

Überführung in das 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogen: 100 mg rohes Acetylpyridinium-äthanol werden mit 1.7 ccm Pyridin, 0.3 ccm Wasser und 2 Tropfen Diäthylamin 3 Stdn. gekocht. Nach Abkühlen erhält man direkt 10.5 mg, aus der Mutterlange noch 5 mg Isatogen-Derivat (29% d.Th.). Aus 20 Tln. Cyclohexanon Büschel orangefroter Nadeln, die bei 100° keinen Verlust zeigen; Schmp. 239–241° (Zers.).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$  (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.45 Gef. C 62.32 H 2.90 N 10.79

Vinyl-pyridinium-Salz aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitrobenzaldehyd<sup>20</sup>): Man erwärmt 0.7 g wasserfreies Kaliumacetat mit 12.5 ccm Essigsäureanhydrid und 0.6 ccm Eisessig bis zur völligen Lösung (Steigrohr). Nach dem Abkühlen gibt man 1 g Pyridiniumsalz und 1.5 g *o*-Nitro-benzaldehyd hinzu und läßt 13 Stdn. bei 75° stehen. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich<sup>20</sup>). Aus wäßr. Lösung erhält man ein Harz, das nicht kristallisiert. Die zweimal mit Tierkohle filtrierte und eingeengte Lösung wird nach Alkohol-Zugabe in das Perchlorat übergeführt: 1.42 g (94.0% d. Th.). Verlust bei 60° 0.7%; kaum Wiederaufnahme. Mikrokristalle aus 50-proz. Alkohol vom Schmp. 240–243°, vorher sinternd.

$[C_{10}H_{14}O_4N_2]ClO_4$  (447.8) Ber. C 50.96 H 3.15 N 9.38 Gef. C 50.77 H 3.23 N 9.07

Überführung in das 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogen: 120 mg Vinyl-pyridinium-Salz werden in 3 ccm Pyridin + ½ ccm Wasser + 0.04 ccm Diäthylamin (bei dessen Zusatz, wie stets, sofort tiefrote Farbe auftritt) ½ Stde. rückgekocht. Nach kurzem Stehen auf Eis kristallisieren 28 mg sehr reines Nitrophenyl-isatogen, aus der Mutterlange bekommt man noch 2 mg; Ausb. 41% d.Theorie. Schmp. und Misch-Schmp. 239–241°.

Der Nachweis des Entstehens des 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogens aus dem Acetyl-Derivat des Pyridinium-äthanol aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid + *m*-Nitro-benzaldehyd wird in der nachstehenden Arbeit geführt.

### 136. Fritz Kröhnke und Margot Meyer-Delius: Neue Synthesen von Indol-Derivaten, II. Mitteil.\*): Thermische Spaltung von *N*-Vinylpyridinium-Salzen

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]  
(Eingegangen am 28. August 1951)

Substituierte *N*-Vinyl-pyridinium-Salze des Typus I werden thermisch i. Hochvak. mit sehr verschiedener Leichtigkeit in substituierte Tolane und Pyridin-hydrobromid gespalten. Die mit *o*-Nitro-benzaldehyd bereiteten Verbindungen geben dabei außerdem etwas Isatogen, bei der Destillation mit Silberpulver aber vor allem ein 2-substituiertes 3-Keto-indolenin.

