

5,2 g des Carbinols, das wir durch Einrühren einer Eisessiglösung von 22 g Dimethyloximidotetrahydroxanthylumchlorid-Eisenchlorid in 1000 ccm Wasser + 30 g krystallisierten Natriumacetats ausgefällt und sorgfältig getrocknet hatten, wurden in 52 g Pyridin gelöst und durch 6 g Benzoylchlorid in das Nitril verwandelt. In derselben Weise wie das niedrigere Homologe isoliert und gereinigt, bildete es schließlich weiße Nadeln vom Schmelzp. 105—106°, die beim Verseifen in guter Ausbeute

*α-Methyl-γ<sup>a</sup>-5-methylcumarinobuttersäure*

als weißes, bei 142—143° schmelzendes Krystallpulver (aus Methylalkohol + Wasser) lieferten:

0,1904 g gaben 0,4832 CO<sub>2</sub> und 0,1100 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	69,19	69,21
H	6,20	6,46

## Lichtchemische Synthese von Indolderivaten;

von *Paul Pfeiffer*.

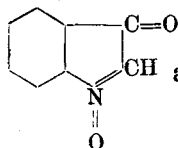
Unter experimenteller Mitarbeit von *S. Braude*, *R. Fritsch*,  
*W. Halberstadt*, *G. Kirchhoff*, *J. Kléber* und *P. Wittkop*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 9. August 1915.)

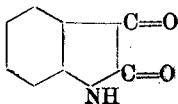
Die neuen Verbindungen lichtchemischer Synthese, die hier beschrieben werden sollen, leiten sich von der

noch unbekanntem Verbindung



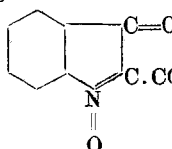
ab, die ihrer-

seits nahe verwandt und isomer mit dem Isatin

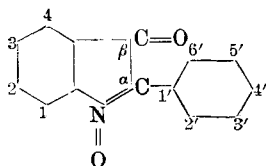


ist. Ein einfaches Derivat dieses Isatin-

Isomeren ist der von Baeyer<sup>1)</sup> vor einer Reihe von Jahren dargestellte „Isatogensäureester“, dem, wie wir

sehen werden, die Formel  zukommt.

Wir wollen daher, um jede unnötige neue Namenbildung zu vermeiden, unseren Grundkörper als „Isatogen“ bezeichnen. Die für ihn und sein  $\alpha$ -Phenylderivat gewählte Ortsbezeichnung ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Die Isatogene bieten deshalb besonderes Interesse, weil sie ausgesprochen chinoiden Charakter haben; sie stellen die ersten mit Sicherheit bekannten metachinoiden Körper dar.

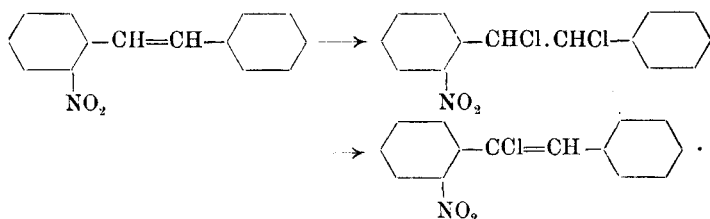
Der allgemeine Teil der vorliegenden Abhandlung gliedert sich in folgende Abschnitte:

- a) *Lichtchemische Reaktionen in der Stilbenreihe.*
- b) *Konstitution der Lichtumwandlungsprodukte.*
- c) *Die Phenylisatogene als chinoide Substanzen.*
- d) *Die Konstitution des Baeyerschen Isatogensäureesters.*
- e) *Spezielle Angaben über die Phenylisatogene und ihre Vorstufen.*
- f) *Spezielle Angaben über die Isatogensäureester und ihre Vorstufen.*

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2258 (1880).

a) Lichtchemische Reaktionen in der Stilbenreihe.<sup>1)</sup>

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der lichtchemischen Produkte bilden die o-nitrierten Stilbene, die wir meist durch Kondensation von Derivaten des o-Nitrotoluols mit Benzaldehyd und seinen Substitutionsprodukten erhielten. Behandelt man die o-Nitrostilbene mit Chlor, so entstehen in normaler Reaktion o-nitrierte Stilbenchloride, welche beim Erwärmen mit Pyridin unter Verlust eines Chlorwasserstoffmoleküls in o-nitrierte Monochlorstilbene übergehen, gemäß dem Schema:



Setzt man nun die farblosen bis hellgelben Pyridinlösungen<sup>2)</sup> der o-nitrierten Stilbenchloride oder der o-nitrierten Monochlorstilbene dem Sonnenlicht aus, so färben sie sich mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit orangegelb, orange und schließlich tief orangerot; dann beginnt — falls die Lösungen nicht zu verdünnt sind — die Abscheidung orangefarbener bis violetter Krystalle, die sich durch Umkrystallisieren leicht in reiner Form gewinnen lassen. Die Ausbeute an reinen Produkten wechselt von Fall zu Fall; sie beträgt bis 60 Proz. der berechneten Menge.

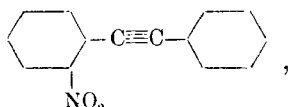
Diese Lichtumwandlungsprodukte, von denen schon 16 verschiedene dargestellt werden konnten: Nitrile, Carbonsäuren, Ester, Phenole, Methoxyverbindungen, Nitroderivate usw., entstehen unter Chlorwasserstoffab-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die vorläufige Mitteilung, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1825 (1912).

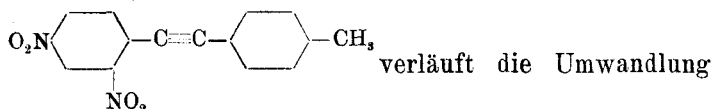
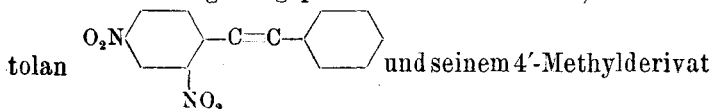
<sup>2)</sup> Man kann auch Chinolin als Lösungsmittel verwenden; mit Benzol, Eisessig und Alkohol wurde kein positives Resultat erhalten.

spaltung, sie sind also vollständig chlorfrei; ihrer empirischen Zusammensetzung nach entsprechen sie den o-nitrierten Tolanen. Daß aber diese nicht vorliegen können, ergibt sich schon aus der tiefen Farbe unserer Körper, vor allem aber daraus, daß die hellfarbigen, wirklichen o-Nitrotolane, die durch vorsichtige Einwirkung von Alkali auf die Monohalogenstilbene entstehen, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach grundverschieden von den lichtchemischen Produkten sind.

Diese o-Nitrotolane gehen noch leichter in die tief-farbigen Verbindungen über wie die o-Nitrostilbenchloride und die o-Nitrochlorstilbene. Setzt man die Pyridinlösung des einfachsten o-nitrierten Tolans,

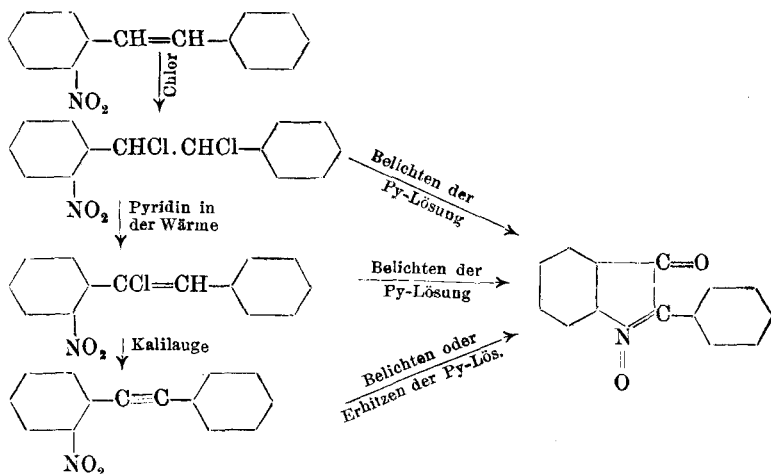


kurze Zeit dem Sonnenlicht aus oder erwärmt man sie einige Stunden lang auf dem Wasserbad, so färbt sie sich tief orangerot; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert dann das Umlagerungsprodukt aus. Beim 2,4-Dinitro-



(in Pyridinlösung) besonders leicht; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, in der Wärme in wenigen Minuten beendet; Belichtung ist hier weder in der Wärme noch in der Kälte erforderlich.

Berücksichtigen wir nun, daß die Lichtumwandlungsprodukte der o-Nitrostilbenchloride bzw. o-Nitromonochlorstilbene gemäß den Erörterungen des nächsten Abschnitts Derivate des  $\alpha$ -Phenylisotogens sind, so können wir ihre Bildungsweisen durch das folgende Schema wiedergeben:



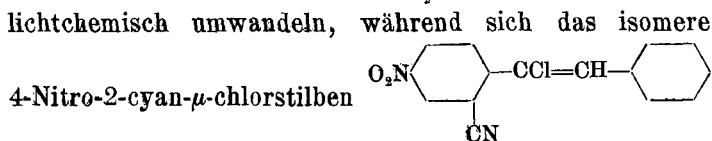
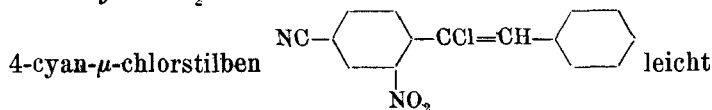
Über den näheren Mechanismus unserer lichtchemischen Reaktion, die, wie einige Versuche gezeigt haben, durch die kurzwelligen Strahlen des Sonnenspektrums hervorgerufen wird, läßt sich noch nichts mit Bestimmtheit aussagen. Vor allem wissen wir noch nicht, ob bei der lichtchemischen Umwandlung der *o*-Nitrostilbenchloride und *o*-Nitrochlorstilbene zunächst *o*-Nitrotolane entstehen und diese sich dann zu den Isatogenen isomerisieren, oder ob die Chlorwasserstoffabspaltung und Sauerstoffwanderung gleichzeitige bzw. sich gegenseitig bedingende Prozesse sind. Jedenfalls vermag Pyridin allein (ohne Sonnenlicht) aus den Dichloriden bei gewöhnlicher Temperatur keinen Chlorwasserstoff abzuspalten; die Monochlorstilbene sind sogar gegen siedendes Pyridin durchaus stabil.

### b) Konstitution der Lichtumwandlungsprodukte.

Nach unserer Auffassung spielen sich bei der lichtchemischen Umwandlung der Nitrostilbenchloride und Nitrochlorstilbene drei Vorgänge ab. Es wird Chlorwasserstoff abgespalten, ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe wandert an das mit dem nitrierten Phenylkern verbundene Kohlenstoffatom der  $\text{C}_2$ -Brücke und es tritt

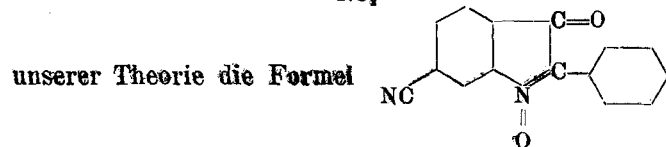
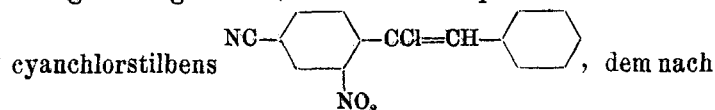
Ringschluß zwischen dem Stickstoffatom der Nitrogruppe und dem zweiten Kohlenstoffatom der C<sub>2</sub>-Brücke ein (siehe das obige Reaktionsschema).

Daß unsere Reaktion unter Ringschluß verläuft, also eine ortho-Kondensation darstellt, ist schon aus der Tatsache zu entnehmen, daß nur solche Stilbenchloride und Monochlorstilbene bei der Belichtung ihrer Pyridinlösungen tieffarbige Produkte liefern, welche eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur C<sub>2</sub>-Brücke enthalten. So läßt sich 2-Nitro-

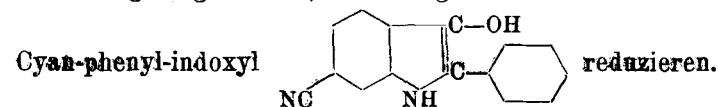


unter ganz den gleichen Bedingungen nicht verändert.

