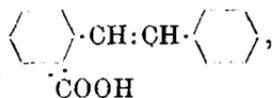


150. P. Pfeiffer und K. Matten:  
Zur Kenntnis der Stilben-*o*-carbonsäuren.

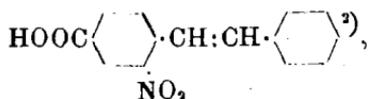
(Eingegangen am 3. April 1911.)

Sieht man von solchen Stilben-carbonsäuren ab, welche die Carboxylgruppe in der Äthylenbrücke enthalten, also gleichzeitig in die Gruppe der phenylierten Zimtsäuren gehören, so sind unsere Kenntnisse über die carboxylierten Stilbene noch sehr gering.

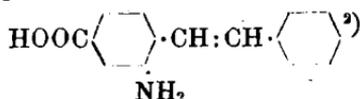
Von Monocarbonsäuren sind bisher nur die Stilben-*o*-carbonsäure<sup>1)</sup>,



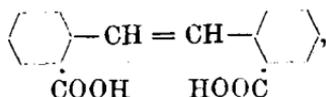
die *o*-Nitrostilben-*p*-carbonsäure,



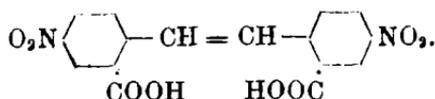
und das Reduktionsprodukt der letzteren, die Aminoverbindung



beschrieben worden; von Dicarbonsäuren kennen wir nur die *o,o*-Dicarbonsäure<sup>2)</sup>,



und ihr *p,p'*-Dinitroderivat<sup>4)</sup>,



Die vorliegende Arbeit bezweckt einen weiteren Ausbau der Chemie der carboxylierten Stilbene der *o*-Reihe; die Verbindungen sollen zu stereochemischen Untersuchungen verwendet werden.

Von Thiele und Escales<sup>5)</sup> ist zuerst gezeigt worden, daß sich *o,p*-Dinitrotoluol bei Zusatz von Piperidin mit aromatischen Aldehyden zu nitrierten Stilbenen kondensieren läßt; Ullmann und Gschwind<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, B. 27, 2506 [1894].

<sup>2)</sup> Ullmann und Gschwind, B. 41, 2291 [1908].

<sup>3)</sup> Hasselbach, A. 243, 257 [1888].

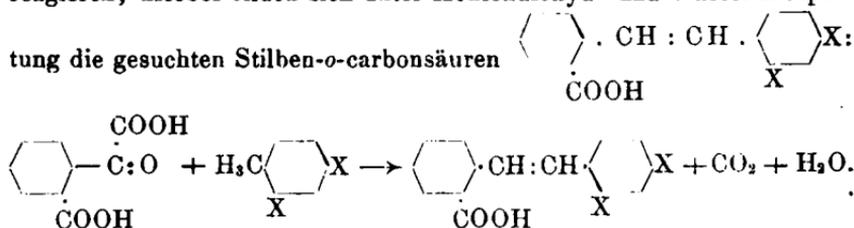
<sup>4)</sup> Green und Baddiley, Soc. 93, 1721 [1908].

<sup>5)</sup> B. 34, 2842 [1901].

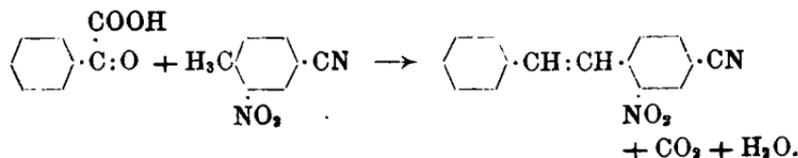
<sup>6)</sup> l. c.

haben dann später mitgeteilt, daß auch bei solchen *o,p*-disubstituierten Toluolen die Methylgruppe glatt substituiert werden kann, welche außer einer Nitrogruppe einen Cyan-, Carboxalkyl- oder Sulfamidrest enthalten.

