

Die Säure zeigt in verdünnter, alkoholischer Lösung blauviolette Fluorescenz, die auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure verschwindet. Sie löst sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe, in Alkalien farblos auf. Eine Mischprobe mit Chininsäure, die durch Oxydation von Chinin dargestellt war, gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

232. P. Pfeiffer: Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide. I.

(Eingegangen am 22. Mai 1912.)

Bekanntlich verlangt die van 't Hoff'sche Theorie, daß die Äthylenhalogenide, $R.CHX.CHX.R'$, bedingt durch das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome, in zwei isomeren, inaktiven Formen auftreten, die beide in optisch-aktive Komponenten zerlegbar sind. Auch bei symmetrisch gebauten Verbindungen, $R.CHX.CHX.R$, ist nach van 't Hoff die Existenz zweier inaktiver Formen zu erwarten, von denen aber in diesem Falle eine Form ein durch intramolekulare Kompensation inaktives System darstellt, also nicht spaltbar ist.

In der Tat sind nun schon bei einer ganzen Reihe von Äthylenhalogeniden die von der Theorie vorausgesehenen isomeren, inaktiven Formen aufgefunden worden; auch konnte die Spaltung von Halogeniden in optische Antipoden in einzelnen Fällen durchgeführt werden¹⁾. Ferner hat man entsprechend der Theorie ausnahmslos konstatiert, daß die inaktiven Isomeren ganz charakteristische Unterschiede in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten zeigen. So differieren sie wesentlich in Schmelzpunkt und Löslichkeit; auch lassen sie sich bei vorsichtiger Einwirkung von Alkali mehr oder weniger glatt in isomere Monohalogenäthylene, $R.CX:CH.R'$, überführen, indem die eine Form in der Hauptsache die *cis*-, die andere die *trans*-Modifikation gibt.

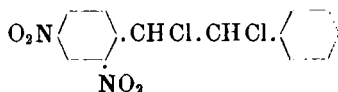
Bei dem näheren Studium der Beziehungen zwischen Äthan- und Äthylenverbindungen sind wir nun auf einen ganz charakteristischen Reaktionsunterschied gewisser stereoisomerer Äthylenhalogenide gestoßen, der sich nicht ohne weiteres aus der van 't Hoff'schen Theorie ableiten läßt; es hat sich auch hier wiederum gezeigt, daß sich asym-

¹⁾ Hirsch, B. 27, 888 [1894]; Liebermann, B. 26, 246 [1893]; 27, 2039 [1894]; Holmberg, C. 1911, II, 1432.

metrie-isomere Verbindungen in quantitativer und auch in qualitativer Beziehung mindestens so stark wie struktur-isomere Körper unterscheiden können.

Es seien hier, entsprechend dem Gang der Untersuchung, zunächst die Reaktionsverhältnisse der Halogenide des bequem zugänglichen 2,4-Dinitro-stilbens auseinandergesetzt; dann folgen Angaben über das Verhalten der Halogenide des Stilbens selbst.

Das von Thiele und Escales¹⁾ entdeckte 2,4-Dinitro-stilben läßt sich leicht in zwei isomere Chloride der Formel



überführen. Zur Darstellung der höher schmelzenden Form (α -Form) vom Schmp. 167° chloriert man zweckmäßig in Chloroformlösung, während man das niedriger schmelzende Isomere (β -Form, Schmp. 141—142°) in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung des Stilbens erhält.

Ein Bromid des 2,4-Dinitrostilbens, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 185—186° ist schon von Thiele und Escales beschrieben worden; es soll als α -Bromid bezeichnet werden. Bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Dinitrostilbens entsteht aber noch ein isomeres Bromid (β -Bromid), welches sich durch langwierige, fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in reiner Form gewinnen läßt; es schmilzt bei 146°.