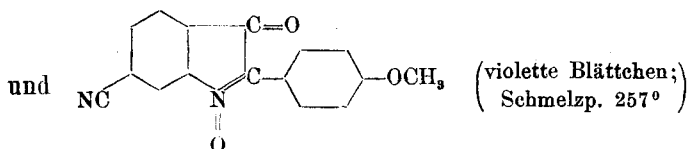
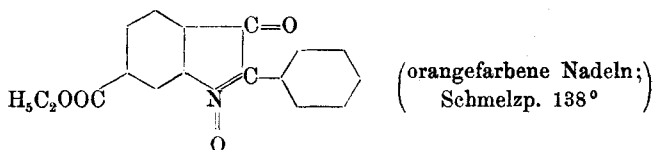
Den schönsten Beweis aber für die Zweckmäßigkeit einer cyclischen Formulierung der lichtchemischen Produkte liefert der Verlauf ihrer Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Sie gehen nämlich bei der Reduktion glatt in fast farblose, in ätherischer Lösung prachtvoll blau fluoreszierende Phenylindoxyle über. So läßt sich das gelborangefarbene Lichtreaktionsprodukt des Nitro-



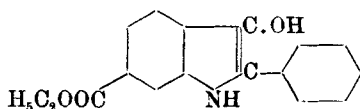
zukommt (Schmelzp. 227°), in guter Ausbeute zu dem schwach gelb gefärbten, in Lösung blau fluoreszierenden



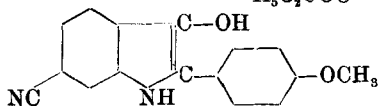
Analog entstehen aus den Isatogenen



die fast farblosen Indoxyle

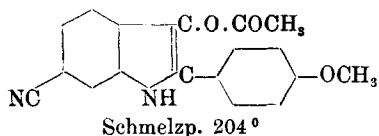
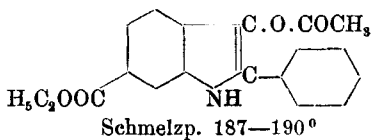
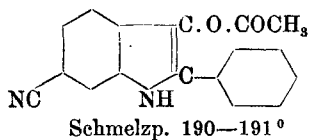


und

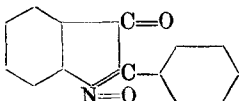


Alle drei Re-

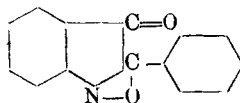
duktionsprodukte geben beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid farblose, gut krystallisierte Acetylderivate, welche im Gegensatz zu ihren Grundkörpern in Lösung nicht oder nur schwach fluorescieren:



Bevor aber das Konstitutionsproblem unserer lichtchemischen Produkte als erledigt betrachtet werden konnte, mußte noch die Funktion der beiden, ursprünglich der o-Nitrogruppe angehörigen Sauerstoffatome festgelegt werden. Daß auch in dieser Beziehung das von

uns gewählte Symbol , nach welchem

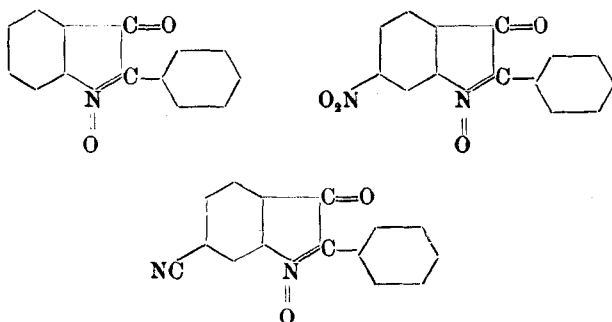
im Molekül zwei reaktionsfähige Gruppen  $>C=O$  und  $\geq N=O$  vorhanden sind, das Richtige trifft, und jedenfalls einer Schreibweise mit dreiwertigem Stickstoffatom und nur einer reaktionsfähigen Gruppe:



vorzuziehen ist, zeigt der Verlauf der Oximierung der Isatogene.

Läßt man auf die Isatogene salzsaures Hydroxylamin in siedend alkoholischer Lösung einwirken<sup>1)</sup>, so entstehen in allen bisher untersuchten Fällen zwei zu einander isomere Isatogenmonoxime. Von diesen Oximen ist das eine jedesmal hellgelb bis gelb gefärbt und in wäßrigem Ammoniak schwer mit grünstichig gelber Farbe löslich, während das zweite Oxim orangefarben ist und sich in wäßrigem Ammoniak leicht mit oranger Farbe löst; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geben die gelben wie die orangen Oxime charakteristische Acetylderivate.

Über die Eigenschaften der Oxime der drei Isatogene



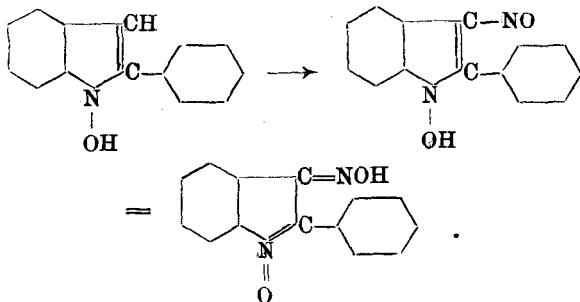
möge die folgende Tabelle orientieren:

<sup>1)</sup> Die Anwendung von freiem Hydroxylamin wurde vermieden, um Reduktionswirkungen auszuschließen.



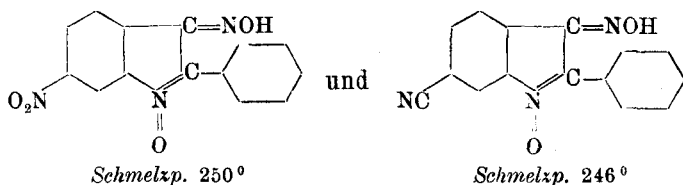
	gelbe Oxime	orangefarbene Oxime
<i>Phenylisatogen</i>	Schmelzp. 167—168° hellgelbe, prismatische Krystalle; löslich in wässer. NH <sub>3</sub> mit grün- stichig gelber Farbe.	Schmelzp. 236° gelborange, glänzende Blättchen; in wässer. NH <sub>3</sub> gut löslich mit gelb- oranger Farbe.
<i>Nitrophenyl- isatogen</i>	Schmelzp. 183° gelbe Krystalle; schwer löslich in wässer. NH <sub>3</sub> mit grünstichig gelber Farbe.	Schmelzp. etwa 250° dimorph; orangegelbe Blättchen und orangefarbene Blättchen; in wässer. NH <sub>3</sub> gut löslich mit oranger Farbe.
<i>Cyanphenyl- isatogen</i>	Schmelzp. 218° hellgelbe, flache Nadeln; schwer löslich in wässer. NH <sub>3</sub> mit grünstichig gelber Farbe.	Schmelzp. etwa 246° glänzende, gelborange Blättchen; in wässer. NH <sub>3</sub> gut löslich mit braun- oranger Farbe.

Besonders einfach hat sich die Konstitutionsaufklärung der orangefarbenen Oxime gestaltet. Das orangefarbene Oxim aus Phenylisatogen  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NO \end{matrix} C_6H_5$  ist nämlich seinen ganzen Eigenschaften nach, Schmelzpunkt, Farbe der festen Substanz, Lösungsfarbe in Ammoniak, identisch mit dem von Angeli und Angelico<sup>1)</sup> dargestellten Einwirkungsprodukt von Amylnitrit auf N-Oxyphenylindol:



<sup>1)</sup> R. A. L. [5] 15, II, 761 (1907); Zentralbl. 1907, I, 732.

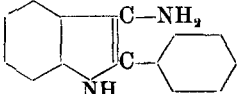
Danach ist dieses Oxim normales C-Oxim, bei dessen Bildung die  $>C=O$ -Gruppe des Phenylisatogens beteiligt ist; wir werden also den beiden anderen orangefarbenen Oximen die entsprechenden Formeln



zuerteilen.<sup>1)</sup>

Für die gelben Oxime sind jetzt noch zwei prinzipiell verschiedene Auffassungen möglich. Entweder sind diese Verbindungen stereoisomer bzw. desmotropisomer mit den orangefarbenen C-Oximen, oder aber sie sind in dem Sinne strukturverschieden von diesen, daß die NOH-Gruppe bei den gelben Oximen eine andere Stelle im Molekül einnimmt wie bei den orangen. Daß die letztere Ansicht zutreffend ist, daß also in den Phenylisatogenen außer der Gruppe  $>C=O$  noch eine zweite reaktionsfähige Gruppe vorhanden ist, ergibt sich aus folgendem:

Das C-Oxim des Phenylisatogens geht nach Angeli und Angelico bei der Reduktion mit Zinkstaub in saurer

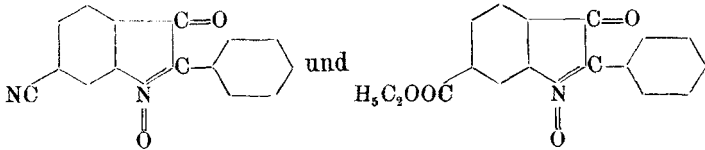
Lösung in Aminophenylindol  über.

Wären nun unsere gelben Oxime stereoisomer oder desmotropisomer zu den orangen Oximen, so müßten sie sich wie die letzteren zu Aminophenylindolen reduzieren lassen. Sie werden aber mit Zinkstaub in Eisessiglösung glatt

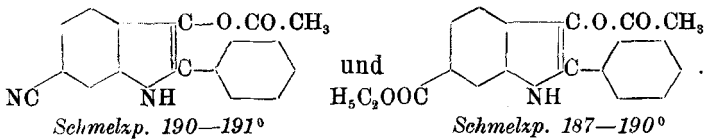
<sup>1)</sup> Angeli und Angelico haben ihr Oxim zum Phenylisatogen oxydieren können. Es ist uns leider nicht gelungen, den Oxydationsversuch mit positivem Erfolg zu wiederholen; trotzdem sind die Beobachtungen der beiden Forscher sicher richtig; denn die von ihnen angegebenen Eigenschaften des Oxydationsproduktes stimmen mit denen unseres lichtchemischen Umwandlungsproduktes des o-Nitrostilbenchlorids vollständig überein.

in Phenylindoxyle übergeführt, indem das N-Atom des Oximrestes zur Abspaltung kommt.

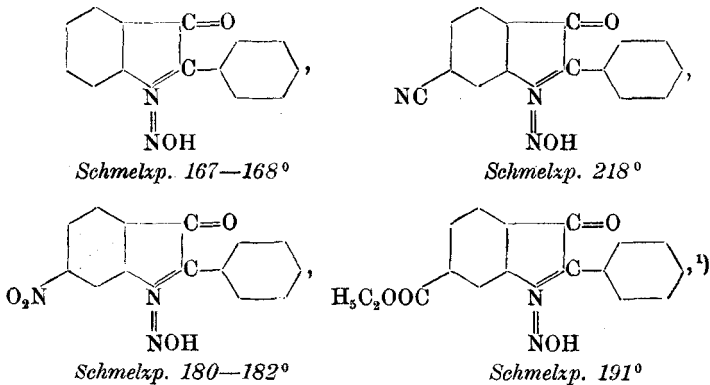
Diese Reduktionsversuche wurden mit den hellfarbigen Oximen der beiden Isotogene



durchgeführt. Wir erhielten bei der Reduktion und nachfolgenden Acetylierung die beiden Acetylyndoxyle:

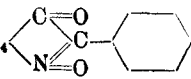


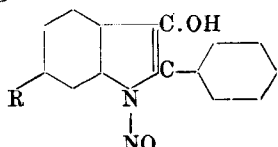
Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß die gelben Oxime strukturisomer mit den orangefarbenen Oximen sind. Da nun letztere normale C-Oxime darstellen, so müssen wir die gelben Oxime, entsprechend den Formeln

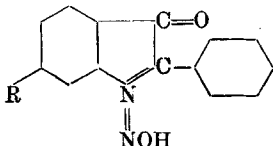


als N-Oxime auffassen, indem wir die Phenylisotogen-

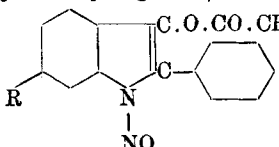
<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist in der Tabelle auf S. 80 nicht enthalten.

formel  $C_6H_4$   mit zwei reaktionsfähigen Gruppen zugrundelegen. Daß für die N-Oxime auch die tau-

tomere Formel  in Betracht gezogen werden muß, ist selbstverständlich. Ich möchte

jedoch die Oximformel  vorziehen,

weil die acetylierten gelben Oxime bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub Phenylindoxyl und nicht etwa Acetylphenylindoxyl geben, so daß für sie die

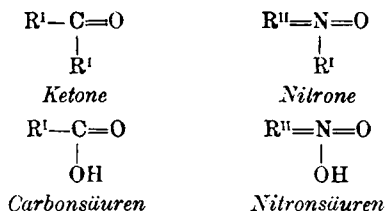
Nitrosaminformel  ausgeschlossen erscheint.

Durch diese Untersuchung der Oximbildung der Phenylisatogene ist die Konstitutionsfrage unserer lichtchemischen Produkte wohl zur Genüge geklärt. Darüber hinaus aber darf sicherlich die Tatsache allgemeineres Interesse beanspruchen, daß die Gruppe  $\geq N=O$  oximbildend ist, daß sie sich also weitgehend der Ketogruppe  $>C=O$  an die Seite stellt:



Berücksichtigen wir nun die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen *Carbonsäuren* und *Nitrousäuren*, so kommen wir zu der folgenden Gegenüberstellung zusammengehöriger C- und N-Verbindungen, welche die Bezeichnung „Nitrone“ für die Verbindungen des Typus

$\begin{matrix} R^I \\ R^{II} \end{matrix} \geq N=O$  ohne weiteres begreiflich macht:



Daß auch die gewöhnlichen Nitrokörper  $R.N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ , die sich von den Verbindungen  $R^I-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown R^{II} \end{array}$  durch Ersatz des Radikals  $R^{II}$  durch  $O^{II}$  ableiten, oximbildend sind, haben schon seinerzeit Angeli und Angelico<sup>1)</sup> gezeigt; sie erhielten aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natriumalkoholat das Oxim  $C_6H_5.N=NOH$ ,  

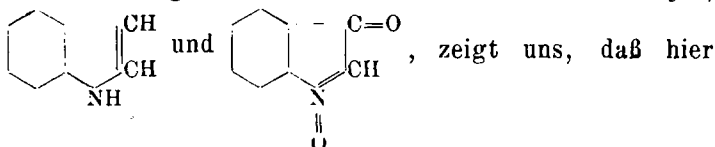
$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$
  
 tautomer mit  $C_6H_5.N-NO$  (Nitrosophenylhydroxylamin).  

$$\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$$

Wie weitgehend die Analogie zwischen Ketonen und Nitronen ist, werden wir im nächsten Kapitel bei der Besprechung der chinoiden Eigenschaften der Isatogene sehen.

