

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung verstatet. Die Frage liegt nahe, wie weit die Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll bezw. seinen Salzen verallgemeinerungsfähig ist. Nach dieser Richtung wurden bisher nur einige wenige orientierende Versuche unter Anwendung von Glykokoll-Barium gemacht. Während Formalin damit sehr rasch unter Wärmeentwicklung und Krystallausscheidung reagiert, war bei der Einwirkung von Acetaldehyd, Benzaldehyd und Furfurol kein derartiges Anzeichen einer Reaktion festzustellen, und vielleicht findet eine solche gar nicht statt. Wie früher gezeigt, wird die Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll-Barium durch Methylalkohol sehr befördert. Ganz die gleiche Wirkung hatten auch Äthylalkohol, Propylalkohol und Amylalkohol; das mikroskopische Bild der erhaltenen krystallinischen Ausscheidungen war in allen Fällen ähnlich dem des Oxytrimethylen-glycin-Bariums. Hier liegt vielleicht die Möglichkeit vor, daß im C-ständigen Wasserstoffatom der :CH(OH)-Gruppe des Oxytrimethylen-glycins substituierte Alkyl-derivate entstanden sind. Einstweilen werde ich diesen Untersuchungen nicht nähertreten können; dagegen hoffe ich in der Lage zu sein, über die Säure $C_8H_7O_3N$, deren Salze mehrfach erwähnt wurden, in absehbarer Zeit etwas mitteilen zu können.

Dresden, Privatlaboratorium.

58. Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. (III.).

[Nach Versuchen von J. Klinkert.]

(Eingegangen am 10. Januar 1918.)

Wie in der ersten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand gezeigt wurde, treten Methoxy-nitro-stilbene in einer ganzen Reihe von Fällen in zwei farbverschiedenen Formen auf, einer gelben und einer orangen bis roten. Die beiden Formen geben ausnahmslos identische Lösungen, deren Farben aber stark von der Natur der Lösungsmittel abhängen, also variochrom sind.

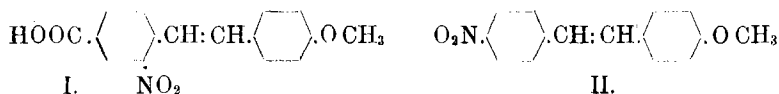
Später²⁾ wurde gefunden, daß die farbverschiedenen Formen zweier einfacher Nitro-methoxy-stilbene, der Nitro-methoxy-stilben-carbonsäure (I.) und ihres Pyridin-Salzes, trotzdem sie nur in festem Zustand beständig sind, in eindeutiger, experimenteller Beziehung zu einander stehen. Der gelben Carbonsäure entspricht ein

¹⁾ B. 48, 1777 [1915]. ²⁾ B. 49, 2426 [1916].

oranges Pyridinsalz und der orangen Carbonsäure ein gelbes Pyridinsalz. Wir haben es also bei den farbverschiedenen Formen der Nitro-stilbene mit einer Übergangserscheinung zwischen Isomerie und Polymorphie, mit sogenannter Kryptoisomerie zu tun. Eine Deutung dieser Kryptoisomerie auf strukturchemischem oder stereochemischem Boden erscheint, wenigstens bei dem jetzigen Stand der Strukturlehre und Stereochemie, kaum möglich.

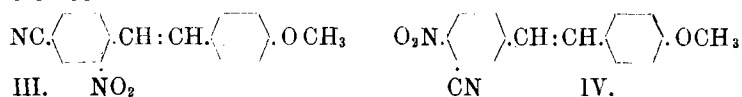
In der vorliegenden Arbeit soll nun die Frage behandelt werden, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit bei den Nitro-stilbenen überhaupt Kryptoisomerie auftritt.

Wir wollen von dem in 2 farbverschiedenen Formen existierenden *p,p'*-Nitro-methoxy-stilben (II.) ausgehen und diese Ver-



bindung einer Reihe von Austauschreaktionen unterwerfen.

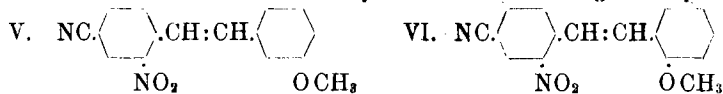
Führen wir in das Nitro-methoxy-stilben in *meta*-Stellung zur NO_2 -Gruppe einen Cyanrest ein, so bleibt die Kryptoisomerie erhalten; sie verschwindet auch dann nicht, wenn wir nunmehr Cyanrest und Nitrogruppe mit einander vertauschen, wenn wir in dem so entstehenden Cyan-nitro-methoxy-stilben (III.) den Cyanrest zur Carboxylgruppe verseifen und die Carbonsäure in Salze oder Ester



überführen. Ersatz des Cyanrestes durch die Acetyl-amino- und die Benzoyl-amino-Gruppe läßt die Kryptoisomerie ebenfalls bestehen. Sie ist also direkt charakteristisch für Verbindungen der *o*-Nitro- und *p*-Nitro *p'*-methoxy-stilben-Reihe.

