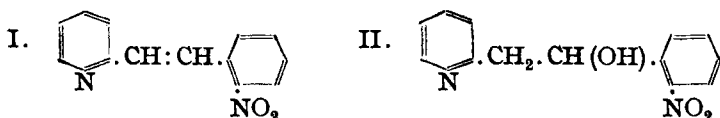


66. O. Räth und H. Lehmann: Über *cis*- und *trans*-Isomerie in der Reihe der Stilbazole.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

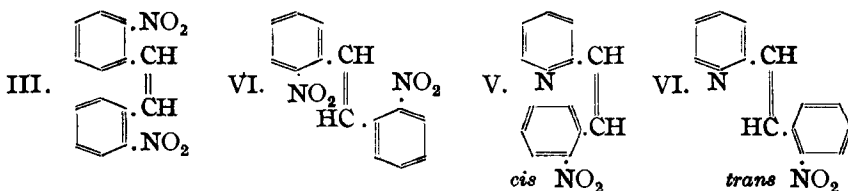
(Eingegangen am 2. Januar 1925.)

Läßt man nach Feist¹⁾ auf α -Picolin bei einer Temperatur von 220 bis 225° *o*-Nitro-benzaldehyd einwirken, so erhält man das α -*o*-Nitro-stilbazol (I). Im Gegensatz zu Feist (l. c.), der behauptet, daß unter allen Umständen bei der Umsetzung von *o*-Nitro-benzaldehyd mit α -Picolin das Produkt I entsteht, hatte kurz vorher Roth²⁾ berichtet, daß man aus den beiden oben erwähnten Komponenten bei einer Umsetzungstemperatur von 137–140° eine Verbindung erhält, die um ein Mol. Wasser reicher ist als das entsprechende Stilbazol I, und der er die vermutliche Konstitution II zu-



spricht. Ich habe nun festgestellt, daß die Angaben von Roth zu Recht bestehen. Bei der Anwendung von Temperaturen unter 150° und Gegenwart von Wasser erhält man ausschließlich das von Roth beschriebene Produkt II, während man bei Temperaturen über 200° und Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln nur das von Feist angegebene Produkt gewinnt. Die von diesem Autor empfohlene Darstellungsweise ist sehr langwierig und von mir wesentlich vereinfacht worden (s. Beschreibung der Versuche). Was die vermutete Konstitution der Rothschen Verbindung II, die kurz mit α -*o*-Nitro-stilbazolalkin bezeichnet sei, anbetrifft, so dürfte sie durch die Arbeit von Räth³⁾ dahin sichergestellt sein, daß die Hydroxylgruppe sich in Nachbarstellung zum Benzolring befindet.

Es muß als auffallend bezeichnet werden, daß das Auftreten von Isomeren bei den Stilbazolen bisher nicht beobachtet worden ist. Durch das Vorhandensein der Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die den Benzolkern und den Pyridinring miteinander verknüpfen, sollten die gleichen Verhältnisse erwartet werden, wie sie Bischoff⁴⁾ bei dem *cis*- und *trans*-Dinitro-stilben (III und IV) beobachtete. Wir hätten also die beiden Isomeren V und VI beim Nitro-stilbazol zu erwarten.



Daß derartige Fälle nicht gefunden wurden, ist entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit dahin geklärt, daß bei den angewandten hohen Temperaturen die *cis*-Form nicht mehr existenzfähig ist, sondern sich in die *trans*-Form umlagert und somit nur das reine *trans*-Nitro-stilbazol aus den Umsetzungen gewonnen wird. Bei der Frage, welcher Form die Struktur

¹⁾ B. 34, 464 [1901].

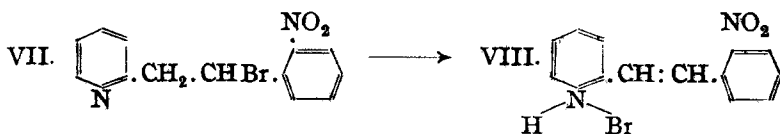
²⁾ B. 33, 3476 [1900].

³⁾ B. 57, 840 [1924].

