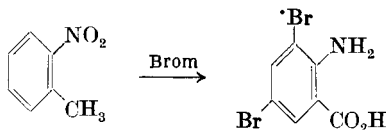


Benzyl-halogenide können auch durch Chlormethylierung¹¹⁾ oder nach dem Verfahren von M. S. Kharasch¹²⁾ durch peroxyd-katalysierte Seitenketten-Chlorierung mit Sul-furylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff gewonnen werden.

Benzyl-halogenide mit Oxy-, Methoxy- und Amino-Gruppen im aromatischen Kern erhält man wohl am besten aus den betreffenden Alkoholen mit Thionylchlorid oder trockenem Chlorwasserstoff¹³⁾, die Alkohole z. B. aus den Aldehyden¹⁴⁾. Als Beispiel bringt die Arbeit nur die Darstellung des 3,4-Dimethoxy-benzyl-chlorids bzw. des Pyridinium-Salzes daraus. Andere, ähnliche Verbindungen, auch solche mit Methyl-Gruppen, Naphthyl-methyl-pyridinium-Salze usw. werden später beschrieben.



Schließlich sei noch erwähnt, daß die Bromierung von *o*-Nitro-toluolen reichlich, ja oft überwiegend, bromierte Anthranilsäuren entstehen läßt¹⁵⁾. So entsteht aus *o*-Nitro-toluol selbst reichlich die 3,5-Dibrom-anthranilsäure (s. oben).

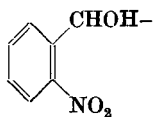
64. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt: *Lichtchemische Synthese von Isatogenen aus Pyridinium-äthanolen*)***

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

Alle Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinolinium-äthanoole mit einer aus dem Aldehyd stammenden *ortho*-ständigen Nitro-Gruppe gehen durch Belichten mit Sonnen- oder künstlichem UV-Licht – meist schnell und vollständig – in Isatogene über.

An den Pyridinium-äthanolen, die durch Kondensation mit *o*-Nitro-benzaldehyd entstanden sind, also die nebenstehende Gruppierung enthalten, fiel auf, daß sie, auch im festen Zustand, im Tageslicht oberflächlich allmählich gelbrot wurden. Die nähere Untersuchung erwies, daß bei dieser Lichtreaktion sehr glatt Isatogene entstehen.



¹¹⁾ Vergl. z. B. B. Reichert, *Pharmazie* **4**, 483 [1949], **5**, 10 [1950]. Brommethylierung: G. Kubiczek u. L. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* **81**, 917 [1950], ferner a. *Journ. chem. Soc. London* **1949**, 2705 (Chlormethylnaphthalin), *Chem. Abstr.* **44**, 4435a/b [1950]; Nitrobenzol wird in konz. Schwefelsäure chlormethyliert (R. Adams, *Org. Reactions* **I**, 63 [1947]). Bei der Chlormethylierung und besonders beim Behandeln von Benzylhalogeniden mit z. B. Soda können Diphenylmethan-Derivate entstehen (K. v. Auwers, *A.* **356**, 136 [1907]; Th. Zincke, *A.* **343**, 107 [1905]).

¹²⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **61**, 2142 [1939].

¹³⁾ W. Theilheimer, *Synthes. Methoden der organ. Chemie* **IV**, Nr. 497, Basel [1950]; s. a. **V**, S. 530, Basel [1951] unter „Chloromethylation“.

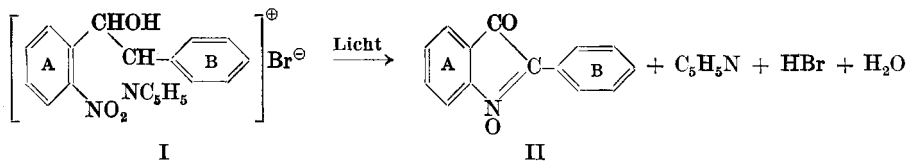
¹⁴⁾ R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 1675 [1924].

¹⁵⁾ C. Wachendorff, *A.* **185**, 281 [1877]; Ph. Greiff, *B.* **13**, 288 [1880]; W. Gluud, *B.* **48**, 432 [1915].

*) Hrn. Prof. Dr. Adolf Windaus nachträglich zum 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

***) **III.** Mitteil. über „Neue Synthesen von Indol-Derivaten“; **II.** Mitteil. vergl. *B.* **84**, 941 [1951]. Zugleich **IX.** Mitteil. über „Synthese von Pyridinium-äthanolen“; **VIII.** Mitteil.: vorstehende Arbeit *B.* **85**, 368 [1952].

Belichtet man z. B. die anfangs farblose, essigsäure Lösung des Pyridinium-äthanols I mit einer UV-Lampe von 300 Watt, so wird die Lösung sogleich gelb, und es beginnt schon nach wenigen Minuten das bisher¹⁾ nur auf recht umständlichem Wege zugängliche 2-Phenyl-isatogen (II) in sehr reiner Form auszukristallisieren.



Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt nach 3 Stdn. 75% d. Th., nach weiteren 3 Stdn. 93% d. Theorie. Auch im Sonnenlicht und im diffusen Tageslicht kommt man bei geeignetem Vorgehen (s. u.) schnell zu guten Ausbeuten. Da das Pyridinium-äthanol I seinerseits in 85-proz. Ausbeute aus dem einfach darstellbaren Benzyl-pyridiniumbromid²⁾ entsteht, so ist dieses Isatogen nun leicht zugänglich, ebenso solche, die im Kern B (Formel II) substituiert sind.

Die Geschwindigkeit der Isatogen-Bildung aus Lösungen hängt ab von der Art und Intensität des Lichts, von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration, ferner von der Konstitution des betreffenden Pyridinium-äthanols. Diese verschiedenen Einflüsse werden im folgenden kurz besprochen.

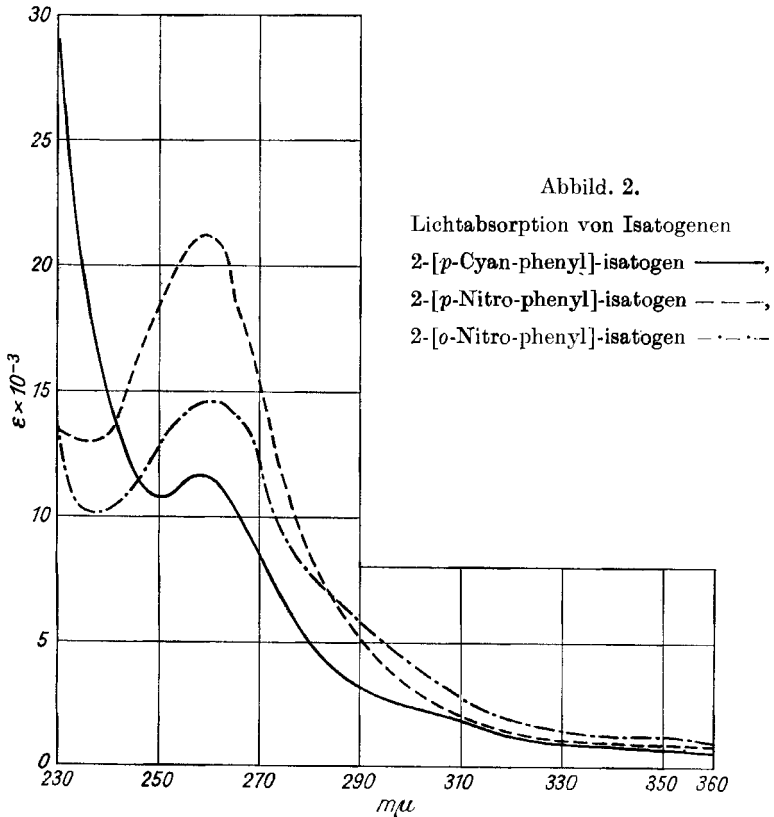
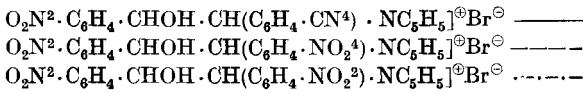
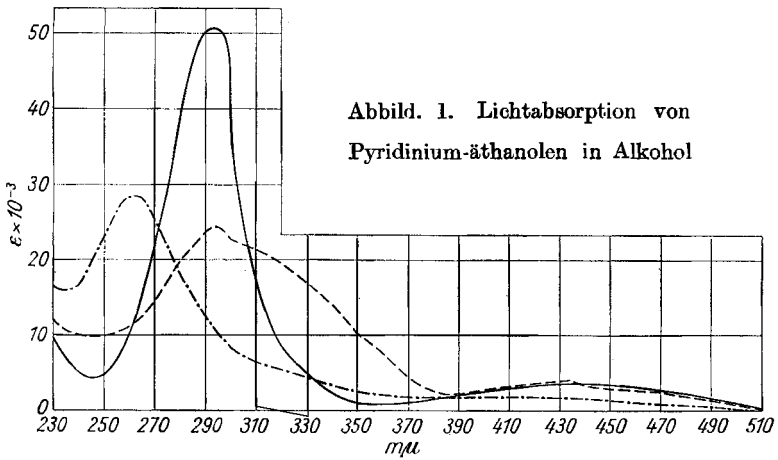
Die Menge des sich ausscheidenden Isatogens ist natürlich abhängig von der Menge des absorbierten wirksamen Lichts³⁾, dessen Wellenlänge bei etwa 260–290 μ liegt (s. Abbild. 1). Sie nimmt ab mit der zunehmenden Konzentration an Isatogen, weil dieses das wirksame Licht absorbiert, denn die Maxima für *p*-Nitro-, *o*-Nitro- sowie *p*-Cyan-isatogen liegen zwischen 260 und 295 μ (s. Abbild. 2). Das Licht der UV-Lampe (Osram Ultra-Vitalux) ist in den meisten Fällen hinreichend geeignet, aber auch im diffusen Tageslicht erreicht man in mehreren Stunden eine gute, nach 2–3 Tagen eine nahezu quantitative Ausbeute an Isatogen, schneller natürlich im direkten Sonnenlicht. So erhielten wir im Oktober nach 2 $\frac{1}{2}$ stdg. Sonnenbestrahlung (von 10.30 bis 13.00 Uhr, 48° nördl. Breite) unter sonst optimalen Umständen (s. d. Beschreibung der Versuche) z. B. eine Ausbeute von 84% d. Th. an schmelzpunktreinem 2-[3-Chlorphenyl]-isatogen aus dem betreffenden Pyridinium-äthanol.