Trotzdem gelang es uns nicht, die Verbindung IV., in der Cyanrest und Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zu einander stehen, in 2 farbverschiedenen Formen zu erhalten; die einzige, von uns isolierte Form bildet braunorange, glänzende Blättchen vom Schmp. 161°. Nitro-methoxy-stilbene mit zur Äthylenlücke *meta*-ständiger Nitrogruppe müssen noch untersucht werden.

Negativ verliefen auch die Versuche, die beiden Nitro-methoxy-stilbene V. und VI. mit zur Äthylenlücke *meta*-ständigem resp. *ortho*-

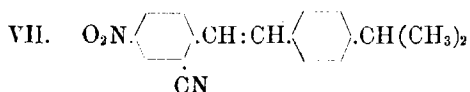


ständigem Methoxyl in farbverschiedenen Formen zu fassen, so leicht auch deren Isolierung bei den entsprechenden *p*-Methoxyverbindungen

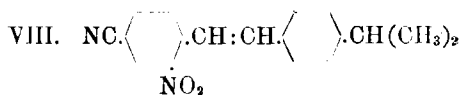
gelingt. Es müssen also ganz bestimmte, eng begrenzte konstitutionelle Verhältnisse herrschen, damit die Kryptoisomerie überhaupt zum Vorschein kommt.

Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn wir in Verbindungen, die charakteristische Kryptoisomerie zeigen, die Methoxylgruppe durch andere Gruppen ersetzen, ohne aber den Konstitutionstypus sonst irgendwie zu ändern?

Substituieren wir Methoxyl durch Wasserstoff, gehen wir also zu den Grundformen der Verbindungen über, so verschwindet die Kryptoisomerie; sie geht auch dann verloren, wenn wir Methoxyl durch Alkyl ersetzen. Bei den beiden Verbindungen VII. und VIII.



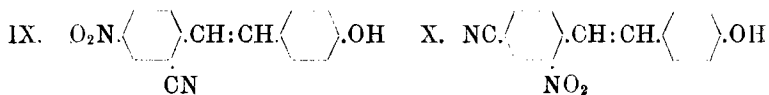
Schmp. 195°



Schmp. 142°

sind keine Anzeichen von Kryptoisomerie vorhanden.

Ganz charakteristische farbverschiedene Formen treten aber dann wieder auf, wenn wir zu den entsprechenden Oxyverbindungen IX. und X. übergehen.



Schmp. 226°

Schmp. 230—231°

Die erstere Verbindung, das 2-Cyan-4-nitro-4'-oxy-stilben, fällt aus ihrer Eisessiglösung mit Wasser als rein gelbes Pulver aus, welches, neben Phosphorpentoxyd getrocknet, wasserfrei ist. Beim Erhitzen wird das Pulver orangestichig und nimmt gegen 200—210° eine schön rotorange, beim Abkühlen beständige Farbe an. Die Lösungsfarben beider Formen sind völlig identisch. Ob die rotorange Form nicht nur bei höherer, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, oder ob ein Umwandlungspunkt existiert, läßt sich noch nicht sagen.

In besonders schöner Form tritt die Kryptoisomerie bei dem isomeren Cyan-nitro-oxy-stilben mit *ortho*-ständiger Nitrogruppe auf. Krystallisiert man die Verbindung aus 50-proz. Alkohol um, so erhält man kleine, glänzende, orangestichig gelbe Blättchen bis Nadelchen, die bei 100—120° nicht ganz ein Molekül Wasser verlieren und

dabei ihre Farbe etwas vertiefen. Sie schmelzen bei 230—231°, ohne vorher eine weitere Farbvertiefung zu erleiden. Die zweite Form unseres Nitro-phenols entsteht beim langsamen Verdunsten der Lösung in Eisessig. Es scheiden sich allmählich orangefarbene, durchsichtige Nadeln bis Blättchen ab, die ein Molekül Essigsäure enthalten. Sie verlieren ihren Essigsäuregehalt beim Erhitzen und gehen dabei unter erheblicher Farbvertiefung in ein orangefarbenes Pulver über.

Im Lösungsmittelfreien Zustand ist also die eine Form unserer Verbindung orangegelb, die andere orangefarben gefärbt. Beim Erhitzen werden die Farbunterschiede immer geringer, bis die beiden Formen bei 210° die gleiche orangegelbe Farbe angenommen haben. Vergleicht man hiermit das Verhalten der farbverschiedenen Formen des strukturisomeren Nitro-phenols, so sieht man, daß die Stabilitätsverhältnisse der Kryptoisomeren so nah verwandter Substanzen, wie des *o*-Cyan-*p*-nitro-*p'*-oxy-stilbens und des *p*-Cyan-*o*-nitro-*p'*-oxy-stilbens grundverschieden sind.