Diese vier Halogenide zeigen nun folgendes Verhalten gegen Pyridin: Die beiden isomeren Chloride gehen beim Erwärmen mit Pyridin unter Abspaltung je eines Moleküls Chlorwasserstoff in das gleiche Dinitro-monochlor-stilben, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 104°), über²⁾, indem eine der beiden Reaktionen mit einer sterischen Umlagerung verbunden ist. Von den beiden isomeren Bromiden zeigt die niedriger schmelzende (β -)Form mit Pyridin ebenfalls normale Halogenwasserstoffabspaltung, so daß sich ein Dinitro-monobromstilben der Formel $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 98—99°) bildet;

¹⁾ B. 34, 2846 [1901].

²⁾ A priori wäre natürlich auch eine Konstitutionsformel $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ denkbar; es soll aber der obigen der Vorzug gegeben werden, weil ja die Bildung der α -Chlorzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$, aus Zimtsäuredichlorid bei der Einwirkung von Pyridin zeigt, daß, wenigstens in diesem Falle, das in Nachbarstellung zum negativeren Radikal befindliche Halogenatom bei der Halogenwasserstoffabspaltung in der Verbindung zurückbleibt.

dagegen wird aus dem höher schmelzenden (α -)Bromid durch Pyridin nicht Bromwasserstoff sondern Brom herausgenommen, indem so dasjenige Dinitrostilben zurückgebildet wird, von dem ausgehend die beiden Bromide dargestellt worden sind.

Wir konstatieren hier also die bemerkenswerte Tatsache, daß einerseits asymmetrie-isomere Bromide (α -Bromid und β -Bromid), andererseits Chloride und Bromide analoger Konstitution und auch Konfiguration (α -Bromid und α -Chlorid) ganz wesentliche Unterschiede im Verhalten gegen ein und dasselbe Reagens zeigen können, indem Pyridin aus der einen Verbindung Halogen, aus der anderen aber Halogenwasserstoff abspaltet.

Es fragte sich nun, ob auch die Stilbenhalogenide selbst, also die Grundkörper der obigen Chloride und Bromide, ähnliche Reaktionsunterschiede zeigen. Das α -Stilbenchlorid (Schmp. 191—193°) erwies sich als außerordentlich stabil; selbst bei 200° wirkt Pyridin nicht merklich auf diesen Körper ein; dagegen ließ sich das isomere β -Stilbenchlorid (Schmp. 93—94°) beim Erhitzen mit Pyridin glatt in das Monochlorstilben, $C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$ (Schmp. 52—54°), überführen. Von den beiden isomeren Stilbenbromiden gab die niedriger schmelzende Form (β -Bromid), Schmp. 111°, mit Pyridin in der Hauptsache Monobromstilben, $C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$ (Schmp. 29°), während die höher schmelzende α -Form, Schmp. 236°, unter den gleichen Bedingungen zum allergrößten Teil in das bromfreie Stilben, Schmp. 124°, überging¹⁾. Also auch hier wiederum ein ausgesprochener Gegensatz im Verhalten zweier isomerer Bromide; die Stilbenbromide und ihre Nitro-Substitutionsprodukte entsprechen einander vollständig.

Durch die weitere Untersuchung wird nun festzustellen sein, ob auch bei den stereoisomeren Äthylenbromiden anderer Verbindungsklassen ähnliche Reaktionsunterschiede auftreten. Wahrscheinlich schließen sich die Zimtsäuredibromide ganz den Bromiden der Stilbenreihe an; wenigstens gibt die höher schmelzende Form auch hier beim Erwärmen mit Pyridin in der Hauptsache Brom ab²⁾; wichtig ist aber vor allem die Beantwortung der Frage, wie sich isomere Bromide mit cyclisch gebundenen asymmetrischen Kohlenstoff-

¹⁾ Siehe hierzu auch die Angaben von Ostromysslenski und Alabjew (J. pr. [2] 83, 506 [1911]) über die Abspaltung von Brom aus Stilbenbromid. Wir haben diese Reaktion schon im Jahre 1907 studiert; siehe L. Spiro, Dissertation, Zürich 1907.