Als Lösungsmittel eignen sich verdünnte Säuren und bis zu 5*n*-Mineralsäure. In stärkerer Mineralsäure beobachtet man einen anderen, noch nicht aufgeklärten, jedenfalls unübersichtlicheren Verlauf. Auch in reinem Wasser entstehen die Isatogene mit Licht sehr schnell, scheiden sich aber wegen ihrer völligen Unlöslichkeit darin so fein aus, daß sie die weitere Lichteinwirkung bald zunehmend verlangsamen. Überhaupt ist die

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 102 [1910]; leichter erhält man die Verbindung nach F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, B. 84, 939 [1951].

²⁾ Eine einfache, rasche Darstellungsweise dieses Salzes ist in der I. Mitteil. über Indol-Derivate, B. 84, 939, Fußn. 18) [1951], angegeben.

³⁾ Siehe die Abbild. Wir möchten Hrn. Dozent Dr. F. Bohlmann, Braunschweig, für die Ausföhrung der Absorptionsmessungen an den Isatogenen und den zugehörigen Pyridinium-äthanolen vielmals danken.

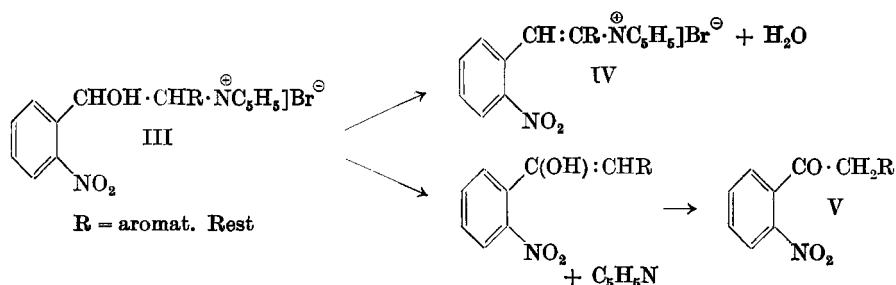


Art der Ausscheidung von großem Einfluß auf die Geschwindigkeit, was im Versuchsteil näher belegt wird. Sogar in Pyridin, in dem P. Pfeiffer¹⁾ seine Stilben-(di)-bromide und Tolane in Isatogene überführen konnte, entsteht – obgleich meistens wenig lohnend – Isatogen, was wegen des zweifellos monomolekularen Charakters der Reaktion nicht über-raschend ist; auch die festen Salze lassen ja Isatogene entstehen. Praktisch verwendet man am besten verdünnte, etwa 40-proz. Essigsäure, aus der die Isatogene infolge ihrer wenn auch geringen Löslichkeit langsamer auskristallisieren als aus reinem Wasser, so daß die daher größeren Kristalle schnell zu Boden sinken und dadurch die Oberfläche immer wieder freigeben.

Weil die Isatogen-Lösungen, z. B. in Eisessig, selbst das wirksame Licht absorbieren (s. u.), so ist die Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je verdünnter die Lösungen sind. Näheres darüber findet sich bei der Beschreibung der Versuche.

Mechanismus der Licht-Reaktion

Da bekanntlich⁴⁾ *o*-Nitro-tolane durch Licht in Isatogene übergehen können, so lag die Annahme nahe, daß bei unserer Isatogen-Synthese die Tolane Zwischenprodukte sind. Das ist auf zweierlei Weise denkbar: aus dem Pyridinium-äthanol (allgemeine Formel III) kann zunächst Wasser abgespalten werden zu einem substituierten Vinyl-pyridinium-Salz (IV), oder aber es wird zuerst Pyridin-(hydrobromid) abgespalten zu einem Desoxybenzoin (V):



