

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

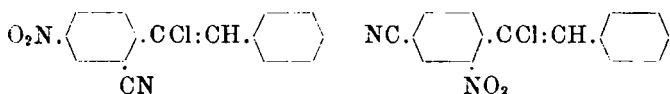
so färbt sie sich je nach der Konzentration bald schön orange bis orangerot. Das Reaktionsprodukt kann leicht isoliert werden; es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin glänzende, rote, durchsichtige Täfelchen, die bei 206° schmelzen. Nach dem Ergebnis der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung 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.

vor allem aber aus der Tatsache, daß das wirkliche 2,4-Dinitrotolan, welches sich aus dem 2,4-Dinitro-brom-stilben¹⁾, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CBr}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Soda darstellen läßt, grundverschieden von dem Lichtreaktionsprodukt ist; es bildet gelbe Nadeln, die durch Belichtung ebenfalls in den roten Körper übergehen.

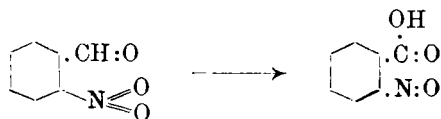
Um nun für den letzteren eine Konstitutionsformel aufstellen zu können, war es vor allem wichtig, zu wissen, welche der beiden Nitrogruppen des Dinitrochlorstilbens resp. Dinitrotolans an der Umlagerungsreaktion beteiligt ist. Die Frage mußte sich durch die Untersuchung der beiden isomeren Nitro-cyan-chlor-stilbene:



entscheiden lassen. Als nun diese beiden Verbindungen, deren Darstellung im experimentellen Teil der Arbeit näher beschrieben ist, in Pyridinlösung belichtet wurden, stellte es sich heraus, daß zwar der *o*-Nitrokörper die Lichtreaktion sehr schön zeigt, daß sich aber der isomere *p*-Nitrokörper unter den gleichen Bedingungen nicht in ein tieffarbiges Produkt umwandeln läßt.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß nur die *o*-Nitrogruppe des 2,4-Dinitrochlorstilbens für die vorliegende Reaktion von Bedeutung ist. Da sich nun ferner gezeigt hat, daß der Zustand der *C,C*-Brücke eine maßgebende Rolle bei der Entstehung der roten Substanz spielt, indem 2,4-Dinitrostilben, im Gegensatz zum 2,4-Dinitrochlorstilben, 2,4-Dinitrobromstilben und 2,4-Dinitrotolan durch das Sonnenlicht nicht wesentlich verändert wird²⁾, so kommen wir zu dem Schlusse, daß die *C,C*-Brücke und die zu ihr *ortho*-ständige Nitrogruppe im Licht mit einander reagieren.

Unter Berücksichtigung der bekannten, von Ciamician und Silber³⁾ zuerst aufgefundenen Umlagerung des *o*-Nitrobenzaldehyds im Sonnenlicht in die *o*-Nitrosobenzoesäure:

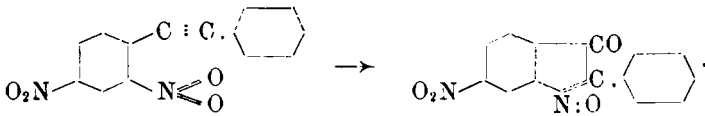


¹⁾ Vergl. S. 1816.

²⁾ Diese Angaben beziehen sich auf die Pyridinlösungen der betreffenden Substanzen.

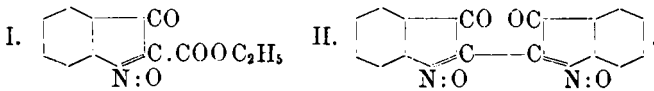
³⁾ B. 34, 2040 [1901]; 35, 1992 [1902].

stellen wir uns die neue Lichtreaktion am einfachsten so vor, daß die Dinitro - monohalogen - stilbene zunächst unter Halogenwasserstoffabspaltung in das Dinitrotolan übergehen, worauf ein Sauerstoffatom der *ortho*-ständigen Nitrogruppe an das α -Kohlenstoffatom der Seitenkette wandert und unter Absättigung der frei gewordenen Valenzen Ringschluß eintritt:

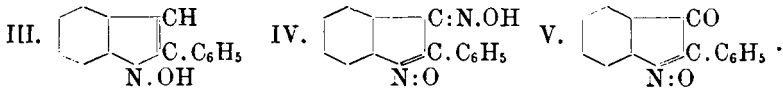


Nach dieser Formulierung rechnen wir unseren Körper zu den durch Baeyers klassische Untersuchungen über die Konstitution des Indigblaus bekannt gewordenen Isatogenen, so daß er rationell als 6-Nitro-2-phenyl-isatogen bezeichnet werden muß.