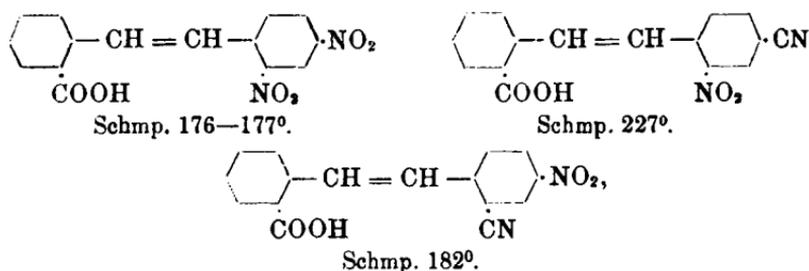
Wir haben nun gefunden, daß die *o,p*-disubstituierten Toluole, außer mit aromatischen Aldehyden auch leicht mit Phthalonsäure reagieren; hierbei bilden sich unter Kohlendioxyd- und Wasser-Abspaltung die gesuchten Stilben-*o*-carbonsäuren



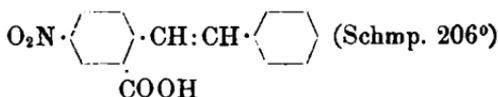
Daß bei dieser Reaktion, entsprechend der angegebenen Formulierung, die Carboxylgruppe des  $-\text{CO} \cdot \text{COOH}$ -Radikals und nicht etwa die *ortho*-ständige  $\text{COOH}$ -Gruppe abgespalten wird, geht daraus hervor, daß Benzoyl-ameisensäure beim Erwärmen mit *o*-Nitro-*p*-toluonitril und Piperidin glatt in *p*-Cyan-*o*-nitrostilben übergeht:



Nach dem »Phthalonsäure-Verfahren« sind folgende drei Säuren erhalten worden:



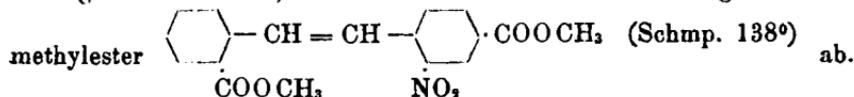
deren sich als vierte *o*-Carbonsäure des Stilbens noch das Kondensationsprodukt von *p*-Nitro-*o*-toluylsäureester und Benzaldehyd:



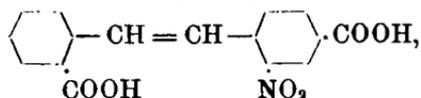
anschließt. Die näheren Eigenschaften dieser Säuren sind im experimentellen Teil der Arbeit nachzusehen. Nur die Verseifung der

beiden Nitrocyanverbindungen sei hier noch erörtert; sie führt zu zwei isomeren Dicarbonsäuren des Stilbens.

Leitet man in die heiße, methylalkoholische Lösung der *p*-Cyan-*o*-nitrocarbonsäure trocknen Chlorwasserstoff ein und läßt dann die Flüssigkeit verdunsten, so scheidet sich in reichlicher Menge der Di-

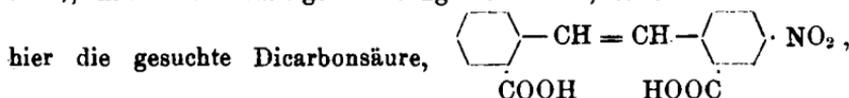


Durch Verseifung mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser geht derselbe in die zugehörige Dicarbonsäure,

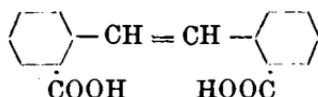


über, welche nach dem Umkrystallisieren aus *m*-Kresol bei 257° schmilzt.

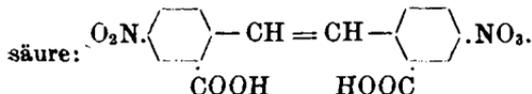
Die zur *p*-Cyan-*o*-nitrocarbonsäure isomere Verbindung mit *ortho*-ständiger Cyangruppe läßt sich auf diese Weise nicht verseifen. Löst man aber die Säure in konzentrierter Schwefelsäure, läßt die Lösung etwa einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und kocht dann das entstandene Reaktionsprodukt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist (es bildet blauschwarze Alkalisalze), mit einer wäßrigen Lösung von Soda, so erhält man auch



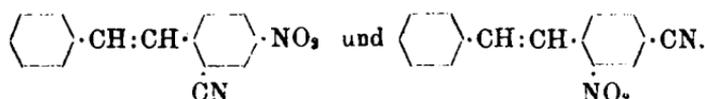
deren Schmelzpunkt bei ca. 248° liegt. Sie vermittelt den Übergang von der Hasselbachschen Verbindung