### c) Die Phenylisatogene als chinoide Substanzen.

Ein Vergleich der Formeln von *Indol* und *Isatogen*,

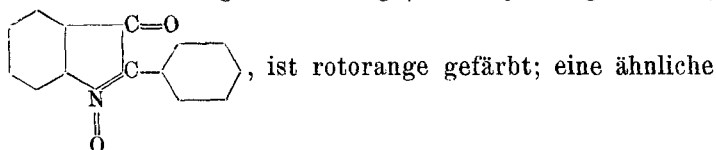


ähnliche konstitutionelle Beziehungen vorliegen, wie zwischen Benzol und Chinon. Es war also bei dem übereinstimmenden Verhalten der Gruppen  $>C=O$  und  $\geq N=O$  zu erwarten, daß die Isatogene chinoiden Charakter haben würden. Diese Vermutung hat sich bestätigt.<sup>2)</sup>

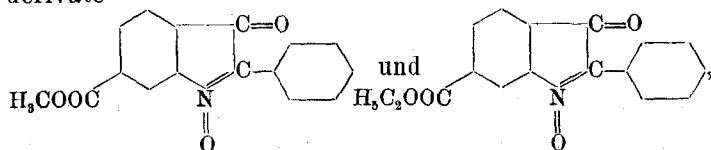
<sup>1)</sup> Zentralbl. 1899, II, 371.

<sup>2)</sup> Siehe auch Angeli und Angelico, a. a. O.

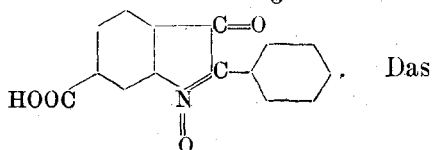
Alle bisher dargestellten Isatogene sind — wie es für chinoiden Substanzen zu erwarten ist — mehr oder weniger tieffarbig.<sup>1)</sup> Phenylisatogen selbst,



Farbennuance besitzen die orangefarbenen Carboxalkylderivate

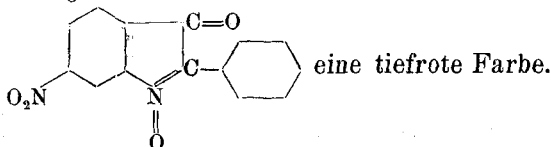


und die Carbonsäure



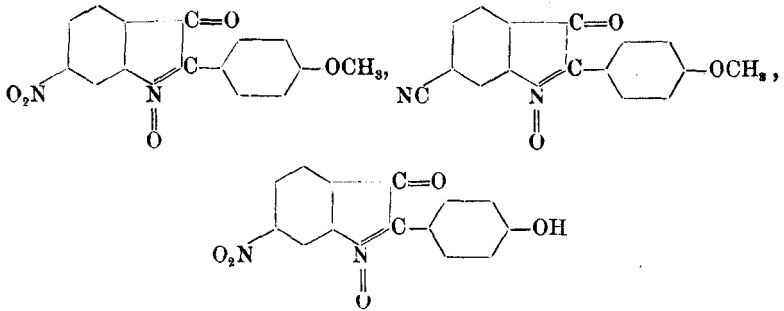
Nitril  hat eine gelborange, der

Nitrokörper



Führt man in die Phenylreste dieser Phenylisatogene p-ständige Methylgruppen ein, so kommt man zu violettstichig roten Verbindungen. Eine besonders starke Farbenvertiefung aber, die direkt an analoge Erscheinungen aus dem Gebiete der gewöhnlichen chinoiden Substanzen erinnert, bewirken p-ständige Methoxyl- und Hydroxylgruppen. Die drei Verbindungen

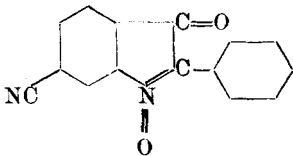
<sup>1)</sup> Daß die Isatogenoxime weniger tieffarbig sind als die Isatogene selbst, stimmt damit überein, daß die Oximbildung ganz allgemein eine Farberhöhung bedingt.

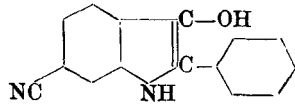


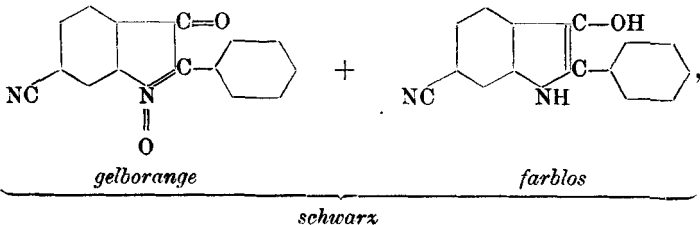
sind tief violett gefärbt.

Daß das Acetylderivat des *violetten* Nitrooxyphenylisatogens, von der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NO} \end{matrix} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCOCH}_3$ , nur *orange* gefärbt ist (Farberhöhung), die Alkalisalze des Oxykörpers aber eine *grüne* Farbe besitzen (starke Farbvertiefung), harmoniert ebenfalls mit der Annahme einer chinoiden Natur der Isatogene.

Am schönsten aber kommt die chinoide Natur der Isatogene darin zum Ausdruck, daß sie typische *Chinhydrone* geben. So vereinigt sich das orangefarbene

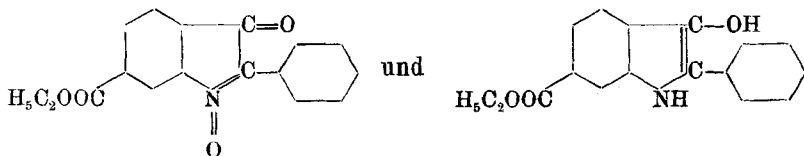
Cyanphenylisatogen  mit dem

farblosen Cyanphenylindoxyl  zu dem in glänzenden schwarzen Nadeln kristallisierenden „Chinhydron“:



welches, wie die gewöhnlichen Chinhydrone, wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

Aus den beiden Carboxäthylverbindungen

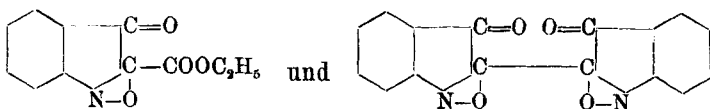


läßt sich ebenfalls eine schwarze, leicht zersetzliche Molekülverbindung darstellen.

Wir haben also in den Isatogenen typische Chinone vor uns; sie bilden eine neuartige Klasse *metachinoider* Körper, in denen die Gruppe  $\geq N=O$  die Rolle eines Carbonyls spielt.

#### d) Die Konstitution des Baeyerschen Isatogensäureesters.

Adolf Baeyer<sup>1)</sup> hat in seinen klassischen Arbeiten über Indigblau zwei Isatogene,  $C_{11}H_9O_4N$  und  $C_{16}H_8O_4N_2$ , beschrieben, denen er die Formeln



*Isatogensäureester*  
gelb

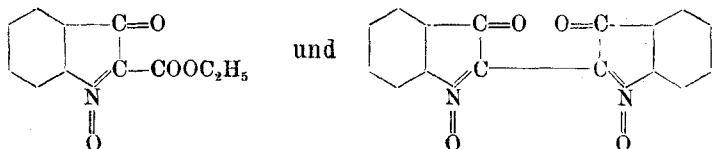
*Diisatogen*  
rot

zuerteilt. Er erhielt sie durch Eintragen von *o*-Nitrophenylpropionssäureester bzw. *o, o'*-Dinitrodiphenyldiacetylen in konzentrierte Schwefelsäure und Behandeln der  $H_2SO_4$ -Lösungen mit Wasser oder Alkohol.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß diese beiden Verbindungen ganz analog konstituiert sind wie unsere lichtchemischen Produkte, daß ihnen also die modifizierten Formeln

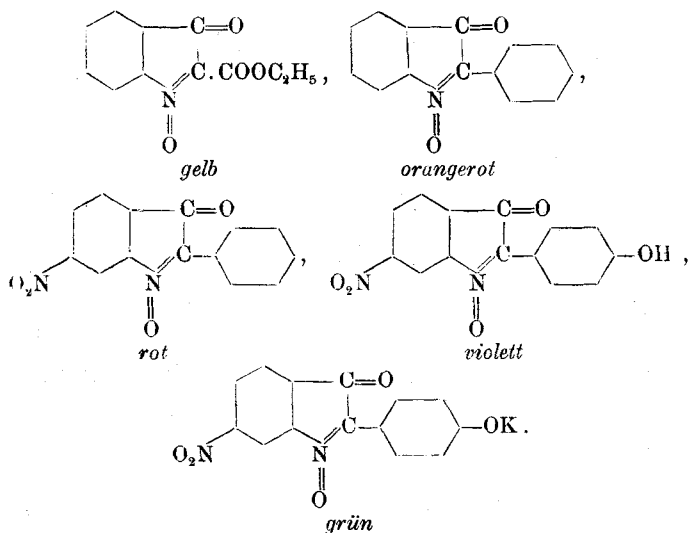
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2258 (1880); 15, 780 (1882) usw.





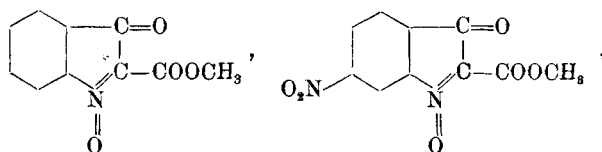
zukommen. Von dieser Annahme ausgehend, haben wir ja unsere Verbindungen von vornherein als „Isatogene“ bezeichnet.

Zugunsten der neuen Formulierung der Baeyerschen Isatogene spricht schon die tiefe Farbe dieser Verbindungen. In den alten Formeln sind als chromophore Gruppen eine bzw. zwei Ketogruppen vorhanden, die nach allem, was wir heute wissen, nur dann auswählende Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums bedingen, wenn sie zu zweien oder mehreren direkt miteinander verbunden oder mit bestimmten anderen chromophoren Gruppen, wie Äthylenlücken usw., gepaart sind. Beides ist hier nicht der Fall. Daß unsere chinoiden Formeln die farbige Natur der Isatogene aufs beste erklären, bedarf keiner weiteren Erörterung; nach ihnen ordnet sich der Isatogensäureester zwanglos in die folgende Reihe verwandter Verbindungen ein:



Besonders beweisend aber für die Zusammengehörigkeit aller dieser Verbindungen, also auch für die neue Formulierung der Baeyerschen Isatogene, ist die Tatsache, daß sich Isatogensäureester und Phenylisatogene nach ein und demselben charakteristischen Verfahren gewinnen lassen. Die Phenylisatogene entstehen unter anderem (siehe weiter oben) durch Behandeln der o-Nitrotolane mit Pyridin. So isomerisiert sich 2, 4-Dinitrotolan durch Erwärmen oder Stehenlassen seiner Pyridinlösung in relativ kurzer Zeit zum Nitrophenylisatogen. Dem 2, 4-Dinitrotolan schließt sich nun ganz der 2-Nitrophenylpropionsäureester an. Seine Lösung in Pyridin färbt sich allmählich orangerot und gibt dann schöne gelbe Krystalle vom Schmelzp.  $112^{\circ}$ , identisch mit dem Baeyerschen Isatogensäureester.

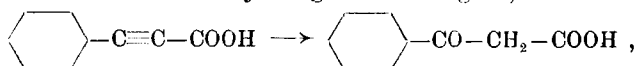
Das neue Verfahren zur Gewinnung der Isatogensäureester wurde dazu benutzt, den Isatogensäuremethylester und den 2-Nitroisatogensäuremethylester,



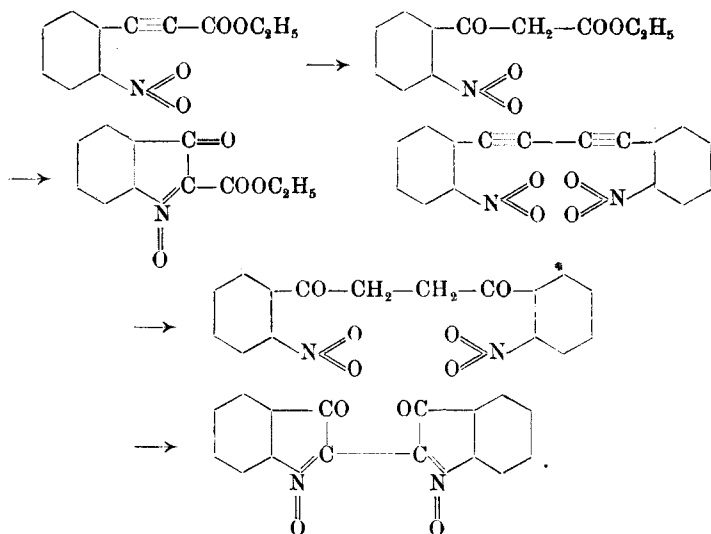
kennen zu lernen. Ersterer bildet orangegelbe kleine Blättchen vom Zersetzungsp.  $187^{\circ}$ , letzterer goldgelbe, glänzende Blättchen, die bei  $181^{\circ}$  schmelzen. Einzelheiten über die Darstellung dieser Verbindungen sollen erst weiter unten mitgeteilt werden.

Die eigentümliche Eigenschaft des Pyridins, die Isomerisierung von o-Nitrotolanen und o-Nitrophenylpropionsäureestern zu Isatogenen zu bewirken, bedarf noch der näheren Untersuchung. Es liegt hier eine spezifisch katalytische Wirkung des Pyridins vor, indem sich Lösungsmittel wie Benzol, Alkohol usw. ganz indifferent verhalten.