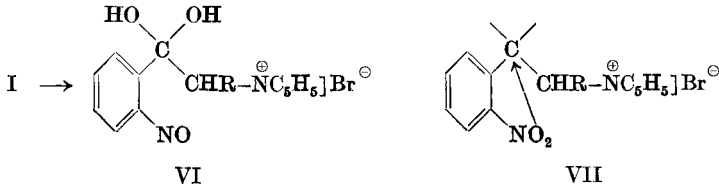
Der Versuch zeigt aber, daß die *o*-nitro-substituierten Vinyl-pyridinium-Salze, die mit Soda-Lösung so glatt in Isatogen übergehen⁵⁾, beim Belichten ihrer essigsäuren Lösung zwar langsam verändert werden, dabei aber kein Isatogen geben. Aber auch aus *o*-Nitro-desoxybenzoin entsteht beim Belichten, z. B. in Essigsäure, kein Isatogen, wie überhaupt Nitrophenyl-Verbindungen mit *ortho*-ständigem Keto-carbonyl gegenüber Licht reaktionslos zu sein scheinen. Übrigens sollten, wenn V Zwischenprodukt wäre, auch Pyridinium-äthanoole mit anderen Substituenten als der *o*-Nitro-Gruppe die entsprechenden Desoxybenzoine entstehen lassen, was sich indes nicht nachweisen läßt. Schließlich zeigt sich, daß auch etwa das 2,4'-Dinitro-tolan in Eisessig ungleich (mindestens 50mal) langsamer Isatogen entstehen läßt als unser Pyridinium-Salz I. Es ist also unzweifelhaft, daß bei unserer Reaktion die Tolane nicht oder allenfalls in ganz unbedeutender Nebenreaktion Zwischenprodukte sind. Vielmehr kann man wie F. Sachs und S. Hilpert⁶⁾ bei ihren Versuchen der Lichteinwirkung auf *o*-Nitro-benzylalkohol annehmen, daß das

⁴⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 72 [1916].

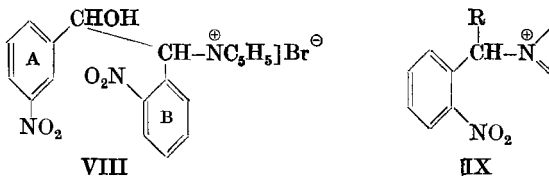
⁵⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, B. 84, 932 [1951].

⁶⁾ B. 35, 2707, 2716 [1902], 36, 962, 3302, 4373 [1903], 37, 3425 [1904].

Licht zuerst die Nitro-Gruppe mit der *ortho*-ständigen CHOH-Gruppe reagieren läßt, etwa zu VI, worauf dann Abspaltung von Pyridin-hydrobromid erfolgt und sich der Indol-Ring schließt. Auf Grund der Untersuchung von L. Küchler u. F. Patat⁷⁾ über die Bedeutung der Quantenausbeute $\phi = 1/2$ bei der Licht-Umlagerung von *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure ist diese Annahme wohl wahrscheinlicher als die des Auftretens von freiem Methylen (VII),



für die einige Beobachtungen⁸⁾ zu sprechen scheinen. In jedem Fall dürfte eine Nitroso-Verbindung Zwischenprodukt sein. In den von Sachs gebrachten Beispielen wird das bereits durch die zwischenherein auftretende grüne Farbe der Lösung nahegelegt; außerdem gibt es ja mehrere Fälle, bei denen die Einwirkung bei der Nitroso-Verbindung stehenbleibt, darunter der eben erwähnte klassische Fall von Ciamician: *o*-Nitro-benzaldehyd \rightarrow *o*-Nitroso-benzoesäure. In unseren Beispielen aber ist die Bildungsgeschwindigkeit des Indol-Ringes so groß, daß die Nitroso-Verbindung, das *o*-Nitroso-desyl-pyridinium-Salz, nur eine ganz kurze Verweildauer hat. Wir konnten sie aber – ebenso wie Sachs und Hilpert bei ihren Versuchen – durch die Nitroso-Reaktion von R. Clauser⁹⁾ nachweisen: i. Ggw. eines Überschusses an Phenylhydrazin gibt unsere Substanz (I, jedoch mit der *p*-Nitro-Gruppe in Ring B) in Essigsäure bei UV-Belichtung in 5 Stdn. nahezu die berechnete Menge an Stickstoff.



Es ist bisher nicht gelungen, das Entstehen von Isatogenen nachzuweisen, wenn sich nur im Benzyl-Rest (Ring B) eine *o*-Nitro-Gruppe befindet, also etwa bei dem Pyridinium-äthanol aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *m*-Nitro-benzaldehyd (VIII). Das entspricht der früher gemachten Erfahrung¹⁰⁾, daß die zu VIII gehörende Vinyl-Verbindung thermisch oder mit Alkali praktisch kein Isatogen bildet.

F. Sachs¹¹⁾ hat die Regel aufgestellt: „Alle aromatischen Verbindungen, die in *ortho*-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitro-Gruppe enthalten, sind

⁷⁾ Monatsh. Chem. **68**, 275 [1936].