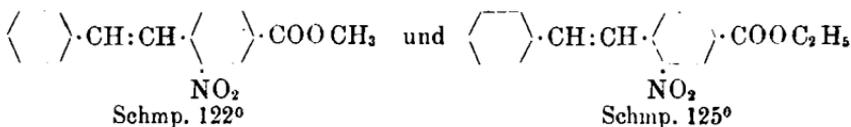
zu der vor kurzem von Green und Baddiley dargestellten Dinitro-



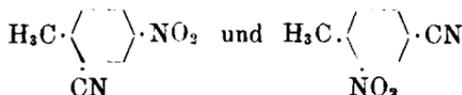
Von besonderem Interesse ist der schon oben erwähnte scharfe Gegensatz im Verhalten der beiden isomeren Cyan-nitro-carbonsäuren gegen chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohol; nur bei der *p*-Cyanverbindung wird die Nitrilgruppe unter den angegebenen Bedingungen verestert. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den carboxylfreien Cyan-nitro-stilbenen:



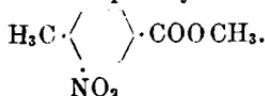
Die *o*-Cyanverbindung ist gegen heiße methylalkoholische und äthylalkoholische Salzsäure durchaus stabil, dagegen läßt sich die *p*-Verbindung mit Hilfe dieser Reagenzien leicht in die beiden Ester:



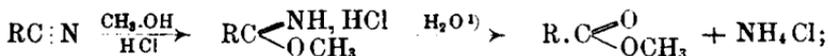
verwandeln. Auch die isomeren Tolunitrile:



zeigen denselben charakteristischen Unterschied. Das *o*-Nitril wird wiederum von  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$  nicht angegriffen; aus dem *p*-Nitril entsteht der schon bekannte *o*-Nitro-*p*-toluylsäuremethylester,



Nun ist es wohl sicher, daß bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukte salzsaure Imidoäther auftreten:



mithin stehen unsere Resultate in guter Übereinstimmung mit der von Pinner<sup>2)</sup> festgestellten Tatsache, daß diejenigen Nitrile, welche eine zum Cyanradikal *ortho*-ständige Methylgruppe enthalten, unter normalen Bedingungen keine Imidoäther geben. Ob die aufgefundenen Reaktionsunterschiede durch sterische Ursachen bedingt werden, oder etwa durch Ursachen energetischer Natur, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials nicht entscheiden.

#### Experimenteller Teil.

1. *o', p'*-Dinitro-stilben-*o*-carbonsäure,  
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ .

Man gibt zu einem Gemenge von 2 g bei 100–120° getrockneter Phthalonsäure und 2 g *o, p*-Dinitrotoluol ca. 20 Tropfen Piperidin und erhitzt das Gemenge in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen

<sup>1)</sup> Da die Versuche mit käuflichem absolutem Methyl- resp. Äthylalkohol am Steigrohr durchgeführt wurden, so ist wohl genügend Wasser für die zweite Reaktionsphase vorhanden; sollte aber etwas salzsaurer Imidoäther unverändert bleiben, so wird er dann sicher bei der gewählten Aufarbeitungsmethode (Gießen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser oder Verdunsten derselben an der Luft) in den entsprechenden Ester verwandelt.

<sup>2)</sup> Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.

3—4 Stunden lang auf 150°; hierbei findet lebhaftes Kohlendioxyd-Entwicklung statt, die allmählich nachläßt. Die Reaktionsmasse gießt man noch warm in ein Becherglas, läßt sie erkalten und zieht das pechartige Produkt mit verdünnter Sodalösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad aus. Das Filtrat fällt man mit verdünnter Salzsäure. Beim Umkrystallisieren des Niederschlags aus wenig heißem Eisessig erhält man kleine, gelbe, glitzernde Kryställchen, die bei langsamem Erwärmen bei 176—177° schmelzen. Die Ausbeute an dem rohen Kondensationsprodukt beträgt ca. 0.7 g.

Die Säure ist leicht löslich in Pyridin und Aceton, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig; in Benzol und Äther löst sie sich nur schwer; in niedrig siedendem Ligroin ist sie unlöslich. Eine Lösung von  $\text{KMnO}_4$  in Pyridin wird durch eine Lösung der Säure in demselben Medium sofort entfärbt. Durch wäßrige Soda wird die Säure glatt aufgenommen. Ihr Bariumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit einer wäßrigen Aufschlammung von Bariumcarbonat, bildet kleine, hellgelbe, flache Nadelchen, die mit ca. 5 Molekülen Wasser krystallisieren.

