

Andererseits erhalten sich in vielen Fällen die Kurven dauernd ihren Charakter, trotzdem verschiedenartige Reagenzien angewandt und auch die experimentellen Bedingungen voneinander abweichen. Dies beweist, daß die von uns beobachteten Tatsachen entschieden die allgemeinsten Eigenschaften der Verbindungen charakterisieren, nämlich die Affinität oder deren wichtige Bestandteile.

Odessa, Organ. Laborat. d. Chem. Technikums.

338. P. W. Neber und Susanne Paeschke: Über Substitutionsvorgänge bei Butadien-Derivaten (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

In der vorliegenden Veröffentlichung soll als erste Studie einer Serie künftiger Arbeiten der Versuch unternommen werden, bei konjugierten Systemen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ festzustellen, ob sich Substitutionsregelmäßigkeiten ergeben, und in welchem Zusammenhange sie eventuell später zu bringen sind mit unseren Erfahrungen bei den Substitutionsvorgängen in der Benzol-Chemie. Die Untersuchungen beginnen bei substituierten Butadienen und sollen später übertragen werden auf Hexatriene: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Fragen: „Wo erfolgt die Addition von Stickstofftetroxyd in einem α, δ -Diphenyl-butadien, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, in dem sich in der offenen Kette bereits ein Substituent befindet?“, und zwar wurde zu diesem Zwecke das α -Cyan- α, δ -diphenyl- α, γ -butadien, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, gewählt, und: „An welchem Kohlenstoffatom bleibt die Nitro-Gruppe erhalten, wenn wir aus dem Dinitrür 1 Mol. salpetriger Säure abspalten?“

Die erste Untersuchung in diesem Zusammenhange stammt von H. Wieland und H. Stenzl¹⁾, die N_2O_4 an Diphenyl-butadien anlagerten, dabei unter 1.4-Addition das Dinitrür $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_6\text{H}_5$ erhielten, das durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak leicht in das α -Nitro- α, δ -diphenyl- α, γ -butadien $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{NO}_2):\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt werden konnte. In unserem Falle wurde mit einer 1.4-Addition wegen der Anwesenheit der Cyan-Gruppe am α -Kohlenstoffatom von vornherein nicht gerechnet, und unsere Vermutung, daß wir es bei der Anlagerung von Stickstofftetroxyd mit einer 3.4-Addition zu tun hätten, hat sich dann später als richtig erwiesen. Auch aus unserem Dinitrür, dem α -Cyan- γ, δ -dinitro- α, δ -diphenyl- α -butylen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN}):\text{CH}:\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_6\text{H}_5$, kann 1 Mol. salpetriger Säure mit Leichtigkeit abgespalten werden, allerdings unter ganz anderen Bedingungen, wie sie H. Wieland und H. Stenzl innehielten. Es ist gänzlich unmöglich, mit Ammoniak in einigermaßen zufriedenstellender Weise diesen Zweck hier zu erreichen, denn je nach der Konzentration des verwendeten Ammoniaks und dem Lösungsmittel erhält man vier voneinander durchaus verschiedene Körper (über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll), die nicht das geringste mit dem gesuchten α -Cyan- γ -nitro- α, δ -diphenyl-

1) A. 360, 299 [1908].

α, γ -butadien $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_5$ vom Schmp. 85° zu tun haben. In kleinen Mengen läßt letzteres sich bequem durch ganz kurzes Erwärmen des Dinitro-Körpers mit absol. Alkohol bereiten. Allein diese Methode versagt gänzlich, sobald es sich um mehr als 1 g der Substanz handelt, denn, sobald das Dinitrür auch nur einige Minuten mit dem warmen Alkohol in Berührung bleibt, setzt eine tiefgreifende Zersetzung unter völliger Verharzung des Körpers ein. Wie wir unter Einhaltung gewisser Bedingungen auch zu beliebig größeren Mengen dieses Materials gelangten, ist aus dem Versuchsteil ersichtlich.

Der Aufklärung der Konstitution unseres Mononitro-Körpers stellten sich mancherlei Schwierigkeiten in den Weg. Es war nicht möglich, die sonst so schöne Methode der Aufspaltung mit Ozon in Anwendung zu bringen, denn die Hoffnung, mit einigermaßen berechneten Mengen Ozon das System nur an einer Stelle zu sprengen, schlug fehl. Es griff jeweils das Ozon an beiden Doppelbindungen zugleich an, und das aliphatische Mittelstück, das uns am meisten interessierte, konnte mit den bisherigen Methoden der Aufarbeitung der Ozonide nicht isoliert werden. Doch besteht Aussicht, bei der Ozonisierung von Substanzen mit zwei benachbarten Doppelbindungen das mittlere Spaltstück zu fassen, wenn man die Ozonide nicht mit Wasser oder Natriumacetat-Lösung verkocht, sondern die Aldehyde in statu nascenti durch Behandlung des Ozonids mit einer heißen Lösung von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in Eisessig abfängt.