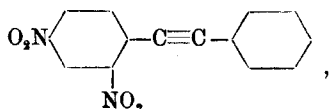
Zum Schluß noch einige Worte über den Verlauf der Baeyerschen Synthese der Isatogene. Unsere neue Schreibweise der alten Isatogene erlaubt uns ihre Entstehung recht einfach zu formulieren. Berücksichtigen wir nämlich, daß Phenylpropioisäure mit Schwefelsäure und Wasser in Benzoylessigsäure übergeht,



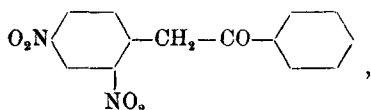
so werden wir annehmen dürfen, daß *o*-Nitrophenylpropioisäureester und Dinitrodiphenyldiacetylen bei gleicher Behandlung primär *o*-Nitrobenzoylessigester und Dinitrodibenzoyläthan geben, welche Verbindungen dann sekundär unter Wasseraustritt die Isatogenverbindungen liefern:



Daß, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, *o*-Nitrotolane nach dem Schwefelsäureverfahren nicht isomerisiert werden können, ist nun auch verständlich. Indem sich 2,4-Dinitrotolan,



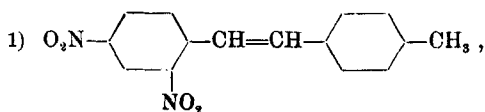
bei der Schwefelsäure- und Wasser-Einwirkung ganz analog verhält wie Phenylpropionsäure (siehe oben), der Sauerstoff des Wassermoleküls also an das mit dem *weniger* negativen Rest verbundene Acetylenkohlenstoffatom tritt, entsteht 2,4-Dinitrodesoxybenzoin,



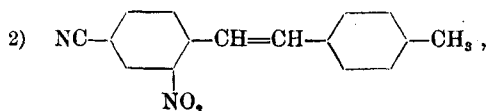
dessen Umwandlung in ein Isatogenderivat natürlich unmöglich ist. Wir haben das Dinitrodesoxybenzoin aus Dinitrotolan mit dem Kondensationsprodukt von 2,4-Dinitrophenyllessigsäurechlorid und Benzol identifiziert.<sup>1)</sup>

**e) Spezielle Angaben über die Phenylisatogene und ihre Vorstufen.**

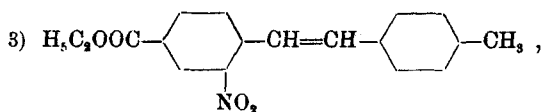
Folgende *Stilbene* wurden neu dargestellt:



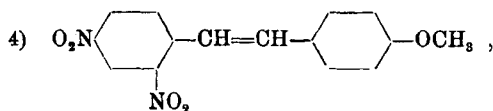
glänzende gelbe Blättchen, Schmelzp. 184°.



gelbe, flache Nadeln, Schmelzp. 170°.

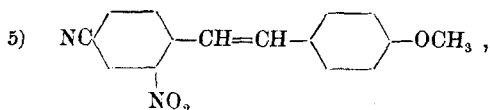


glänzende, gelbe, lange Nadeln, Schmelzp. 99–100°.

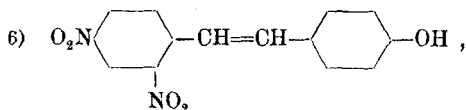


orangerote, derbe Krystalle, Schmelzp. 163°.

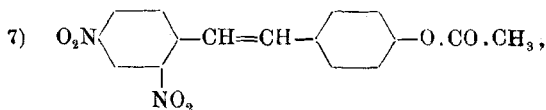
<sup>1)</sup> Siehe hierzu noch die Ausführungen auf S. 96.



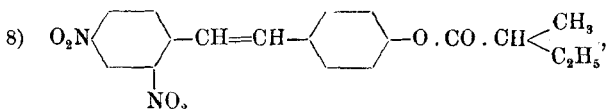
dimorph; orangefarbene prismatische Krystalle und gelbe Blättchen,  
Schmelzp. 157—158°.



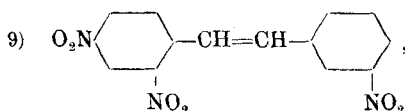
rote und orange Blättchen, Schmelzp. 162—163°.



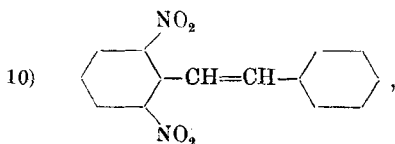
gelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp. 148°.



citronengelbe Nadelchen, Schmelzp. 123°.



gelbe, glänzende Nadelchen, Schmelzp. 182—183°.



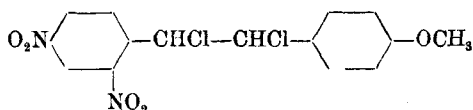
hellgelbe, glänzende Nadelchen, Schmelzp. 114°.

Die meisten dieser Stilbene sind durch Kondensation von o,p- bzw. o,o-disubstituierten Toluolen mit Benzaldehyd und seinen Derivaten zugänglich. Verbindung 3 wurde durch Verestern des Nitrils 2 mit Alkohol und Salzsäure erhalten; Verbindungen 7 und 8 sind Einwirkungsprodukte von Säurechloriden auf den Oxykörper 6.

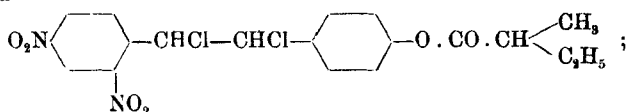
Cyannitromethoxystilben und Dinitrooxystilben zeigen ausgesprochenen Farbendimorphismus; über diese Erscheinung, welche inzwischen bei einer ganzen Reihe von

Stilbenen aufgefunden worden ist, soll in anderem Zusammenhang berichtet werden. Die typische Wirkung auxochromer Hydroxylgruppen ist auch in der Stilbenreihe zu konstatieren. Während 2,4-Dinitrostilben nur gelb gefärbt ist, besitzt sein 4'-Oxyderivat eine orange bzw. rote Farbe (die Verbindung ist dimorph). Die Acylderivate dieser Oxyverbindung sind, entsprechend den bekannten Auxochromieregeln, wieder gelb gefärbt.

Die *Chloride der Stilbene* ließen sich meist in gut kristallisierter Form erhalten; jedoch scheiterten alle Krystallisationsversuche bei den beiden Verbindungen

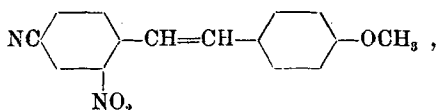


und

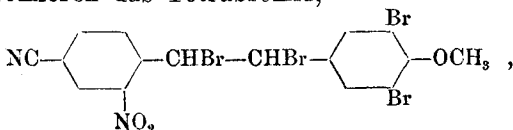


sie bilden dicke, schwach gelb gefärbte Öle.

Besonders vorsichtig muß man beim Chlorieren der methoxylhaltigen Stilbene verfahren; sie geben leicht kernchlorierte Produkte, indem die  $\text{OCH}_3$ -Gruppen eine lockernde Wirkung auf die benachbarten Wasserstoffatome ausüben. Daß Cyannitromethoxystilben,



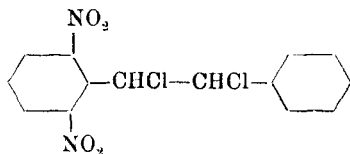
beim Bromieren das Tetrabromid,



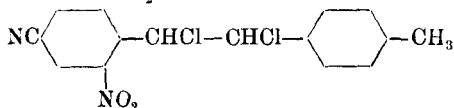
liefert, ist ebenfalls leicht verständlich.

Der Theorie nach sollten die Stilbenchloride, da sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, in zwei

inaktiven Formen auftreten. Das ist in der Tat der Fall. So konnten wir die Chloride

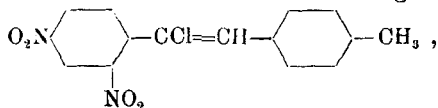


und

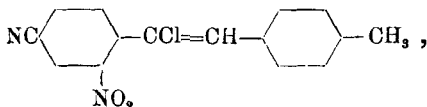


in je zwei Formen isolieren. Im allgemeinen wurde aber auf die Reindarstellung der Stereoisomeren verzichtet.

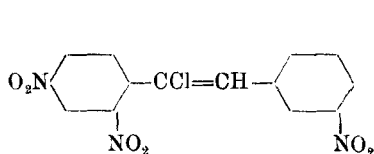
Erwärmt man die Stilbenchloride mit Pyridin oder wäßrig-alkoholischem Kaliumcarbonat, so verlieren sie ein Molekül Chlorwasserstoff und gehen in die entsprechenden *Monochlorstilbene* über; von diesen wurden die folgenden vier in reinem Zustande dargestellt:



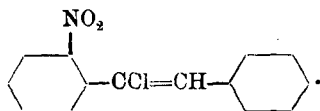
feine gelbe Täfelchen, Schmelztp. 136°.



gelbe, glänzende Blättchen, Schmelztp. 133—134°.

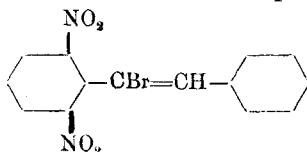


hellgelbe, kleine Nadelchen,  
Schmelztp. 164°.



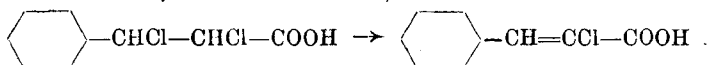
hellgelbe Nadeln,  
Schmelztp. 100—101°.

Ihnen schließt sich der Monobromkörper

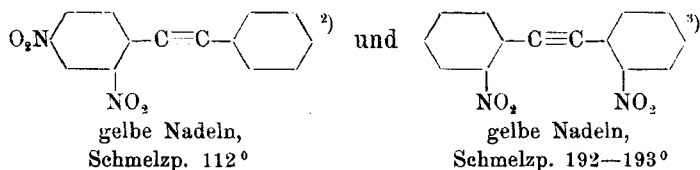


(Schmelztp. 110—111°) an.

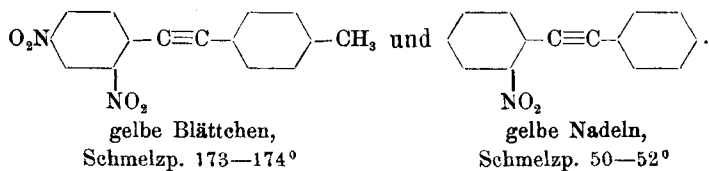
Bei der Formulierung dieser Monohalogenstilbene haben wir das Halogenatom an dasjenige Kohlenstoffatom gesetzt, welches mit dem durch die Nitrogruppen substituierten, also negativeren Benzolkern verbunden ist; hierzu hat uns die Tatsache veranlaßt, daß die Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäuredichlorid nachgewiesenermaßen so verläuft, daß  $\alpha$ -Chlorzimtsäure und nicht etwa die isomere  $\beta$ -Säure entsteht:<sup>1)</sup>



Die Tolane bilden sich aus den entsprechenden Monohalogenstilbenen durch Einwirkung der berechneten Menge heißen alkoholischen Kalis; man kann sie auch direkt aus den Stilbendichloriden darstellen; doch sind die Ausbeuten dann noch schlechter wie bei dem erst erwähnten Verfahren. Zu den bisher schon beschriebenen orthonitrierten Tolanen



kommen als neue Repräsentanten noch die folgenden beiden hinzu:



Die *o*-Nitrotolane zeichnen sich außer durch ihre Tendenz zur Bildung isomerer Isatogene besonders noch durch ihr charakteristisches Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure aus. Es wurde schon bei anderer

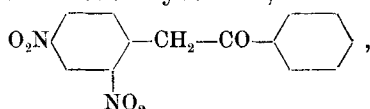
<sup>1)</sup> Siehe P. Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3089 (1910).

<sup>2)</sup> Pfeiffer u. Kramer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3661 (1913).

<sup>3)</sup> Kliegl u. Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1209 (1911); Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1828 (1912).

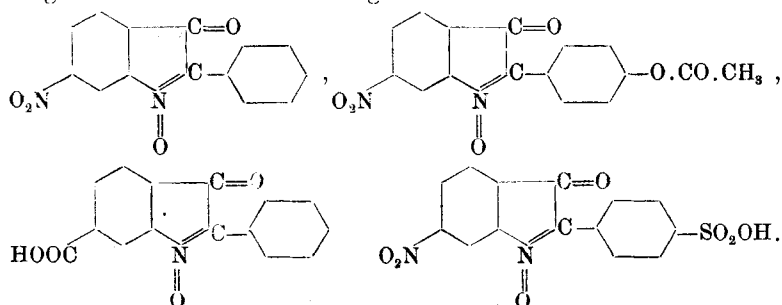


Gelegenheit erwähnt, daß 2,4-Dinitrotolan mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Lösung gibt<sup>1)</sup>; ganz gleich verhält sich 2-Nitrotolan; auch seine Lösung in Schwefelsäure ist tiefviolett gefärbt. Das 4'-Methyl-derivat des 2,4-Dinitrotolans gibt mit konz. Schwefelsäure sogar eine tiefblaue Farbenreaktion, wohl bedingt durch den bathochromen Einfluß der Methylgruppe. Über die Ursache dieser Farbenreaktion, welche, soweit bisher festgestellt werden konnte, auf *Tolane* mit *ortho*-ständiger Nitrogruppe beschränkt ist, also bei *o*-Nitrostilbenen nicht auftritt, kann noch nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden. Nur so viel ist sicher, daß die farbigen, noch nicht isolierten  $H_2SO_4$ -Verbindungen den Übergang der Nitrotolane zu den Nitrodesoxybenzoinen vermitteln. Gibt man nämlich die violette Lösung von 2,4-Dinitrotolan in konz. Schwefelsäure, in viel Wasser, so verschwindet die Farbe bald und es setzt sich in guter Ausbeute 2,4-Dinitrodesoxybenzoin,



ab, eine Verbindung, die ganz indifferent gegen Schwefelsäure ist.