N-Bestimmung der Säure. 0.1184 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 725 mm).  
— 0.1123 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 725 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ . Ber. N 8.92. Gef. N 9.10, 9.07.

$\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung des lufttrocknen Ba-Salzes. 1.1307 g Sbst. verloren bei 100—110°: 0.0174 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.65. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  13.31.

Ba-Bestimmung des wasserfreien Salzes. 0.1133 g Sbst.: 0.0350 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1025 g Sbst.: 0.0315 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Ba}$ . Ber. Ba 17.95. Gef. Ba 18.09, 18.04.

## 2. *p',o'*-Cyan-nitro-stilben-*o*-carbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CN}$ .

Man mischt 2.5 g *p*-Cyan-*o*-nitrotoluol<sup>1)</sup> mit 3 g gut getrockneter Phthalsäure, gibt 20 Tropfen Piperidin hinzu und erwärmt das Gemenge in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen ca. 3—4 Stunden lang auf 150°. Sobald die anfangs starke Kohlendioxyd-Entwicklung aufgehört hat, gießt man die noch heiße Masse in ein Becherglas, läßt sie erkalten und zieht sie mehrfach mit einer wäßrigen, heißen Sodalösung aus<sup>2)</sup>.

Das Filtrat gibt durch Fällen mit verdünnter Salzsäure einen braunen, flockigen Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Krystallisiert man das noch einmal aus Sodalösung umgefällte Rohprodukt aus m-

<sup>1)</sup> G. Banse, B. 27, 2161 [1894].

<sup>2)</sup> Am besten erwärmt man das Reaktionsprodukt einige Stunden lang auf dem Wasserbad mit wäßriger Soda.

Kresol<sup>1)</sup> um, so erhält man kleine, gelbe Nadelchen, die bei 227° schmelzen. Die Ausbeute ist gering.

Die Säure ist leicht löslich in Pyridin, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Aceton, wenig löslich in heißem Benzol und heißem Äther, unlöslich in Ligroin; durch wäßrige Soda wird sie glatt aufgenommen. Eine Lösung von Kaliumpermanganat in Pyridin wird durch eine Lösung der Säure in dem gleichen Medium sofort entfärbt. Das Bariumsalz, erhalten durch Erwärmen der wäßrigen Aufschlammung der Säure mit Bariumcarbonat, bildet kleine, gelbe Blättchen, welche mit 6 Molekülen Wasser krystallisieren. Über das Verhalten der Säure gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Bildung des Esters der entsprechenden Dicarbonsäure) siehe weiter unten.

N-Bestimmung der Säure. 0.1041 g Stbst.: 9.2 ccm N (24°, 721 mm).  
— 0.1132 g Stbst.: 9.8 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{16}H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.63, 9.56.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung des lufttrocknen Ba-Salzes. 0.1173 g Stbst. gaben bei 100–110° einen Gewichtsverlust von 0.0146 g H<sub>2</sub>O.

$(C_{16}H_9N_2O_4)_2Ba + 6H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 12.99. Gef. H<sub>2</sub>O 12.45.

Ba-Bestimmung des wasserfreien Salzes. 0.1172 g Stbst.: 0.0377 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1132 g Stbst.: 0.0365 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_{16}H_9N_2O_4)_2Ba$ . Ber. Ba 18.94. Gef. 18.84, 18.90.

### 3. *o*'-*p*'-Cyan-nitro-stilben-*o*-carbonsäure, HOOC.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)CN.

Die Säure entsteht durch Kondensation von *p*-Nitro-*o*-tolunitril<sup>2)</sup> mit wasserfreier Phthalonsäure unter Zusatz von Piperidin als Katalysator. Man erhitzt das Gemenge bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung auf ca. 150°, arbeitet die Reaktionsmasse mit wäßriger Soda auf und fällt aus der Sodalösung die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als gelben, flockigen Niederschlag, den man auf Ton trocknet. Die Ausbeute ist befriedigend.

Aus wenig warmem Eisessig umkrystallisiert, bildet die Säure hellgelbe, glitzernde, nadelförmige Krystalle, die bei 182° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Pyridin, gut löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, heißem Eisessig und kaltem Aceton, schwer löslich in siedendem Benzol und heißem Äther, unlöslich in niedrig siedendem Ligroin. Durch wäßrige Soda wird sie leicht aufgenommen; gegen Ka-

<sup>1)</sup> Die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel eignen sich nicht zur Krystallisation der Säure; siehe auch die Arbeit von Green und Baddiley, l.c.