Der zweite Weg, der zur Aufklärung der Stellung der Nitro-Gruppe eingeschlagen wurde, beruhte auf folgender Überlegung: Wie bekannt, addieren ungesättigte Nitro-Körper mit großer Leichtigkeit alkohol. Alkali unter Bildung von relativ beständigen „*aci*-Nitrosalzen“. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Konstitution unseres „Nitro-butadiens“ erhielten wir aus unserem Nitro-Körper I mit Kaliummethylat, das auch in wäßriger Lösung beständige²⁾ Salz II, das analog den Untersuchungen von J. Meisenheimer³⁾ (vergl. auch B. Prieb⁴⁾ und J. Thiele⁵⁾) mit unter-

- I. $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_5$
- II. $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C(:NO \cdot OK) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$
- III. $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C(NO_2)(Br) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$
- IV. $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C(NO_2) : C(OCH_3) \cdot C_6H_5$
- V. $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot CH(NO_2) \cdot C(OCH_3)_2 \cdot C_6H_5$

bromig-saurem Natrium übergeführt wurde in das Bromid III. Daraus wollten wir Bromwasserstoff abspalten und über das Butadien IV durch nochmalige Addition von Kaliummethylat zum Keton-acetal V und von letzterem durch Spaltung mit Ozon oder durch Verseifung zu einer Substanz gelangen, deren Konstitutions-Aufklärung uns nicht allzuschwer dünkte.

Allein diese Versuche scheiterten an dem Umstande, daß die Umwandlung von III in IV nicht gelang. Höchst sonderbarerweise wird bei der Behandlung von III mit methylalkoholischem Kali nicht Bromwasserstoff abgespalten, sondern es entsteht neben unterbromigsaurem Kalium das Kaliumsalz II zurück, das bei der Behandlung mit Natriumhypobromit-Lösung wieder in das Bromid III zurückverwandelt wird.

²⁾ vergl. dazu H. Wieland und H. Stenzl, A. **360**, 305 [1908].

³⁾ B. **38**, 466 [1905]; A. **355**, 260 [1907].

⁴⁾ A. **225**, 330 [1884]. ⁵⁾ A. **325**, 1 [1902].

hydroxamsäure und durch Hydrolyse die Essigsäure, und analog gewannen J. Meisenheimer und Schwarz⁸⁾ aus dem Kaliumsalz des Methyl-dinitro-äthyläthers die Methoxy-essigsäure — ein Vorgang, der bei den Benzhydrioxamsäuren noch leichter erfolgt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit interessierten uns folgende Fragen: 1. Treten Komplikationen auf bei der Addition von Stickstofftetroxyd an ein „Diphenyl-butadien“, wenn wir mit dem Substituenten am α -Kohlenstoffatom wechseln? Dazu diente uns vorerst die Carboxy-, sowie die Carbmethoxy-Gruppe. Dabei konnten wir, obgleich wir unter ganz anderen Bedingungen arbeiteten, die Feststellung von H. Wieland und H. Stenzl⁹⁾ bestätigen, daß dabei Kohlendioxyd aus dem Molekülverband herausfliegt, also ganz unabhängig, ob mit einem Überschuß und in der Hitze, wie bei Wieland, oder mit nur 1 Mol. Stickstofftetroxyd bei tiefer Temperatur gearbeitet wird. Unterwirft man jedoch den Methylester der gleichen Reaktion, so bleibt die Carbmethoxy-Gruppe erhalten, und es entsteht voraussichtlich (die Stellung der Nitro-Gruppe kann zunächst noch in Zweifel gezogen werden¹⁰⁾) das α -Carbmethoxy- γ -nitro- α, δ -diphenyl- α, γ -butadien. 2. Welchen Einfluß hat die Substitution im Benzol-Kern? Statt des Phenyl-Restes wurde der *m*- oder *p*-Bromphenyl- bzw. *p*-Nitro-phenyl-Rest eingeführt und vorerst nur konstatiert, daß ein gradueller Unterschied in der Additionsfähigkeit dieser Substanzen gegenüber 1 Mol. N_2O_4 nicht existiert, wohl aber bei der darauffolgenden Abspaltung von 1 Mol. salpetriger Säure. So ist das Dinitrür des Diphenyl-butadiens, wie auch das α -Cyan- γ, δ -dinitro- α, δ -diphenyl- α -butylen in reinem Zustande monatelang haltbar, dagegen zersetzen sich die Dinitrüre (die unter vorsichtigen Bedingungen wohl zu fassen sind) der entsprechenden *p*-Nitroverbindung oder der beiden isomeren Brom-Derivate zum Teil in äußerst kurzer Zeit.

Beschreibung der Versuche.

α -Cyan- γ, δ -dinitro- α, δ -diphenyl- α -butylen.