Baeyer¹⁾ hat in seinen Arbeiten die folgenden beiden Isatogene beschrieben, den gelben Isatogensäureester (I) und das rote Diisatogen (II); er erhielt sie aus den entsprechenden Acetylenverbindungen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, also nach einer Methode, der unsere Lichtreaktion an die Seite gestellt werden kann²⁾.



Ein Indolderivat, welches dem Umwandlungsprodukt des Dinitrochlorstilbens noch näher steht als die Baeyerschen Verbindungen, ist das von Angeli und Angelico³⁾ vor einiger Zeit aus dem Oxyphenyl-indol (III) über das Oxim (IV) erhaltene Keton (V); es bildet rote Blättchen vom Schmp. 186°. Unser Körper ist als Nitroderivat der Verbindung von Angeli und Angelico zu betrachten; seine Eigenschaften, vor allem Farbe und Schmelzpunkt, harmonieren gut mit dieser Auffassung.



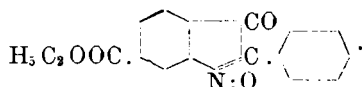
¹⁾ B. 14, 1741 [1881]; 15, 50, 780 [1882].

²⁾ Gewöhnlich formuliert man die Isatogene mit dreiwertigem Stickstoff, indem man die Gruppierung $\text{—N} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C} <$ in diesen Körpern annimmt; ich

glaube, daß die in der vorliegenden Arbeit angewandte chinoide Schreibweise der Isatogene den Eigenschaften und den Darstellungsweisen derselben ebensogut gerecht wird wie die ältere; sie hat vielleicht den Vorzug, die farbige Natur der Körper besser zu erklären.

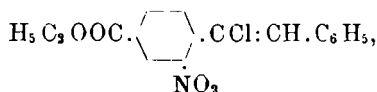
³⁾ R. A. L. [5] 15, II, 761 [1907]; C. 1907, I, 732.

Analog dem 6-Nitro-2-phenyl-isatogen lassen sich noch eine ganze Reihe von Isatogenderivaten durch Belichtung entsprechender Nitrochlorstilbene gewinnen. Beschrieben sei hier die Darstellung des 6-Carboxäthyl-2-phenyl-isatogens:



Man geht aus von dem zuerst von Ullmann und Gschwind¹⁾ dargestellten 2-Nitro-4-cyan-stilben, $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

verwandelt das Stilben über das Dichlorid: $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in den Monochlorkörper $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und behandelt dann den letzteren in heißer, alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff²⁾. Es entsteht so der Ester



der in Pyridinlösung im Sonnenlicht das gesuchte Carboxäthyl-phenyl-isatogen gibt: leuchtend orangefarbene Nadeln vom Schmp. 138°.

Anhangsweise seien noch einige Daten über das 2,2'-Dinitro- μ -chlor-stilben, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$ und das entsprechende 2,2'-

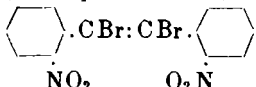
Dinitro-tolan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, mitgeteilt, zwei Körper, deren Pyridinlösungen sich ebenfalls im Sonnenlicht schön orange bis rot färben, indem wohl auch hier ein Isatogenderivat entsteht.

Das 2,2'-Dinitro-chlor-stilben (Schmp. 124°) läßt sich leicht durch Einwirkung von Pyridin auf das 2,2'-Dinitro-stilbenchlorid (Schmp. 152—153°) gewinnen, welches letzteres das Einwirkungsprodukt von Chlor auf das 2,2'-Dinitrostilben³⁾ darstellt. Erwärmt man den Monochlorkörper mit alkoholischem Kali, so geht er in das 2,2'-Dinitrotolan über; es bildet schöne, gelbe, glänzende Nadeln, die bei 192—193° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen (die Schmelze des

¹⁾ B. 41, 2291 [1908].

²⁾ Über die hier angewandte Methode zur Umwandlung aromatischer Nitrile in die entsprechenden Säureester, siehe Pfeiffer und Matton, B. 44, 1113 [1911].