⁴⁾ B. 21, 2072 [1888].

der *cis*- resp. *trans*-Konstitution entspricht, möchte ich mich den Ausführungen Bischoffs anschließen, der die *trans*-Form als die beständigere und somit als die bei höherer Temperatur entstehende betrachtet. Die Darstellung des *cis*- α -*o*-Nitro-stilbazols (V) gelingt, wenn man dem α -*o*-Nitro-stilbazolalkin unter geeigneten Bedingungen — Einhaltung niedriger Temperaturen — 1 Mol. Wasser entzieht. Man erhält so ein Nitro-stilbazol, das ein Gemisch der beiden Isomeren darstellt. Durch fraktionierte Krystallisation gelingt es, hieraus die *cis*-Form auf Grund ihrer leichteren Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Petroläther in Form feiner, in Rosetten angeordneter Nadelchen vom scharfen, nicht mehr höher zu treibenden Schmp. 95⁰ zu isolieren. Der Beweis dafür, daß diese Isomerie als *cis*- und *trans*-Isomerie aufzufassen ist, wurde dadurch erbracht, daß von beiden Körpern die Brom-Additionsprodukte hergestellt und verglichen wurden. Sie mußten im angenommenen Falle identisch sein, was auch tatsächlich der Fall war. Sie zeigten beide den gleichen Schmelzpunkt, und die Mischung beider zeigte keinerlei Schmelzpunkts-Depression.

Die Beobachtung, daß zwei isomere α -*o*-Nitro-stilbazole existierten, wurde auch bei einer anderen Umsetzung, die wegen ihres merkwürdigen Verlaufes erwähnt werden möge, gemacht. Versucht man nämlich das α -*o*-Nitro-stilbazolalkin (II) mit Bromwasserstoff zu verestern, so erhält man das α -2-Brom-*o*-nitro-[1,2-dihydro-stilbazol] (VII) nur in ganz verschwindender Menge. Das Hauptprodukt besteht aus einem Krystallgemenge, das auf das α -*o*-Nitro-stilbazol stimmende Analysen lieferte, sich aber durch sein Verhalten beim Umkrystallisieren als das Gemisch zweier verschiedener Substanzen erwies. In der Tat gelingt es, daraus in der gleichen Weise, wie oben angegeben, die *cis*- und *trans*-Form zu isolieren.



Dieser Vorgang ist so zu erklären, daß das intermediär gebildete Bromprodukt (VII) durch Abspaltung von Bromwasserstoff, sich in das bromwasserstoffsäure α -*o*-Nitro-stilbazol (VIII) umlagert. Diese Beobachtung deckt sich vollkommen mit der von Räth⁵⁾ gemachten Erfahrung bei dem Versuch, Bromwasserstoff an das α -*o*-Nitro-stilbazol anzulagern.

Die gleichen Isomerieverhältnisse zeigen sich bei den entsprechenden Aminoderivaten. Was diese Verbindungen, die erstmalig dargestellt wurden, anbetrifft, sei, da sie zu der aufgeworfenen Frage prinzipiell Neues nicht beitragen, auf die Beschreibung der Versuche verwiesen.

Beschreibung der Versuche⁶⁾.

α -*o*-Nitro-stilbazolalkin.

Vereinfachte Darstellung: Äquimolekulare Mengen von α -Picolin und *o*-Nitro-benzaldehyd werden im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 220—225⁰ erhitzt. Der fast schwarz gefärbte Röhreninhalt wird mit Salzsäure ver-

⁵⁾ B. 57, 840 [1924].

⁶⁾ Wegen Einzelheiten sei auf die Dissertation von E. Lehmann, Berlin 1924, hingewiesen.

rieben; die nicht in Lösung gegangenen Harzanteile werden abgetrennt und dann nochmals mit warmer Salzsäure ausgezogen. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden zur Entfernung von etwa unverändertem Nitro-benzaldehyd mit Äther ausgeschüttelt und sodann auf dem Wasserbade bis auf ca. $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingengt. Beim Erkalten scheidet sich sodann das Chlorhydrat der Base in rosettenartig angeordneten Nadeln ab. Nach dem Absaugen von der Mutterlauge werden sie mit wenig verd. Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute ist wechselnd und beträgt bestenfalls 45% d. Th. Um die freie Base zu erhalten, verfährt man in der üblichen Weise und zieht die alkalische Flüssigkeit mit Chloroform aus. Das so erhaltene *o*-Nitro-stilbazol besitzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 101° im Gegensatz zu Feist (l. c.), der $95-96^{\circ}$ angibt.

0.1344 g Sbst.: 14.5 ccm N (19° , 756 mm). — $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.45.

Das Chlorhydrat der Base besitzt entgegen den Angaben von Feist ($206-212^{\circ}$) den Schmp. 216° unt. Zers.