Zu einer Suspension von 50 g aus Eisessig umkrystallisiertem, gut getrocknetem, sehr fein pulverisiertem α -Phenyl-cinnamenyl-acrylsäurenitril¹¹⁾ in 180 ccm absol. Äther wird allmählich eine Lösung von 20 g N_2O_4 in 50 ccm absol. Äther unter Kühlung mit einer Kältemischung zugegeben (die Temperatur soll im Reaktionsgemisch am besten bei 0° gehalten werden). Es wird so lange in der Kältemischung geschüttelt, bis fast alles in Lösung gegangen ist (Dauer ca. 20 Min.). Von einem kleinen Rückstand wird abgegossen, die klare Lösung mit 100 ccm Petroläther versetzt, und zwar allmählich, in kleinen Portionen, damit sich kein Öl ausscheidet, und 12 Std. im Eisschrank stehengelassen. Dabei krystallisieren

⁸⁾ B. 39, 2547 [1906].

⁹⁾ A. 360, 302 [1908].

¹⁰⁾ Wir haben aus diesem Grunde im Versuchsteil bei den einzelnen Formeln den Ort mancher Nitrogruppe durch Zufügung eines Fragezeichens in Zweifel gestellt, denn es gibt keine allgemein gültige Regel der Addition und Abspaltung von Molekülen bei doppelt ungesättigten Verbindungen, und man ist gezwungen, die Stellung der Addenden jeweils experimentell nachzuweisen.

¹¹⁾ M. Freund und P. Immerwahr, B. 23, 2856 [1890].

50 g des farblosen Dinitro-Körpers aus, der, vom Filtrat getrennt und aus Benzol umkrystallisiert, bei 126° schmilzt.

0.1431 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 14.7 ccm N (trocken) (22.6°, 732 mm).

C₁₇H₁₃N₂O₄ (323.22). Ber. C 63.14, H 4.05, N 13.00. Gef. C 62.83, H 4.22, N 13.24.

Das vom Dinitro-Körper getrennte Filtrat scheidet bei längerem Stehen einen gelben Körper ab, der, aus Essigester umkrystallisiert, bei 198° schmilzt (s. u.).

α-Cyan-γ-nitro-α, δ-diphenyl-α, γ-butadien (I).

50 g des voranstehend beschriebenen Rohproduktes werden auf Ton abgepreßt, gut verrieben und unter häufigem Umrühren etwa 3 Stdn. mit 400 ccm Wasser auf 40–45° erwärmt. Wenn der größte Teil der salpetrigen Säure entwichen ist (die gelbe Masse schwimmt dann auf dem Wasser), wird abgekühlt, abfiltriert, auf Ton abgepreßt und in einem Becherglas eine Zeit lang mit Alkohol verrieben. Man fügt so lange Alkohol zu, als die Masse voluminöser wird. Dabei wird der letzte Rest salpetriger Säure abgespalten. Der gelbe Körper wird abgesaugt und durch gutes Abpressen auf Tontellern und nachfolgendes Trocknen im Exsiccator so schnell wie möglich vom anhaftenden Alkohol befreit. Man erhält 30 g Rohprodukt (Schmp. 82°), das für die sonstigen Umsetzungen rein genug ist. Zur Verbrennung wird die Substanz aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und schmilzt dann bei 85°.

0.1279 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1709 g Sbst.: 15.7 ccm N (trocken) (20.5°, 735 mm).

C₁₇H₁₂N₂O₂ (276.21). Ber. C 73.89, H 4.38, N 10.15. Gef. C 73.76, H 4.63, N 10.34.

α-Cyan-γ, δ(?)-dinitro-α, δ-diphenyl-α, γ-butadien.

3 g α-Cyan-γ-nitro-α, δ-diphenyl-α, γ-butadien (Schmp. 85°) werden in 15 ccm trockenem Chloroform gelöst und die Lösung mit 1 g N₂O₄ in 5 ccm Chloroform versetzt. Nach 1 Stde. wird das Chloroform abgesaugt. Dabei tritt, besonders zum Schluß, lebhaftere Entwicklung von salpetriger Säure ein. Wenn diese aufhört, wird der ölige Rückstand mit kaltem Alkohol verrieben. Die so erhaltene feste, gelbe Masse besteht aus einem Gemisch zweier Substanzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Essigäther wurde ein bei 198° schmelzender Körper isoliert. Er erwies sich als identisch mit der bei der Behandlung von α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäurenitril mit N₂O₄ aus der Mutterlauge nach längerem Stehen auskrystallisierten gelben Substanz (s. o.).

Über die Bildung und Konstitution dieses Dinitrürs soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

0.1587 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 18.8 ccm N (trocken) (21°, 727 mm).

C₁₇H₁₁N₃O₄ (321.21). Ber. C 63.54, H 3.45, N 13.08. Gef. C 63.57, H 3.49, N 13.34.

α-Cyan-γ-nitro-γ-brom-δ-methoxy-α, δ-diphenyl-α-butylen (III).