²⁾ Siehe Pfeiffer und Langenberg, B. 43, 3039 [1910].

atomen verhalten werden ¹⁾. Erst nach Erledigung der diesbezüglichen Versuche soll auf die Theorie der studierten Reaktionen näher eingegangen werden.

Experimenteller Teil.

1. α - und β -2.4-Dinitro-stilben-chlorid, (O₂N)₂C₆H₃.CHCl.CHCl.C₆H₅ ²⁾.

Zur Darstellung des α -Chlorids chloriert man zweckmäßig in Chloroformlösung, zur Darstellung des isomeren β -Chlorids in Schwefelkohlenstofflösung.

a) α -Chlorid. Man übergießt 20 g gepulvertes 2.4-Dinitrostilben ³⁾ in einem Kölbchen mit 100 ccm Chloroform und leitet in das Gemisch bei hellem Tageslicht trocknes Chlorgas ein. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, so daß der Stilbenkörper bald in Lösung geht. Nach ca. 1/2-stündigem Einleiten von Chlor trübt sich die Lösung, und es fällt allmählich ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Er besteht aus fast reinem α -Chlorid; durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man den Körper in reiner Form; er bildet dann glänzende, schwach gelbstichige Blättchen vom Schmp. 167°. Die Ausbeute ist gut. Aus der Mutterlauge des α -Chlorids krystallisiert ein Gemenge der beiden Isomeren aus, welches man durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig trennen kann. Das α -Chlorid ist leicht löslich in Benzol, sowie in heißem Alkohol und heißem Eisessig; in Ligroin löst es sich nur wenig.

0.1194 g Sbst.: 0.0980 g AgCl. — 0.1150 g Sbst.: 0.0948 g AgCl. —
0.1137 g Sbst.: 8.8 ccm N (23.5°, 727.5 mm). — 0.1120 g Sbst.: 8.6 ccm N
(21.5°, 731 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂Cl₂. Ber. N 8.23, Cl 20.82.
Gef. » 8.31, 8.39, » 20.29, 20.38.

b) β -Chlorid. Man schlämmt 10 g 2.4-Dinitrostilben in 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf und leitet in das Gemenge bei hellem Tageslicht (man vermeide direktes Sonnenlicht) einen Strom von trockenem Chlor ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark, so daß das Dinitrostilben bald vollständig in Lösung geht. Nach einiger Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, und es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus (Schmp. 135–142°),

¹⁾ Daß 1.2-Dibromderivate von Cycloparaffinen bei der Einwirkung von tertiären Basen Bromabspaltung zeigen können, geht vor allem aus den Versuchen von v. Baeyer (A. 278, 108 [1893]), Willstätter und v. Schmaedel (B. 38, 1992 [1905]), sowie Harries und von Splawa-Neyman (B. 42, 693 [1909]) hervor; ob auch hier sterische Verhältnisse eine Rolle spielen, ist noch nicht untersucht worden; ebenso fehlt hier ein Vergleich analoger Chloride und Bromide.

²⁾ Siehe I. Spiro, Dissertation, Zürich 1907; Fr. Matzke, Dissertation, Zürich 1912.

³⁾ Thiele und Escales, B. 34, 2842 [1901].

der abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt ca. 6 g. Krystallisiert man den Niederschlag aus Eisessig um, so erhält man fast farblose, gelbstichige, prismatische Nadeln, die bei 141–142° schmelzen. Der Schmelzpunkt des Körpers bleibt konstant, wenn man noch einmal aus Alkohol krystallisiert. Eine Mischprobe von α - und β -Chlorid schmilzt bei ca. 130°. Aus der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge des β -Chlorids scheidet sich beim Verdunsten ein Gemenge der beiden Isomeren aus. Das β -Chlorid ist leicht löslich in Pyridin und Benzol; in heißem Eisessig und heißem Alkohol löst es sich gut.