³⁾ Bischoff, B. 21, 2072 [1888].

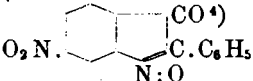
2,2'-Dinitrostilbens, Schmp. 197—198°, ist gelb gefärbt). Das Bromid des Dinitrotolans  zeigt den Schmp. 217°; es ist

durch die Eigenschaft charakterisiert, ein lockeres Benzoladditionsprodukt zu geben, und unterscheidet sich so von dem schon bekannten, bei 224° schmelzenden 2,2'-Dinitro-stilbenbromid, welches sich nicht mit Benzol verbindet.

Von diesen Körpern sind das 2,2'-Dinitro-stilbenchlorid und das 2,2'-Dinitrotolan vor kurzem schon von Kliegl und Haas¹⁾ beschrieben worden; unsere Beobachtungen, die vor Erscheinen der Arbeiten von Kliegl und Haas²⁾ gemacht worden sind, stehen mit denen der beiden Forscher in guter Übereinstimmung und ergänzen sie, wie aus dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ersichtlich ist, in mehreren Punkten³⁾.

Experimentelles.

Die experimentellen Daten sind in der Hauptsache den Dissertationen der HHrn. A. Fornet, E. Kramer, Fr. Matzke und L. Spiro entnommen; auf die speziellen Beiträge der einzelnen Mitarbeiter wird bei den betreffenden Verbindungen hingewiesen.

1. 6-Nitro-2-phenyl-isatogen, 

Man setzt die konzentrierte Lösung von 1 g des 2,4-Dinitro- μ -chlor-stilbens⁴⁾ in Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit rot; nach ca. 1-tägiger Belichtung haben sich auf dem Boden des Gefäßes in reichlicher Menge

¹⁾ B. 44, 1209 [1911].

²⁾ Siehe Kramer, Dissertation, Zürich 1909.

³⁾ So haben wir die Umwandlung des Dinitrostilbenchlorids in das Dinitrotolan, welche Kliegl und Haas in einer Reaktion durchgeführt haben (Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung), in zwei Phasen zerlegt, indem wir zunächst mit Hilfe von Pyridin ein Molekül Chlorwasserstoff abspalteten und dann das letzte Molekül Chlorwasserstoff mit alkoholischem Kali herausnahmen. In der Dissertation von Kramer siehe auch schon Angaben über die Umwandlung des 2,4-Dinitro-tolans in den entsprechenden Isatogenkörper.

⁴⁾ Fr. Matzke, E. Kramer.

⁵⁾ Darstellung siehe vorhergehende Abhandlung: P. Pfeiffer, Reaktionsunterschiede stereoisomereser Äthylenhalogenide. I.

rote Blättchen abgeschieden. Man filtriert sie ab und läßt das Filtrat verdunsten, wodurch noch weitere Mengen des roten Körpers gewonnen werden. Aus Pyridin umkrystallisiert, bildet der Körper granatrote Blättchen vom Schmp. 206°; aus Eisessig erhält man ihn in Form granatroter, langer Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute beträgt ca. 0.75 g aus 1 g Ausgangsmaterial.

Der Körper ist mit tieforanger Farbe gut löslich in Pyridin und Benzol; schwerer löst er sich in Eisessig und zwar mit gelber Farbe; noch weniger ist er in Alkohol löslich. Kocht man ihn mit wäßrigem Kali, so tritt ein starker Geruch nach Benzaldehyd auf. Leitet man in seine Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur Schwefeldioxyd ein, so scheiden sich kleine, bräunlichschwarze Blättchen aus, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf den Isatogenkörper bildet sich ferner eine aus Eisessig in gelben Blättchen krystallisierende Substanz vom Schmp. 257—258°, die in verdünntem, wäßrigem Ammoniak und verdünntem, wäßrigem Alkali leicht löslich ist; wahrscheinlich liegt hier das 6-Nitro-2-phenyl-indoxyl vor.

(Ein quantitativer Versuch zeigte, daß der Körper chlorfrei ist.)

0.1681 g Sbst.: 0.3907 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 10.2 ccm N (19.5°, 720 mm).

C₁₄H₈O₄N₂. Ber. C 62.69, H 3.00, N 10.48.

Gef. » 63.39, 62.70, » 3.35, 3.46, » 10.34.