Von besonderem Interesse war für uns die Beantwortung der Frage, ob die Acetyl- und Benzoylderivate der beiden Nitrophenole ebenfalls Kryptoisomerie zeigen, oder ob diese hier fehlt. Zur Untersuchung kamen das Acetyl- und Benzoylderivat des *o*-Cyan-*p*-nitro-*p'*-oxy-stilbens und das Acetylderivat des isomeren *p*-Cyan-*o*-nitro-*p'*-oxy-stilbens. Diese drei Verbindungen, die gut krystallisieren und rein gelb gefärbt sind, ließen sich weder durch Temperaturänderung, noch durch Wechsel des Lösungsmittels und Änderung der Art der Krystallisation in eine zweite, orange oder rote Form überführen.

All diese Tatsachen führen uns zu folgendem Schluß:

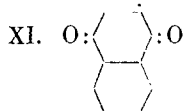
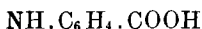
Damit bei Nitro-stilbenen farbverschiedene Formen auftreten, muß im Molekül neben dem Chromophor (Nitrogruppe und Äthylenslücke) ein Auxochrom vorhanden sein. Verschwindet dieses aus dem Molekül, unter Ersatz durch ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl, oder durch Acetylieren und Benzoylieren, so verschwinden auch die farbverschiedenen Formen.

Da nun die Farben unserer Kryptoisomeren jedesmal so beschaffen sind, daß die weniger tiefarbig (gelbe) Form in der Farbe weitgehend der zugehörigen Verbindung ohne Auxochrom entspricht, die tiefarbig (orange bis rote) Form aber gegenüber der Grundverbindung starke Farbvertiefung zeigt, so folgt, daß sich beim Eintritt eines Auxochroms in ein farbiges Molekül zwei farbverschiedene Formen ausbilden können, eine ohne wesentliche Farbvertiefung, und eine zweite, bei der die typische

auxochrome Wirkung der betreffenden Gruppe scharf zur Geltung kommt.

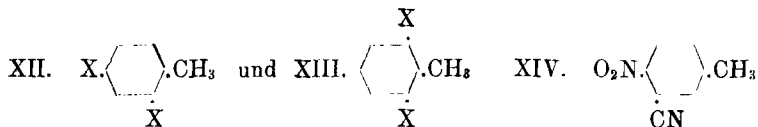
Damit ist aber die ganze Erscheinung der Kryptoisomerie bei Nitro-stilbenen in engste Beziehung zu dem viel umstrittenen Problem der Auxochromie gebracht, und es läßt sich hoffen, daß die beiden Gebiete beim weiteren Fortschreiten der Untersuchung eine wesentliche Klärung erhalten werden¹⁾.

Ähnliche Erscheinungen wie bei den Nitro-stilbenen werden wohl auch in anderen Verbindungsgruppen aufgefunden werden. So halte ich es, um nur ein Beispiel zu nennen, für sehr wahrscheinlich, daß sich die nach Suchanek²⁾ in einer gelben und einer roten Form auftretende Amino-chinon-carbonsäure (XI.) ganz unseren Nitro-



methoxy- und Nitro-oxy-stilbenen anschließt³⁾.

Von sonstigen experimentellen Ergebnissen seien noch kurz folgende hervorgehoben: Nach unseren bisherigen Kenntnissen⁴⁾ lassen sich fast immer solche disubstituierten Toluole mit aromatischen Aldehyden zu Stilbenen kondensieren, die in den Stellungen 2,4 resp. 2,6 durch Nitrogruppen oder Cyanreste substituiert sind:



Diesen Toluolderivaten schließt sich nun ganz das 3-Cyan-4-nitro-toluol (XIV.) an, welches leicht mit den verschiedensten Aldehyden, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd und Cuminol unter Bildung

¹⁾ Die Varichromie der Lösungen unserer Nitro-stilbene steht ebenfalls in engster Beziehung zum Vorhandensein auxochromer Gruppen. Während die Abhängigkeit der Lösungsfarbe auxochromfreier Nitro-stilbene von der Natur des Lösungsmittels nur sehr gering ist, wechselt die Lösungsfarbe dann besonders stark, wenn in das farbige Nitro-stilben-Molekül Auxochrome eintreten.

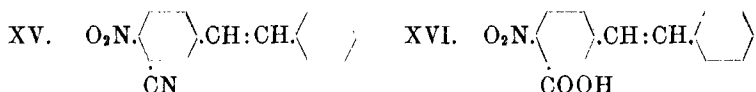
²⁾ J. pr. [2] 90, 467 [1914].