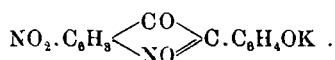
Über Darstellung und Eigenschaften der *Phenylisatogene* ist schon eingehend in den früheren Kapiteln berichtet worden. Hier folgen noch einige spezielle Angaben über die vier Isatogene:



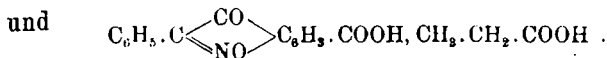
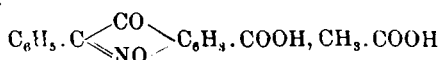
<sup>1)</sup> Pfeiffer u. Kramer, a. a. O.

Vom 2-Nitrophenylisatogen sei erwähnt, daß diese Verbindung lichtchemischer Synthese selbst wieder lichtempfindlich ist. Das aus heißer Eisessiglösung ausgeschiedene bordeauxrote Produkt wird im hellen Tageslicht, schneller noch im direkten Sonnenlicht, schön orangefarben; beim Erhitzen und beim Aufbewahren im Dunkeln nimmt es wieder seine ursprüngliche bordeauxrote Farbe an.<sup>1)</sup>

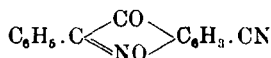
Die Acetoxyverbindung zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie spielend leicht verseift wird. Trägt man die rote Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in eine methylalkoholische Lösung von Kaliumcarbonat ein, so bildet sich fast momentan eine braunstichig grüne Lösung des Kaliumsalzes



Die Carbonsäure besitzt die interessante Eigenschaft, gut krystallisierte Molekülverbindungen mit organischen Säuren zu geben. Dargestellt wurden die beiden Verbindungen:



Da sich von dem entsprechenden Nitril



keine derartigen Molekülverbindungen ableiten, so haben wir es hier wohl mit den vor kurzem von mir untersuchten Verbindungen von Säuren untereinander R.COOH, R'.COOH zu tun.<sup>2)</sup>

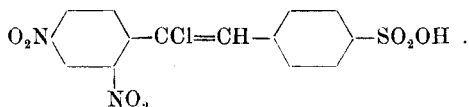
Von Salzen der Carbonsäure wurde nur das Pyridinsalz dargestellt; es bildet glänzende, orangerote Nadeln vom Schmelzpt. 150—151°. Die Ester der Phenylisatogen-

<sup>1)</sup> Wir haben hier also einen schönen Fall von Phototropie.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1580 (1914).

carbonsäure entstehen leicht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heißen alkoholischen Lösungen der Säure oder ihres Nitrils. Der Isatogenring ist also sehr beständig gegen Säuren; heißes wäßriges Alkali zersetzt die Isatogene schnell (Auftreten von Benzaldehydgeruch).

Die *Sulfonsäure* ist das Lichtumlagerungsprodukt des sulfurierten Dinitrochlorstilbens:



Die Umwandlung setzt in pyridinbaltiger, wäßriger Lösung sehr schnell ein; schon nach wenigen Stunden ist ein Teil der Isatogensulfonsäure in Form des sauren Pyridinsalzes  $2 \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \langle \text{CO} \rangle \\ \langle \text{NO} \rangle \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ , Py auskristallisiert. Das Färbevermögen der Sulfonsäure auf Seide ist sehr gering.

#### f) Spezielle Angaben über die Isatogensäureester und ihre Vorstufen.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Baeyer'schen Isatogensäureesters  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{CO} \rangle \\ \langle \text{NO} \rangle \end{array} \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  diente die o-Nitrophenylpropionsäure. Wir erhielten sie nach der Vorschrift von Baeyer<sup>1)</sup> durch Behandeln der o-Nitrodibromhydrozimtsäure mit wäßrigem Alkali. Über die Veresterung der Säure macht Baeyer keine näheren Angaben; sie gelingt leicht durch Lösen der Säure in 3prozentiger alkoholischer Salzsäure und Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoff ein, so erhält man chlorhaltige Produkte, offenbar durch Addition von HCl an die Acetylenlücke. Der reine Äthylester bildet hellgelbe

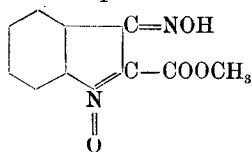
<sup>1)</sup> a. a. O.

Blättchen vom Schmelzp. 62°; Baeyer gibt für seinen Ester den Schmelzp. 60—61° an.

Die Umwandlung des o-Nitrophenylpropionssäureesters in den Isatogensäureester wird von Baeyer ebenfalls nur sehr kurz beschrieben. Nähere Einzelheiten über die zweckmäßige Ausführung der Reaktion, wie auch über die Isomerisierung des Nitrophenylpropionssäureesters mit Pyridin befinden sich im experimentellen Teil unserer Arbeit.

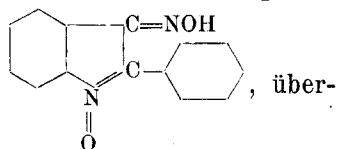
Dem Baeyerschen Äthylester der Isatogensäure schließt sich der bisher noch unbekannte Methylester  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NO \end{matrix} \rightleftharpoons C.COOCH_3$  an (orangefelbe Blättchen vom Schmelzp. 201°). Man erhält ihn durch kurzes Erwärmen der Pyridinlösung des o-Nitrophenylpropionssäuremethyl-esters (Schmelzp. 87—88°), der seinerseits in sehr guter Ausbeute beim Behandeln der o-Nitrophenylpropionssäure mit kalter 3prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure entsteht. Das Oxim des Isatogensäuremethyl-esters bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 220—221°,

denen wahrscheinlich die Formel



zukommt; die Verbindung löst sich nämlich in wäßrigem Ammoniak mit schön oranger Farbe, deren Nuance vollständig mit der einer ammoniakalischen Lösung des

C-Oxims des Phenylisatogens,

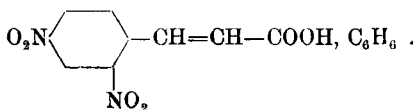


einstimmt; N-Oxime geben mit wäßrigem Ammoniak, wie wir oben gesehen haben, grünstichig gelbe Lösungen.

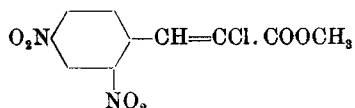
Zur Darstellung des 2-Nitroisatogensäuremethyl-esters gingen wir von der zuerst von Friedländer<sup>1)</sup> be-

<sup>1)</sup> M. 23, 537 (1902).

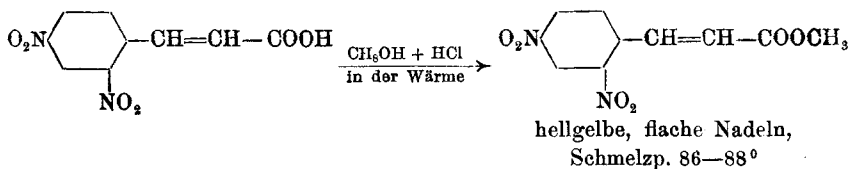
schriebenen *o,p*-Dinitrozimtsäure aus (gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 179°). Sie gibt mit Benzol eine in schönen langen prismatischen Nadeln krystallisierende Molekülverbindung der Formel



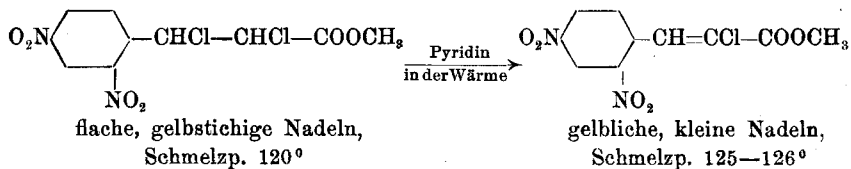
Die Dinitrozimtsäure führten wir zunächst in den Dinitrochlorzimtsäuremethylester



über, aus dem wir durch Belichtung den Nitroisatogensäureester zu gewinnen hofften:

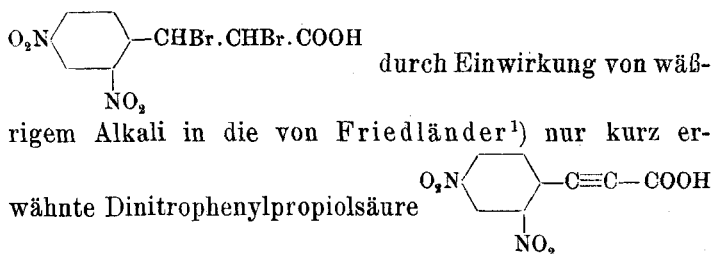


← Cl<sub>2</sub> im Sonnenlicht

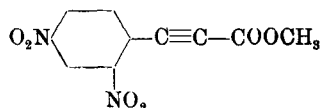


Es ist uns aber auf keine Weise gelungen, das Endprodukt dieser Reaktionsfolge in der gewünschten Weise umzulagern. Dagegen erreichten wir auf folgendem Wege unser Ziel:

Die Dinitrozimtsäure wurde nach der Vorschrift von Friedländer bromiert; dann wurde das Bromid

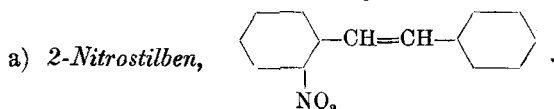
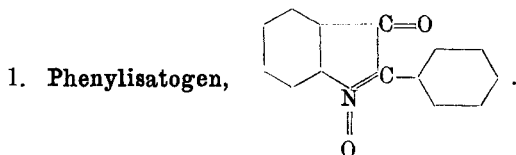


übergeführt; sie ist durch eine in hellgelben, blättchenförmigen Nadeln krystallisierende Benzolverbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  charakterisiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei  $129^\circ$ . Aus der Lösung dieser Säure in 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure scheiden sich beim Stehen allmählich fast farblose, zentimeterlange, dünne Nadeln des Methylesters

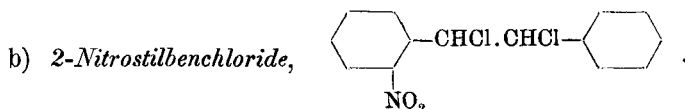


vom Schmelzpt.  $103,5^\circ$  aus. Die Umwandlung des Esters in die gesuchte Isatogenverbindung vollzieht sich mit außerordentlich großer Heftigkeit. Versetzt man den Ester ohne Kühlung mit Pyridin, so wird die Reaktionsmasse siedend heiß und zum größten Teil, unter weitgehender Zersetzung, aus dem Gefäß herausgeschleudert. Nur dadurch, daß man den Ester in kleinen Portionen in gut abgekühltes Pyridin einträgt, gelingt es, die Umlagerung einigermaßen glatt zu gestalten. Der reine Nitroisatogensäuremethylester krystallisiert in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpt.  $181^\circ$ ; er entspricht in seinem Verhalten ganz den  $\text{NO}_2$ -freien Verbindungen der Reihe.

<sup>1)</sup> a. a. O.

**Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>****A. Phenylisatogen und monosubstituierte Phenylisatogene.**

Ausgangsmaterial war 2,4-Dinitrostilben;<sup>2)</sup> es wurde zum 2-Nitro-4-aminostilben reduziert; dann wurde in dem Amin nach Sachs und Hilpert<sup>3)</sup> die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 76°; Ausbeute 1,5 g aus 12 g Dinitrostilben.



Eine siedende Lösung von 5 g 2-Nitrostilben in 30—40 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit Chlor gesättigt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine gelbliche Masse zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es scheiden sich schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 71—117° aus (Ausbeute 4 g), in denen ein Gemenge zweier isomerer Chloride vorliegt. Die Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid gelingt durch mehrfache, fraktionierte Krystallisation des Rohprodukts (Schmelzp. 71—117°) aus Methylalkohol.

Das  $\alpha$ -Chlorid schmilzt bei 122°; es bildet kleine, kompakte, schwach gelbstichige, durchsichtige Krystalle;

<sup>1)</sup> Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter ergibt sich aus ihren Dissertationen.

<sup>2)</sup> Thiele und Escales, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2843 (1901).

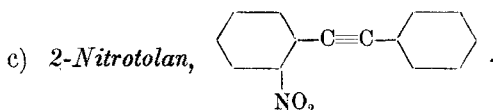
<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 899 (1906).

das  $\beta$ -Chlorid, Schmelzp. 76—79°, besteht aus dicken, rhomboedrischen, durchsichtigen Krystallen von ebenfalls schwach gelbstichiger Farbe. Beide Formen sind spielend leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Pyridin; auch lösen sie sich gut in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Äther.

$\alpha$ -Chlorid. 0,0468 g gaben 0,0450 AgCl.

$\beta$ -Chlorid. 0,1033 g „ 0,1003 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{11}O_2NCl_2$	I	II
Cl	23,98	23,79	24,02



Man versetzt eine heiße, alkoholische Lösung von 1,2 g 2-Nitrostilbenchlorid (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) mit einer Lösung von 1,7 g NaOH in 15 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser, kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert aus. Beim Eindunsten der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterbleibt ein Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Aus heißem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Gelbe, prismatische Nadeln oder, beim langsamen Verdunsten der Lösung, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 50—52°. Leicht löslich in Pyridin, Benzol und Äther, gut löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv violetter Farbe; gibt man die violette Lösung in Eisessig, so verschwindet die Farbe nur allmählich. 2-Nitrostilben zeigt keine Farbreaktion mit  $H_2SO_4$ .

0,1067 g gaben 6,15 ccm Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_9O_2N$	Gef.
N	6,28	6,31

Die Substanz war chlorfrei.



d) *Phenylisatogen* (Formel siehe oben).

