

ation durch den Luftsauerstoff unter Bildung des Carbinols begleitet, da der gelb gewordene Kohlenwasserstoff beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure ihr eine den Lösungen des Carbinols eigene bräunlichrote Farbe verleiht.

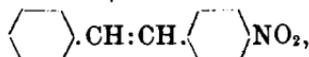
Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wird fortgesetzt.

Moskau, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

149. P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja: *p*-Amino-stilben.

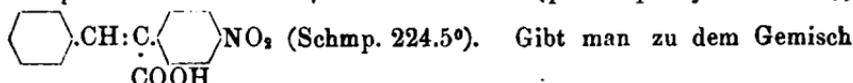
(Eingegangen am 3. April 1911).

Es soll hier zunächst über das *p*-Nitro-stilben,

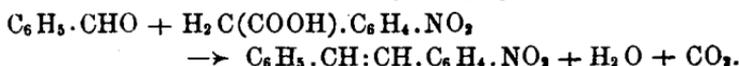


berichtet werden; dann folgen nähere Angaben über sein Reduktionsprodukt, das Amin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Erhitzt man ein Gemenge von *p*-Nitrophenylessigsäure und Benzaldehyd im Rohr auf 205°, so entsteht nach Walther und Wetzlich¹⁾ die *p*-Nitro-stilben- μ -carbonsäure (*p*-Nitrophenyl-zimtsäure),



Gibt man zu dem Gemisch der beiden Komponenten Piperidin hinzu, so setzt schon bei 150–160° eine lebhafte Reaktion ein. Hierbei bildet sich aber statt der obigen Nitrostilben-carbonsäure das bisher noch unbekannte *p*-Nitrostilben, indem außer Wasser noch Kohlendioxyd abgespalten wird:



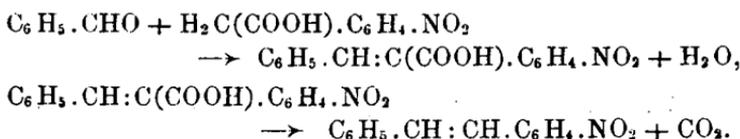
Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß bei diesem Prozeß als Zwischenphase die Nitrostilben-carbonsäure von Walther und Wetzlich auftritt, die dann sekundär unter Abgabe von Kohlendioxyd in das *p*-Nitrostilben übergeht; denn *p*-Nitrotoluol, das Kohlensäure-Abspaltungsprodukt der *p*-Nitrophenyl-essigsäure, läßt sich unter den angewandten Bedingungen nicht mit Benzaldehyd kondensieren.

Walther und Wetzlich haben versucht, aus der Nitrostilben-carbonsäure durch Erhitzen auf 260° Kohlendioxyd abzuspalten, aber ohne Erfolg; es trat weitgehende Zersetzung ein. Fügt man aber zur

¹⁾ J. pr. [2] 61, 181 [1900].

Säure etwas Piperidin und erwärmt dann auf ca. 160°, die oben angegebene Bildungstemperatur des *p*-Nitrostilbens, so entwickelt sich lebhaft Kohlendioxyd, und es entsteht in ziemlich glatter Reaktion der Stilbenkörper $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Hiermit ist die Bildung des *p*-Nitrostilbens bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Nitrophenyl-essigsäure bei Gegenwart von Piperidin wohl zur Genüge aufgeklärt. Es spielen sich nach einander die folgenden beiden Prozesse ab:



Piperidin wirkt bei diesem Vorgang in doppelter Hinsicht als Katalysator. Einerseits beschleunigt es die Kondensation von Benzaldehyd und Nitrophenyl-essigsäure zur Nitrostilben-carbonsäure, andererseits bedingt es die Kohlendioxyd-Abspaltung aus der primär entstandenen Säure¹⁾.

Das *p*-Nitrostilben bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 155°. Es ist durch ein Bromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, vom Schmp. 198° und ein Chlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, vom Schmp. 152° charakterisiert.