1 g Kalium wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst und in diese Lösung in einem weiten Reagensglas unter Kühlen von außen mit Eis und Verreiben mit einem Glasstab allmählich 7 g Mononitro-phenyl-cinnamenyl-acrylsäurenitril eingetragen. Die rote Lösung wird im Scheidetrichter mit 50 ccm Äther, 100 ccm Wasser und 50 g Eis versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der roten Lösung des Kaliumsalzes wird nochmals

mit 50 ccm Äther durchschüttelt. Der Äther wird mit 50 ccm Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Lösung des Kaliumsalzes vereinigt. Letztere wird im Scheidetrichter mit 500 ccm Äther überschichtet und so lange unter häufigem Durchschütteln mit Natriumhypobromit-Lösung¹²⁾ versetzt, bis die rote Lösung entfärbt ist. Dann wird noch 2-mal mit je 100 ccm Äther extrahiert und die gesamte ätherische Lösung des Brom-Derivats 3-mal mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther so weit abgedampft, bis sich farblose Krystalle auszuscheiden beginnen. Man läßt auskrystallisieren, gießt den Äther ab und engt die ätherische Lösung des Bromids wieder bis zum Krystallisieren ein. Man erhält so im ganzen 8 g des schwach gelb gefärbten Bromids. Zur Analyse wird es aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 129°.

0.1580 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 11 ccm N (trocken) (20.5°, 712 mm). — 0.3039 g Sbst.: 0.1453 g AgBr.

C₁₈H₁₅N₂BrO₃ (387.15). Ber. C 55.81, H 3.91, N 7.23, Br 20.64.
Gef. „ 55.58, „ 4.06, „ 7.41, „ 20.35.

α-Cyan-γ-nitro-δ-methoxy-α, δ-diphenyl-α-butylene.

Eine Lösung von 7 g des Bromids in 700 ccm Äther wird mit 30 ccm Kaliummethylat-Lösung (aus 2 g Kalium) 8 Stdn. auf die Schüttelmaschine gebracht. Zur Lösung des entstandenen Kaliumsalzes wird der Äther 1-mal mit 100 ccm und 3-mal mit je 50 ccm Wasser durchgeschüttelt und in die rote alkalische Flüssigkeit unter Zufügen von Eisstücken ein kräftiger Strom von Kohlensäure eingeleitet. Dabei scheidet sich ein dickes Öl aus, das nach dem Ausäthern, Durchschütteln mit Natriumbisulfid-Lösung, dann mit verd. Natriumcarbonat-Lösung, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zum Teil erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren der farblosen Substanz aus kaltem Aceton-Petroläther zeigt sie den Schmp. 110°.

Die Verbrennungen der Substanz, die zum Teil mit dem Rohprodukt durchgeführt wurden, wiesen, wie im theoretischen Teil ausgeführt, darauf hin, daß unter den von uns gewählten Bedingungen nicht Bromwasserstoff abgespalten wird unter Herstellung der ursprünglichen Doppelbindung, sondern daß neben unterbromigsaurem Kalium das in der Überschrift bezeichnete Butylen entsteht.

0.1468 g Sbst.: 0.3742 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 13.3 ccm N (trocken) (16°, 733 mm).

C₁₈H₁₆N₂O₃ (307.23). Ber. C 70.10, H 5.23, N 9.09.
Gef. „ 69.92, 69.54, „ 5.05, 5.32, „ 9.64.

Amid der Zimthydroxamsäure-β-carbonsäure (VIII).

8 g α-Cyan-γ-nitro-α, δ-diphenyl-α, γ-butadien (Rohprodukt) werden allmählich unter Kühlung in eine Kaliummethylat-Lösung (1.2 g Kalium und 20 ccm Methylalkohol) in einem weiten Reagenrohr eingetragen, wobei man durch Reiben mit einem Glasstab für völliges Lösen sorgt. Die rote Lösung wird im Scheidetrichter auf 100 ccm Wasser, 50 g Eis und 50 ccm Äther gegossen, gut durchgeschüttelt, die alkalische, rote Lösung vom Äther getrennt und nachmals mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nun wird die ätherische Lösung wiederum mit 50 ccm Wasser geschüttelt, die alkalischen Lösungen vereinigt, durch ein Faltenfilter filtriert und auf 0° abgekühlt.

¹²⁾ Dargestellt aus 4.4 g NaOH in 20 ccm Wasser bei 4—5° mit 8 g Brom.