Mol.-Gew.-Bestimmung.

0.1117 g Sbst. in 19.49 g Benzol, Gefrierpunktsdepression 0.107°.

0.0739 » » » 16.98 » » » » 0.082°.

Ber. 268. Gef. 262, 260.

2. 4-Nitro-2-cyan-stilben-
chlorid, $\text{O}_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾
CN

Man leitet in eine Lösung von 4 g 4-Nitro-2-cyan-stilben ²⁾ in Chloroform ca. 2 Stunden lang einen kräftigen Chlorstrom ein und stellt die mit Chlor gesättigte Lösung einige Tage lang ins Sonnenlicht. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt dann ein klares, gelbes bis rötliches Öl, welches bald partiell erstarrt. Verreibt man es nun in kleinen Portionen mit wenig Eisessig, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches mit etwas Äther gewaschen und dann aus Chloroform umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an Chlorid beträgt etwa 2 g.

¹⁾ A. Fornet.

²⁾ Darstellung siehe Ullmann und Gschwind, B. 41, 2296 [1903].

Das Chlorid bildet feine, glänzende, farblose Nadelchen, die bei 118—119° schmelzen, aber schon bei ca. 110° weich werden; es ist löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol.

0.1404 g Sbst.: 0.1266 g AgCl. — 0.1210 g Sbst.: 0.1080 g AgCl.
 $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 22.12. Gef. Cl 22.30, 22.07.

3. 4-Nitro-2-cyan- μ -chlor-stilben, $O_2N \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot CCl : CH \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle^1$.
 CN

Es gelingt nicht, aus dem 4-Nitro-2-cyan-stilbenchlorid mit Hilfe von Pyridin bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoff abzuspalten. Zur Darstellung des Monochlorkörpers erhitzt man eine Lösung von 2 g Chlorid in ca. 20 ccm Pyridin etwa 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150—170°. Gießt man dann die braun bis schwarz gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser, so setzt sich ein grauer Niederschlag ab, den man zweckmäßig aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Denselben Körper erhält man durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Soda auf das Stilbenchlorid. Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung von 20 g des Chlorids mit einer Lösung von 10 g Soda in 50-proz. Alkohol, kocht das Ganze ca. 5 Minuten lang und läßt dann erkalten. Es scheiden sich dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 130° ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden.

Der Monochlorkörper bildet lange, gelbstichige, seidenglänzende Nadeln, die bei 134° schmelzen; sie sind leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Benzol, gut löslich in Eisessig; die Lösung in Pyridin verändert sich im Sonnenlicht nicht wesentlich; es tritt weder eine orange, noch eine rote Färbung auf.

0.1154 g Sbst.: 0.0584 g AgCl. — 0.1046 g Sbst.: 0.0524 g AgCl.
 $C_{15}H_9O_2N_2Cl$. Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 12.51, 12.38.

4. 2-Nitro-4-cyan-stilben-chlorid, $NC \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5^2$.
 NO₂

Man gibt zu 4 g pulverisiertem 2-Nitro-4-cyan-stilben³⁾ soviel Chloroform, daß ein Teil der Substanz ungelöst bleibt, und leitet nun bei hellem Tageslicht, ohne zu erwärmen, einen kräftigen trocknen Chlorstrom durch die Aufschlammung. Durch die auftretende Reaktionswärme geht der Stilbenkörper vollständig in Lösung, dann beginnt allmählich das Dichlorid in krystallinischer Form auszufallen. Nach etwa 1/2 Stunde ist die Reaktion beendet; man saugt den Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus Eisessig um.

¹⁾ A. Fornet; E. Kramer. ²⁾ Fr. Matzke.

³⁾ Darst. siehe Ullmann und Gschwind, B. 41, 2294 [1908].

Das Chlorid bildet glänzende, farblose Blättchen, die bei 196—197° schmelzen; sie sind gut löslich in kaltem Pyridin, heißem Chloroform, heißem Eisessig und heißem Benzol.

0.1153 g Sbst.: 0.1013 g AgCl. — 0.1540 g Sbst.: 0.1390 g AgCl¹⁾.

C₁₅H₁₀O₂N₂Cl₂. Ber. Cl 22.12. Gef. Cl 21.72, 22.32.