0.1046 g Sbst.: 0.0880 g AgCl. — 0.1120 g Sbst.: 0.0930 g AgCl. —
0.1042 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 8.23, Cl 20.82.

Gef. » 8.48, » 20.80, 20.53.

2. 2,4-Dinitro- μ -chlor-stilben, $(O_2N)_2C_6H_3.CCl:CH.C_6H_5$ ¹⁾.

α - und β -2,4-Dinitrostilbenchlorid gehen bei der Einwirkung von Pyridin in das gleiche Dinitromonochlor-stilben vom Schmp. 104° über. Man erhitzt die Lösung von ca. 1 g α - oder β -Chlorid in 5 ccm reinem Pyridin 10 Stunden lang auf dem Wasserbad in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen. Hierbei wird die Flüssigkeit hellbräunlich; beim Verdunsten des Pyridins scheiden sich in reichlicher Menge gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 95–100° aus; es bleibt nur wenig nicht krystallisierende Mutterlauge zurück. Krystallisiert man das Reaktionsprodukt aus heißem Eisessig um, so erhält man gelbe, glänzende, prismatische, zum Teil der Länge nach verwachsene Nadeln, die bei 104° schmelzen. Eine Mischprobe der aus α - und β -Chlorid erhaltenen Körper zeigte keine Schmelzpunktdepression.

Der Körper ist sehr lichtempfindlich; die Krystalle färben sich im Licht allmählich rot. Er ist leicht löslich in Eisessig, Pyridin, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol. Über seine Umwandlung in ein Nitrophenyl-isatogen durch Belichtung der Pyridinlösung siehe die nächste Abhandlung.

Analyse einer Substanzprobe, dargestellt aus α -Chlorid.

0.1222 g Sbst.: 0.0543 g AgCl. — 0.1072 g Sbst.: 0.0475 g AgCl. —
0.1117 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 730.5 mm). — 0.1042 g Sbst.: 8.7 ccm N
(21°, 730 mm).

$C_{14}H_9O_4N_2Cl$. Ber. N 9.22, Cl 11.66.

Gef. » 9.64, 9.21, » 10.99, 10.97.

¹⁾ Vergl. Fußnote 2 auf S. 1813.

3. α - und β -2,4-Dinitro-stilben-bromid,
(O_2N)₂C₆H₃.CHBr.CHBr.C₆H₅ ¹⁾.

Man trägt in eine auf 100° erwärmte Lösung von 60 g 2,4-Dinitrostilben in 1200 g Eisessig 48 g Brom ein; es findet eine lebhaftere Reaktion statt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch, ohne weiter zu erwärmen, ca. 5 Minuten lang stehen und gießt es vorsichtig unter gutem Umrühren in 2½ l Wasser; der flockige, weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Er besteht aus einem Gemenge von α - und β -Bromid; zur Trennung der beiden Isomeren verwendet man am besten Alkohol. Man kocht das Gemisch mit soviel Alkohol aus, daß mindestens die Hälfte der Substanz ungelöst bleibt. Der Rückstand ist dann in der Hauptsache α -Bromid. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das α -Isomere in Form kleiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 185°; Thiele und Escales²⁾ geben für ihr Bromid den Schmp. 185—186° an. Aus der alkoholischen Mutterlauge des α -Bromids krystallisiert beim Verdunsten ein Gemenge von α - und β -Körper.

Um nun das β -Bromid rein abzuschneiden, muß man das so erhaltene Gemisch mehrmals aus heißem Alkohol fraktioniert umkrystallisieren. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung eines Gemenges der beiden Isomeren, welches noch reich an α -Bromid ist, fällt zunächst fast reines α -Bromid aus, während das β -Bromid, gemengt mit α -Bromid, im Filtrat bleibt. Hat man nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation ein Produkt erhalten, in welchem das β -Bromid schon stark überwiegt, dann kehren sich die Verhältnisse um. Dann krystallisiert aus der heißen alkoholischen Lösung des Gemenges beim Erkalten zuerst fast reines β -Bromid und dann erst das α -Bromid aus.

