

Im Vakuum über freier Flamme erhitzt, erleidet die Substanz teilweise Zersetzung. Das übergelende, fast farblose Öl erstarrt zu weißen Nadeln, die unscharf bei 90° schmelzen. Sie wurden in trockenem Äther gelöst und von geringen Mengen äther-unlöslicher, in Wasser sauer reagierender Bestandteile durch Filtration getrennt. Das wie oben gewonnene Pikrat des Körpers schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 206–207°. Die Mischprobe mit Naphthyridin-Pikrat gab keine Depression des Schmelzpunktes. Es liegt demnach in dem aus dem Jodmethylat durch Destillation erhaltenen Körper 1.8-Naphthyridin vor.

342. Georg Koller:
Über ein Dimeres des 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 1. August 1927.)

Anlässlich synthetischer Versuche über das Ricinin¹⁾ hatten E. Späth und G. Koller die Beobachtung gemacht, daß das aus 6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin und Benzaldehyd durch Erhitzen gewonnene 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin bereits im zerstreuten Tageslicht in einen bedeutend höher schmelzenden Körper überging, der bei der Molekelgewichts-Bestimmung in Campher nach Rast das doppelte Molekelgewicht zeigte. Dieses dimere Produkt habe ich nun zum Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht.

Es waren nun von vornherein zwei Möglichkeiten der Aneinanderlagerung in Betracht zu ziehen: Einerseits die unwahrscheinlichere Annahme einer Polymerisation an der Cyangruppe, und andererseits die Bildung eines Cyclobutan-Ringes unter Aufhebung der Äthylen-Doppelbindung zweier Molekeln. Folgende Überlegungen und experimentelle Befunde sprechen für die letztere Möglichkeit: Während das 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin eigelbe Farbe besitzt, ist das durch Belichtung erhaltene Produkt farblos. Durch die Polymerisation zweier Molekeln wird also die chromophore Gruppe, d. h. der Äthylen-Komplex, verändert. Wesentlich verschieden ist auch das Verhalten beider Körper gegen Oxydationsmittel. Während die monomere Substanz in acetonischer Lösung bereits in der Kälte Kaliumpermanganat sofort entfärbt, wird der dimere Körper unter gleichen Bedingungen in keiner Weise angegriffen. Dieses Verschwinden des ungesättigten Charakters deutet ebenfalls auf eine Veränderung der Doppelbindung hin. Endlich gelang es, durch Destillation unter gewissen Druckverhältnissen den höhermolekularen Körper in das 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin zurückzuverwandeln.

In der Annahme, daß diese Polymerisationsfähigkeit, welche stark an die Bildung der Truxillsäuren aus der Zimtsäure durch Belichtung erinnert, eine allgemeine Eigentümlichkeit der Stilbazole sei, habe ich eine Reihe Substanzen, welche zu dieser Stoffklasse gehören, der Belichtung ausgesetzt. Es gelang mir jedoch in keinem weiteren Falle, weder durch Sonnenlicht, noch durch das intensiver wirkende Quarzlicht, eine Verdopplung

¹⁾ B. 58, 2124 [1925].

des Molekelgewichtes herbeizuführen. Die Erklärung für diesen auffallenden Befund ist wohl darin zu erblicken, daß bei der Synthese des 6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyan-pyridins infolge Anordnung der Substituenten eine für die Kondensation an der Doppelbindung besonders geeignete Form erhalten wird. Es könnten hier *cis-trans*-Isomerien eine Rolle spielen. Es ist demnach dem dimeren Körper mit größter Wahrscheinlichkeit das Kohlenstoffgerüst eines Diphenyl-dipyridyl-cyclobutans zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

Als Lichtquelle bei den Belichtungsversuchen wurde eine Quarzlampe von 220 Volt Spannung benutzt. Die Substanzen wurden fein verrieben zwischen zwei völlig durchsichtige Quarzplatten gebracht und so der Wirkung des ultravioletten Lichtes ausgesetzt. Da weder das aus α -Picolin und Benzaldehyd erhaltene Stilbazol²⁾, noch das aus α -Picolin und Salicylaldehyd gewonnene 2-[*o*-Oxy-styryl]-pyridin³⁾ selbst nach stundenlanger Belichtung (außer einer geringfügigen Depression des Schmelzpunktes) eine bemerkenswerte Veränderung erlitt, ging ich — in der Meinung, daß die Anzahl und die Art der Substituenten einen Einfluß auf die Kondensationsfähigkeit der Stilbazole ausüben könnte — daran, einige dem 6-Styryl-2,4-dichlor-3-cyan-pyridin ähnliche Substanzen herzustellen.

6-Styryl-2-oxy-4-chlor-pyridin.

Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit 2,4-Dichlor-6-methyl-pyridin, welches aus 2,4-Dioxy-6-methyl-pyridin durch Erhitzen mit Phosphoroxy- und Phosphorpentachlorid erhalten werden konnte⁴⁾, ließ sich als einzig faßbares Produkt ein Chlor-oxy-stilbazol isolieren.