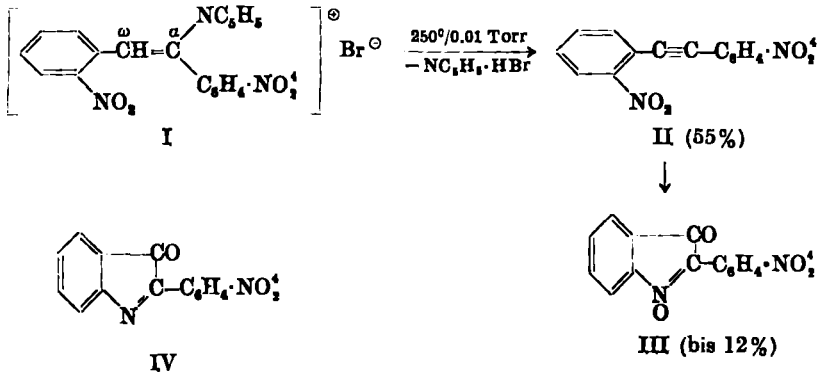
Während in der I. Mitteil.\*) gezeigt werden konnte, daß die Bildung von Isatogenen aus subst. Vinyl-pyridinium-Salzen des Typus I mit alkalischen Mitteln sicher nicht über die Tolane verläuft, erwies sich nun, daß bei der thermischen Spaltung dieser Salze im Hochvakuum subst. Tolane entstehen.

Unterwirft man Vinyl-pyridinium-Salze, die in der „Aldehyd-Hälfte“ des Moleküls (linke Hälfte von I) eine orthoständige Nitro-Gruppe tragen, etwa

<sup>20</sup>) Über die Methode vergl. B. 84, 411 usw. [1951]; das Bromid (Schmp. 242–245°) ist beschrieben in B. 84, 395 [1951].

\*) Zugleich IV. Mitteil. über *N*-Vinyl-pyridinium-Salze; I. Mitteil. über neue Synthesen von Indol-Derivaten s. vorstehende Arbeit, B. 84, 932 [1951].

das [*p*-Nitro- $\omega$ -(*o*-nitro-phenyl)- $\alpha$ -styryl]-pyridiniumbromid (I) bei 250° und 0.01 Torr der thermischen Zersetzung, so beobachtet man einen Zerfall in das betreffende Tolan (*p*,*o*'-Dinitro-tolan, II, Ausb. bis 55% d.Th.) und in Pyridin-hydrobromid:



Die Tolan-Konstitution gemäß II ergibt sich aus der Analyse, der Überführbarkeit in das 2-[4-Nitro-phenyl]-isatogen (III)<sup>1)</sup> und dem positiven Ausfall der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure (kirschrote Farbe mit violetter Ablauf, charakteristisch für *o*-Nitro-tolane<sup>2)</sup>). Aus dem Tolan II bildet sich — z. Tl. wohl erst während des Aufarbeitens — stets bis zu 12% an 2-Nitrophenyl-isatogen (III), das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sowie seiner Empfindlichkeit gegenüber Natronlauge leicht abtrennen läßt. Man erhält es also auch, wenn man das Dinitro-tolan II selbst unter gleichen Bedingungen der Destillation unterwirft und analog aufarbeitet.

Ebenso wie die subst. Vinyl-Verbindungen verhalten sich die Acetyl-Derivate der zugehörigen Pyridinium-äthanol: man erhält Tolan neben etwas Isatogen; sie folgen also hier, wie in ihrem Verhalten gegenüber alkalischen Mitteln<sup>1)</sup>, den subst. Vinyl-Verbindungen und nicht den Pyridinium-äthanol.

Anders ist das Ergebnis, wenn man das Pyridinium-Salz I, mit 5 Tln. Silberpulver gemischt, i. Vak. erhitzt. Es ist dann kein Isatogen mehr nachweisbar und nur etwa 11% des Destillats sind Dinitro-tolan II. Das Hauptprodukt bildet mit 40% der Gesamtausbeute das rote Keto-indolenin (IV). Außerdem entsteht — in weniger als der halben Menge von IV — eine dem Dinitro-tolan bzw. dem Nitrophenyl-isatogen isomere, nach häufigem Umkristallisieren schließlich farblose Verbindung vom Schmp. wenig über 200°, die sich als Lactim-lacton (Azlacton) der *p*-Nitro-benzoyl-anthranilsäure erwiesen hat und über die eine spätere Arbeit berichtet.