⁸⁾ P. Ruggli, H. Zaeslin u. F. Lang, Helv. chim. Acta **21**, 1240 [1938].

⁹⁾ B. **34**, 889 [1901], **35**, 4280 [1902].

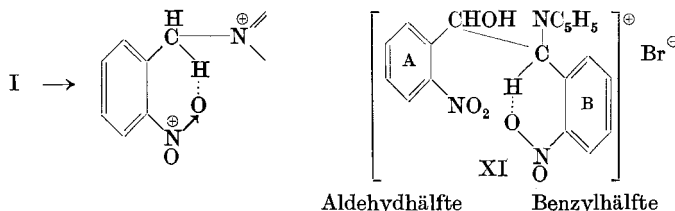
¹⁰⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, B. **84**, 932, 941 [1951].

¹¹⁾ F. Sachs u. S. Hilpert, B. **37**, 3426 [1904].

lichtempfindlich“. Es ist nun festzustellen, daß *o*-Nitro-benzyl-cyclammonium-Salze¹²⁾ und die Pyridinium-äthanole des Typs IX mit R = -CHOH·Ar daraus, vom Licht bedeutend langsamer angegriffen werden als etwa der *o*-Nitro-benzylalkohol¹¹⁾ und das konstitutionell dem Salz IX so nahestehende „*o*-Nitro-phenyl-milchsäure-lacton“¹¹⁾ und auch das Anil des *o*-Nitro-benzaldehyds (X)¹¹⁾.



Es wird wohl das quartäre N-Atom die erste Stufe der Lichteinwirkung, nämlich die Oxydation der CH-Gruppe durch die *ortho*-ständige Nitro-Gruppe bzw. die Abspaltung von Pyridin-hydrobromid verhindern. Wir nehmen an, daß dies durch die Bildung einer stabilen Wasserstoff-Brücke (in den Lösungen) geschieht. Nach früheren Ausführungen¹³⁾ „macht sie das C-Atom praktisch zu einem tertiären und außerdem wird die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Molekülstoßes verringert“. Als Erklärung für die besondere Stabilität dieses Chelat-Ringes (die sich auch in den relativ hohen Schmelzpunkten der betreffenden Salze im Verhältnis zu denen der reaktionsfähigen äußert) nehmen wir an, daß sie durch die Positivierung des betreffenden H-Atoms zustande kommt, die durch das Pyridinium-N-Atom bewirkt wird:



Daher beteiligt sich z. B. in dem Salz XI (aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid + *o*-Nitro-benzaldehyd) bei Lichteinwirkung nur die „Aldehyd-Hälfte“ und gibt in schließlich über 90% Ausbeute das 2-[*o*-Nitro-phenyl]-isatogen.

Über den Einfluß von Substituenten im Benzyl-Rest können wir bis jetzt nur ungefähre Angaben machen, weil einer genaueren Bestimmung vorläufig noch einige Schwierigkeiten entgegenstehen.

Man sieht bei allen Versuchsanordnungen, daß Substitution durch Halogen oder durch die Nitro-Gruppe die Geschwindigkeit der Isatogen-Bildung gegenüber der des Phenylisatogens um etwa 20% erhöht, um einen etwas größeren Betrag, wenn zwei Stellen substituiert sind.

Vorlesungsversuch: Man bringt die farblose, sehr verd. Lösung des Pyridinium-äthanol aus [3.4-Dichlor-benzyl]-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd in 50-proz. Essigsäure ins Freie ans Sonnenlicht oder auch diffuse Tageslicht: sie wird nach wenigen Sekunden zunehmend gelb und scheidet nach etwa 5 Min. rote Blättchen des 2-[3.4-Dichlor-phenyl]-isatogens aus.

¹²⁾ F. Kröhnke, B. 83, 45 [1950]: „das *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid-hydrat (B. 71, 2589 [1938]) wird im diffusen Tageslicht sehr langsam gelbbraun“. Die Lösungen, z. B. in Alkohol, werden langsam in vielen Tagen gelb bis orangefarben. Das entsprechende Bromid bleibt in fester Form unter Quarz im Sonnenlicht auch in vielen Tagen unverändert weiß.

¹³⁾ B. 84, 390 [1951].