5. 2-Nitro-4-cyan- μ -chlor-stilben, $\text{NC} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾.
NO₂

Bei Wasserbadtemperatur wirkt Pyridin nicht merklich auf das 2-Nitro-4-cyan-stilbenchlorid ein. — Zur Darstellung des Monochlorkörpers erwärmt man eine Lösung von 2 g Chlorid in 20 ccm Pyridin 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150—170°. Dann gießt man die tiefbraune Flüssigkeit unter Umrühren in kaltes Wasser und krystallisiert den Niederschlag, der nach dem Abpressen auf Ton bei ca. 144° schmilzt, aus siedendem Eisessig um.

Den gleichen Körper erhält man durch Einwirkung von überschüssiger, krystallisierter Soda auf eine alkoholische Lösung des Chlorids bei Wasserbadtemperatur. 4 g Chlorid sind so in ca. 5 Stunden umgesetzt; Ausbeute 2 g.

Die Verbindung bildet stark glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 162—163°; sie ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin, gut löslich in Benzol und heißem Eisessig. Die Pyridinlösung färbt sich im Sonnenlicht allmählich schön orangerot; hierbei entsteht ein gut krystallisierendes Isatogenderivat, welches demnächst beschrieben werden soll.

0.1201 g Sbst.: 0.0630 g AgCl. — 0.1441 g Sbst.: 0.0754 g AgCl.

C₁₅H₉O₂N₂Cl. Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 12.97, 12.94.

6. 2-Nitro-4-carboxäthyl- μ -chlor-stilben, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾.
NO₂

Man löst 5 g 2-Nitro-4-cyan- μ -chlor-stilben in absolutem Alkohol und leitet in die auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzte Lösung trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt die Flüssigkeit erkalten und gießt sie unter stetem Rühren langsam in kaltes Wasser. Es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, den man gut mit Wasser wäscht, auf Ton

¹⁾ Die Analysen beziehen sich auf eine Substanzprobe, die nach einem etwas komplizierteren Verfahren dargestellt worden ist: siehe Fernet, Dissertation, Zürich 1908.

²⁾ A. Fernet; Fr. Matzke.

³⁾ Fr. Matzke.

trocknet und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt beträgt ca. 4 g.

Der Körper bildet schöne, glänzende, weingelbe Blättchen vom Schmp. 98°. Er ist sehr lichtempfindlich; im direkten Sonnenlicht färbt er sich schnell orangerot; auch im zerstreuten Tageslicht tritt allmählich Rotfärbung ein. Er ist sehr leicht löslich in Pyridin und Benzol, gut löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1263 g Sbst.: 5.1 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{17}H_{14}O_4NCl$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.44.

7. 2-Nitro-4-carboxyl- μ -chlor-stilben,
 $HOOC.C_6H_3(NO_2).CCl:CH.C_6H_5$ ¹⁾.

Man löst den zugehörigen Äthylester in 50-proz. Eisessig, gibt eine der Eisessigmenge gleiche Quantität konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erhitzt dann das Ganze etwa 3–4 Stunden lang auf dem Wasserbad, wobei man dafür Sorge trägt, daß kein direktes Sonnenlicht in den Kolben scheint. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Flüssigkeit langsam unter Umrühren in kaltes Wasser; es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Verseifungsprodukt bei 185°. Die Ausbeute beträgt 2 g aus 3 g Ester.

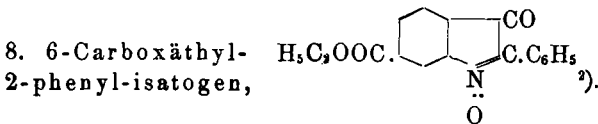
Vollständig rein erhält man die Säure über ihr Natriumsalz. Von wäßriger Soda wird sie bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, dagegen löst sie sich in diesem Reagens beim Erwärmen unter Kohlendioxyd-Entwicklung leicht auf. Läßt man die filtrierte Lösung langsam erkalten, so scheidet sich das gesuchte Natriumsalz in glänzenden, flachen, gelblichen Nadelchen ab. Die aus dem Salz zurückgewonnene Säure schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 186°; sie bildet glänzende, durchsichtige, hellgelbe (etwas grünstichige) Täfelchen.

Die Säure ist sehr lichtempfindlich; schon im zerstreuten Tageslicht geht sie allmählich in eine orangerote Substanz über; sie ist spielend löslich in Pyridin, gut löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig; in Benzol löst sie sich nur schwer.