Das Keto-indolenin IV kann weder aus dem Tolan II noch aus dem Isatogen III entstanden sein, denn beide Stoffe destillieren, unter gleichen Bedingungen mit Silberpulver erhitzt, unverändert über, das bei 254° schmelzende Isatogen III, mit Zinkpulver gemischt, übrigens schon bei 150°/0.01 Torr.

<sup>1)</sup> Vergl. vorstehende Arbeit.

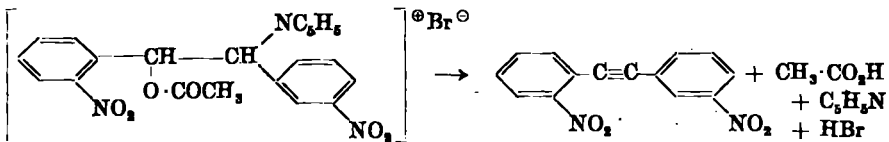
<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 411, 95 [1916].

Es muß also das Pyridinium-Salz I oder aber ein Zwischenprodukt zwischen diesem und dem Tolan II, etwa von der Art des *p*-Nitro-*o*'-nitroso-tolans, durch das Silberpulver teilweise zu einer Verbindung reduziert worden sein, die nicht mehr das *p*,*o*'-Dinitro-tolan (II) geben kann. Eine andere Möglichkeit, daß das System Silberpulver + Pyridin-hydrobromid eine spezifische Reduktionswirkung auf das Tolan II äußert, machen entsprechende Versuche unwahrscheinlich.

Das rote Keto-indolenin (IV) gibt ein schwarzrotes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Es ist eine sehr schwache Base, die keine beständigen Salze gibt und sich aus Eisessig umkristallisieren läßt. Essigsäureanhydrid wird ebenso wenig an die N=C-Doppelbindung angelagert wie an andere Indolenine mit subst. 2-Stellung. Wir erhielten es bei der Aufarbeitung des Destillats zunächst nicht als solches (IV), sondern es kristallisierten gelbe Prismen vom Schmp. 130–134°, deren nähere Untersuchung zeigte, daß sie formal ein „Alkoholat“ des Keto-indolenins sind; auf dessen Konstitution wird eine spätere Arbeit eingehen.

Das Alkoholat entsteht aus dem roten Keto-indolenin (IV) leicht, wenn man dessen alkoholische Lösung nach Zusatz von etwas Mineralsäure kurz aufkocht; in entsprechender Weise kann man ein Keton-hydrat erhalten. Beide gehen, kurz über ihren Schmelzpunkt erhitzt oder längere Zeit mit Xylol gekocht, unter Abspaltung von Alkohol bzw. Wasser wieder in das rote Keto-indolenin über.

Mit ganz gutem Erfolg läßt sich auch das Acetyl-Derivat des Pyridinium-äthanolis aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd thermisch spalten:



Auch dieses Tolan zeigt die charakteristische Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure<sup>3)</sup>.

Von den 6 möglichen symmetrischen Dinitro-tolanen waren das *o*,*o*'-<sup>3)</sup>, das *m*,*p*'-<sup>4)</sup> und das *p*,*p*'-Isomere<sup>5)</sup> bereits bekannt; das *o*,*m*'- und das *o*,*p*'-Isomere sind nun durch die thermische Zersetzung der Pyridinium-Salze erhalten worden, ebenfalls das *m*,*m*'-Isomere, dieses aber noch nicht in analysenreiner Form. Immerhin läßt sich mit Sicherheit sagen, daß alle 6 sym-

<sup>3)</sup> A. Kliegl u. K. Haas, B. 44, 1214, 1216 [1911]; P. Pfeiffer, B. 45, 1829 [1912]; P. Ruggli, A. 392, 96 [1912], 412, 8 [1917]: gelbe Nadeln vom Schmp. 192–193°.