³⁾ S. unter anderem auch Ciusa und Vecchiotti, C. 1911, II 865.

⁴⁾ Thiele und Escales, B. 34, 2843 [1901]; Ullmann und Gschwind, B. 41, 2294 [1908]; P. Pfeiffer, A. 411, 111 [1916].

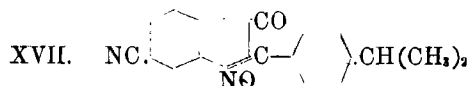
entsprechender Stilbene reagiert. Diese unerwartet große Reaktionsfähigkeit des 3,4-disubstituierten Toluols läßt es notwendig erscheinen, die Toluolderivate systematisch auf ihr Verhalten gegen Aldehyde zu untersuchen.

Das einfachste Stilben der neuen Reihe, das 3-Cyan-4-nitro-stilben (XV.), läßt sich durch Verseifen in die Säure (XVI.) über-



führen (hellgelbe Blättchen vom Schmp. 202°), die erste Carbonsäure mit zur Äthylenlücke *meta*-ständigem Carboxyl.

Es ist uns ferner gelungen, das weiter oben erwähnte 4-Cyan-2-nitro-4'-isopropyl-stilben VIII. durch Belichten der Pyridinlösung seines Chlorids in das Isatogen-Derivat XVII. (orangerote Nadelchen



vom Schmp. 220°) zu verwandeln. Diese Verbindung stellt sich in ihren Eigenschaften ganz den von mir auf lichtchemischem Wege dargestellten monosubstituierten Phenyl-isatogenen¹⁾ an die Seite.

Versuchs-Teil.

1. 3-Cyan-4-nitro-stilben (XV.).

Man erhält diese Verbindung durch Kondensation von *p*-Nitro-*m*-tolunitril mit Benzaldehyd. Das Nitril stellt man in Abänderung der Vorschrift von W. Findeklee²⁾ zweckmäßig folgendermaßen dar: Man gibt zu 60 g auf -5° abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure nach und nach 10 g *m*-Tolunitril und dann, unter stetem Rühren, tropfenweise 25 ccm konzentrierte Salpetersäure, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Die Flüssigkeit wird dunkelrot, nach einer Stunde dickflüssig; dann scheiden sich Kristalle des Nitro-tolunitrils ab. Nach einer weiteren halben Stunde gießt man die Masse auf Eis und saugt den Niederschlag ab. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: farblose, lange Nadeln vom Schmp. 92—93° (in der Literatur ist 93—94° angegeben). Ausbeute im Maximum 4 g reines Produkt.

0.1524 g Sbst.: 22.3 ccm N (16°, 769 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. N 17.28. Gef. N 17.49.

¹⁾ P. Pfeiffer, Lichtchemische Synthese von Indolderivaten. A. 411, 72 [1916].

²⁾ B. 38, 3544 [1905].

Zur Kondensation erhitzt man 3 g Nitro-tolunitril am Steigrohr mit 2.5 g frisch destilliertem Benzaldehyd und einigen Tropfen Piperidin auf 150°, wobei lebhaftere Reaktion einsetzt; dann hält man die Temperatur konstant auf 140°. Nach beendeter Reaktion gießt man die noch heiße, braune, dickflüssige Masse in eine Schale, verreibt sie nach dem Erstarren mehrfach mit etwas warmem Alkohol, gießt die Lösung harzartiger Produkte ab und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Eisessig um.

Ausbeute an reinem Produkt 2.8 g. Goldgelbe, flache Nadeln vom Schmp. 187°; Schmelzpunkt einer Mischprobe mit 4-Cyan-2-nitro-stilben (Schmp. 172°) 144°. Gut löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1400 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 746 mm).
C₁₅H₁₀O₂N₂. Ber. N 11.20. Gef. N 11.27.

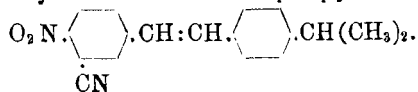
Es gelang nicht, das Nitril durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in heißer alkoholischer Lösung in den entsprechenden Ester zu verwandeln.

2. 4-Nitro-stilben-3-carbonsäure (XVI).

Man kocht 3 g des 3-Cyan-4-nitro-stilbens 6 Stunden lang mit einem Gemisch von 80 ccm Alkohol, 80 ccm Wasser und 2.5 g KOH, filtriert die dunkelrote Flüssigkeit, gießt sie in 600 ccm mit HCl angesäuertes Wasser, saugt die dunkelbraunen Flocken ab und trocknet sie auf Ton. Zur Reinigung kocht man das Rohprodukt mit einer wäßrigen Aufschlammung von 5 g Bariumsulfat aus, filtriert und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Glänzende, hellgelbe Blättchen, die sich in wäßrigem Ammoniak mit gelber Farbe lösen. Beim Erhitzen der Säure keine Farbenänderung; Schmp. 203°. Gut löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Ausbeute 1.1 g.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1030 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 766 mm).
C₁₅H₁₁O₄N. Ber. N 5.20. Gef. N 5.28.