Diese Lösung wird in eine auf -10° gekühlte Mischung von 80 ccm Wasser und 30 ccm konz. H_2SO_4 im Scheidetrichter eingetragen, sofort 1-mal mit 200 ccm, dann mit 100 ccm Äther (A) ausgeschüttelt und die wäßrige Flüssigkeit vom Äther rasch getrennt. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich binnen ganz kurzer Zeit, nach Impfen sofort, ein gelbes Gemisch zweier Substanzen aus (4 g), die leicht voneinander zu trennen sind. Durch kaltes Aceton wird ein citronengelber Körper gelöst, der beim Einengen der Acetonlösung und Erkalten in gelben, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 165° auskristallisiert und mit dem gleich zu erwähnenden Anhydrid der Zimthydroxamsäure- β -carbonsäure identisch ist. Unlöslich in Aceton (selbst in heißem) ist das in der Überschrift bezeichnete, strohgelbe „Hydroxamsäure-amid“, das zur Reinigung öfters mit kaltem Aceton gewaschen wird. Umkristallisieren läßt es sich nicht; in organischen hydroxyl-freien Lösungsmitteln ist es unlöslich, durch hydroxyl-haltige wird es verändert.

Analysiert wurde es als Rohprodukt, das im Exsiccator getrocknet war. Den Analysen nach kristallisiert es mit 1 Mol. Wasser, das es leicht abgibt. Es beginnt sich von 170° an stark zu verfärben und zersetzt sich allmählich bei $180-185^{\circ}$.

0.1169 g Sbst.: 0.2307 g CO_2 , 0.0521 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 0.2952 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.1574 g Sbst.: 18 ccm N (trocken) (19° , 731 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (224.17). Ber. C 53.60, H 5.3, N 12.5.
Gef. „ 53.84, 54.42, „ 4.97, 4.97, „ 12.82.

Wird das wasser-haltige Hydroxamsäure-amid mit viel Aceton längere Zeit (1 Stde.) ausgekocht, dann mehrere Stunden bei 90° getrocknet, so sprechen die Analysen (ausgeführt ebenfalls mit dem Rohprodukt) für die wasserfreie Substanz.

0.1599 g Sbst.: 0.3368 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1532 g Sbst.: 0.3236 g CO_2 , 0.0702 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (206.15). Ber. C 58.24, H 4.89. Gef. C 57.46, 57.62, H 5.09, 5.12.

Aus der ätherischen Lösung (A) erhält man nach dem Trocknen über Chlorcalcium beim Einengen auf 50 ccm nochmals 0.5 g der beiden gelben Substanzen. Die abgesaugte, ätherische Lösung wird auf 70 ccm mit absol. Äther aufgefüllt und mit einer Lösung von 1 g Soda (trocken) in 30 ccm Wasser 10 Min. gut durchgeschüttelt, die alkalische Flüssigkeit abgetrennt vom Äther (B), mit Eis gekühlt und sofort mit verd. H_2SO_4 schwach angesäuert: 0.5 g des citronengelben Körpers. Die ätherische Lösung (B) wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und mit 8 ccm 40-proz. käuflicher Bisulfit-Lösung 5 Stdn. auf die Schüttelmaschine gebracht. Dabei scheiden sich 4.5 g der Natriumbisulfit-Verbindung des Benzaldehyds (entspr. 2.1 g Benzaldehyd) aus¹³⁾. Die von der Bisulfit-Verbindung getrennte, ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen über Na_2SO_4 1 g eines dicken Öles, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

Das Anhydrid der Zimthydroxamsäure- β -carbonsäure (IX) entsteht teilweise bei der Zerlegung des Kaliumsalzes (II) mit Schwefelsäure und wird leicht aus dem voranstehenden, strohgelben Amid erhalten, wenn man dieses in verd. Natriumcarbonat-Lösung aufnimmt (wobei Geruch von Ammoniak auftritt) und unter Kühlung mit Eis sofort mit verd. Mineralsäure ausfällt. Der Körper ist in heißem Benzol, Essigester und Aceton

¹³⁾ Der Theorie nach wären aus 8 g der angewandten Substanz 2.7 g Benzaldehyd zu erwarten.

löslich und wurde aus letzterem zur Analyse umkrystallisiert: citronengelbe Nadeln vom Schmp. 165⁰.

0.1588 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 10.2 ccm N (trocken) (21.5⁰, 740 mm).

C₁₀H₇O₃N (189.12). Ber. C 63.48, H 3.73, N 7.40. Gef. C 63.36, H 3.88, N 7.41.

Phenyl-maleinsäure-anhydrid (X).

1) 2.5 g des bei 165⁰ schmelzenden, citronengelben Anhydrids werden kalt in 40 ccm Wasser und der zur Lösung gerade nötigen Menge Natronlauge aufgenommen. Die ursprüngliche, tiefrote Lösung entfärbt sich langsam bereits in der Kälte. Die Umsetzung wird durch 5 Min. langes Erhitzen auf 80⁰ auf dem Wasserbade beendet, die gelbe Lösung mit verd. H₂SO₄ versetzt, nach 1 Stde. der ausgeschiedene, farblose Körper (1.1 g) abgesaugt, getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 119⁰ (das Filtrat scheidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein rotgelbes Öl aus, das bald erstarrt und noch nicht weiter untersucht wurde).