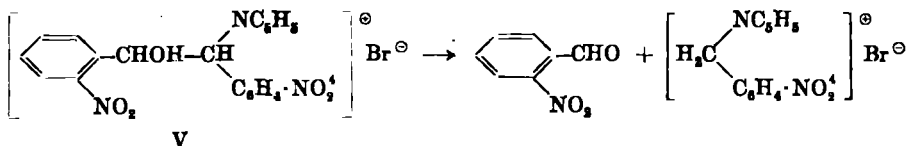
<sup>4)</sup> H. A. Harrison, Journ. chem. Soc. London 1926, 1235: Schmp. 173–174°.

<sup>5)</sup> H. Reinhardt, B. 46, 3598, 3599 [1913]; P. Pfeiffer u. E. Kramer, B. 46, 3659 [1913]; P. Ruggli u. Mitarb., Helv. chim. Acta 19, 996 [1936]: gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 210–212°. Die Synthese gelang kürzlich R. Delaty u. R. Barronet, Bull. Soc. chim. France 1951, 148–149 durch Umlagerung von  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{Ar})_2$  mit KOH, dann Einwirkung von  $\text{KNH}_2$ .

metrischen und, soweit in der Literatur beschrieben<sup>6)</sup>, auch die unsymmetrischen Dinitro-tolane blaßgelbe bis gelbe Verbindungen sind. Es ist deshalb nicht zu bezweifeln, daß das „prachtvoll rote“ *x.x*-Dinitro-tolan, das J. Schmidt<sup>7)</sup> und später H. Wieland und E. Blümli<sup>8)</sup> aus Tolan durch Addition von Distickstofftetroxyd neben den beiden stereoisomeren, gelben  $\alpha.\beta$ -Dinitro-stilbenen erhalten haben, eine andere Konstitution haben muß. Die tiefrote Farbe und die einem Dinitro-tolan isomere Formel  $C_{14}H_9O_4N_2$  legen die Vermutung nahe, daß es sich um ein Isatogen-Derivat handelt, und zwar wahrscheinlich — wegen der Art der Bildung und der Farbe — um das 2-[4-Nitro-phenyl]-isatogen, das freilich in reinsten Form bei 254° schmilzt, während Wieland und Blümli den Schmp. 234° (aus Eisessig) angeben. Das bei 236° schmelzende 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogen ist orangefarbt. Danach erfolgt bei der Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf Tolan auch Kern-Nitrierung; und es scheint, daß nach der Nitrierung eines Kernes nunmehr der zweite für die  $NO_2$ -Aufnahme begünstigter ist als die Acetylen-Bindung.

Es ist recht auffallend, daß man aus der dem eben erwähnten Acetyl-Derivat „inversen“ Verbindung (linke Nitro-Gruppe meta-, rechte orthoständig) bei der thermischen Zersetzung und ebenso bei der Einwirkung von heißem Pyridin verschwindend wenig Isatogen und im übrigen Zersetzungsprodukte erhält, unter denen sich das betreffende Tolan nur durch die Farb-reaktion mit konz. Schwefelsäure<sup>9)</sup> feststellen läßt. Eine folgende Arbeit wird zeigen, daß die zugrunde liegenden Pyridinium-äthanoole bei der Bestrahlung mit UV-Licht im gleichen Sinne verschieden reagieren.

Destilliert man statt der subst. *N*-Vinyl-Verbindung I das entsprechende Pyridinium-äthanol V mit oder ohne Silberpulver, so tritt erwartungsgemäß<sup>9)</sup> quantitative Spaltung ein in die Komponenten:



Wie aber später gezeigt wird, läßt unter anderen Bedingungen gleichwohl das Pyridinium-äthanol V besonders leicht das Isatogen III entstehen.

Die thermischen Zersetzungen der Pyridinium-Salze wurden anfangs so vorgenommen, daß die Substanz aus einer kleinen Retorte mit Luftbad i. Hochvak. destilliert wurde. Bei späteren Versuchen hat sich die „Kurzweg-Destillation“ von K. Freudenberg, K. Friedrich und J. Bumann<sup>10)</sup> gut bewährt. Dabei war es oft vorteilhaft, die Substanz vorher mit einigen Volumina reinem Seesand zu mischen. Durch Destillationen mit Silberpulver

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarb., B. 45, 1816, 1823 [1912], 46, 3661 [1913]; A. 411, 106 [1916]: *o.p.*-Dinitro-tolan, gelbe Nadeln vom Schmp. 112–112.5°.