3. 3-Cyan-4-nitro-4'-isopropyl-stilben,



Man erhitzt ein Gemisch von 4 g *p*-Nitro-*m*-tolunitril, 3.8 g frisch destilliertem Cuminol und 10 Tropfen Piperidin im Ölbad am Steigrohr allmählich auf 160°. Nach beendeter Reaktion (nach 1½—2 Stunden) gießt man die braune, dickflüssige Masse in eine Schale, ver-

reibt sie gut mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Goldgelbe, glänzende Blättchen bis Nadelchen vom Schmp. 132—133°. Beim Erhitzen keine Farbenänderung. Gut löslich in siedendem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther. Ausbeute 2.4 g.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1360 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 771 mm).
 $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.22.

4. 3-Cyan-4-nitro-4'-methoxy-stilben (IV.)

Man erhitzt 4 g *p*-Nitro-*m*-tolunitril, 3 g frisch destillierten Anisaldehyd und 10 Tropfen Piperidin am Steigrohr allmählich auf 145°; nach zweistündiger Versuchsdauer bringt man die braune, flüssige Masse noch heiß in eine Porzellanschale und übergießt sie mit Alkohol. Der verharzte Teil des Rohprodukts löst sich auf; beim Absaugen hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, welches wiederholt mit warmem Alkohol gewaschen und dann aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Schöne, braunorange, glänzende Blättchen vom Schmp. 161°. Gut löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Es gelang nicht, verschiedenfarbige Formen des Stilbens darzustellen.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1178 g Sbst.: 9.95 ccm N (15°, 774 mm).
 $C_{16}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 10.01. Gef. N 10.19.

5. 2-Cyan-4-nitro-4-isopropyl-stilben (VII.)

Das übliche Verfahren zur Darstellung des *p*-Nitro-*o*-tolunitrils mit Hilfe von rauchender Salpetersäure läßt sich, falls diese Säure nicht zur Verfügung steht, folgendermaßen abändern: Man gibt zu 60 g mit Eis-Kochsalz auf -5° abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure nach und nach 10 g *o*-Tolunitril und läßt unter stetem Rühren 25 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzutropfen, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über $+5^\circ$ steigt. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen gießt man die dickflüssige Masse, aus der sich Krystalle des Nitro-tolunitrils abzuschneiden beginnen, auf Eis, saugt den krystallinischen, weißen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Schöne, glänzende, farblose Krystalle vom Schmp. 105°. Ausbeute 9.5 g.

Die Kondensation des *p*-Nitro-*o*-tolunitrils mit Cuminol bei Gegenwart von Piperidin wird zweckmäßig bei 150° vorgenommen. Das Rohprodukt wird mit Alkohol von verharzten Anteilen befreit und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 195°. Gut löslich in heißem Eisessig, schwerer löslich

in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Ausbeute 2.3 g aus 4 g Nitril und 3.8 g Cuminol.

0.1367 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.62.

6. 2-Cyan-4-nitro-4'-oxy-stilben (IX).

Die Darstellung dieser Verbindung siehe bei Pfeiffer und v. Pollitzer¹⁾; über ihre Eigenschaften ist Folgendes nachzutragen:

Aus Eisessig krystallisiert das Cyan-nitro-oxy-stilben in glänzenden, orangegelben Nadeln, die beim Verreiben ein orangegelbes Pulver geben. Gießt man die Eisessiglösung in viel Wasser, so fällt ein reingelbes Pulver aus, das seine gelbe Farbe neben Phosphor-pentoxyd nicht verliert. Nach dem Trocknen über P_2O_5 ist das Pulver vollständig wasserfrei; beim Umkrystallisieren aus Eisessig bilden sich die orangegelben Krystalle zurück. Das gelbe Pulver stellt die reine gelbe Form unserer Verbindung dar.

Erhitzt man das gelbe Pulver im Schmelzpunktröhrchen, so wird es allmählich orangestichiger, nimmt aber erst gegen 200—210° eine gleichmäßig rotorange Farbe an, die dann beim Abkühlen der Substanz auf gewöhnliche Temperatur nicht wieder verschwindet. Das rotorange Pulver, welches sich auch in größerem Maßstab durch Erhitzen des gelben Pulvers auf 200—210° herstellen läßt, gibt, in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, die gelbe Form der Verbindung zurück. Die Lösungsfarben der beiden Formen zeigen keine Unterschiede.