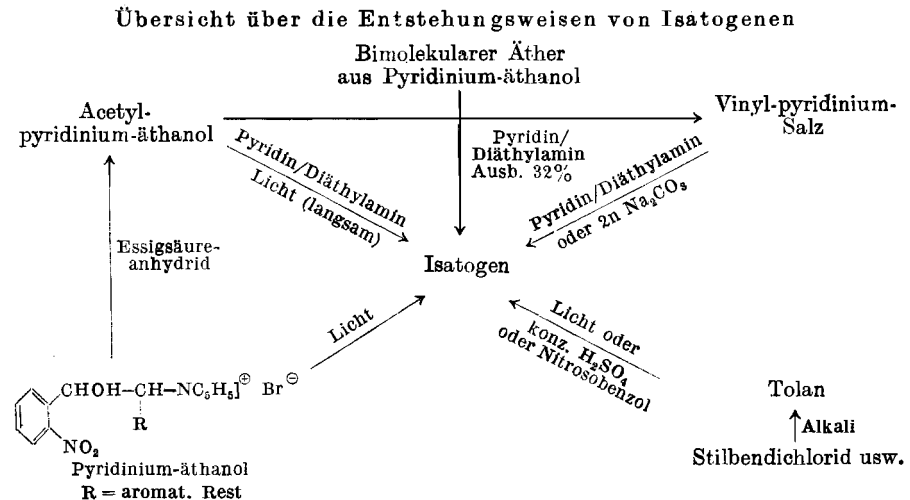
Langsamer als bei der unsubstituierten Verbindung I erfolgt die Isatogen-Bildung (alle Isatogene sind in 50-proz. verd. Essigsäure praktisch unlöslich, scheiden sich also jeweils vollständig aus) allgemein bei *ortho*-Substitution durch Halogen- oder Nitro-Gruppen. Die entstehenden Isatogene sind hier übrigens durchweg heller farbig, nämlich gelb bis dunkelgelb statt orange oder rot.

Beim Bestrahlen mit dem UV-Licht der Osram-Ultra-Vitalux-Lampe bleibt auch die Bildung des *p*-Cyan-phenyl-isatogens beträchtlich gegenüber den *p*-halogen-substituierten Salzen zurück; tatsächlich zeigt das Ausgangssalz hier die schwächste Absorption. Das Pyridinium-äthanol XI färbt sich in essigsaurer Lösung im Tageslicht zwar gelb, scheidet aber erst nach vielen Tagen sehr wenig Isatogen ab. Hier liegen die Absorptionsmaxima für das Ausgangssalz und Isatogen – bei etwa 260 m μ – besonders nahe zusammen.

Eine ausgeprägte Behinderung zeigt sich auch an den I entsprechenden Chinolinium-äthanolen, während die Isochinolinium-äthanole kaum langsamer als die Pyridiniumsalze durch Licht Isatogene ausscheiden, worauf wir in einer späteren Arbeit noch eingehen. Desgleichen können wir bald über die Lichteinwirkung auf Pyridinium-äthanole von anderem Bau als I berichten.

Wenn auch das neue, wie das kürzlich mitgeteilte⁶⁾ Verfahren die hier aufgeführten Isatogene viel leichter zugänglich machen als bisher, so behält doch die ursprüngliche Methode von Pfeiffer⁴⁾ (subst. Stilben \rightarrow Stilbenchlorid \rightarrow Tolan \rightarrow Isatogen) seine Bedeutung für solche Isatogene bei, die im Kern A (von I) substituiert sind, soweit die dazu benötigten *o*-Nitro-benzaldehyde schwer zugänglich sind.

Die folgende Übersicht verdeutlicht die bisher ermittelten Zusammenhänge bei der Bildung von Isatogenen.



Die Tafel (vergl. Beschreibung der Versuche) unterrichtet über 14 lichtchemisch gewonnene Isatogene, von denen bisher nur vier bekannt waren, davon zwei nach den kürzlich mitgeteilten¹⁰⁾ Verfahren.

Unsere lichtchemischen Beobachtungen lassen noch viele Fragen offen, mit deren Bearbeitung wir beschäftigt sind.

Hrn. Joh. Schäuble danken wir herzlich für seine ausgezeichnete Beratung und Hilfe in allen technischen Fragen bei dieser und bei allen unseren Arbeiten seit 1948.

Beschreibung der Versuche

Erläuterungen zur Tafel „Isatogene“

Darstellungsmethode a): $\frac{1}{2}$ mMol Pyridinium-äthanol (zumeist Bromid) in 50 ccm 40-proz. Essigsäure verteilen wir auf 3 Reagensgläser und ließen diese von 11.30 bis 14.00 Uhr in der Oktobersonne hängen. Das ausgeschiedene Isatogen wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Darstellungsmethode b): 250 mg Pyridinium-äthanol in 14 ccm 50-proz. Essigsäure ließen wir in einem Reagensglas 2 Oktobertage lang (18 Stdn.) (soweit nicht in der Tafel unter b) anders vermerkt) im Freien hängen. Die *p*-Brom-Verbindung erforderte 28 ccm, die *p*-Jod-Verbindung 70 ccm der 50-proz. Essigsäure.