<sup>2)</sup> W. Landsberger, B. 31, 2880 [1898].

Permanganat zeigt sie dasselbe Verhalten wie die isomere Säure. Ihr Calciumsalz besteht aus schönen, hellgelben Nadelchen.

Erwärmt man die Säure ca. 4 Stunden lang mit wässriger Salzsäure auf 150—160° oder ca. 6 Stunden lang mit Salzsäure-gesättigtem Eisessig auf 170—180°, so bleibt sie im wesentlichen unverändert; mit alkoholischer Salzsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und bei 120° einfach der Äthylester der Säure; die Cyangruppe läßt sich also auf diese Weise nicht verseifen. Über das Verhalten der Säure gegen konzentrierte Schwefelsäure siehe weiter unten.

*N*-Bestimmung der Säure.

a) Aus Eisessig umkrystallisierte Säure. 0.1225 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1245 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 715 mm).

b) Mit wässriger Salzsäure erhitzte Säure. 0.1132 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 726 mm).

c) Mit Salzsäure-Eisessig erhitzte Säure. 0.1368 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{16}H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 9.52. Gef. a) 9.37, 9.27, b) 9.69, c) 9.46.

*Ca*-Bestimmung des bei 100—110° getrockneten Salzes. (Das luftrockne Salz zeigte bei 100—110° nur einen Gewichtsverlust von 2.7%) 0.0796 g Sbst.: 0.0170 g  $CaSO_4$ . — 0.1426 g Sbst.: 0.0321 g  $CaSO_4$ .

$(C_{16}H_8N_2O_4)_2Ca$ . Ber. Ca 6.39. Gef. Ca 6.23, 6.59.

4. *o*, *p*'-Cyan-nitro-stilben-*o*-carbonsäureester,  
 $C_2H_5O.OO.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5(NO_2).CN$ .

Man sättigt die alkoholische Lösung der entsprechenden Säure mit Salzsäuregas, vertreibt dann einen Teil der gelösten Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad und gießt die Flüssigkeit vorsichtig in verdünnte Nodalösung. Der Ester scheidet sich so in hellgelben, watteähnlichen Massen ab. Krystallisiert man das Rohprodukt aus wenig heißem Alkohol um, so erhält man den Ester in Form kleiner, gelber, glitzernder Blättchen vom Schmp. 133°, läßt man aber die alkoholische Lösung langsam verdunsten, so krystallisieren lange, hellgelbe Nadeln aus, die ebenfalls bei 133° schmelzen und bei schneller Krystallisation aus wenig heißem Alkohol in die Blättchen übergehen.

Der Ester ist gut löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, etwas weniger leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. In wässriger Soda löst er sich nicht.

*N*-Bestimmung. 0.1197 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 733 mm). — 0.1123 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 722 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_4$ . Ber. N 8.72. Gef. N 8.67, 8.64.

5. *p*-Nitro-stilben-*o*-carbonsäure,  
 $HOOC.(NO_2)C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$ .

Die Säure entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Methylester der *p*-Nitro-*o*-toluylsäure. Zur Darstellung des Esters

wird *p*-Nitro-*o*-tolunitril zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure in das Amid,  $O_2N.C_6H_4(CH_3).CO.NH_2$ , verwandelt und das Amid dann nach einem vereinfachten Verfahren durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung bei Wasserbad-Temperatur in einer Operation verseift und verestert. Der so erhaltene Methyl ester,  $O_2N.C_6H_4(CH_3).COOCH_3$ , zeigt den in der Literatur angegebenen Schmp. (69°). Eine N-Bestimmung gab folgendes Resultat:

0.1470 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 718 mm).

$C_9H_9NO_4$ . Ber. N 7.18. Gef. N 7.33.

Zur Kondensation gibt man zu einem Gemenge von 3 g Methyl ester und 1.7 g frisch destilliertem Benzaldehyd 20 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze 3—4 Stunden lang in einem Ölbad auf 200°. Es entsteht eine zähflüssige Masse, die man mehrere Male mit heißer, wäßriger Soda auszieht. Aus der filtrierten, grünlichgelben Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein gelber, flockiger Niederschlag aus, den man aus 40-prozentigem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

Die Säure bildet gelbe, federartige, glitzernde Nadelchen, die bei 206° schmelzen, aber schon vorher zusammensintern. Sie ist leicht löslich in Aceton, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, kaum löslich in heißem, niedrig siedendem Ligroin. Von kalter, wäßriger Soda wird die Säure glatt aufgenommen; ihre Pyridinlösung entfärbt eine Lösung von Kaliumpermanganat in dem gleichen Medium sofort. Das Bariumsalz der Säure bildet kleine, gelbe Krystalle.