2) 1.5 g des strohgelben, von 170⁰ an sich zersetzenden Amids werden mit 30 ccm Wasser und etwas mehr als der zur Lösung erforderlichen Menge Natronlauge auf dem Wasserbade 1 Stde. auf 70–80⁰ erwärmt. Unter starker Entwicklung von NH₃ geht die Farbe der Lösung von dunkelrot in hellgelb über. Nach dem Abkühlen wird mit Eis versetzt und mit verd. Schwefelsäure gerade angesäuert. (Längeres Erhitzen mit mehr Natronlauge ist zu vermeiden, da sich sonst ein in NaOH unlösliches Öl ausscheidet, das, mit Alkohol angerieben, wieder fest wird, dessen Zusammensetzung aber noch nicht klargestellt wurde.) Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat, in dem ein Teil gelöst bleibt, sofort ausgeäthert: Ausbeute 0.8 g; aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, Schmp. 119⁰. Das bei dem Übergange sowohl des Amids als auch des Anhydrids der Zimthydroxamsäure-β-carbonsäure in das Phenyl-maleinsäure-anhydrid auftretende Hydroxylamin wurde nachgewiesen durch sein reduzierendes Verhalten gegenüber ammoniakalischer Silber-Lösung und Fehlingscher Lösung.

0.1560 g Sbst.: 0.3920 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4632 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₁₀H₆O₃ (174.09). Ber. C 68.8, H 3.4. Gef. C 68.56, 68.68, H 3.66, 3.55.

α, δ-Diphenyl-β, γ(?)-dinitro-α, γ-butadien.

1.8 g N₂O₄, gelöst in 5 ccm absol. Äther und 6 ccm Ligroin, werden langsam und unter Kühlung von außen mit einer Kältemischung zu einer Suspension von 5 g reiner, feinst verteilter Phenyl-cinnameryl-acrylsäure in 7 ccm Äther gegeben, wobei die Säure in Lösung geht. Nach 3-tägigem Stehen im Eisschrank werden die ausgeschiedenen, gelben Kristalle abgesaugt. Aus Aceton krystallisiert das Dinitrür in gelben Prismen vom Schmp. 223⁰¹⁴⁾, die sich mit dem von H. Wieland und H. Stenzl erhaltenen „Dinitro-butadien“ identisch erweisen.

0.1487 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 15.5 ccm N (trocken) (18⁰, 730 mm).

C₁₆H₁₂N₂O₄ (296.20). Ber. C 64.85, H 4.08, N 9.46. Gef. C 64.51, H 4.34, N 9.8.

¹⁴⁾ H. Wieland und H. Stenzl, A. **360**, 314 [1908].

α, δ -Diphenyl- γ (?)-nitro- α, γ -butadien- α -carbonsäure-methylester.

5 g Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure-methylester¹⁵⁾ werden in 6 ccm Äther aufgeschlämmt und unter starker Kühlung von außen mit 1.7 g N_2O_4 in 10 ccm Äther versetzt. Dabei tritt nach kurzem Schütteln Lösung des Esters ein. Nach 1-stdg. Stehen wird der Äther im Vakuum abgesaugt und der ölige Rückstand mit kaltem Alkohol bis zur Lösung verrieben. Aus dem Alkohol scheiden sich nach 2-tägigem Stehen 2 g gelbe Krystalle ab. Aus Aceton oder Eisessig umkrystallisiert, zeigen sie den Schmp. 154°.

0.1518 g Sbst.: 0.3880 g CO_2 , 0.0691 g H_2O . — 0.2573 g Sbst.: 11 ccm N (trocken) (19°, 740 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N$ (309.22). Ber. C 69.88, H 4.89, N 4.53. Gef. C 69.73, H 5.09, N 4.86.

α -Cyan- γ (?)-nitro- α -*p*-nitrophenyl- δ -phenyl- α, γ -butadien.

In eine Suspension von 4.2 g *p*-Nitrophenyl-cinnamenyl-acrylsäure-nitril¹⁶⁾ in 30 ccm trockenem Chloroform wird eine Lösung von 1.5 g N_2O_4 in 15 ccm Chloroform langsam unter starker Kühlung eingetragen. Nach 10 Min. langem Schütteln in der Kälte hat sich alles gelöst, und allmählich scheidet sich beim Stehen im Eisschrank ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach einem Tage abgesaugt wird. Aus dem Filtrat wird das Chloroform durch Absaugen vollständig entfernt und der ölige Rückstand ein paar Minuten mit Essigester aufgeköcht. Beim Erkalten krystallisiert ein gelber Körper aus (Schmp. 195°), der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester bei 200° schmilzt.

0.1637 g Sbst.: 0.3806 g CO_2 , 0.0522 g H_2O . — 0.1305 g Sbst.: 15.4 ccm N (trocken) (23°, 739 mm).

$C_{17}H_{11}N_3O_4$ (321.22). Ber. C 63.54, H 3.45, N 13.08. Gef. C 63.43, H 3.56, N 13.23.