Das reine β -Bromid bildet ganz einheitlich aussehende, glänzende, kleine Blättchen von schwach gelbstichiger Farbe, die bei 145—146° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, gut löslich in Äther und heißem Alkohol.

Analyse des β -Bromids.

0.1537 g Sbst.: 0.1354 g AgBr.

C₁₄H₁₀O₄N₂Br₂. Ber. Br 37.21. Gef. Br 37.49.

4. Verhalten der isomeren 2,4-Dinitro-stilben-bromide
gegen Pyridin³⁾.

a) Verhalten des α -Bromids. Man erwärmt eine Lösung von 3 g des Bromids in 10 ccm reinem Pyridin ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbad; dann läßt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es scheiden sich dicke, gelbe Krystalle aus,

¹⁾ Siehe E. Kramer, Dissertation, Zürich 1909; Fr. Matzke, l. c.

²⁾ B. 34, 2842 [1901].

³⁾ Siehe auch L. Spiro, l. c.; E. Kramer, l. c.

die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Man erhält so in guter Ausbeute kompakte bis prismatische, durchsichtige, glänzende, gelbe Krystalle, die bei 140° schmelzen. — Da nun das Pyridin-Einwirkungsprodukt bromfrei ist, dasselbe ferner in Krystallgestalt und Schmelzpunkt vollständig mit dem 2,4-Dinitrostilben (Schmp. 140°) übereinstimmt, auch eine Mischprobe beider Verbindungen keine Schmelzpunktsdepression zeigt, so ist also bei der Einwirkung von Pyridin auf das α -2,4-Dinitrostilbenbromid 2,4-Dinitrostilben entstanden, mithin in der Hauptsache Brom und nicht etwa Bromwasserstoff abgespalten worden. — Kaliumhydroxyd und Kaliumjodid in alkoholischer Lösung wirken ebenfalls bromabspaltend.

b) Verhalten des β -Bromids; Darstellung des 2,4-Dinitro- μ -brom-stilbens, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Man löst 1.2 g reines β -Bromid in 5 ccm reinem Pyridin und erwärmt die Lösung ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Gießt man nun die Flüssigkeit nach dem Erkalten in viel Wasser, so scheidet sich ein bräunliches Öl ab, welches nach einigen Stunden erstarrt. Die Ausbeute an rohem, auf Ton abgepreßtem Reaktionsprodukt beträgt 0.7 g; der Schmelzpunkt liegt bei 75 — 90° . Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet der Körper schöne, gelbe, durchsichtige Tafeln, die bei 98 — 99° schmelzen, aber schon einige Grade vorher weich werden. Es liegt hier die Monobromverbindung $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vor; sie ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, gut löslich in Eisessig und Alkohol; im hellen Tageslicht, schneller im direkten Sonnenlicht, färbt sie sich rot. Bei der Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Soda geht sie in das entsprechende Dinitro-tolan, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, über.

Analyse des Monobromkörpers.

0.1487 g Sbst.: 0.0788 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br 22.92. Gef. Br 22.55.

5. Verhalten der isomeren Stilben-chloride gegen Pyridin.

Zur Darstellung der beiden stereoisomeren Stilbenchloride¹⁾ wurde eine Lösung von Stilben in Äther im Dunkeln mit Chlor gesättigt und dann einige Zeit hindurch ins Sonnenlicht gestellt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte zunächst das höher schmelzende (α -)Chlorid aus (Nadeln vom Schmp. 191 — 193°); die Mutterlauge gab beim Verdunsten Blättchen des niedriger schmelzenden (β -)Chlorids, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 93 — 94° zeigten.

¹⁾ Siehe hierzu Laurent; Berz. Jahresber. 25, 620.

Aus dem α -Chlorid durch Einwirkung von Pyridin Chlorwasserstoff abzuspalten, ist nicht gelungen; selbst bei einer Temperatur von 200° (Einwirkung im Einschmelzrohr) bleibt das Chlorid im wesentlichen unverändert. Hingegen geht das β -Chlorid bei dieser Temperatur mit Pyridin in das Monochlor-stilben, $C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$, über.