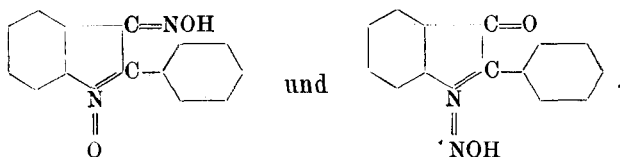
Man setzt eine Lösung von 1,3 g 2-Nitrostilbenchlorid (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) in 8 ccm reinem Pyridin in verschlossenem Gefäß dem Sonnenlicht aus. Schon nach wenigen Stunden hat die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe angenommen. Nach einigen Tagen oder Wochen, je nach der Intensität der Bestrahlung, beginnt aus der inzwischen tief orangerot gewordenen Flüssigkeit die Ausscheidung prismatischer, orangeroter Krystalle; sie werden abgesaugt und auf Ton getrocknet; die Mutterlauge wird weiter belichtet und dann der freiwilligen Krystallisation überlassen. Gesamtausbeute an Rohprodukt vom Schmelzp. 181—184° 33 Proz. der theoretischen Menge. — Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: Prachtvoll leuchtende, tieforangerote Blättchen vom Schmelzp. 186—187°. Leicht löslich in Pyridin, gut löslich in Äther und Benzol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1025 g	gaben	5,6 ccm	Stickgas	bei	20°	und	733 mm	Druck.
0,0811 g	„	4,65 ccm	„	„	18°	„	721 mm	„
	Ber. für	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N					Gef.	
N		6,28					6,00	6,25

Die Substanz war chlorfrei.

Über die Umwandlung des 2-Nitrotolans in Phenylisatogen wurde folgendes beobachtet: Eine Pyridinlösung des Nitrotolans (grünstichig gelb gefärbt) bleibt im Dunkeln tagelang unverändert; stellt man aber eine Probe der Lösung gleich lang ins helle Tageslicht, so färbt sie sich schön orangefarben und gibt schließlich orangefarbene Krystalle des Phenylisatogens. Erhitzt man eine Pyridinlösung des 2-Nitrotolans auf dem Wasserbade, so nimmt sie allmählich eine orange Farbe an; man muß aber stundenlang erwärmen, um eine intensive Farbreaktion zu erhalten. Beim 2,4-Dinitrotolan geht die Umlagerung viel schneller wie beim 2-Nitrotolan vor sich.

## e) Oxime des Phenylisatogens.



Man erhitzt eine alkoholische Aufschlammung von 0,5 g Phenylisatogen und 1 g salzsaurem Hydroxylamin 6—12 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden; es bildet sich eine orangefarbene Lösung, deren Farbe allmählich heller wird. Dann gießt man die Lösung in Wasser, filtriert den graugelben Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute etwa 0,5 g. Aus der heißen Lösung des Rohprodukts in wäßrigem Eisessig (4 Tle. Eisessig, 1 Tl. Wasser) krystallisieren gelbliche Drusen aus, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen; sie bestehen aus einem Gemisch von C-Oxim und N-Oxim.

Beim sorgfältigen Umkrystallisieren des Gemisches aus wenig heißem, unverdünntem Eisessig scheiden sich zunächst orangegelbe Blättchen vom Schmelzpt. 231° aus; dann setzen sich hellgelbe, prismatische Krystalle ab (Schmelzpt. 167—168°). In ersteren liegt das C-Oxim, in letzteren das N-Oxim des Phenylisatogens vor.

Das reine C-Oxim bildet, noch einmal aus Eisessig krystallisiert, schöne, gelborange, glänzende Blättchen, die unter Aufschäumen bei 236° schmelzen; es stimmt in Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten vollständig mit dem von Angeli und Angelico<sup>1)</sup> beschriebenen Einwirkungsprodukt von Amylnitrit und Natriumalkoholat auf N-Oxyphenylindol überein. Eine Mischprobe beider Körper gibt keine Depression; ihre Lösungen in wäßrigem Ammoniak zeigen die gleiche gelborange Farbe.

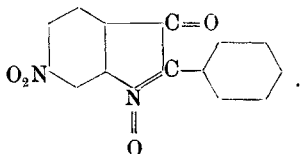
Die hellgelben, prismatischen Krystalle des reinen N-Oxims (krystallisiert aus Eisessig) schmelzen ohne Aufschäumen bei 167—168° zu einer orangefarbenen,

klaren Flüssigkeit. Sie lösen sich in wäßrigem Ammoniak mit grünstichig gelber Farbe; sie sind leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol.

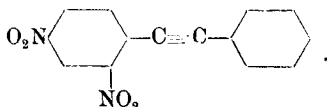
5,660 mg gaben 0,65 ccm Stickgas bei 26° u. 718 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_2N_2$		Gef.
N	11,77	12,38

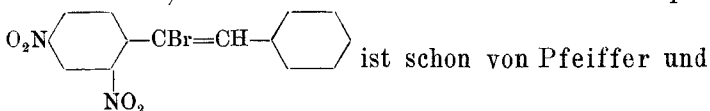
2. 2-Nitrophenylisatogen,



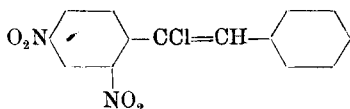
a) 2,4-Dinitrotolan,



Die Darstellung des 2,4-Dinitrotolans aus dem  $\beta$ -Dibromid des 2,4-Dinitrostilbens über den Monobromkörper



ist schon von Pfeiffer und Kramer<sup>1)</sup> beschrieben worden. Das 2,4-Dinitrotolan läßt sich auch aus dem Monochlorkörper

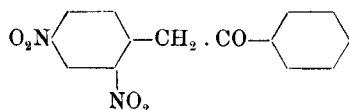


durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem geringen Überschuß von alkoholischem Kali erhalten; doch sind die Ausbeuten so bedeutend schlechter wie nach dem bisherigen Verfahren.

Läßt man die tiefviolette Lösung des 2,4-Dinitrotolans in konz. Schwefelsäure etwa 15 Minuten lang stehen und gießt sie dann auf Eis, so erhält man in sehr guter Ausbeute einen graugelben Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblose, etwas grau-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3661 (1913).

stichtige Nadelchen gibt, die bei 136° schmelzen. Es liegt hier das Dinitrodesoxybenzoin



vor, mit dem das  $H_2SO_4$ -Einwirkungsprodukt im Aussehen, Schmelzpunkt und vor allem in der Farbenreaktion mit alkoholischem Kali (tiefrotviolette Farbe) vollständig übereinstimmt. Eine Mischprobe des  $H_2SO_4$ -Einwirkungsproduktes mit dem auf die übliche Art hergestellten 2,4-Dinitrodesoxybenzoin gab keine Schmelzpunktsdepression.

*b) 2-Nitrophenylisatogen.* Formel siehe oben.

Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften dieses Isatogenderivats siehe Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1823 (1912).<sup>1)</sup>

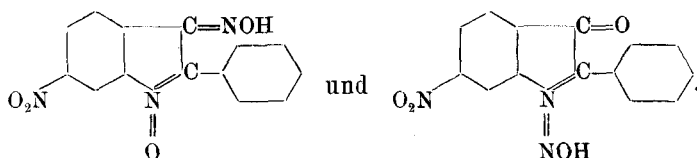
Hinzugefügt seien noch einige Daten über die Umwandlung des 2,4-Dinitrotolans in das 2-Nitrophenylisatogen. Kocht man die gelbe Lösung des 2,4-Dinitrotolans in Pyridin einige Minuten auf, so wird sie orangefarben; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich dann die roten Krystalle des Nitrophenylisatogens ab. Läßt man die Pyridinlösung des Dinitrotolans einige Zeit lang im Dunkeln stehen, so wird sie nach und nach orangegelb, dann — nach 3—4 Stunden — schön orangefarben; im hellen Tageslicht geht die Umwandlung mit etwa derselben Geschwindigkeit wie im Dunkeln vor sich. Eine Xylollösung des 2,4-Dinitrotolans bleibt beim Kochen unverändert; Zusatz von einigen Tropfen Pyridin zur siedenden Xylollösung ruft in kurzer Zeit den Farbumschlag hervor.

Daß bei der lichtchemischen Synthese des Nitro-

<sup>1)</sup> Ebensogut wie aus 2,4-Dinitro-*m*-chlorstilben läßt sich Nitrophenylisatogen auch aus 2,4-Dinitrostilbenchlorid durch Belichten der Pyridinlösung erhalten. Ausbeute aus 5 g Dichlorid und 15 ccm Pyridin 2,2 g = 56 Proz. der Theorie.

phenylisatogens aus Dinitrochlorstilben (in Pyridinlösung) in erster Linie die kurzwelligen Strahlen des Sonnenlichts wirksam sind, zeigt sehr schön die Tatsache, daß bei Benutzung einer Quecksilberlampe unsere Reaktion durch die Filterwirkung einer mittelkonzentrierten wäßrigen Lösung von dichloranthracen-2,7-disulfonsaurem Natrium stark verzögert, einer konz. (hellgelb gefärbten) Lösung dieses Reagenses aber fast ganz verhindert wird.

c) Oxime des 2-Nitrophenylisatogens.



Man erwärmt ein Gemisch von 2 g 2-Nitrophenylisatogen und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit 150 ccm Alkohol. Nach 3—4 Stunden hat sich eine tieforangerote Lösung gebildet, deren Farbe bei weiterem Erwärmen in Braun umschlägt, indem gleichzeitig ein gelbbrauner Niederschlag entsteht. Nach etwa dreitägiger Versuchsdauer gießt man das Ganze in Wasser, saugt den braungelben Niederschlag ab und behandelt ihn mit wäßrigem Ammoniak.<sup>1)</sup> Ein Teil des Reaktionsproduktes löst sich mit orangefarbener Farbe auf; es hinterbleibt ein bräunlich gelbes Pulver, welches gut mit Ammoniak gewaschen wird.

Das Pulver stellt rohes N-Oxim dar; die ammoniakalische Lösung gibt mit Salzsäure einen braungelben Niederschlag, aus dem sich das C-Oxim gewinnen läßt. Die Ausbeute an in  $\text{NH}_3$  schwer löslichem Produkt beträgt 1,2—1,5 g, an leicht löslichem Produkt 0,5—0,8 g.

*N-Oxim.* Krystallisiert man das Rohprodukt mehrfach aus Eisessig um, so erhält man flache, glänzende, gelbe Nadeln, die an der Luft bald zu einem gelben

<sup>1)</sup> Man nimmt zweckmäßig käufliches, wäßriges Ammoniak, das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird.

Pulver verwittern; sie sind Essigsäure-haltig. Das verwitterte Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 183°. Es löst sich in verdünntem, wäßrigem Ammoniak recht schwer mit grünstichig gelber Farbe; im Licht färbt sich die Lösung unter Zersetzung allmählich braunorange. In wäßriger Soda ist das N-Oxim bei gewöhnlicher Temperatur kaum löslich; in  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge löst es sich gut mit grünstichig gelber Farbe.

*Analyse der Essigsäureverbindung.* Sie enthält 2 Moleküle  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . 0,5266 g einer neben Essigsäure getrockneten Substanzprobe verloren bei 110° 0,1518 g.

	Ber.	Gef.
$2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	29,77	28,82

*Analyse der verwitterten Substanz.*

- I. 0,1007 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 724 mm Druck.  
 0,0939 g „ 12,2 „ „ „ 14° „ 724 „ „  
 0,1018 g „ 0,2219 g  $\text{CO}_2$  und 0,0292 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 4,164 mg „ 0,551 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.  
 4,223 mg „ 9,16 mg  $\text{CO}_2$  und 1,22 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$	I	II
C	59,36	59,45	59,16
H	3,20	3,21	3,23
N	14,84	15,08	14,77

Erwärmt man das N-Oxim (1 g) auf dem Wasserbad am Steigrohr 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid (5 ccm), so geht es in sein Acetylderivat über. Man krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus heißem Alkohol um. Hellgelbe, feine Nadelchen, die scharf bei 136—137° schmelzen; sie sind sehr leicht löslich in Eisessig, gut löslich in heißem Alkohol.

*Analyse des Acetylderivats.*

0,1316 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 17° und 725 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,93	13,14

*C-Oxim.* Man krystallisiert den oben erwähnten braungelben HCl-Niederschlag, der das C-Oxim enthält,

aus Eisessig um. Es scheiden sich zunächst — in relativ geringer Menge — die orangefarbenen Krystalle des C-Oxims aus, dann setzt sich ein gelbes amorphes Pulver vom Schmelzp.  $234^{\circ}$  ab, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Das C-Oxim besteht in zwei Formen. Läßt man seine Eisessiglösung langsam verdunsten, so krystallisieren gewöhnlich tief orangerote Blättchen aus; kühlt man die heiße Eisessiglösung schnell ab, so erhält man das C-Oxim in Form orangestichig gelber Blättchen. Eine heiße Lösung der orangeroten Form in Eisessig gibt bei schnellem Abkühlen und Einsäen von orangestichig gelben Krystallsplittern Krystalle der letzteren Form.

Beide Formen schmelzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei  $250^{\circ}$ ; sie lösen sich in wäßrigem Ammoniak leicht mit oranger Farbe; mit eben dieser Farbe sind sie auch leicht löslich in wäßriger Soda und  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

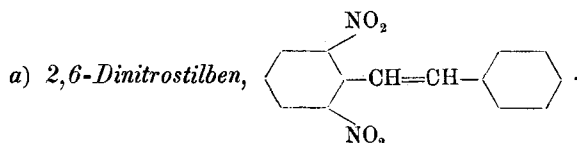
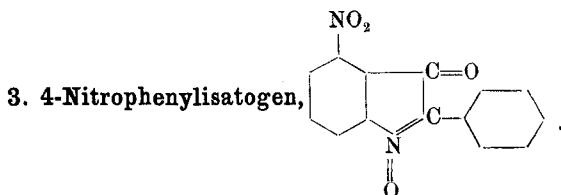
4,483 mg gaben 0,608 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 730 mm Druck.  
4,445 mg „ 9,685 mg  $\text{CO}_2$  und 1,23 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$	Gef.
C	59,36	59,42
H	3,20	3,10
N	14,84	15,18

Zur Darstellung des *Acetylderivats* erwärmt man 0,15 g des C-Oxims auf dem Wasserbad 3 Stunden lang mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Es scheiden sich schöne orangerote Krystalle aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Ausbeute sehr gut. — Orangerote glänzende Blättchen vom Schmelzp.  $226^{\circ}$ .