Die Reduktion des *p*-Nitrostilbens zum entsprechenden Amin: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ geschieht am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig²⁾; die Base entsteht so in glatter Reaktion.

Erwähnt sei hier besonders, daß das ganz reine Amin vom Schmp. 151°, welches man durch Fällen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit wäßrigem Ammoniak erhält, völlig farblos ist³⁾. Am Licht wird es aber schnell gelb.

Das *p*-Aminostilben unterscheidet sich also wesentlich von dem analog konstituierten Azokörper $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, dem Anilingelb, welches ja ausgesprochen gelb gefärbt ist. Die Äthylenlücke hat eben so schwachen chromophoren Charakter, daß selbst die Einführung einer auxochromen Aminogruppe in das Stilbenmolekül noch nicht genügt, um eine farbige Verbindung zu erzeugen.

¹⁾ Zur Kohlendioxyd-Abspaltung aus Säuren mit Hilfe von Aminen siehe besonders Bredig und Fajans, Ph. Ch. 73, 25 [1910].

²⁾ Siehe vor allem Thiele und Escales, B. 34, 2843 [1901].

³⁾ Ebenso ist das von Sachs und Hilpert (B. 39, 904 [1906]) vor einiger Zeit beschriebene *o*-Aminostilben farblos.

Von Derivaten des Amins wurden das salzsaure Salz, die Acetyl- und die Benzoylverbindung dargestellt. Das salzsaure Salz bildet silberglänzende Blättchen, die bei 245—250° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Die Acetylverbindung schmilzt bei 225°, die Benzoylverbindung bei 244—245°; beide Körper sind farblos.

Experimenteller Teil.

1. *p*-Nitrostilben.

Man erhitzt 8 g *p*-Nitrophenyl-essigsäure¹⁾, 4.6 g Benzaldehyd und ca. 2 ccm Piperidin am Steigrohr im Paraffinbad etwa 4 Stunden lang auf 150—160°, läßt die Reaktionsmasse erkalten, löst sie in Eisessig und gießt die Eisessiglösung in viel Wasser. Es scheiden sich in großer Menge gelbbraune Flocken aus, die abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Man erhält so das *p*-Nitrostilben in Form schöner, flacher, gelber Nadeln, die bei 155° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 7.1 g; ein anderes Mal wurden aus 3 g Nitrophenyl-essigsäure 2.5 g Nitrostilben erhalten.

Der Körper ist unlöslich in wäßriger Soda und wäßrigem Alkali. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, gut löslich in Äther, Eisessig und warmem Alkohol, in Ligroin löst er sich nur schwer.

N-Bestimmung. 0.1073 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 710 mm). — 0.1284 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 717 mm).

$C_{14}H_{11}NO_2$. Ber. N 6.24. Gef. N 6.40, 6.25.

Zur Darstellung des *p*-Nitrostilbens aus der *p*-Nitrostilben- μ -carbonsäure²⁾ verfährt man folgendermaßen: Man gibt zu 1 g der Säure einige Tropfen Piperidin und erwärmt das Gemenge 3 Stunden lang am Steigrohr auf 160°. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd bildet sich eine braune Masse, die beim Abkühlen erstarrt. Man erwärmt sie mit wäßriger Soda, filtriert und preßt den Rückstand auf Ton ab. In einer Ausbeute von ca. 0.5 g hinterbleibt ein gelbes Pulver, welches aus Alkohol umkrystallisiert wird. Aus der heißen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, flache, gelbe Nadeln aus, die den Krystallen des oben beschriebenen *p*-Nitrostilbens zum Verwechseln ähnlich sehen. Sie schmelzen wie die letzteren bei

¹⁾ Gabriel, B. 14, 2342 [1881].

²⁾ Die *p*-Nitrostilben- μ -carbonsäure läßt sich außer nach dem Walther-Wetzlichschen Verfahren auch leicht mit Hilfe der Perkin'schen Reaktion gewinnen.

155°; eine Mischprobe beider Verbindungen zeigte keine Depression, womit ihre Identität erwiesen ist.

2. *p*-Nitro-stilbenchlorid.