<sup>7)</sup> B. 34, 622 (oben u. Anm. 1<sup>)</sup> [1901].

<sup>8)</sup> A. 424, 105 [1921].

<sup>9)</sup> F. Kröhnke, B. 67, 658 [1934], 72, 2003 [1939], 78, 310 [1940], 84, 388 [1951].

<sup>10)</sup> A. 494, 57 [1932].

— diese werden am besten in der Retorte vorgenommen — lassen sich (s. oben) besondere Reduktions-Effekte erreichen. Dagegen verliefen Destillationen mit Kupfer- oder Aluminium-Pulver, mit Zinkstaub, Ferrum reductum, Schwefel oder Metaphosphorsäure mehr oder weniger undurchsichtig.

Zu besonderem Dank sind wir wieder Frau Dr. G. v. Dechend, Heidelberg, verpflichtet, die uns auch hier bei dem Aufsuchen der einschlägigen Literatur sehr wertvoll unterstützte. Hrn. Horst Schikorra danken wir für seine geschickte Mitarbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die thermischen Zersetzungen wurden unter Benutzung einer kleinen Retorte von 20 ccm Inhalt, später nach dem Verfahren der „Kurzweg-Destillation“ von Freudenberg u. Mitarb.<sup>10)</sup> mit Luftheizung durchgeführt. Es war unvorteilhaft, mehr als 1 g Substanz auf einmal zu verarbeiten.

Thermische Zersetzung des [*p*-Nitro- $\omega$ -(*o*-nitro-phenyl)- $\alpha$ -styryl]-pyridiniumbromids (I, Mol.-Gew. 428.2) i. Vakuum.

1.) Destillation ohne Zusatz. a) aus der Retorte: 500 mg I erhitzt man zunächst langsam auf 250° bei 0.05 bis 0.01 Torr, wobei nur wenig übergeht, dann allmählich weiter bis auf schließlich 335° (außen gemessen); bis auf einen kohligen Rückstand (48 mg) geht alles über. Das zunächst weiße Destillat (wohl Pyridin-hydrobromid) ist schließlich rot, die Menge beträgt 420 mg. Wasser entzieht ihr alles Pyridin-hydrobromid (170 mg). Der Rückstand besteht im wesentlichen aus 2 Stoffen der Formel  $C_{14}H_8O_2N_2$ , zusammen 250 mg (80% d.Th.). Auskochen mit Aceton (30 Tln.) hinterläßt 38 mg 2-[4-Nitro-phenyl]-isatogen (III) vom Schmp. etwa 240° statt 250° (fast 12% d.Th.). Aus dem Aceton kristallisieren, z.Tl. nach Einengen, 166 mg *p.o'*-Dinitrotolan (II) = 55% d.Theorie. Daneben enthält das Aceton noch wenig amorphe Substanz. Das rohe Tolan II bildet ockerfarbene, kleine Prismendrusen vom Schmp. um 140°; über die weiteren Daten a. weiter unten.

b) nach Freudenberg u. Mitarb.: 1 g I wird mit Luftheizung bei bis 285°/0.01 Torr etwa 2 Stdn. erhitzt. Danach haben sich 660 mg Sublimationsprodukt am „kalten Finger“ abgesetzt, während 0.15 g graues Pulver zurückgeblieben sind, das unter dem Mikroskop die Kristallform des Ausgangsstoffes I zeigt, aber viel schwerer löslich ist. Über diese Substanz wird später berichtet. Den 660 mg Sublimationsprodukt entzieht Wasser 170 mg Pyridin-hydrobromid. Den Rest nimmt man in 5 Tln. heißem Tetrahydrofuran auf, kühlt auf 20° ab und filtriert das gesamte Isatogen III bis zu 75 mg (12% d.Th.) ab. Das Tetrahydrofuran enthält bis zu 440 mg (70% d.Th.) an *p.o'*-Dinitrotolan (II).