0.0710 g Sbst.: 0.0384 g AgCl. — $C_{13}H_{10}O_2N_2$, HCl. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.38.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, filzigen, gelben Nadeln vom Schmp. $211-212^{\circ}$.

0.1323 g Sbst.: 17.7 ccm N (19° , 758 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_2$, $C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 15.39. Gef. N 15.60.

cis- α -*o*-Nitro-stilbazol aus α -*o*-Nitro-stilbazolalkin.

10 g α -*o*-Nitro-stilbazolalkin wurden in konz. alkohol. Lösung mit ca. 2 g wasserfreiem Chlorzink im Einschlußrohr ca. 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Der gelbgrün gefärbte Röhreninhalt wurde mit Salzsäure aufgenommen und aus der Lösung der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der saure Kolbeninhalt wurde nach dem Alkalischemachen mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge ergaben nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einen sofort krystallinisch erstarrenden Rückstand. Aus diesem wurde das unveränderte Alkin infolge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol abgetrennt. Die dekantierten alkohol. Lösungen enthielten dann das Gemisch der beiden Isomeren des Nitro-stilbazols. Diese ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff trennen, wobei die *trans*-Form infolge ihrer schweren Löslichkeit zuerst ausfällt, während die *cis*-Form erst beim völligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in feinen, grünen, nadeligen Rosetten herauskommt. Sie wurde zur weiteren Reinigung aus Petroläther, in dem die *trans*-Form fast unlöslich ist, umkrystallisiert und dann noch einmal aus Schwefelkohlenstoff umgelöst. Die Nadeln zeigten dann einen Schmp. von 95° , der sich auch bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht mehr veränderte.

Das aus diesem Produkt gewonnene Brom-Additionsprodukt zeigte den scharfen Schmp. 182° . Da das von Feist⁷⁾ aus dem Nitro-stilbazol erhaltene Produkt den angeblichen Schmp. $167-168^{\circ}$ besaß, wurde der Körper nochmals aus dem bei hoher Temperatur entstandenen Nitro-stilbazol dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte auch dieses Produkt den scharfen Schmp. 182° . Durch vollständige Analyse wurde die Reinheit des Präparates sichergestellt. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Brom-Additionsprodukte zeigte den gleichen Schmp. 182° .

⁷⁾ B. 34, 464 [1901].

α -o-Amino-stilbazol durch Reduktion des Nitrokörper.

Es empfiehlt sich bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren nur in kleinen Mengen zu arbeiten, da sonst die Ausbeuten wesentlich geringer werden. Das Nitro-stilbazol (I) wird in stark saurer Lösung unter Turbinieren durch allmähliche Zugabe von etwa der 4-fachen Menge Zinkstaub reduziert. Die stark saure Reaktionsflüssigkeit wird sodann mit Alkalicarbonat abgestumpft und durch Zugabe von überschüssiger Natronlauge stark alkalisch gemacht. Der ausgefallene und auch durch überschüssige Lauge nicht in Lösung gehende Schlamm wird abgesaugt und auf dem Wasserbade bis zur pulverigen Konsistenz getrocknet. Der trockne Rückstand wird staubfein gemahlen und dann wiederholt mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird die Base im Vakuum unter 12 mm bei 197–200° destilliert. Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage und wird nochmals durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Die Base bildet dann feine, gelbe, nadelige Aggregate vom Schmp. 98–99°. Die Base ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther und Petroläther nur mäßig löslich.

Das Chlorhydrat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fleischfarbige Nadeln vom Schmp. 250°.

0.0622 g Sbst.: 0.0660 g AgCl. — $C_{13}H_{12}N_2$, 2 HCl. Ber. Cl 26.35. Gef. Cl 26.25.

Das Pikrat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, gelbe Körnchen vom Schmp. 158–159°.

Reduktion von α -o-Nitro-stilbazolalkin zu α -o-Amino-stilbazolalkin.

Das nach den Angaben von E. Roth⁶⁾ dargestellte Alkin wurde nach der für das α -o-Amino-stilbazol angegebenen Vorschrift reduziert. Die Base stellt nach dem Umkrystallisieren aus Äther kleine, weiße, glänzende, warzenähnliche Krystalle vom Schmp. 109° dar.

0.1502 g Sbst.: 0.4015 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. C 72.86, H 6.58, N 13.08. Gef. C 72.92, H 6.60, N 13.19.