Eine Lösung von 1 g β -Stilbenchlorid (Schmp. $93-94^{\circ}$) in 3 ccm reinem Pyridin wurde 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Beim freiwilligen Verdunsten der ein wenig braun gefärbten Flüssigkeit schieden sich klare, fast farblose Krystalldrusen aus; sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so neben wenigen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 190° als Hauptprodukt der Reaktion klare, glänzende, zum Teil in einander geschachtelte Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $51-54^{\circ}$ lag. Die Chlorbestimmung einer noch einmal aus Alkohol umkrystallisierten Substanzprobe, Schmp. $52-54^{\circ}$, gab folgendes Resultat: 0.1145 g Sbst.: 0.0763 g AgCl = 16.48% Cl; es war also Monochlor-stilben entstanden, dessen Chlorgehalt 16.14% beträgt; in der Literatur ist als Schmelzpunkt des Körpers 54° angegeben.

Bei Wasserbad-Temperatur wirkt Pyridin in einigen Stunden kaum auf das β -Stilbenchlorid ein, während die beiden isomeren 2,4-Dinitro-stilbenchloride unter diesen Bedingungen nach obigem glatt 1 Molekül Chlorwasserstoff abgeben.

6. Verhalten der isomeren Stilben-bromide gegen Pyridin¹⁾.

Zur Darstellung der beiden isomeren Stilbenbromide²⁾ wurde eine Lösung von 20 g Stilben in 200 ccm Schwefelkohlenstoff allmählich unter Eiskühlung mit einer Lösung von 20 g Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und das Ganze einige Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Dann wurde abfiltriert; der Niederschlag bestand aus fast reinem, höher schmelzendem (α -)Bromid vom Schmp. 236° ; er wurde zur Reinigung mit der 30-fachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht. Ausbeute 26 g. — Aus dem Filtrat schied sich beim Verdunsten das niedriger schmelzende (β -)Bromid aus, verunreinigt mit etwas α -Bromid und unverändertem Stilben; durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wurden schließlich etwa 2.5 g fast reines β -Bromid vom Schmp. 111° erhalten.

¹⁾ Nach Versuchen von K. v. Swidzinski; s. auch L. Spiro; l. c.

²⁾ s. hierzu Wislicenus und Seeler, B. **28**, 2694 [1895].

Brom-Bestimmung des α -Bromids.

0.1936 g Sbst.: 0.2120 g AgBr.

Ber. Br 47.06. Gef. Br 46.60.

Brom-Bestimmung des β -Bromids.

0.1333 g Sbst.: 0.1369 g AgBr. — 0.1487 g Sbst.: 0.1536 g AgBr.

Ber. Br 47.06. Gef. Br 43.70, 43.96.

a) Verhalten des α -Bromids. Eine Lösung von 2 g α -Bromid in 25 g reinem Pyridin wurde 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurde die schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit in 300 ccm Wasser gegossen und das Ganze mit 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Verdunsten — zunächst an freier Luft, dann zur Entfernung des Pyridins im Vakuum — 0.75 g Rückstand. Derselbe bestand in der Hauptsache aus schönen, fast farblosen, monoklinen Tafeln, die ganz unverkennbar den charakteristischen Habitus des Stilbens besaßen; sie waren durch eine geringe Menge einer öligen Substanz verunreinigt. Zeigte schon der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes, Schmp. ca. 120°, daß wirklich Stilben vorlag, so wurde diese Annahme zur Gewißheit erhoben durch das Resultat einer Brombestimmung, zu der mit Absicht die nicht abgepreßten, also nicht weiter gereinigten Krystalle verwandt wurden: 0.1656 g Sbst.: 0.0061 g AgBr = 1.57 % Br; der Bromgehalt war also nur geringfügig.