3,806 mg gaben 8,26 mg  $\text{CO}_2$  und 1,165 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
5,083 mg „ 0,603 ccm Stickgas bei  $24^{\circ}$  u. 728 mm Druck.

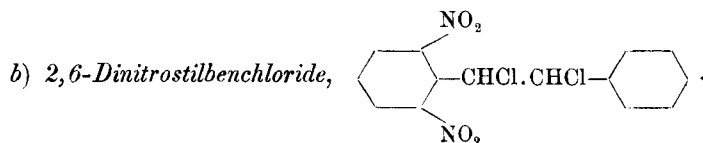
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$	Gef.
C	59,08	59,19
H	3,38	3,43
N	12,93	13,06



Man erhitzt ein Gemisch von 2,6-Dinitrotoluol und frisch destilliertem Benzaldehyd (mol. Verh. der Komponenten 1:1) nach Zusatz von einigen Tropfen Piperidin 3—4 Stunden lang am Steigrohr auf 170°. Dann gießt man die dunkelbraune, zähflüssige Masse in eine Schale und verreibt sie nach dem Erkalten mit wenig Alkohol. Der feste Rückstand wird scharf abgesaugt und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert.

Hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 114°. Die Ausbeute ist nicht gut; aus 20 g Dinitrotoluol werden kaum 10 g Kondensationsprodukt erhalten.

Die Analyse des 2,6-Dinitrostilbens siehe bei Pfeiffer und Monath, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1306 (1906); irrtümlicherweise ist dort als Schmelzpunkt dieses Stilbens 86° angegeben.



*α*-Chlorid, Schmelzpunkt 204—205°.

Man leitet in eine Aufschlammung von 10 g Dinitrostilben in 50 ccm Schwefelkohlenstoff trockenes Chlorgas ein. Das Stilben löst sich allmählich auf<sup>1)</sup>; dann beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags,

<sup>1)</sup> Zum Teil bedingt durch die auftretende Reaktionswärme.



der abfiltriert und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Gelbstichige, glänzende Täfelchen, die bei 204—205° unter Bläschenentwicklung schmelzen. Sie lösen sich gut in Pyridin, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig. Ausbeute etwa 7 g. Die Mutterlauge des krystallinischen Niederschlags enthält ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid.

0,1006 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 17° u. 728 mm Druck.

0,1169 g „ 0,0975 AgCl.

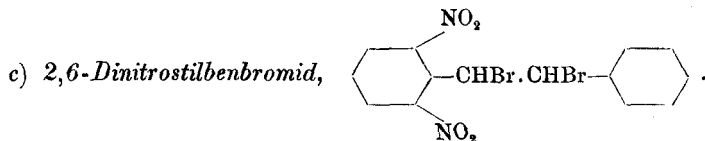
	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$	Gef.
N	8,21	8,34
Cl	20,80	20,62

*$\beta$ -Chlorid, Schmelzpunkt 161°.*

Man leitet in die Aufschlammung von 10 g 2,6-Dinitrostilben in 50 ccm Chloroform 1½ Stunden lang trocknes Chlorgas ein. Der Stilbenkörper löst sich zunächst auf, dann fällt ein fein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag aus. Umkrystallisiert aus Eisessig: schöne, durchsichtige, gut ausgebildete Täfelchen vom Schmelzpt. 161°. Ausbeute etwa 8 g. Eine Mischprobe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid schmilzt bei 143—146°. Die Chloroform-Mutterlauge des  $\beta$ -Chlorids gibt auf Zusatz von Ligroin ein Gemisch beider Chloride vom Schmelzpt. 147 bis 150°, welches nicht weiter untersucht wurde.

0,1032 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 18° u. 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$	Gef.
N	8,21	8,33



Man läßt eine Lösung von 20 g Dinitrostilben in 60 ccm Chloroform 3 Tage lang mit einem Überschuß von Brom stehen. Beim Verdunsten scheiden sich dann dicke, durchsichtige, weingelbe Tafeln aus, die bei 146 bis 147° schmelzen; krystallisiert man sie aus Alkohol

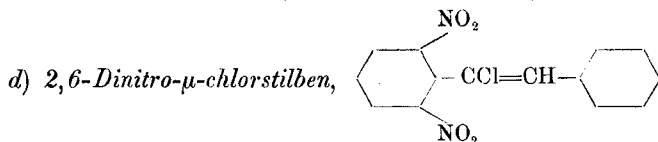
um, so ändern sie ihren Schmelzpunkt nicht. Sie sind leicht löslich in Pyridin und Benzol, gut löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Beim Bromieren des Dinitrostilbens entsteht noch ein zweites Bromid vom Schmelzp. 198° (kugelige Aggregate), allerdings in sehr geringer Menge.

*Bromid vom Schmelzp. 146—147°.*

0,1375 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 17° u. 720 mm Druck.

0,1114 g „ 0,0973 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$	Gef.
Br	37,21	37,16
N	6,53	6,67

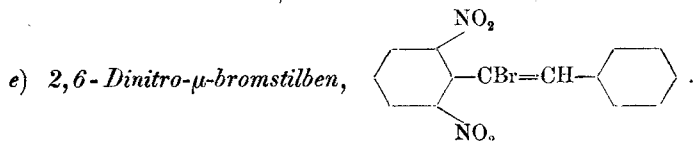


Bei Wasserbadtemperatur wirken Dinitrostilbenchlorid und Pyridin nicht aufeinander ein (Versuchsdauer 4 Stunden). — Zur Darstellung der Monochlorverbindung erhitzt man 5 g Dinitrostilbenchlorid 7 Stunden lang mit 15 g Pyridin auf 150°, gießt die Reaktionsmasse in kaltes Wasser und krystallisiert den Niederschlag mehrfach aus Eisessig oder Alkohol um. — Hellgelbe Nadeln bis Prismen, die bei 100—101° schmelzen. Sie sind gut löslich in Pyridin, Benzol, Alkohol und Eisessig. Eine Mischprobe mit 2,4-Dinitro- $\mu$ -chlorstilben vom Schmelzp. 103—104° schmilzt bei 75—80°.

0,1104 g gaben 9,45 ccm Stickgas bei 20° u. 730 mm Druck.

0,1076 g „ 0,0513 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,64	11,79
N	9,19	9,34



Man erwärmt 10 g Bromid 3 Tage lang auf dem Wasserbad am Steigrohr mit 60 g Pyridin, gießt die

braune Reaktionsmasse in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Glänzende, gelbe, durchsichtige, rhomboederartige Krystalle vom Schmelzpt. 110 bis 111°. Ausbeute etwa 5 g. Gut löslich in Pyridin, Benzol und heißem Eisessig. — Als Nebenprodukt bildet sich bei der Pyridin-Einwirkung etwas bromfreies Dinitrostilben.

0,1015 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 20° u. 729 mm Druck.

0,1148 g „ 0,0615 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2Br$	Gef.
Br	22,91	22,79
N	8,05	8,16

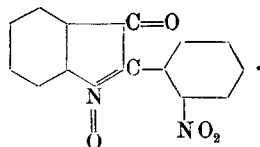
f) 4-Nitrophenylisatogen. Formel siehe oben.

Zur Darstellung des 4-Nitrophenylisatogens wird eine Pyridinlösung des 2,6-Dinitrostilbenchlorids mehrere Wochen hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aus der orangerot gewordenen Lösung scheiden sich beim Verdunsten rote Krystalle ab, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert werden. — Große, leuchtend rote, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpt. 194°. Schwer löslich in Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol, gut löslich in Pyridin.

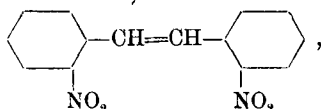
0,0879 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 16° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
N	10,44	10,45

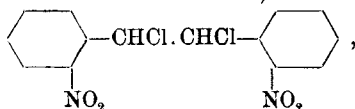
4. 2'-Nitrophenylisatogen,



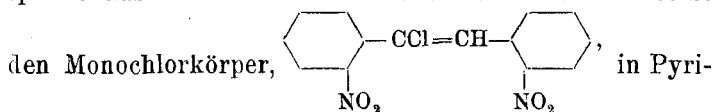
Man geht aus vom o,o'-Dinitrostilben,



chloriert zum Dinitrostilbenchlorid,



spaltet aus dem Chlorid Chlorwasserstoff ab und setzt



dinlösung dem Sonnenlicht aus.

Über die Darstellung der einzelnen Zwischenprodukte siehe Kliegl und Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1209 (1911) und Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1828 (1912). Zur Ergänzung sei folgendes nachgetragen:

Die Chlorierung des Dinitrostilbens wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man in eine Aufschlammung von 1 g Dinitrostilben in 5 ccm Chloroform bis zur Sättigung Chlor einleitet, das Reaktionsgefäß verschließt und über Nacht stehen läßt. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich dann gelbliche Krystalle aus, die mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert werden. Gelbstichige Nadeln vom Schmelzp. 152—153°. — In ganz geringer Menge tritt ein zweites Chlorid vom Schmelzp. 203° auf.

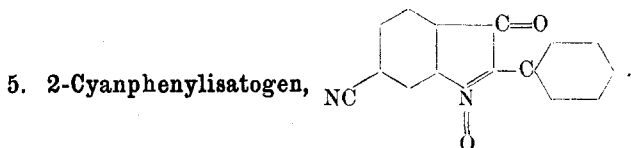
Zur Chlorwasserstoffabspaltung wird eine Lösung von 2 g Dichlorid in 20 ccm Pyridin 3 Tage lang gekocht. Beim Verdunsten der Lösung Abscheidung derber, gelber Krystalle des Monochlorkörpers vom Schmelzp. 123 bis 124°. Ausbeute 1—1½ g. Es ist also nicht notwendig, das Chlorid, gemäß den früheren Angaben, mit Pyridin im Bombenrohr auf 160—170° zu erwärmen.

*Analyse des Monochlorderivates.*

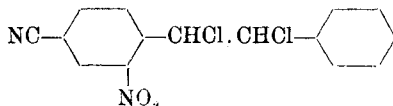
0,0974 g gaben 0,0452 AgCl.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	Geft.
Cl	11,64	11,48

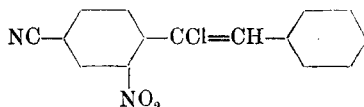
Die Umwandlung des Dinitro- $\mu$ -chlorstilbens in 2'-Nitrophenylisatogen geschieht auf die übliche Weise. Aus Pyridin umkrystallisiert: gelbstichig orangefarbene, chlorfreie, kleine Täfelchen vom Schmelzp. 202—203°. In der Farbennuance gleicht das 2'-Nitrophenylisatogen dem 2-Cyanphenylisatogen; beim Erhitzen vertieft sich die Farbe nach Rotorange. — Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.



Über die Darstellung der Vorstufen



und



siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1825, 1826 (1912).

a) 2-Cyanphenylisatogen.

Man stellt eine Lösung von 1 Tl. 4-Cyan-2-nitro- $\mu$ -chlorstilben in 7 Tln. Pyridin einige Tage lang ins Sonnenlicht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich tieforange; dann beginnt die Abscheidung orangefarbener Krystalle, die aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Glänzende, gelborange Blättchen, die bei 227° schmelzen; sie sind gelbstichiger als die Krystalle des Carboxäthyl- und Carboxymethylphenylisatogens. Mit schön oranger Farbe gut löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol und heißem Pyridin; Äther löst nur wenig.

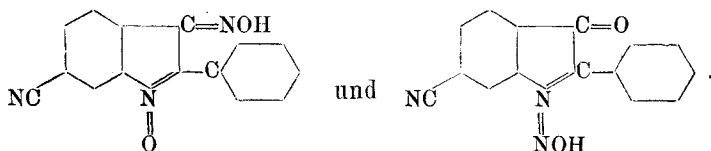
Die Substanz erwies sich als chlorfrei.

0,2106 g gaben 0,5584 CO<sub>2</sub> und 0,0632 H<sub>2</sub>O.

0,2234 g „ 23,2 cem Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	72,58	72,31
H	3,26	3,36
N	11,30	11,41

b) Oxime des 2-Cyanphenylisatogens.



2 g Cyanphenylisatogen werden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 150 ccm Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Es bildet sich eine orange-farbene Lösung, die sich allmählich rotbraun färbt; gleichzeitig setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Nach 3 tägiger Reaktionsdauer wird das Ganze in Wasser gegossen; die Fällung wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit 12prozentigem Ammoniak behandelt. Ein kleiner Teil der Substanz geht mit orangeroter Farbe in Lösung; der Rückstand stellt rohes N-Oxim dar. Aus der HCl-Fällung der ammoniakalischen Lösung läßt sich das C-Oxim des Nitrils isolieren.

*N-Oxim.* Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das N-Oxim kleine, gelbe, glänzende Blättchen, die bei 212—213° schmelzen. In der Wärme gut löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; auch löslich in viel Äther. Wäßriges Ammoniak und verdünnte Natronlauge lösen mit grünstichig gelber Farbe.