Das Acetylderivat des 2-Cyan-4-nitro-4'-oxy-stilbens ist ebenfalls schon von Pfeiffer und v. Pollitzer²⁾ beschrieben worden. Seine Farbe ist noch reiner gelb, wie die der gelben Form des Oxykörpers. Beim Erhitzen des Acetylderivats tritt keine Farbenänderung ein; seine Schmelze ist gelb gefärbt.

Das Benzoylderivat wurde durch Erwärmen von 3 g Oxykörper mit 10 g Benzoylchlorid dargestellt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts geschah wie üblich.

Aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbe, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 178°. Beim Erhitzen erfolgt keine Farbenänderung. Die Lösungen in Eisessig und Alkohol sind gelb gefärbt und zeigen keine wesentlichen Farbunterschiede.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1638 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 773 mm).

$C_{21}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.55.

¹⁾ B. 49, 2440 [1916].

²⁾ l. c.

7. 4-Cyan-2-nitro-4'-isopropyl-stilben (VIII).

o-Nitro-*p*-tolunitril läßt sich, falls rauchende Salpetersäure nicht zu haben ist, in Abänderung der Vorschrift von G. Banse¹⁾ folgendermaßen darstellen: Man gibt zu einer Lösung von 25 g *p*-Tolunitril in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter stetem Rühren allmählich 35 ccm konzentrierte Salpetersäure, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen gießt man das Reaktionsgemisch auf Eis, saugt den weißen Niederschlag ab, wäscht ihn tüchtig mit kaltem Wasser und krystallisiert ihn aus heißem Alkohol um. Schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 107°. Ausbeute 29 g.

Bei den ersten Versuchen zur Nitrierung des *p*-Tolunitrils wurde eine zu hohe Reaktionstemperatur eingehalten: es trat daher Verseifung der Cyangruppe ein, so daß nitrierte Toluylsäuren entstanden. Ein solcher Versuch sei noch beschrieben:

Eine Lösung von 3 g *p*-Tolunitril in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 30 ccm konzentrierter Salpetersäure wurde nach Zusatz von 1 g Kaliumnitrit $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf freier Flamme zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, der krystallinische Niederschlag (Schmp. 181°) abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die erste Krystallisation bestand aus glänzenden, farblosen Nadelchen vom Schmp. 187°; aus der Mutterlauge schieden sich allmählich, in relativ geringer Menge, glänzende, farblose Blättchen aus, die nach weiterer Reinigung bei 157° schmolzen. Da die beiden Körper in verdünntem Ammoniak leicht löslich waren und auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfielen, so lagen Carbonsäuren vor. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß die Säure vom Schmp. 187° *o*-Nitro-*p*-toluylsäure war, deren Schmelzpunkt in der Literatur²⁾ zu 189—190° angegeben wird. Die Säure vom Schmp. 157° mußte identisch mit der *o,o'*-Dinitro-*p*-toluylsäure sein (Schmelzpunktangabe in der Literatur³⁾ 157—158°). Die Stickstoffbestimmungen der beiden Säuren gaben das erwartete Resultat.

Säure vom Schmp. 187°. 0.1601 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 746 mm).
C₈H₇O₄N. Ber. N 7.72. Gef. N 7.60.

Säure vom Schmp. 157°. 0.0782 g Sbst.: 8.35 ccm N (19°, 746 mm).
C₈H₆O₆N₂. Ber. N 12.39. Gef. N 12.25.

Zur Kondensation des *o*-Nitro-*p*-tolunitrils mit Cuminol erhitzt man ein Gemisch von 6 g Nitril, 5 g frisch destilliertem Cuminol und ca. 10 Tropfen Piperidin 2—3 Stunden lang am Steigrohr auf 160—165°. Nach beendeter Reaktion gießt man die noch heiße, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit in eine Schale und verreibt sie gut mit

¹⁾ B. 27, 2961 [1894].

²⁾ B. 11, 706 [1878]; A. 168, 251 [1873].

³⁾ A. 266, 220 [1891].

Alkohol. Beim Absaugen hinterbleibt ein gelbes Pulver, welches mehrfach aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird.

Gelbe, flache Nadeln, die beim Erhitzen unter Essigsäure-Abgabe verwittern. Die Essigsäure-freie Verbindung schmilzt scharf bei 142° , die Essigsäure-haltige zwischen 134° und 138° . Anzeichen von Farbdimorphismus liegen nicht vor; auch zeigen die Lösungen in Eisessig und Alkohol nur einen geringfügigen Farbenunterschied. Gut löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Ausbeute 3.5 g.

Essigsäure-haltige Verbindung. 0.2149 g Sbst. verloren bei 120° 0.0206 g Essigsäure.

$2C_{18}H_{16}O_2N_2$, CH_3 .COOH. Ber. CH_3 .COOH 9.32. Gef. CH_3 .COOH 9.59.