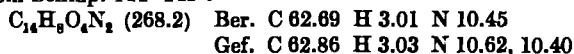
In einigen Fällen wurde die Substanz vor der Destillation vorteilhaft mit 18–20 Tln. ihres Gewichts an reinem Seesand gemischt.

Das 2-[4-Nitro-phenyl]-isatogen (III) kann man in besonders reiner Form durch Sublimation gewinnen; mischt man es vorher mit Zink, so geht es schon bei 150°/0.01 Torr über. Der Schmelzpunkt dieser reinsten Form ist 254°. Beim „Retortenversuch“ und etwa 50 Torr wird das Isatogen-Derivat durch das Zink allerdings verändert.

2.) Destillation mit Silberpulver: 1 g I vermischt man in der Retorte innig mit 5 g Silberpulver, überschichtet mit 1 g davon und destilliert, wie unter 1.) angegeben. Im Retortenhals setzt sich bei etwa 200° das erste, farblose Destillat ab, das sich bei langsamem Steigern der Temperatur auf etwa 250° ständig vermehrt, wobei es rot wird. Am Ende der Destillation werden durchschnittlich etwa 300 mg Substanz aus dem Retortenhals abgekratzt. 900 mg davon werden zur Beseitigung des Pyridin-hydrobromids mit warmem Wasser behandelt, alsdann viermal mit je 11 ccm Alkohol gekocht, wobei alles in Lösung geht. Aus dem ersten Anteil kristallisieren 103 mg ockerfarbene Nadeldrusen (A) vom Schmp. 132–137° (5.5% d.Th.). Aus der 2. bis 4. alkohol. Auskochung kommen 95 + 34 mg rotgelbe, schmale Blättchen vom Schmp. 190–195° (7% d.Th.) an Substanz B.

Aus der letzten Mutterlange fällt Wasser 401 mg leuchtend gelbe Prismen (C) vom Schmp. 108–126° (20% d.Th.).

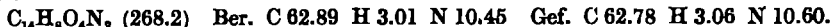
Substanz A ist *p.o'*-Dinitro-tolan (II). Es bildet aus 50 Tln. Alkohol oder 5 Tln. Tetrahydrofuran nach Zusatz von etwas Wasser Büschel orangegelber Nadelchen. Im reinsten Zustand erhält man es durch Versetzen seiner heißen, alkohol. Lösung mit etwas *n* NaOH, wobei die färbenden Begleitstoffe, vor allem wohl das Nitrophenyl-isatogen, zerstört werden, während das Dinitro-tolan recht widerstandsfähig ist. Man kristallisiert noch einmal aus 60 Tln. Alkohol um (wobei wenig gelbe Kristalle vom Schmp. 240–242° abgetrennt werden) zu blaßgelben, kleinen, prismatischen Nadeln oder schwalbenschwanzförmigen Tafeln vom Schmp. 144–145°.



Die Substanz färbt sich mit konz. Schwefelsäure langsam tief kirschrot mit prachtvoll violetterm Ablauf, charakteristisch für *o*-Nitro-tolane<sup>11</sup>). Sie ist etwas lichtempfindlich. In Chloroform-Lösung scheidet sie im Sonnenlicht nach 2 Wochen rote Kristalle des 2-[4-Nitro-phenyl]-isatogens (III) ab, ebenso nach 3stdg. Kochen mit Pyridin (Ausb. 46% d.Th.), oder nach mehrstdg. Belichten in Eisessig mit UV- oder Sonnenlicht (Schmp. und Misch-Schmp. 250°).