Man leitet in die Chloroformlösung von 2 g *p*-Nitrostilben bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang Chlor ein und läßt dann die Flüssigkeit noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang in verschlossenem Gefäß stehen. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dickes, hellgelbes Öl. Aus der heißen, alkoholischen Lösung desselben krystallisieren beim Erkalten farblose, flache Nadeln aus, die konstant bei 152° schmelzen. Es liegt hier das gesuchte *p*-Nitrostilbenchlorid vor; die Ausbeute beträgt 1.65 g.

Beim Verdunsten der Mutterlauge bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; es besteht im wesentlichen ebenfalls aus *p*-Nitrostilbenchlorid; sein Chlorgehalt ist ungefähr 2% zu tief.

Das feste Chlorid ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, gut löslich in Äther, Eisessig und heißem Alkohol; in Ligroin löst es sich schwer.

Cl-Bestimmung des festen Chlorids. 0.0881 g Sbst.: 0.0857 g AgCl. — 0.1280 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

$C_{14}H_9Cl_2NO_2$. Ber. Cl 23.98. Gef. Cl 24.05, 23.30.

Cl-Bestimmung des flüssigen Chlorids. 0.2420 g Sbst.: 0.2144 g AgCl. Gef. Cl 21.91.

3. *p*-Nitro-stilbenbromid.

Man gibt zu einer Lösung von 1 g *p*-Nitrostilben in Chloroform 1.7 g Brom und läßt die Flüssigkeit 1—2 Stunden lang in verschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein krystallinischer, fast farbloser Rückstand, den man aus Alkohol umkrystallisiert.

Das *p*-Nitrostilbenbromid bildet farblose, glänzende, flache Nadeln, die bei 198° schmelzen. Es ist gut löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Eisessig; in Ligroin löst es sich nur schwer. — Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 1.4 g.

Br-Bestimmung.

0.0889 g Sbst.: 0.0865 g AgBr. — 0.0917 g Sbst.: 0.0883 g AgBr.

$C_{14}H_9Br_2NO_2$. Ber. Br 41.56. Gef. Br 41.41, 40.98.

4. *p*-Amino-stilben.

Man übergießt 8 g Zinnchlorür mit 20 ccm Eisessig, leitet so lange Chlorwasserstoff in die Mischung ein, bis eine klare Lösung entstanden ist, gibt dann 1 g fein gepulvertes *p*-Nitrostilben hinzu, rührt gut um und läßt das

Gemenge über Nacht stehen. Nun erwärmt man das Ganze 1½ Stunden lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten, filtriert das entstandene Aminostilbensalz ab, wäscht es mit Eisessig und löst es in siedendem Wasser (der Körper ist ziemlich schwer löslich). Aus der filtrierten, heißen, wäßrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge ein hellfarbiger, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol erhält man schöne, lange Nadeln, die bei 151–152° schmelzen. Eine Mischprobe von *p*-Aminostilben und *p*-Nitrostilben schmilzt bei ca. 135°, zeigt also eine starke Depression. Die Ausbeute an krystallisiertem Amin beträgt 0.65 g.

Das so dargestellte *p*-Aminostilben ist schwach gelb gefärbt. Um es ganz farblos zu erhalten, gibt man zur alkoholischen Lösung seines reinen salzsäuren Salzes (Darstellung siehe unten) einen Überschuß an wäßrigem Ammoniak. Es scheiden sich dann kleine, glitzernde, farblose Kryställchen aus, die man abfiltriert und sofort in heißem Alkohol löst. Versetzt man nun die noch heiße, alkoholische Lösung mit so viel heißem Wasser, daß sie beim Kochen klar bleibt, und läßt dann die Flüssigkeit erkalten, so krystallisieren allmählich farblose, glänzende Blättchen aus.

Der Schmelzpunkt des reinenamins liegt wie der des gelben bei 151–152°; die Schmelze ist gelb gefärbt.

Bei Lichtabschluß bleibt das Amin tagelang farblos; unter dem Einfluß des Lichts färbt es sich bald gelb.