0.1038 g Sbst.: 4.6 ccm N (25°, 726 mm). — 0.1319 g Sbst.: 0.0641 g AgCl.

$C_{15}H_{10}O_4NCl$. Ber. N 4.63, Cl 11.70.

Gef. » 4.85, » 12.02.



Man löst 4 g 2-Nitro-4-carboxäthyl- μ -chlor-stilben in Pyridin und setzt die Lösung ca. 2 Tage lang dem direkten Sonnenlicht aus.

¹⁾ Vergl. Fußnote 3 auf S. 1826.

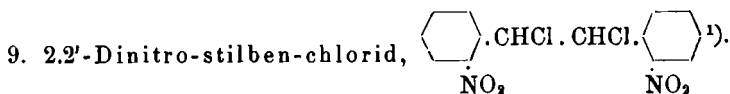
²⁾ Fr. Matzke.

Schon nach kurzer Belichtung färbt sich die Lösung rot. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man das Pyridin verdunsten; es scheidet sich dann das Umwandlungsprodukt in reichlicher Menge aus. Die Ausbeute beträgt ca. 2 g. Wenn nötig, krystallisiert man den Körper aus Pyridin um. Er bildet lauge, flache, glänzende, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 138°; er ist mit oranger Farbe gut löslich in Benzol und Pyridin, etwas schwerer löslich in Eisessig; in kaltem Alkohol löst er sich nur wenig mit gelber Farbe, in heißem Alkohol besser mit oranger Farbe.

0.1800 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 5.0 ccm N (18°, 726 mm).

C₁₇H₁₃O₄N. Ber. C 69.15, H 4.44, N 4.76.

Gef. » 69.11, » 4.74, » 4.72.



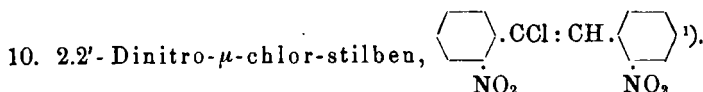
Man sättigt die Lösung von 2,2'-Dinitrostilben²⁾ in Chloroform mit Chlor und stellt sie für einige Tage ans Licht. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt dann eine harzige Masse zurück, die mit etwas Äther verrieben wird. Den festen Rückstand krystallisiert man mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um.

Der Körper bildet schwach gelbstichige, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 152—153°; er ist gut löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer löslich in Alkohol.

0.1148 g Sbst.: 0.0961 g AgCl. — 0.1320 g Sbst.: 0.1091 g AgCl. — 0.1110 g Sbst.: 8.8 ccm N (21.5°, 719.5 mm). — 0.1068 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 719 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂Cl₂. Ber. Cl 20.82, N 8.23.

Gef. » 20.69, 20.44, » 8.51, 8.28.



Man erwärmt 1 g 2,2'-Dinitro-stilbenchlorid 5 Stunden lang im Bombenrohr mit 12—15 ccm Pyridin auf 160—170° und gibt dann die braun gewordene Flüssigkeit in viel Wasser. Es setzt sich ein schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag ab, der aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird.

¹⁾ L. Spiro.

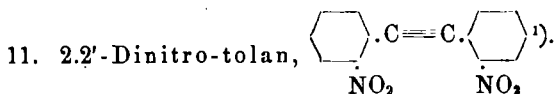
²⁾ Es wurde zu diesem Versuche ein Gemenge von *cis*- und *trans*-2,2'-Dinitro-stilben angewandt; über die Darstellung desselben siehe Bischoff, B. 21, 2072 [1888].

Der reine Monochlorkörper bildet gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 124°; er ist gut löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol; etwas löslich in leicht siedendem Ligroin; seine Lösung in Pyridin färbt sich im Sonnenlicht schön orangefarben.

0.0993 g Sbst.: 0.0484 g AgCl. — 0.1033 g Sbst.: 9.0 ccm N (21°, 730 mm). — 0.0912 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 730.5 mm).

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

Gef. » 12.05, » 9.57, 9.34.



Man gibt zu einer Lösung von 5 g 2.2'-Dinitro- μ -chlorstilben in gew. Alkohol eine konzentrierte Lösung von 16 g Natriumhydroxyd in 50-proz. Alkohol und kocht das Gemisch ca. 30 Minuten lang am Rückflußkühler. Dann gießt man die grün gewordene Flüssigkeit in viel Wasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn mehrfach aus Alkohol um.