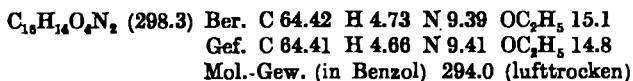
Destillation des Tolans II mit Silberpulver: 200 mg werden mit 2 g Silberpulver wie oben unter 1a) destilliert. Es werden 135 mg Tolan II zurückgewonnen. In viel heißem Aceton oder 5 Tln. Tetrahydrofuran bleibt etwas Isatogen III ungelöst. Das Isatogen III wird bei der Destillation mit Silberpulver bis 280° zu 95% unverändert wieder zurückgewonnen.

Die Substanz B liefert aus 160 Tln. Alkohol lange, rötliche Nadeln, die nach Umfällen aus Eisessig + Wasser kaum gelb sind und nun mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion mehr zeigen. Ausb. (roh) etwa 15% d.Th.; Schmp. des reinen Produkts wenig über 200°.



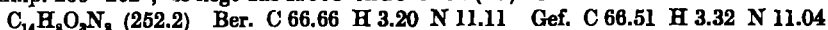
Es handelt sich, wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird, um das Azlacton der *p*-Nitro-benzoyl-anthranilsäure.

Die Substanz C ist, im Gegensatz zu den Substanzen A u. B, spielend löslich in Äther und kommt auch aus der alkohol. Lösung erst auf Wasserzusatze: leuchtend gelbe, derbe, domatische Prismen vom Schmp. 130–134°, ab 115° sinternd („Alkoholat“ des Keto-indolenins).



Die Verbindung wird beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure tiefrot, aber ohne violetten Ablauf.

Werden 100 mg C in 2 ccm Xylol 1 Stde. gekocht, so kristallisieren beim Erkalten 59 mg (ber. 84.6 mg) rote Nadeln aus. Im Xylol kann man den abgespaltenen Äthylalkohol nachweisen durch Abdestillieren, Oxydation mit Bichromat/Schwefelsäure zu Acetaldehyd und dessen Nachweis nach E. Rimini<sup>11</sup>) mit 0.5-proz. Nitroprussidnatrium-Lösung + 3% Piperidin: kornblumenblaue Farbe. Die dunkelrote Substanz erhält man auch durch Schmelzen des gelben „Alkoholats“, am besten i. Vak., so daß der Äthylalkohol verschwindet. Aus wenig Tetrahydrofuran oder aus Eisessig bildet sie rote, gebogene Nadeln vom Schmp. 200–202°; es liegt das Keto-indolenin (IV) vor.



Die Substanz kommt aus heißem Essigsäureanhydrid wieder unverändert in roten Nadeln (Schmp. und Misch-Schmp.). In konz. Schwefelsäure löst sie sich rot; Eingießen in Wasser gibt eine hellgelbe Lösung. Kocht man sie mit Alkohol nach Zusatz von etwas Mineralsäure, so kristallisiert das „Alkoholat“ aus (Schmp. 130–134°); entsprechend kommt mit Wasser + Dioxan + etwas Säure das gelbe Hydrat.

<sup>11</sup>) Bamann-Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1941, Bd. I, S. 293.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Keto-indolenins: Man kocht die alkohol. Lösung des Keto-indolenins mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol + konz. Salzsäure 12 Min. Es entsteht ein rotschwarzer, mikrokristalliner Niederschlag, der bei 60° getrocknet wird; Schmp. 298–302°, vorher sinternnd.

Eine sehr geringe Menge, in viel heißem Alkohol gelöst, gibt auf Zusatz von 2n NaOH eine tieflaue Farbe<sup>13)</sup>. Die gleiche empfindliche Farbreaktion zeigt das *p*-Nitro-phenylhydrazon.