Darstellungsmethode c): Es wurden 0.5 g Pyridinium-äthanol in 20 ccm (beim *p*-Brom- und beim *p*-Jod-Derivat in entsprechend mehr) 50-proz. Essigsäure gelöst, in 20 cm Abstand von einer 300 Watt Osram-Ultra-Vitalux-Lampe in einer offenen Schale von 7.5 cm Durchmesser von oben belichtet und das Isatogen, das sich häufig als Haut auf der Oberfläche abschied, und dadurch den weiteren Lichtzutritt erschwerte, alle Stunde abgesaugt. Die Temperatur kam dabei auf etwa 55°.

Namentlich bei dieser Art des Belichtens wurden bei den *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Jod- und den 3.4-Dichlor-äthanolen zwei Formen erhalten; neben der roten Form eine, meist in Tafeln kristallisierende, tief gelbe, die bei längerem Belichten verhältnismäßig zunahm. Soweit es sich bis jetzt feststellen ließ, liefern beide Formen die gleichen Analysen-Ergebnisse. Man könnte daher an das Auftreten der „Isoform“ denken¹⁴⁾, doch bedürfen die Verhältnisse noch eingehender Untersuchung. In einem Eisessig + Alkohol-Gemisch (1 : 1) wurde nach Verwässern nur die rote Form erhalten. Am Schluß des Belichtens mit der UV-Lampe waren die Kristallite häufig etwas bräunlich, es scheint also in geringem Umfang auch Zersetzung einzutreten.

Keine der Methoden läßt eine genauere Beurteilung des Substituenten-Einflusses zu. Denn die Geschwindigkeit der an sich sehr begünstigten Bildung etwa des 2-[4-Nitrophenyl]-isatogens und auch der anderen Isatogene hängt wesentlich davon ab, in welcher Form es entsteht. Belichtet man die zunächst farblose Lösung des Pyridinium-äthanols in etwa 10-proz. Essigsäure oder in Wasser, so scheidet sich zwar das darin unlösliche Isatogen sogleich reichlich ab, aber in so feiner Form, daß das ganze Gefäß bald davon erfüllt ist und das Licht dann kaum noch, bzw. erst nach Absaugen des Isatogens, einwirken kann.

In reinem Eisessig dagegen (oder in Eisessig + Alkohol oder Eisessig + Pyridin) bleibt das Isatogen in Lösung, wodurch sich seine Bildung ständig verlangsamt. Will man also die Kinetik colorimetrisch untersuchen, so muß man mit sehr verdünnten Lösungen und bei sehr geringer Schichtdicke arbeiten.

In 40-proz. Essigsäure schließlich ist das Isatogen ein wenig löslich; es scheidet sich daher langsam in größeren Kristallen ab, die zu Boden sinken können und so die stets blaßgelbe Lösung für die weitere Lichteinwirkung immer wieder freigeben. Aber auch hier ist möglichst geringe Konzentration vorteilhaft: am gleichen *m*-Chlor-phenyl-isatogen betrug die Ausbeute bei der Konzentration 1 : 600 84% d.Th., bei 1 : 60 aber nur etwas über 20% in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden.

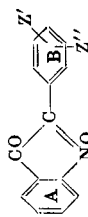
Das Verhältnis Ausbeute: Zeit ist bei sonst gleichen Lichtverhältnissen um so besser, je größer die Oberfläche des Gefäßes, die der Belichtung ausgesetzt wird, je günstiger also das Verhältnis Oberfläche: Inhalt ist. Zur präparativen Gewinnung größerer Mengen haben wir die konz. Lösungen der Pyridinium-äthanoole häufig in 40-proz. Essigsäure einige Tage im Freien in Rundkolben oder Erlenmeyer-Kolben, am besten in 30 cm langen Reagensgläsern, stehengelassen.

Versuche in Armeisen-, Phosphor-, Oxal-, Bor-, Citronensäure, in verd. Mineralsäure und auch in Wasser zeigten gegenüber denen in verd. Essigsäure keine wesentlichen Unterschiede, vor allem keine Vorzüge.

Alle hier beschriebenen Isatogene lösen sich tiefrot in konz. Schwefelsäure.

¹⁴⁾ P. Ruggli, B. 52, 1 [1919].

Tafel. Isatogene



Eg. = Eisessig; x 20 Tetrahydrofuran“ = „umkrist. aus 20 Raumtln. Tetrahydrofuran“ usw.; h = heiß.