N-Bestimmung der Säure. 0.0987 g Sbst.: 4.7 ccm N (24°, 722 mm).  
— 0.1024 g Sbst.: 5.0 ccm N (22°, 727 mm).

$C_{15}H_{11}NO_4$ . Ber. N 5.22. Gef. N 5.20, 5.40.

Ba-Bestimmung des wasserfreien Salzes. (Das lufttrockne Produkt verliert beim Erhitzen nur ca. 1.4% an Gewicht.) 0.0948 g Sbst.: 0.0331 g  $BaSO_4$ . — 0.1025 g Sbst.: 0.0359 g  $BaSO_4$ .

$(C_{15}H_{10}NO_4)_2Ba$ . Ber. Ba 20.53. Gef. Ba 20.46, 20.58.

6. *o*'-Nitro-stilben-*o*, *p*'-dicarbonsäure-methyl ester,  
 $CH_3OOC.C_6H_4.CH:CH.C_6H_3(NO_2).COOCH_3$ .

Man löst *p*', *o*'-Cyan-nitro-stilben-*o*-carbonsäure in heißem Methylalkohol und sättigt die Lösung auf dem Wasserbad mit Chlorwasserstoff. Dann läßt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, indem man zweckmäßig vorher den größten Teil des gelösten Chlorwasserstoffs an der Saugpumpe entfernt. Es bleibt eine gelbe, krystallinische Masse zurück, welche man absaugt, mit verdünnter Sodalösung wäscht und auf Ton trocknet. Krystallisiert man das Rohprodukt aus 95-prozentigem Alkohol um, so erhält man hellgelbe, filzartige Nadelchen, die bei 138° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Ester ist gut löslich in Eisessig, Äther, Aceton und Benzol, etwas weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol; in Ligroin löst er sich kaum. Von wäßriger Soda wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen.

N-Bestimmung. 0.1216 g Sbst.: 4.8 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1115 g Sbst.: 4.1 ccm N (23°, 723 mm).

$C_{18}H_{15}NO_6$ . Ber. N 4.10. Gef. N 4.33, 4.03.

7. *o*'-Nitro-stilben-*o*',*p*'-dicarbonsäure,  
 $HOOC.C_6H_4.CH:CH.C_6H_3(NO_2).COOH$ .

Man versetzt den Dimethylester der Säure mit einer Mischung von 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure, 1 Tl. Eisessig und 1 Tl. Wasser und erhitzt das Ganze unter häufigem Umschütteln ca. 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad. Sobald der Ester in Lösung gegangen ist, gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser. Die abgeschiedene Säure wird abfiltriert, aus wäßriger Soda mit verdünnter Salzsäure umgefällt, auf Ton getrocknet und aus *m*-Kresol umkrystallisiert. Man erhält feine, hellgelbe Nadelchen, die bei 257° schmelzen, aber schon vorher zusammensintern. Die Ausbeute ist gering.

Die Säure ist spielend löslich in Pyridin und Aceton, gut löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, kaum löslich in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. Von wäßriger Soda wird sie spielend leicht aufgenommen; ihr Bariumsalz bildet schöne, hellgelbe Nadelchen. Gibt man zu einer Lösung von Kaliumpermanganat in Pyridin eine Lösung der Säure in dem gleichen Medium, so tritt sofort Entfärbung ein.

N-Bestimmung der Säure. 0.1012 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 723 mm). — 0.0804 g Sbst.: 3.2 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{18}H_{11}NO_6$ . Ber. N 4.47. Gef. N 4.64, 4.48.

Ba-Bestimmung des wasserfreien Salzes. (Die lufttrockne Substanz verlor bei 100—110° 4.21% an Gewicht.) 0.1477 g Sbst.: 0.0770 g  $BaSO_4$ . — 0.1375 g Sbst.: 0.0721 g  $BaSO_4$ .

$(C_{16}H_{10}NO_6)_2Ba$ . Ber. Ba 30.60. Gef. Ba 30.67, 30.86.