Der zuerst ausgefallene, weiße Körper löst sich leicht in kaltem Essigester und liefert nach einigem Kochen beim Abkühlen denselben gelben Körper vom Schmp. 200°. Es gelingt nicht, ihn ohne Abspaltung von HNO_2 umzukrystallisieren, da er beim Erhitzen sehr schnell in den gelben Körper übergeht. Eine Probe wurde in Essigester in der Kälte gelöst und mit Ligroin (Sdp. 75—120°) gefällt. Der Körper hatte den Schmp. 152°, war aber auch so nicht zur Verbrennung geeignet, da er in ganz kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur salpetrige Säure abspaltet.

20 g *p*-Brom-benzylcyanid¹⁷⁾ und 15 g Zimtaldehyd werden in 70 g Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst. Dazu gibt man unter Umrühren 10 ccm einer verd. Natriumäthylat-Lösung. Dabei erhöht sich die Temperatur des Reaktionsgemisches, und das Kondensationsprodukt scheidet sich zum Teil aus. Nach dem Abkühlen wird der dicke, gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 22 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 151°.

0.1499 g Sbst.: 0.3606 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1672 g Sbst.: 0.4041 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.2646 g Sbst.: 11.3 ccm N (trocken) (19.5°, 731 mm). — 0.2575 g Sbst.: 10.8 ccm N (trocken) (19.5°, 731 mm). — 0.1946 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

$C_{17}H_{12}NBr$ (310.12). Ber. C 65.81, H 3.90, N 4.52, Br 25.77.
Gef. „ 65.63, 65.93, „ 4.14, 4.16, „ 4.77, 4.69, „ 26.01.

¹⁵⁾ vergl. J. pr. [2] 68, 527 [1903].

¹⁶⁾ Zur Darstellung vergl.: Remse, B. 23, 3135 [1890]; F. W. Hinrichsen, A. 336, 216 [1904]; H. Kauffmann, B. 50, 1619 [1917].

¹⁷⁾ W. Wislicenus und M. Fischer, B. 43, 2235 [1910]; vergl. B. 41, 4122 [1908].

α -Cyan- α -*p*-bromphenyl- γ , δ (?)-dinitro- δ -phenyl- α -butylen.

In eine Suspension von 3.1 g Nitril in 5 ccm absol. Äther wird unter starker Kühlung eine Lösung von 0.9 g N_2O_4 in 5 ccm absol. Äther eingetragen. Nach 20 Min. langem Schütteln ist alles gelöst, und es scheidet sich allmählich 1 g farbloser Krystalle ab. Sie können in der Kälte aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden: Schmp. 128°. Allein der Körper ist sehr unbeständig und geht sehr rasch unter Abspaltung von salpetriger Säure in den gelben Körper vom Schmp. 150° über. Deshalb lassen die Kohlenwasserstoff-Bestimmungen zu wünschen übrig.

I. Rohprodukt, 2 Stdn. nach Herstellung: 0.1640 g Sbst.: 0.3071 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — II. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, 1 Tag nach Herstellung: 0.1678 g Sbst.: 0.3148 g CO_2 , 0.0495 g H_2O . — III. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, 2 Tage nach Herstellung: 0.1569 g Sbst.: 0.2973 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.2101 g Sbst.: 19.9 ccm N (trocken) (21°, 727 mm).

$C_{17}H_{12}N_2BrO_4$ (402.14). Ber. C 50.75, H 3.01, N 10.45.
Gef. „ 51.09, 51.18, 51.69, „ 3.34, 3.30, 3.28, „ 10.48.

 α -Cyan- α -*p*-bromphenyl- γ (?)-nitro- δ -phenyl- α , γ -butadien.

In eine Suspension von 6.2 g α -*p*-Bromphenyl-cinnamyl-acrylsäurenitril in 15 ccm trockenem Chloroform wird unter starkem Kühlen eine Lösung von 1.8 g Stickstofftetroxyd in 10 ccm Chloroform langsam eingetragen. Nach einigem Schütteln tritt Lösung ein, ohne daß eine Gas-Entwicklung auftritt. Nach etwa 2-stdg. Stehen in einer Kältemischung wird das Chloroform unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und der ölige Rückstand unter schwachem Erwärmen (dabei tritt eine lebhafte HNO_2 -Entwicklung ein) mit wenig Alkohol verrieben. Dabei erhält man eine gelbe Krystallmasse (Rohausbeute 5.5 g). Aus Eisessig (sehr vorsichtig, nicht zum Sieden erhitzen) oder besser aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, zeigt der Körper den Schmp. 150°.

0.1393 g Sbst.: 0.2942 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1924 g Sbst.: 13.9 ccm N (trocken) (20°, 734 mm). — 0.1358 g Sbst.: 0.0725 g AgBr.

$C_{17}H_{11}N_2BrO_2$ (355.12). Ber. C 57.47, H 3.12, N 7.89, Br 22.51.
Gef. „ 57.62, „ 3.39, „ 8.09, „ 22.72.