Thermische Zersetzung des Acetyl-Derivates aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd<sup>13)</sup>: 0.5 g Salz + viel Sand werden bei 0.05 Torr in der „Freudenberg-Apparatur“<sup>10)</sup> bei bis schließlich 330° sublimiert. Man erhält 330 mg orangefarbene Substanz. Aus viel Isopropylalkohol + etwas Alkohol kristallisieren Drusen kurzer, roter Nadeln vom Schmp. 236°; Misch-Schmp. mit 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogen 237–238°. Aus der Mutterlauge kommen mit etwas Wasser hellorange, winzige, gebogene Nadeln des *m*.*o*'-Dinitro-tolans. Aus 25 Tln. heißem Alkohol blaßgelbe Nadeln.

$C_{14}H_9O_4N_3$  (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 N 10.45 Gef. C 62.21 H 3.13 N 9.98

Mit konz. Schwefelsäure wird das Dinitrotolan kirschrot mit violetttem Ablauf.

Thermische Zersetzung der dazu „inversen“ Acetyl-Verbindung aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid + *m*-Nitro-benzaldehyd<sup>14)</sup>: Bei 0.01 Torr erhält man bis 215° ein geringes, schmieriges Sublimationsprodukt, das mit Wasser digeriert und in Tetrahydrofuran aufgenommen wird. Von dessen Rückstand hinterläßt Aceton sehr wenig 2-[3-Nitro-phenyl]-isatogen (Schmp. und Misch-Schmp. 236°); in der Mutterlauge befindet sich etwas *m*.*o*'-Dinitro-tolan, kenntlich an seiner empfindlichen, violettroten Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Aus dem gleichen Acetyl-Derivat erhält man ein wenig des Isatogen-Derivates auch auf folgende Weise: 0.2 g des Acetyl-pyridiniumchlorids in 3 ccm Essigsäureanhydrid + 0.6 ccm Pyridin hält man 2 Stdn. bei 97°, wobei man gelegentlich umschüttelt. Man vertreibt danach das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in wenig Aceton auf; es bleiben etwa 10 mg schmale, gebogene, orangefarbene Blättchen vom Schmp. u. Misch-Schmp. etwa 237°. Nach 6stdg. Erhitzen auf 97° ist die Ausbeute nicht besser. Auch beim Rückkochen des Acetyl-Derivates mit Pyridin entsteht ein wenig Isatogen. Das Acetyl-Derivat wird im trockenen Zustand schon im diffusen Tageslicht langsam oberflächlich orange. Ergänzend zu dem früher<sup>14)</sup> beschriebenen, negativen Versuch, *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid mit *p*-Nitro-benzaldehyd zu kondensieren, ist noch anzuführen, daß auch das Chlorid bei dieser Reaktion (Katalysator Diäthylamin) versagt. Die Lösung färbt sich ausschließlich zunehmend tiefrot.

1 g Vinyl-Verbindung aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *m*-Nitro-benzaldehyd<sup>15)</sup> destilliert man bei 0.01 Torr und bis 255° in der „Freudenberg-Apparatur“ und erhält 0.435 g, die mit Wasser behandelt und dann aus 4 ccm Tetrahydrofuran umkristallisiert werden; dessen Rückstand wird in Benzol aufgenommen, wobei von etwas schmieriger Substanz abgetrennt wird. Man fällt mit Petroläther eine braune Substanz, die aus 100 Tln. Isopropylalkohol in kleinen Kugeln winziger Prismen von orangebrauner Farbe kommt. Schmp. der noch nicht reinen Verbindung 165–166°, lange vorher sinternnd; keine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Es liegt *m*.*m*'-Dinitro-tolan vor.

$C_{14}H_9O_4N_3$  (268.2) Ber. C 62.69 H 3.01 Gef. C 60.46 H 3.50

Das *p*.*p*'-Dinitro-Salz liefert bei gleicher Behandlung das *p*.*p*'-Dinitro-tolan.

<sup>13)</sup> Vergl. Angew. Chem. 1951, 292.

<sup>14)</sup> Perchlorat: s. vorstehende Arbeit; das Bromid wird entsprechend erhalten.

<sup>15)</sup> B. 84, 395 [1951]. <sup>16)</sup> B. 84, 418 [1951].