Essigsäure-freie Verbindung. 0.0950 g Sbst.: 7.6 ccm N (10° , 761 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.66.

8. 4-Cyan-2-nitro-4'-oxy-stilben (X).

Man erhitzt ein Gemisch von 18 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril und 14 g *p*-Oxy-benzaldehyd nach Zusatz von 2 ccm Piperidin 2 Stunden lang im Ölbad auf 160° . Beim Abkühlen erstarrt das braune, flüssige Reaktionsprodukt zu einem braunschwarzen Kuchen, der zerkleinert, mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt wird. Es scheidet sich eine braune, weitgehend verharzte Masse aus, die sich an der Luft zum Teil verflüssigt. Krystallisationsversuche mit Eisessig, Alkohol und Benzol führten nicht zum Ziel. Schließlich gelang es, das gesuchte Stilbenderivat durch wiederholtes Auskochen des Rohprodukts mit Xylol zu isolieren. Die Ausbeute war allerdings sehr gering; sie betrug im Maximum 0.5 g.

Beim Erkalten der heißen Xylollösung scheidet sich das Oxystilben als orangegelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. $226-228^{\circ}$ aus. Krystallisiert man dieses Produkt aus 50-proz. wäßrigem Alkohol um, so erhält man kleine, glänzende, orangestichig gelbe Nadelchen bis Blättchen, die beim Verreiben ein goldgelbes Pulver geben. Beim Erhitzen auf $100-120^{\circ}$ erleidet das Pulver eine geringe Farbvertiefung nach orangegelb, wobei 1 Mol. H_2O abgegeben wird; der Schmelzpunkt liegt bei $230-231^{\circ}$.

Aus einer konzentrierten, heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten im allgemeinen ebenfalls orangegelbe Krystalle aus. Krystallisiert man aber die Substanz aus relativ viel Eisessig um, so daß die Ausscheidung erst nach dem Erkalten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels einsetzt, so erhält man orangefarbene, durchsichtige, glänzende Nadeln bis Blättchen, die beim Erhitzen auf

120° ein orangerotes Pulver geben, wobei sie 1 Mol. Essigsäure verlieren.

Das 4-Cyan-2-nitro-4'-oxy-stilben tritt also in 2 verschiedenfarbigen Formen auf, einer orangegelben und einer orangeroten, von denen die erstere ein orangestichig gelbes Hydrat, die letztere ein orangefarbenes Essigsäure-Additionsprodukt gibt. Die Lösungsfarben der beiden Formen sind völlig identisch, wechseln aber stark von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Erhitzt man die beiden Formen allmählich auf höhere Temperatur, so werden die Farbunterschiede immer geringer, bis sie bei 210° ganz verschwunden sind; der Schmelzpunkt der beiden Formen ist daher identisch, er liegt bei 230—231°.

Analyse des Hydrats. 0.0649 g Sbst. zeigten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0.0036 g.

$C_{15}H_{10}O_3N_2, H_2O$. Ber. H_2O 6.34. Gef. H_2O 5.55.

Analyse der Essigsäure-Verbindung. 0.1747 g Sbst. gaben bei 130° einen Gewichtsverlust von 0.0289 g.

$C_{15}H_{10}O_3N_2, CH_3.COOH$. Ber. $CH_3.COOH$ 18.40. Gef. $CH_3.COOH$ 16.54.

Da dieses Oxy-stilben schon vor einiger Zeit von Gschwind¹⁾ dargestellt worden ist, ohne daß allerdings die Existenz zweier verschiedenfarbiger Formen beobachtet worden wäre, so konnte auf eine weitere Analyse verzichtet werden. Gschwind hat seine Verbindung auf ganz andere Weise wie wir aus dem Rohprodukt isoliert; als Schmelzpunkt gibt er 228—230° an.

Zur Acetylierung wurden 0.4 g des reinen Oxystilbens mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schied sich das Acetylderivat fast quantitativ als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Aus Eisessig umkrystallisiert: Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 225°.

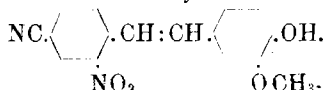
Angaben über das Acetylderivat des 4-Cyan-2-nitro-4'-oxy-stilbens liegen schon von Pfeiffer und v. Pollitzer²⁾ vor. Als sie das rohe Reaktionsprodukt von *o*-Nitro-*p*-tolunitril und *p*-Oxy-benzaldehyd direkt mit Essigsäureanhydrid behandelten, erhielten sie ein Acetylderivat, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ein gelbes Pulver vom Schmp. 186° bildete. Dieses gelbe Pulver war nun, wie wir jetzt fanden, durch eine hartnäckig anhaftende Beimengung verunreinigt. Durch wiederholte Krystallisation des Produkts aus Eisessig unter Einsäen einiger bei 224° schmelzender Kryställchen des reinen Acetylderivats gelang es uns schließlich, das gelbe Pulver in kleine,

¹⁾ Gschwind (Dissertation, Genf 1904, unter Leitung von Ullmann).