3 g reines 2,4-Dichlor-6-methyl-pyridin wurden mit 2 g frisch destilliertem Benzaldehyd (1 Mol.) und 6 g Zinkchlorid in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Bombe $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 160° erhitzt. Der gelbe Bombeninhalt wurde mit Wasser in Lösung gebracht, die ölige Tropfen enthaltende Flüssigkeit mit Pottasche alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Das mit entwässerter Soda getrocknete Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren ein braunes Öl, welches mit wenig Alkohol versetzt wurde. Über Nacht schied sich ein krystallisierter, weißgelber Körper aus, der, abgesaugt und mit verd. Alkohol nachgewaschen, in einer Menge von 0.3 g vorlag. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei $220-227^{\circ}$. Er stieg durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol auf $234-235^{\circ}$ (unkorr.), nach Sintern bei 233° . Der so gewonnene Körper stellt zarte, gelbe Blättchen vor, die sich in Äther schwer, leichter in Alkohol lösen. Die phenolische Hydroxylgruppe gibt sich durch die Löslichkeit in verd. Lauge zu erkennen. Die Stellungen dieser Gruppe und des Chloratoms habe ich nicht näher ermittelt. Infolge der allgemein leichteren Hydrolysierbarkeit der am Pyridin-Ring in α -Stellung befindlichen Halogenatome im Vergleich zu den γ -ständigen ist jedoch anzunehmen, daß ein 6-Styryl-4-chlor-2-oxy-pyridin vorliegt.

²⁾ Baurath, B. **20**, 2719 [1887], **21**, 818 [1887].

³⁾ F. Butter, B. **23**, 2697 [1890].

⁴⁾ Sedgwick and Collie, Journ. chem. Soc. London **67**, 408 [1895].

0.0573 g Sbst.: 0.1411 g CO₂, 0.0228 g H₂O. — 0.0193 g Sbst. (nach Carius):
0.0120 g AgCl. — 0.0035 g Sbst. in 0.0431 g Campher (nach Rast): 12° Depression.

C₁₃H₁₀NOCl. Ber. C 67.37, H 4.35, Cl 15.31, M.-G. 231.55.

Gef. „ 67.01, „ 4.45, „ 15.32, „ 270.

Aus dem nach dem Verdampfen der alkohol. Mutterlaugen erhaltenen Öl konnte trotz größter Bemühungen ein 6-Styryl-2.4-dichlor-pyridin nicht erhalten werden.

6-[*m*-Nitro-styryl]-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin.

1.3 g des nach ¹⁾ erhaltenen 2.4-Dichlor-3-cyan-6-methyl-pyridins wurde mit 1 g *m*-Nitro-benzaldehyd und 2 g frisch entwässertem Zinkchlorid im evakuierten Rohr 2 Stdn. im Ölbad auf 150–155° erhitzt. Die feste, braune Schmelze wurde mit Wasser verrieben, mit Pottasche schwach alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der so gewonnene Äther-Auszug enthielt nur geringe Mengen nicht umgesetzter Stoffe. Die in der wäßrigen Phase suspendierten Massen wurden auf eine Nutsche gebracht und nach dem Trocknen in heißem Benzol gelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich der Körper in Form von weißgelben Krusten aus, die nach dem Waschen mit Petroläther aus Aceton umgelöst wurden. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Der Schmelzpunkt des in einer Menge von 0.7 g vorliegenden Körpers lag bei 263–264°. Der Stoff ist fast unlöslich in Äther und Alkohol. Die acetonische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte sofort.

0.0881 g Sbst.: 0.1685 g CO₂, 0.0143 g H₂O. — 0.0265 g Sbst. (nach Carius):
0.0241 g AgCl.

C₁₄H₇N₃O₂Cl₂. Ber. C 52.49, H 2.20, Cl 22.16. Gef. C 52.16, H 1.81, Cl 22.49.

6-[*m*-Chlor-styryl]-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin.

1 g 2.4-Dichlor-3-cyan-6-methyl-pyridin wurde mit 0.78 g *m*-Chlor-benzaldehyd 2½ Stdn. im evakuierten Rohr mit 3 g Zinkchlorid erhitzt. Der braungelbe, feste Bombeninhalte wurde mit wenig Wasser verrieben und ausgeäthert. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren eine gelbliche, krystallinische Masse, welche aus Alkohol umgelöst wurde. Ausbeute 0.7 g. Unter dem Mikroskop zeigte der Körper gelbliche Nadeln, die im evakuierten Röhrchen bei 182–183° schmolzen. Die Substanz entfärbt in acetonischer Lösung Kaliumpermanganat sofort.

0.1059 g Sbst.: 0.2114 g CO₂, 0.0214 g H₂O. — 0.1225 g Sbst. (nach Carius):
0.1715 g AgCl.

C₁₄H₇N₂Cl₃. Ber. C 54.28, H 2.28, Cl 34.37. Gef. C 54.44, H 2.26, Cl 34.61.

Depolymerisation.

Das dimere 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin vom Schmp. 213–214° läßt sich bei 12 mm Druck fast unzersetzt destillieren. Stieg der Druck jedoch über 60 mm, so destillierte beim Erhitzen über freier Flamme ein gelbes Öl, welches rasch zu gelben Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 167°. Die Mischprobe mit 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin vom Schmp. 168° gab keine Depression des Schmelzpunktes. Durch neuerliches Belichten ging der Körper abermals in das dimere Produkt über.