8. *p*-Nitro-stilben-*o*',*o*'-dicarbonsäure,  
 $HOOC.C_6H_4.CH:CH.C_6H_3(NO_2)COOH$ .

Man versetzt *o*',*p*'-Cyan-nitro-stilben-*o*-carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (pro 1 g mit 25—30 ccm), rührt bis zur Lösung um und läßt die Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann gießt man sie in viel kaltes Wasser, filtriert den flockigen, hellgelben Niederschlag ab, wäscht ihn so lange mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt, und trocknet ihn auf Ton.

Das so dargestellte Produkt ist völlig schwefelfrei, es gibt ein blauschwarzes Kaliumsalz, welches sich in Alkohol tief rotweinfarben löst. Die Untersuchung über seine Konstitution ist noch nicht abge-

geschlossen; es läßt sich folgendermaßen in die gesuchte *o,o'*-Dicarbon- säure überführen:

Man erhitzt das Schwefelsäure-Einwirkungsprodukt ca. 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbad mit einer wäßrigen Lösung von Soda. Es bildet sich allmählich eine braune Flüssigkeit, aus der sich auf tropfen- weisen Zusatz von verdünnter Salzsäure ein schöner, dunkelgelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Er wird auf Ton getrocknet und dann aus *m*-Kresol umkrystallisiert. Man erhält gelbe, feine Nadelchen, die bei 248° schmelzen, aber schon vorher zusammensintern. Die Ausbeute an Säure ist gut.

Die Säure ist spielend leicht löslich in Pyridin, gut löslich in warmem Eisessig, warmem Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton; in heißem Benzol löst sie sich nur wenig, in heißem Ligroin ist sie unlöslich. Eine Lösung von Kaliumpermanganat in Pyridin wird durch die Säure sofort entfärbt. Kocht man die Säure mit Essig- säureanhydrid, so erfolgt keine Anhydridbildung. Das Bariumsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

N-Bestimmung der Säure. 0.1006 g Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 727 mm).  
— 0.1201 g Sbst.: 5.0 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{16}H_{11}NO_6$ . Ber. N 4.47. Gef. N 4.43, 4.61.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung des lufttrocknen Ba-Salzes. 0.1032 g Sbst. gaben bei 100—110° einen Gewichtsverlust von 0.0072 g.

$(C_{16}H_{10}NO_6)_2Ba + 2H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 7.44. Gef. H<sub>2</sub>O 6.97.

Ba-Bestimmung des wasserfreien Salzes. 0.0960 g Sbst.: 0.0492 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1024 g Sbst.: 0.0531 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_{16}H_{10}NO_6)_2Ba$ . Ber. Ba 30.60. Gef. Ba 30.16, 30.50.

### 9. *p*-Cyan-*o*-nitro-stilben, $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4(NO_2).CN$ .

Man verreibt 0.6 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril mit 0.7 g Benzoyl-ameisensäure, gibt einige Tropfen Piperidin hinzu und erwärmt dann das Gemenge 1 Stunde lang auf 120—140°. Löst man nun das braune Reaktionsprodukt in warmem Eisessig und gießt die Lösung in Wasser, so entsteht eine gelbe, pulverige, in Soda unlösliche Fällung, die auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 0.8 g.

Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig erhält man schöne, glänzende, gelbe, flache Nadeln oder Blättchen, die bei 168—170° schmelzen. Dem Aussehen und den Eigenschaften nach liegt das zuerst von Ullmann und Gschwind<sup>1)</sup> dargestellte *p*-Cyan-*o*-nitrostilben vor, dessen Schmelzpunkt zu 170° angegeben wird. Eine Mischprobe unseres und des Ullmann-Gschwindschen Körpers zeigte keine Depression.

<sup>1)</sup> Ullmann und Gschwind, B. 41, 2294 [1908].

10. *o*-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure-methylester,  
 $C_8H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$ .

Man leitet 2 Stunden lang in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung des *p*-Cyan-*o*-nitro-stilbens in absolutem Methylalkohol trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit noch einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie dann in Wasser. Den abfiltrierten Niederschlag krystallisiert man aus Methylalkohol (oder auch aus Äthylalkohol) um.

Man erhält so durchsichtige, stark glänzende, dünne, bis 1 cm lange Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dreimaliger Krystallisation konstant bei 122° liegt. Der Ester ist gut löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in heißem, leicht siedendem Ligroin. In wäßriger Soda löst er sich nicht. Eine Mischprobe des Methylesters und des entsprechenden Äthylesters schmilzt bei 116—117°. Durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Soda wird der Ester zur entsprechenden Carbonsäure verseift.