²⁾ B. 49, 2439 [1916].

gelbe, glitzernde Blättchen überzuführen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 224—225° lag. Andeutungen von der Existenz zweier verschiedenfarbiger Formen wurden beim Acetylderivat nicht beobachtet.

9. 4-Cyan-2-nitro-4'-oxy-3'-methoxy-stilben,



Man erhitzt ein Gemisch von 10 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril, 9 g Vanillin und 4 ccm Piperidin im Ölbad allmählich auf 115° und hält die Temperatur ungefähr 1½ Stunden lang konstant. Dann gießt man die noch heiße, flüssige Masse zur Befreiung von verharzten Anteilen direkt in Alkohol; es hinterbleibt eine orangefarbene, krystallinische Masse, die abgesaugt, mehrfach mit warmem Alkohol gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert wird.

Glänzende, orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 207°, die ihre Farbe beim Erwärmen nicht ändern. Gut löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Xylol, schwer löslich in Ligroin. Ausbeute 6 g.

Bei 130° keine Gewichtsabnahme. 0.1227 g Sbst.: 9.95 ccm N (16°, 756 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.53.

Zur Acetylierung erhitzt man die Verbindung wie üblich mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert das Rohprodukt aus Eisessig um. Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 170°.

0.1154 g Sbst.: 8.05 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 8.23. Gef. N 8.17.

10. 2-Cyan-4'-isopropyl-[phenyl-isatogen] (XVII).

Man leitet in die siedende Lösung von 8 g 4-Cyan-2-nitro-4'-isopropylstilben in 100 ccm Schwefelkohlenstoff 25 Minuten lang einen kräftigen, trocknen Chlorstrom ein. Beim langsamen Erkalten und Verdunsten der klaren, hellgelben Flüssigkeit fällt das Chlorid als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Man krystallisiert ihn aus Eisessig um. Die Hauptfraktion bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 120—125°; aus der Mutterlauge scheiden sich schwach-gelbstichige, durchsichtige, kompakte Krystalle aus, die bei 150° schmelzen; sie geben beim Verreiben ein ganz weißes Pulver. Das Chlorid existiert also, wie zu erwarten, in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen, auf deren Reindarstellung aber verzichtet wurde.

Zur Umwandlung in das gesuchte Isatogenderivat setzt man die hellgelbe Lösung des Chlorids in Pyridin dem direkten Sonnenlicht

aus. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelborange, dann tieforange; schließlich setzen sich orangefarbene Kryställchen ab. Mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert: Orangerote, glänzende, chlorfreie Nadelchen vom Schmp. 220°.

0.005660 g Stbst.: 0.480 cem N (18°, 725 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.49.

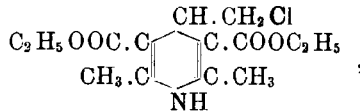
Rostock, Chem. Institut der Universität, im Januar 1918.

59. Erich Benary: Über Pyridin-Derivate aus Dichlor-äther und β -Amino-crotonsäureester, sowie verwandte Aminoverbindungen. II.

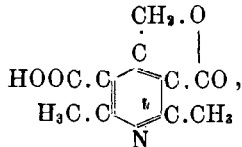
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Wie früher mitgeteilt worden ist¹⁾, entsteht bei der Einwirkung von 1.2-Dichlor-äther auf β -Amino-crotonsäureester eine Dihydro-pyridin-Verbindung mit Halogen in der Seitenkette in Nachbarstellung zum Kern, nämlich der 4¹-Chlor-kollidin-dicarbon säureester:



der sich leicht zum entsprechenden Pyridinkörper oxydieren ließ. Es schien von Interesse, noch andere ähnliche Halogenverbindungen herzustellen und ihre Reaktionen des näheren zu studieren²⁾. Zunächst wurde der eben genannte Chlor-kollidinester bzw. seine Dihydroverbindung untersucht. Da der Dihydro-pyridin-Ring verhältnismäßig unbeständig ist, so verlaufen die Umsetzungen bei dem Kollidinester meist besser als bei seinem Dihydroderivat. So führt die Einwirkung von Natronlauge auf den Chlor-kollidinester zu einer Lacton-carbonsäure:



indem die gebildete Oxy-dicarbon säure zur Lactonbildung neigt. Dagegen erleidet die Dihydroverbindung bei der gleichen Behandlung

¹⁾ B. 44, 489 [1911].

²⁾ Vgl. Ernst Weiß, Inaugural-Dissertation, Berlin 1915.