 α -Cyan- α -*m*-bromphenyl- δ -phenyl- α , γ -butadien.

Beim allmählichen Eintragen von 10 ccm einer verd. Natriumalkoholat-Lösung in eine Lösung von 20 g *m*-Brom-benzylcyanid¹⁸⁾ und 15 g Zimtaldehyd in 80 ccm absol. Alkohol scheidet sich nach kurzem Rühren eine dicke, gelbe, krystalline Masse ab, die nach etwa 1 Stde. abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird (Rohausbeute 16 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Krystalle vom Schmp. 124°.

0.1470 g Sbst.: 0.3540 g CO_2 , 0.0540 g H_2O . — 0.2566 g Sbst.: 10.9 ccm N (trocken) (25°, 735 mm). — 0.1298 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.

$C_{17}H_{12}NBr$ (310.12). Ber. C 65.81, H 3.90, N 4.52, Br 25.77.
Gef. „ 65.68, „ 4.11, „ 4.69, „ 25.72.

 α -Cyan- α -*m*-bromphenyl- γ , δ (?)-dinitro- δ -phenyl- α -butylen.

3.1 g des voranstehend beschriebenen Nitrils werden in 15 ccm absol. Äther suspendiert und unter starker Kühlung mit einer Lösung von 0.92 g Stickstofftetroxyd in 10 ccm absol. Äther versetzt. Die Anlagerung

¹⁸⁾ I. Jackson, B. 9, 932 [1876].

des N_2O_4 geht sehr langsam vor sich. Nach etwa 1-stdg. Schütteln in einer Kältemischung ist alles Nitril in Lösung gegangen. Zu der klaren, grünen Lösung wird dasselbe Volumen (25 ccm) Ligroin (Sdp. 80—95°) gegeben und das Ganze einen Tag im Eisschrank stehen gelassen. Dabei krystallisiert der Dinitro-Körper in schönen, weißen Krystall-Aggregaten aus. Aus Benzol-Ligroin können sie umkrystallisiert werden. Allein der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, da der Körper beim Erwärmen allmählich unter Verlust von salpetriger Säure in das Mononitro-Produkt übergeht. Ebenso tritt an der Luft sehr rasch diese Veränderung unter Farbwechsel ein.

0.1646 g Sbst.: 15.80 ccm N (trocken) (22°, 732 mm).

$C_{17}H_{12}N_3BrO_4$ (402.14). Ber. N 10.45. Gef. N 10.65.

α -Cyan- α -*m*-bromphenyl- γ (?)-nitro- δ -phenyl- α , γ -butadien.

Zu einer Suspension von 6.2 g des Nitrils in 20 ccm Chloroform wird unter guter Kühlung eine Lösung von 1.8 g Stickstofftetroxyd in 10 ccm Chloroform zugegeben. Die Umsetzung tritt sofort ein. Nach dem Absaugen des Chloroforms wird der Rückstand mit wenig Alkohol verrieben und schwach erwärmt. Dabei tritt eine lebhafte Gas-Entwicklung ein unter Abscheidung einer dicken, gelben Krystallmasse. Diese wird aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 108°.

0.1649 g Sbst.: 0.3482 g CO_2 , 0.0466 g H_2O . — 0.2038 g Sbst.: 15 ccm N (trocken) (21°, 729 mm).

$C_{17}H_{11}N_2BrO_2$ (355.12). Ber. C 57.47, H 3.12, N 7.89.

Gef. „ 57.60, „ 3.16, „ 8.16.

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der uns für die Durchführung der vorliegenden Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

339. Franz X. Erben, Ernst Philippi und Otto Maulwurf: Über Chinaalkaloide: Umwandlung diazotierter Aminoderivate.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Graz;
mit Unterstützung der Rockefeller-Foundation.]

(Eingegangen am 4. August 1926.)

In Verfolgung unseres Planes¹⁾, Arsen-Derivate von Chinaalkaloiden zu therapeutischen Zwecken darzustellen, war das ursprüngliche Ziel vorliegender Arbeit, zu versuchen, ob sich die Bartsche Reaktion²⁾, die von Aminen über die Diazoverbindungen zu Arsinsäuren führt, auch auf Amino-Derivate von Chinaalkaloiden übertragen ließe. Wenn nun auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, so haben sich doch im Verlauf unserer Untersuchungen einige Resultate ergeben, deren Veröffentlichung wir besonders im Hinblick auf die schönen Arbeiten von Giemsa und Halberkann³⁾ für von Interesse halten.

¹⁾ siehe B. 58, 693 [1925]; die daselbst zitierte Arbeit von Giemsa und Halberkann erschien vor derjenigen von Jacobs und Heidelberg, hat also die Priorität, was hiermit richtiggestellt sei; vergl. ferner B. 58, 2854 [1925].

²⁾ A. 429, 55.

³⁾ B. 53, 732 [1920], 54, 1167 [1921].