Es ist gut löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig; die Lösungen besitzen eine schwach gelbliche Farbe; in Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich, wenn auch schwer, in heißer, verdünnter Salzsäure.

N-Bestimmung. 0.1389 g Sbst.: 90 ccm N (19°, 709 mm). -- 0.0799 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 723 mm).

C₁₄H₁₃N. Ber. N 7.20. Gef. N 7.07, 7.46.

5. Chlorhydrat des *p*-Amino-stilbens.

Man löst *p*-Aminostilben in warmem Alkohol und versetzt die Lösung mit wäßriger Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert das salzsäure Salz in gelblich-weißen, glänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 1 g aus 1 g Aminokörper. Zur Reinigung fällt man das Salz mehrfach aus siedender alkoholischer Lösung mit konzentrierter wäßriger Salzsäure um.

Das reine salzsäure Aminostilben besteht aus silberglänzenden Blättchen, die beim Verreiben ein weißes Pulver geben. Am Licht färbt es sich bald gelb, im Dunkeln hält es sich längere Zeit unverändert. Erhitzt man das Salz auf höhere Temperatur, so nimmt es eine braune Farbe an; bei 245–250° schmilzt es zu einer roten Flüssigkeit.

Das Salz löst sich farblos in heißem Eisessig, mit hellgelber Farbe in heißem Alkohol; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak entfärbt. Kocht man das Salz mit Wasser, so tritt Hydrolyse ein, unter Abscheidung eines weißen Pulvers; setzt man nun wenig Salzsäure hinzu, so

bildet sich eine klare, farblose Lösung, aus der beim Erkalten glänzende, farblose, flache Nadeln auskrystallisieren.

0.0970 g Sbst.: 0.0599 g AgCl. — 0.1296 g Sbst.: 0.0729 g AgCl. —
0.0905 g Sbst.: 4.8 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1176 g Sbst.: 6.4 ccm N
(21°, 717 mm).

$C_{14}H_{14}NCl$. Ber. Cl 15.33, N 6.06.
Gef. » 15.27, 14.95, » 5.87, 5.96.

6. Acetyl-*p*-aminostilben.

Man versetzt 1 g *p*-Aminostilben mit 20 g Essigsäureanhydrid und kocht das Gemisch 3 Stunden lang am Steigrohr. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktionsmasse in Wasser, erwärmt die wäßrige Aufschlammung einige Zeit lang auf dem Wasserbad (zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids), filtriert den Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus Alkohol um.

Das Acetylaminostilben bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 225°. Es ist gut löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Äther; in Ligroin löst es sich nur wenig. Die Ausbeute beträgt 0.8 g.

N-Bestimmung. 0.1013 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 727 mm). — 0.0670 g Sbst.: 3.6 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{16}H_{15}NO$. Ber. N 5.92. Gef. N 5.72, 5.95.

7. Benzoyl-*p*-aminostilben.

Man erwärmt 1 g *p*-Aminostilben am Steigrohr auf dem Wasserbad mit 6 g Benzoylchlorid. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein weißes Pulver. Nach etwa 3 Stunden läßt man die Reaktionsmasse erkalten, versetzt sie zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Alkohol und saugt den Niederschlag ab. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 1.1 g.

Beim Umkrystallisieren der Benzoylverbindung aus viel heißem Benzol erhält man farblose, glänzende, kleine Blättchen, die bei 244—245° schmelzen. Sie sind schwer löslich in heißem Benzol, wenig löslich in heißem Alkohol, in siedendem Äther und Ligroin lösen sie sich kaum. Beim Kochen mit alkoholischem Kali werden sie leicht verseift.

0.1230 g Sbst.: 5.05 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{21}H_{17}NO$. Ber. N 4.69. Gef. N 4.56.

0.0981 g Sbst. verbrauchten bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge 0.01875 g KOH.

Gef. pro 100 g Sbst.: KOH 19.11. Ber. KOH 18.73 g.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im März 1911.