alkohol auf und fügt bei 40° 3 Tropfen Piperidin hinzu, so färbt sich die Lösung sofort braunviolett und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Trinitro-

stilben, die nach einstündigem Erwärmen beendet ist. Die abgeschiedenen Nadeln (1 g) werden filtriert und mit Alkohol gewaschen. Aus den vereinigten Laugen konnten durch weiteres Erhitzen noch 0.25 g Kondensationsprodukt gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 90% der theoretisch möglichen beträgt.

Das aus siedender Essigsäure umkristallisierte Trinitrostilben bildet gelbe, glänzende Nadeln, die bei 156° schmelzen. Benzol löst sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur, Alkohol und Äther nehmen sie in der Kochhitze nur schwierig auf.

0.1052 g Sbst.: 0.2072 g CO₂, 0.0296 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 723 mm).

C₁₄H₉O₆N₃. Ber. C 53.3, H 2.9, N 13.3.

Gef. » 53.7, » 3.1, » 13.7.

Auch die Umsetzung von Trinitrotoluol (1 g) mit *p*-Nitrobenzaldehyd (0.75 g) verläuft am besten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin. Das gebildete 2.4.6.4'-Tetra-nitro-stilben (1.4 g) bildet gelbe, glänzende, bei 196° schmelzende Nadeln, die leicht von siedendem Eisessig, schwer von Benzol und kaum von Alkohol gelöst werden.

0.1032 g Sbst.: 15 ccm N (21, 730 mm).

C₁₄H₉O₈N₄. Ber. N 15.6. Gef. N 15.9.

Berlin, Juni 1908.

390. E. Wedekind und J. Haeussermann: Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion I.

(Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden; 3. Mitteilung.¹⁾)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juni 1908).

Die Tertiärbasenreaktion — abgekürzte Bezeichnung für die bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf Säurehaloide vorgehenden Umsetzungen — führt, wie der Eine von uns vor mehreren Jahren gezeigt²⁾ hat, bei Anwendung von Acetylchlorid zu Dehydracetsäure C₉H₉O₄. Die damals vertretene Anschauung, daß die aus Säurehaloiden mittels starker Tertiärbasen erhältlichen Körper Polymerisationsprodukte der Atomgruppierungen (R₁.R₂)C:CO — der später von Staudinger entdeckten Ketene — seien, hat sich inzwischen bei

¹⁾ Frühere Mitteilungen, siehe E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246 ff. und Wedekind und Weisswange, diese Berichte **39**, 1631 ff. [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **323**, 247, 248.