Bei einem weiteren Versuche zur Abspaltung von Brom aus α -Stilbenbromid durch Erwärmen mit Pyridin (Bedingungen wie oben) wurde das Reaktionsprodukt so isoliert, daß die Pyridinlösung in Wasser gegossen und dann einfach der entstandene Niederschlag abfiltriert wurde. Es wurde so in guter Ausbeute rohes Stilben vom Schmp. ca. 120° erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, fast farblose Blättchen vom Schmp. 124–125° bildete; der Schmelzpunkt des reinen Stilbens liegt bei 124°.

b) Verhalten des β -Bromids. Eine Lösung von 1.6 g β -Bromid in 12 ccm reinem Pyridin wurde 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die dunkelbraune Flüssigkeit in 400 ccm Eiswasser gegeben. Es schied sich ein nur wenig gefärbtes Öl aus, welches aber nicht von der wäßrigen Schicht getrennt werden konnte. Daher wurde das Ganze mit ca. 600 ccm Äther ausgeschüttelt; die ätherische Schicht hinterließ beim Verdunsten — zuerst an freier Luft, dann zur Entfernung des Pyridins im Vakuumexsiccator über P_2O_5 — einen öligen Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit etwas absolutem Äther aufgenommen und dann das ätherische Filtrat ins Vakuum gestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers resultierte

eine fast farblose, krystallinische Masse, die bei etwa 29° schmolz. Die Ausbeute betrug 1 g. Schon der niedrige Schmelzpunkt wies darauf hin, daß in der Hauptsache Monobrom-stilben, $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot C_6H_5$ (Schmp. 31°), vorlag; eine Brombestimmung gab dementsprechend folgendes Resultat: 0.4161 g Subst.: 0.2648 g AgBr = 27.08 % Br. Berücksichtigt man nun, daß nach den weiter oben angegebenen Brombestimmungen das angewandte β -Stilbenbromid eine gewisse, wenn auch kleine Menge Stilben beigemischt enthielt, so sollte bei der studierten Reaktion, unter der Voraussetzung, daß aus dem β -Stilbenbromid mit Pyridin normalerweise Bromwasserstoff und kein Brom abgespalten wird, ein stilbenhaltiges Monobromstilben mit einem Bromgehalt von 28.16% entstehen (Br-Gehalt des reinen Monobromstilbens 30.85%). Da in Wirklichkeit ein Bromgehalt von 27.08 % gefunden worden ist, so folgt, daß in der Tat das Hauptprodukt der Einwirkung von Pyridin auf β -Stilbenbromid Monobromstilben ist.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1912.

233. P. Pfeiffer: Umlagerungen im Licht. I.

(Eingegangen am 22. Mai 1912.)

Im Folgenden soll kurz über eine Umlagerungsreaktion im Sonnenlicht berichtet werden, die glatt zu Verbindungen der Indolreihe führt.

Läßt man eine Pyridinlösung des 2,4-Dinitro- μ -chlor-stilbens¹⁾, $O_2N \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \cdot CCl : CH \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle$, kurze Zeit im Sonnenlicht stehen,
 NO_2

so färbt sie sich je nach der Konzentration bald schön orange bis orangerot. Das Reaktionsprodukt kann leicht isoliert werden; es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin glänzende, rote, durchsichtige Täfelchen, die bei 206° schmelzen. Nach dem Ergebnis der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung kommt dem Körper die Formel $C_{14}H_8O_4N_2$ zu, so daß seine Zusammensetzung mit der des 2,4-Dinitro-tolans, $(O_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C : C \cdot C_6H_5$, übereinstimmt.

Daß aber kein Tolan dieser Formel vorliegen kann, folgt schon aus dem hohen Schmelzpunkt und der tiefen Farbe unseres Körpers,

¹⁾ Darstellung s. vorige Abhandlung (S. 1814 dieses Heftes der Berichte): Reaktionsunterschiede stereoisoimerer Äthylenhalogenide. I.