N-Bestimmung. 0,0880 g Sbst.: 4,1 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{16}H_{13}NO_4$ . Ber. N 4,97. Gef. N 5,20.

11. *o*-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure-äthylester,  
 $C_8H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$ .

Die Darstellung dieses Esters entspricht ganz der des Methylesters der Reihe. Der reine Äthylester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124—125°. Er bildet schöne, durchsichtige, stark glänzende, hellgelbe Nadeln. Er ist gut löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, etwas löslich in heißem, leicht siedendem Ligroin. In wäßriger Soda löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

N-Bestimmung. 0,1057 g Sbst.: 4,8 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{17}H_{15}NO_4$ . Ber. N 4,73. Gef. N 5,06.

Erwärmt man den Ester ca. 4 Stunden lang auf dem Wasserbad mit wäßrig-alkoholischer Soda, so entsteht das schön krystallisierte, gelbe Natriumsalz der entsprechenden Säure. Die Säure selbst erhält man auf Zusatz von Salzsäure zur heißen, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes als pulverigen, gelben Niederschlag. Aus einer Lösung des letzteren in wenig Alkohol krystallisieren schöne, tiefgelbe, glänzende, meist zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus, die bei 233—234° schmelzen. Ullmann und Gschwind<sup>1)</sup> geben als Schmelzpunkt der *o*-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure 236° an.

12. Versuche zur Veresterung des *o*-Cyan-*p*-nitro-stilbens.

Es wurde mehrfach versucht, das *o*-Cyan-*p*-nitro-stilben<sup>2)</sup> vom Schmp. 142—143° unter den gleichen Bedingungen, die bei der Veresterung des isomeren *p*-Cyan-*o*-nitro-stilbens zum Ziel geführt hatten, in den Methylester resp.

<sup>1)</sup> Ullmann und Gschwind, B. 41, 2295 [1908].

<sup>2)</sup> Ullmann und Gschwind, l. c.

Äthylester der zugehörigen *p*-Nitro-stilben-*o*-carbonsäure zu verwandeln, jedoch ohne Erfolg. Leitet man in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung des Nitrils in absolutem Methylalkohol ca. 2 Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt die Lösung noch einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und arbeitet die Reaktionsmasse dann auf, so resultiert ein Körper vom Schmp. 142°; krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 143–144°, die dem Ausgangsmaterial zum Verwechseln ähnlich sehen. Eine Mischprobe beider Körper schmilzt bei 143°, zeigt mithin keine Depression. Hiernach wird das *o*-Cyan-*p*-nitro-stilben unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert; ebenso wenig gelingt es, das Nitril durch Behandeln mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff zu verestern.

### 13. Versuche zur Veresterung von *o*-Nitro-*p*-tolunitril und *p*-Nitro-*o*-tolunitril.

*o*-Nitro-*p*-tolunitril,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CN}$  (Schmp. 107°), läßt sich unter den

oben angegebenen Bedingungen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff glatt in den Methylester der *o*-Nitro-*p*-toluylsäure verwandeln. Derselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 48–49°; in der Literatur ist als Schmelzpunkt 49° angegeben.

Es gelingt aber nicht, auf diese Weise aus dem isomeren *p*-Nitro-*o*-tolunitril,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{NO}_2$ , den entsprechenden Ester,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{COOCH}_3$ , darzu-

stellen. Beim Anarbeiten der Reaktionsmasse resultiert unverändertes Nitril vom Schmp. 105–106°; der Schmelzpunkt des *p*-Nitro-*o*-toluylsäure-methylesters liegt nach der Literatur bei 69°.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im März 1911.

### 151. M. Tswett: Über die Löslichkeitsverhältnisse der Chlorophylline und eine neue Methode zur Isolierung derselben.

(Eingegangen am 8. April 1911.)

Die unten mitgeteilten Beobachtungen habe ich schon vor einem Jahre in meiner russischen Monographie: Die Chromophylle im Pflanzen- und Tierreiche<sup>1)</sup> veröffentlicht (S. 206). Eine deutsche Publikation sollte nach weiterer Bearbeitung der Frage erfolgen. In einer neuesten Abhandlung Willstätters finde ich aber unveröffent-

<sup>1)</sup> Warschau (bei Karbaßnikoff), erschienen im März 1910.