Nr.	Z' u. Z'' = Substituenten im Ring B	Darstellungsmethode	Umkrist. aus x, Kristallform, Schmp.	Formel, Mol.-Gew. Analyse	Literatur
1	—	a) 69% b) 82% c) 75% 2 1/4 Stdn.	x 20 Tetrahydrofuran, zinnberrote, 6seitg. Blättchen v. Schmp. 186°	A. $C_{10}H_8N_2O$ (257.6) Ber. C 65.27 H 3.13 N 5.44 Gef. C 65.18 H 3.12 N 5.41	A. 411, 104 [1916]; Schmp. 186° B. 84, 939 [1951]
2	2'-Chlor	a) 76% b) 75% e) 87% 6 Stdn.	x 10 Tetrahydrofuran, gelbrote Rauten v. Schmp. 150/2°; Esl. i. 20 h.A.	$C_{10}H_7ClN_2O$ (257.6) Ber. C 65.27 H 3.13 N 5.44 Gef. C 65.31 H 3.15 N 5.66	
3	3'-Chlor	a) 84% b) 93% e) 92% 6 Stdn.	x 10 Tetrahydrofuran, Drusen gelb-roter Prismen v. Schmp. 146/7°	$C_{10}H_7ClN_2O$ (257.6) Ber. C 65.27 H 3.13 N 5.44 Gef. C 65.31 H 3.15 N 5.66	
4	4'-Chlor	a) 81% b) 94% c) 93% 6 Stdn.	x 15 Tetrahydrofuran, rote, schmale, 6seitg. Tafeln v. Schmp. 173/5°	$C_{10}H_7ClN_2O$ (257.6) Ber. C 65.27 H 3.13 N 5.44 Gef. C 65.31 H 3.15 N 5.66	
5	2'-Brom	a) 68% b) 59% c) 87% 7 Stdn.	x 10 Tetrahydrofuran, dunkelgelbe Blättchen v. Schmp. 136/8° x = 50 h. A.; gelbe Rauten	$C_{10}H_7BrN_2O$ (302.1) Ber. C 55.66 H 2.67 N 4.63 Gef. C 55.50 H 2.75 N 4.57	
6	4'-Brom	a) 69% 7 Stdn.	x 10 Tetrahydrofuran, zinnberrote Blättchen v. Schmp. 183/4°	$C_{10}H_7BrN_2O$ (302.1) Ber. C 55.66 H 2.67 N 4.63 Gef. C 55.80 H 2.64 N 4.87	

Fortsetzung von Tafel Isatogene

Nr.	Z' u. Z'' = Substituenten im Ring B	Darstellungsmethode	Umkryst. aus x, Kristallform, Schmp.	Formel, Mol.-Gew. Analyse	Literatur
7	2'-Jod	a) 46% b) 40% c) 5 Stdn.	x Tetrahydrofuran, satigelbe, rechtwinkl. Tafeln v. Schmp. 155/7°	$C_{14}H_{10}O_2NJ$ (349.1) Ber. C 48.16 H 2.31 N 4.01 Gef. C 47.91 H 2.51 N 4.13	
8	4'-Jod	a) 53% b) 81% c) 2 Stdn. 2 Stdn.	x 20 Tetrahydrofuran, karminrote Nadeln v. Schmp. 180/1°	$C_{14}H_{10}O_2NJ$ (349.1) Ber. C 48.16 H 2.31 Gef. C 48.10 H 2.69	
9	4'-Cyan	a) 78% b) 75% c) 2 1/3 Stdn.	x 20 Tetrahydrofuran, zinnberrote Rhombenblättchen v. Schmp. 216/7°	$C_{14}H_8O_2N_2$ (248.2) Ber. C 62.68 H 3.25 N 11.29 Gef. C 72.64 H 3.53 N 11.50	
10	2',4'-Dichlor	a) 65% b) 91% c) 8 Stdn. 50% Eg. 4 Stdn. 90%	x Tetrahydrofuran, Drusen satigelber Stäbchen v. Schmp. 159/60°	$C_{14}H_8O_2NCl_2$ (292.1) Ber. C 57.56 H 2.42 N 4.80 Gef. C 57.38 H 2.49 N 4.70	
11	3',4'-Dichlor	a) 64% b) 86% c) 3 Stdn.	x 20 Tetrahydrofuran, rote, 6seitg. Tafeln v. Schmp. 199/200°	$C_{14}H_8O_2NCl_2$ (292.1) Ber. C 57.56 H 2.42 N 4.80 Gef. C 57.33 H 2.78 N 4.77	
12	2'-Nitro	a) — b) — c) 3 Stdn. 85% (in 20% Eg.)	x Aceton + Wasser, gelbbraune Blättchen v. Schmp. 201/01.5°	$C_{14}H_9O_4N_2$ (268.2) Ber. C 62.89 H 3.01 N 10.45 Gef. C 62.87 H 3.13 N 10.05	A. 411, 114 [1916] (dort nicht analysiert)
13	3'-Nitro	a) 60% b) 46% c) 6 Stdn. 33% Eg. 70%	x 20 Tetrahydrofuran, rotgelbe Prismen u. feine Nadeln v. Schmp. 239/41°	$C_{14}H_9O_4N_2$ (268.2)	B. 84, 941 [1951]
14	4'-Nitro	a) 53% b) 60%	x 90 Tetrahydrofuran, rote, feine Nadeln u. schmale Blätter v. Schmp. 254°	$C_{14}H_9O_4N_2$ (268.2)	B. 84, 988 [1951]