Das Chlorhydrat der Base bildet schwach gelblich gefärbte, stark hygroskopische Krystalle.

Wasserabspaltung aus dem α -o-Amino-stilbazolalkin.

5 g α -o-Amino-stilbazolalkin werden mit ca. 1 g Chlorzink im Ölbad auf 155–160° erhitzt. Unter lebhaftem Schäumen und Aufblähen des Kolbeninhaltes war ein Entweichen von Wasser bemerkbar unter gleichzeitiger Gelbfärbung des Reaktionsgemisches. Nach Beendigung der Reaktion und dem Abkühlen des Gemisches war die Masse zu einem Körper von glasiger Konsistenz erstarrt. Sie wurde in verd. Salzsäure aufgenommen; die vollständige Lösung wird durch kurzes Aufkochen erreicht. Die noch heiße Lösung wird sodann in verd. Natronlauge gegossen, wobei das gebildete Amino-stilbazol sofort in den bekannten hellgelben Flocken ausfällt. Die sogleich mit Eis gekühlte Flüssigkeit wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird sodann im Vakuum durch lange Behandlung vollkommen entfernt. Hierbei bläht sich der Rückstand zu einer schaumigen Masse von halbfester Konsistenz auf. Aus dieser gelingt es durch Krystallisation aus Petroläther eine geringe Menge feiner, gelber Krystall-

⁶⁾ B. 33, 3476 [1900].

nadeln zu isolieren, die den gleichen Schmelzpunkt zeigten wie das durch Reduktion aus dem *trans-o*-Nitro-stilbazol erhaltene Amino-stilbazol, nämlich 98–99°. Der übrige Teil des auf obige Weise erhaltenen Amino-stilbazols bleibt dagegen eine zähe, leimartige Masse. Durch wiederholtes Umlösen aus Petroläther gelingt es schließlich, die letzten Anteile des krystallinen Körpers aus dem amorphen Produkt zu entfernen. Der amorphe gelbe Körper besitzt seinen Analysen nach die Zusammensetzung des Amino-stilbazols; er muß daher als Isomere der krystallinen Form angesehen werden und ist deshalb als das *cis-o*-Amino-stilbazol anzusprechen.

0.1555 g Sbst.: 0.4521 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 12.7 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. C 79.55, H 6.17, N 14.28. Gef. C 79.32, H 6.52, N 14.35.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf *α-o*-Nitro-stilbazol-alkin.

5 g des Alkins wurden mit dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Bromwasserstoff (bei 0° gesättigte Eisessig-Lösung) 8 Stdn. im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter starker Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich ein gelbgrüner Körper abschied. Beim Aufnehmen in Äther blieb ein Teil ungelöst, der sodann durch Ausschütteln mit Chloroform herausgezogen werden konnte. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers ein Gemisch von *cis*- und *trans-o*-Nitro-stilbazol, das nach der oben angegebenen Arbeitsweise in seine beiden Komponenten zerlegt werden konnte.

Die Chloroform-Lösung hinterließ beim Eindunsten eine sehr geringe Menge eines halogenhaltigen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 222° lieferte. Die Stickstoff-Bestimmung desselben schien auf das Vorhandensein des Bromhydrates des *o*-Nitro-monobrom-hydrostilbazols hinzuweisen. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers war nicht möglich, da derselbe immer nur in sehr geringen Mengen erhalten werden konnte.

0.1862 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 769 mm).

C₁₃H₁₁O₂N₃Br, HBr. Ber. N 7.21. Gef. N 7.18.

66. O. Räth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-acetalen und Amino-aldehyden, III.: Über das 2-Amino-3-methyl-pyridin und das 1.2-Dihydro-naphthyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1925.)

Im November-Heft 1924 der „Berichte“ gibt O. Seide¹⁾ eine Darstellungsmethode für das 2-Amino-3-methyl-pyridin (I) an. Ich möchte nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, daß dieser Körper bereits von mir und einem Mitarbeiter²⁾ vor längerer Zeit dargestellt worden ist. Ich habe darüber nichts in den „Berichten“ veröffentlicht, da mir diese Reaktion unter Würdigung der Tschitschibabinschen Arbeiten nichts wesentlich Neues zu bieten schien, und ich diese Verbindung eigentlich nur dargestellt hatte, um im Rahmen einer größeren Arbeit ihre Fähigkeit zur Bildung des 1.2-

¹⁾ B. 57, 1802 [1924].

²⁾ G. Prange, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.