Das reine Dinitrotolan bildet große, glänzende, gelbe, in Alkohol, Benzol, Pyridin und Aceton lösliche Nadeln vom Schmp. 192—193°; seine Schmelze ist tiefrot gefärbt, während das entsprechende Dinitrostilben vom Schmp. 197—198°²⁾ eine gelbe Schmelze gibt. Die Mischprobe der beiden Körper schmilzt bei 187—188°. Ganz charakteristisch unterscheiden sich »Tolan« und »Stilben« im Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und vor allem bei der Belichtung ihrer Pyridinlösungen.

Dinitrotolan löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst tiefgelb; nach einiger Zeit nimmt die Lösung eine schön braunorange Färbung an. Dinitrostilben gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine hellgelbe Lösung, die im Verlaufe von 48 Stunden höchstens minimal nachdunkelt.

Die Lösung von Dinitro-tolan in Pyridin wird im Sonnenlicht bald tieforangefarben; dagegen färbt sich die Pyridinlösung des Dinitrostilbens unter den gleichen Umständen nur etwas dunklergelb.

0.1069 g Sbst.: 9.9 ccm N (18°, 726 mm). — 0.0911 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{14}H_9O_4N_2$. Ber. N 10.48. Gef. N 10.20, 10.49.

Auf folgende Weise kann man das Dinitrotolan leicht in ein Dibromid überführen: Man versetzt eine ätherische Lösung des Tolans mit überschüssigem Brom und läßt das Reaktionsgemisch einige Tage im Sonnenlicht stehen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine rote, stechend

¹⁾ E. Kramer.

²⁾ Die sogenannte *trans*-Form.

riechende Flüssigkeit zurück, aus der sich allmählich ein gelbes Krystallpulver abscheidet: es schmilzt bei ca. 207°. Krystallisiert man das Rohprodukt mehrfach aus Chloroform oder auch aus Benzol um, so erhält man gelbstichige Krystalle, die bei 217° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol.

Mit Benzol gibt das Dinitro-tolanbromid ein lockeres Additionsprodukt. Man erhält es in Form gelbstichiger, durchsichtiger Täfelchen beim Umkrystallisieren des Bromids aus kaltem Benzol; an der Luft verwittern die Krystalle schnell. Läßt man das Bromid aus heißem Benzol auskrystallisieren, so entstehen nicht verwitternde, benzolfreie Täfelchen.

Das 2,2'-Dinitro-stilbenbromid vom Schmp. 224⁰¹) gibt keine Benzolverbindung.

0.1342 g Sbst.: 0.1176 g AgBr. — 0.1522 g Sbst.: 0.1332 g AgBr. — 0.1122 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2Br_2$. Ber. N 6.56, Br 37.38.

Gef. > 6.62, > 37.29, 37.24.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium im Mai 1912.

234. A. Piutti: Absorptionsspektren isomerer Komplexsalze. I.

(Eingegangen am 8. Mai 1912.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von H. Ley und H. Winkler²⁾, in der die Absorptionskurven der stereoisomeren Flavo- und Croceo-Kobaltchloride und -nitrate mitgeteilt wurden, veranlaßt mich, vorläufig über die Ergebnisse der Fortführung meiner Untersuchungen³⁾ über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Struktur bei verschiedenen gefärbten Isomeren zu berichten.

Als ich mich mit dem besonders interessanten Fall der beiden isomeren Paare von Kaliumprussiaten beschäftigte, die bekanntlich verschiedene Färbungen zeigen — die beiden Ferrosalze sind in verschiedener Nuance gelb, von den Ferrisalzen ist das eine rot, das andere grün —, wurde ich dazu geführt, sowohl in dieser Beziehung, wie auch zum Zwecke des Vergleichs die beiden Arten von Isomeren, die zwischen Xantho-nitropentammin-kobaltchlorid und Isoxantho-pentammin-nitrito-kobaltchlorid (chemische Isomerie) und zwischen Flavo- und Croceo-tetrammin-dinitro-kobaltchlorid (Stellungsisomerie) vorliegen, zu untersuchen, welche letz-

¹⁾ Darstellung siehe Bischoff, B. 21, 2075 [1888]; dortige Schmelzpunktsangabe 226°.

²⁾ B. 45, 372 [1912].

³⁾ R. A. L. [5] 8, 793.