0,2670 g gasen 39,9 ccm Stickgas bei 17° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9O_2N_3$	Gef.
N	16,11	16,32

Zur *Reduktion* des N-Oxims gibt man zu der siedend heißen Lösung von 0,5 g Oxim in Eisessig nach und nach einen Überschuß von Zinkstaub. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung geht bald in Braunorange, dann in Hellgelb über. Man filtriert heiß ab und versetzt das klare, heiße Filtrat mit so viel Wasser, daß keine dauernde Trübung entsteht. Beim Erkalten scheiden sich dann schwach gelb gefärbte, durchsichtige, prismatische Nadeln aus, die in verdünnter Eisessiglösung schön blau fluorescieren. Das Acetylderivat des Reduktionsprodukts — erhalten durch Erwärmen des letzteren mit Essigsäureanhydrid — bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 189—190°. Eine Mischprobe mit 2-Cyanphenylindoxylacetat vom Schmelzp. 189° schmolz bei 189—190°. Das Reduktionsprodukt des N-Oxims ist also *2-Cyanphenylindoxyl*.

*Acetylderivat des N-Oxims.*

Man erwärmt 0,2 g N-Oxim 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes krystallinisch aus; das Filtrat gibt auf Zusatz von Wasser eine weitere Ausbeute an Acetylderivat. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol werden feine, glänzende, schwach rosastichige Nadelchen erhalten, die bei 151—151,5° schmelzen. Ausbeute sehr gut.

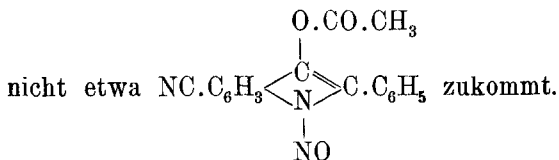
4,348 mg	gaben	10,63 mg	CO <sub>2</sub>	und	1,54 mg	H <sub>2</sub> O.
4,580 mg	„	11,23 mg	CO <sub>2</sub>	„	1,56 mg	H <sub>2</sub> O.
5,837 mg	„	0,719 ccm	Stickgas	bei	22,5°	u. 734 mm Druck.
4,807 mg	„	0,598 ccm	„	„	23°	„ 729 mm „

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.	
C	66,89	66,68	66,87
H	3,61	3,96	3,81
N	13,78	13,74	13,76

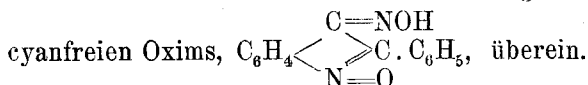
Zur Reduktion werden 0,35 g des acetylierten N-Oxims so lange in heißer Eisessiglösung mit überschüssigem Zinkstaub behandelt, bis die Flüssigkeit grünstichig gelb geworden ist; dann wird heiß filtriert und das klare Filtrat mit Wasser gefällt. Es entsteht ein Niederschlag von kleinen, hellgelben Nadelchen, deren verdünnte ätherische Lösung prachtvoll blau fluoresciert; Schmelzpunkt nach vorhergehender Braunfärbung 213—215°. Das Reduktionsprodukt ist also identisch mit 2-Cyanphenylindoxyl; mit Essigsäureanhydrid erwärmt geht es in Acetylcyanphenylindoxyl über; farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 190—191°, deren ätherische Lösung keine nennenswerte Fluorescenz zeigt.

Da Acetylcyanphenylindoxyl unter den bei der Reduktion eingehaltenen Bedingungen nicht entacetyliert wird, so ist hiermit bewiesen, daß dem Acetylderivat

des N-Oxims die Formel  $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

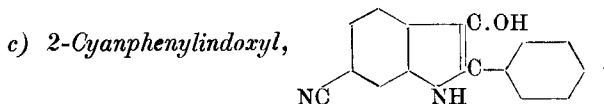


*C-Oxim.* Das rohe C-Oxim (Darstellung siehe weiter oben) wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Gelb-orange, kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzpt. 246°, die sich in wäßrigem Ammoniak und in Natronlauge leicht mit oranger Farbe lösen. Gut löslich in heißem Alkohol, viel schwerer löslich in heißem Benzol. Die Farbe dieses C-Oxims stimmt vollständig mit der des



4,772 mg gaben 11,85 mg CO<sub>2</sub> und 1,56 mg H<sub>2</sub>O.  
 5,107 mg „ 0,727 cem Stickgas bei 22° u. 734 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	68,44	67,72
H	3,45	3,66
N	15,98	15,91



Man gibt zu einer heißen Lösung von 1 Tl. Cyanphenylisatogen in 50 Tln. Eisessig nach und nach einen Überschuß an Zinkstaub. Sobald sich die Flüssigkeit grünlichgelb gefärbt hat, filtriert man heiß ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Es scheidet sich in guter Ausbeute ein krystallinischer, gelblicher bis silbergrauer Niederschlag aus, der bei Luftabschluß aus heißem, wäßrigem Eisessig umkrystallisiert wird. Silbergraue, glänzende Nadeln, deren Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig prachtvoll blau fluorescieren: läßt man die Lösungen an der Luft stehen, so verschwindet die Fluorescenz allmählich. In Kalilauge löslich mit schön gelber Farbe; beim Stehen entfärbt



sich die Lösung. Essigester löst spielend, Chloroform sehr schwer; aus der Essigesterlösung fällt auf Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff der Indoxylkörper in Nadelchen aus. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz zunächst braun, sintert dann zusammen und schmilzt bei etwa  $215^{\circ}$  zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Sie enthält 1 Mol. Wasser, welches bei  $90-100^{\circ}$  unter Braunfärbung abgegeben wird.

*Lufttrockne Substanz* (Monohydrat).

0,2394 g verloren bei  $90-100^{\circ}$  0,0172  $H_2O$ .  
 0,1875 g gaben 0,4863  $CO_2$  und 0,0832  $H_2O$ .  
 0,1630 g „ 0,4249  $CO_2$  „ 0,0676  $H_2O$ .  
 0,2300 g „ 22,9 ccm Stickgas bei  $18,5^{\circ}$  u. 710,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
C	71,43	70,73	71,09
H	4,76	4,97	4,64
N	11,11	10,64	
$H_2O$	7,14	7,30	

*Wasserfreie Substanz.*

0,1794 g gaben 0,5011  $CO_2$  und 0,0686  $H_2O$ .  
 0,2134 g „ 22,5 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 715 mm Druck.

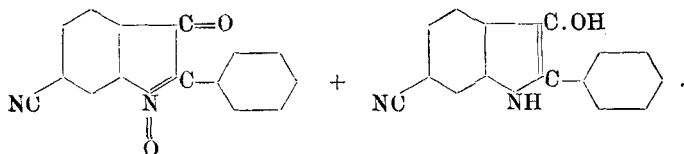
	Ber. für $C_{16}H_{10}ON_2$	Gef.
C	76,92	76,18
H	4,31	4,28
N	11,97	11,60

Zur Acetylierung erwärmt man eine Lösung von 4 g Indoxyl in 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, gießt in Wasser und erhitzt, bis die anfangs abgeschiedenen Öltropfen wieder in Lösung gegangen sind. Beim Erkalten krystallisiert das *Acetylderivat* in farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $188^{\circ}$  aus. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig warmem Eisessig bildet der Körper glänzende, weiße Nadelchen vom Schmelzp.  $190-191^{\circ}$ . Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in wäßrigem Kali; die Lösungen zeigen nur äußerst schwache Fluorescenz.

0,2296 g gaben 0,6240  $CO_2$  und 0,0901  $H_2O$ .  
 0,1635 g „ 0,4737  $CO_2$  „ 0,0670  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_2N_2$	Gef.	
C	73,91	74,12	74,01
H	4,35	4,39	4,59

d) Chinhydron aus 2-Cyanphenylisatogen und 2-Cyanphenylindoxyl,



Man läßt eine in der Wärme hergestellte Lösung von 3 g Cyanphenylindoxyl mit 0,7 g Cyanphenylisatogen in 40—50 ccm Eisessig langsam erkalten. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung schwarzer, glänzender Nadeln, die abfiltriert, mit etwas Eisessig gewaschen und auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Ausbeute gut. Nimmt man die Komponenten im Gewichtsverhältnis 1:1 oder 2:1, so krystallisiert in der Hauptsache unverändertes, orangefarbenes Cyanphenylisatogen aus.

Das Chinhydron gibt bei 185—186°, unter Entwicklung von Bläschen, eine tiefrote Schmelze. Mit Benzol entsteht eine braungelbe Lösung; der Bodenkörper behält seine schwarze Farbe stundenlang unverändert bei. Äther zersetzt sofort; es scheidet sich orangefarbenes Cyanphenylisatogen aus (Schmelzp. nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig 227°), gleichzeitig bildet sich eine gelbe, stark fluorescierende Lösung. Letztere enthält Cyanphenylindoxyl; dampft man sie schnell auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt ein grauer, in Äther prachtvoll blau fluorescierender Rückstand, der beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig Cyanphenylindoxylacetat vom Schmelzp. 185—186° liefert.

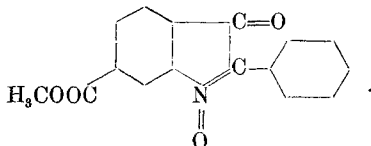
a) 0,1870 g zeigten bei 100—110° keine Gewichtsabnahme.

b) 0,1200 g wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 33 ccm gew. Äther (inkl. Waschäther) behandelt. Beim Filtrieren hinter-

blieb ein orangefarbener Rückstand von 0,0586 g. Da sich in der angewandten Äthermenge bei gew. Temperatur etwa 0,0050 g Cyanphenylisatogen lösen, so enthält die angewandte Substanz 0,0636 g Cyanphenylisatogen und 0,0564 g Cyanphenylindoxyl. Mol. Verh. der Komponenten (Indoxyl zu Isatogen) 1 : 1,06.

c) 0,1853 g gaben 0,0833 g Cyanphenylisatogen; angewandte Äthermenge 87 ccm. Die Substanz enthielt also 0,0965 g Cyanphenylisatogen und 0,0888 g Cyanphenylindoxyl. Mol. Verh. der Komponenten (Indoxyl zu Isatogen) 1 : 1,02.

**6. 2-Carboxymethylphenylisatogen,**



Man leitet in eine Lösung von 1,5 g Phenylisatogen-2-carbonsäure in 150 ccm Methylalkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Esters aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser erhalten.

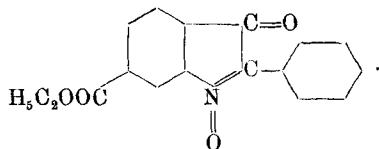
Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Leuchtend orangefarbene, blättchenförmige Nadeln, die bei 132 bis 133° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem entsprechenden Äthylester (Schmelzp. 138—139°) zeigte den Schmelzp. 113°. Leicht löslich, mit leuchtend oranger Farbe, in Benzol und Eisessig, gut löslich in Äther.

0,1275 g gaben 0,3184 CO<sub>2</sub> und 0,0535 H<sub>2</sub>O.

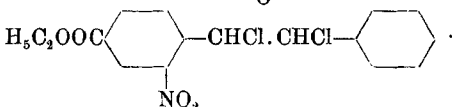
0,1591 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	68,33	68,11
H	3,95	4,69
N	5,00	5,16

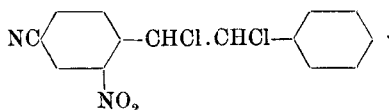
**7. 2-Carboxäthylphenylisatogen,**



a) 4-Carboxäthyl-2-nitrostilbenchlorid,



Entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des Nitrils



Darstellung dieses Nitrils siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1825 (1912).

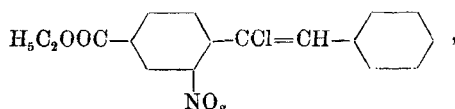
Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: kleine, weiße Kryställchen vom Schmelzpt. 88,5°, die einige Grade vorher weich werden.

0,1671 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 21° und 729,5 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCl}_2$	Gef.
N	3,81
	4,21

b) 2-Carboxäthylphenylisatogen (Formel siehe oben).

1. Über die Darstellung des Isatogens durch Belichten der Pyridinlösung des 4-Carboxäthyl-2-nitro- $\mu$ -chlorstilbens,



siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1827 (1912).

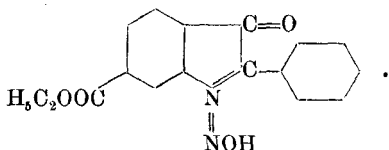
2. Man setzt eine Pyridinlösung des Carboxäthyl-nitrostilbenchlorids dem Sonnenlicht aus. Reinigung des Rohprodukts wie bei 1.

3. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Phenylisatogen-2-carbonsäure in 130 ccm abs. Alkohol bei Wasserbadtemperatur bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Leuchtend orangefarbene Nadeln vom Schmelzpt. 138—139°.

4. Man schlämmt 0,5 g 2-Cyanphenylisatogen in 400 ccm Alkohol auf und leitet bei Wasserbadtemperatur trocknen Chlorwasserstoff ein. Sobald das Nitril mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen ist, läßt man das Reaktionsgemisch erkalten und gießt es nach etwa 12 Stunden in viel Wasser. Der Niederschlag wird ab-

gesaugt und aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Orange-farbene Nadeln vom Schmelzp. 138°; Ausbeute sehr gut.

c) *N*-Oxim des  
2-Carboxäthylphenyl-  
isatogens,



Man erhitzt 1 g 2-Carboxäthylphenylisatogen, 5 g salzsaures Hydroxylamin und 75 ccm Alkohol 3 Tage lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, gießt die gelbe Lösung (sie war ursprünglich orangefarben) in Wasser, filtriert, und trocknet den Rückstand auf Ton. Das rohe Oxim behandelt man etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 20 ccm 12prozentigem Ammoniak, filtriert und krystallisiert das Ungelöste aus Eisessig oder Alkohol um. Es scheiden sich fast farblose, feine Nadeln ab, die bei 191°, unter Bläschenentwicklung, zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute am *N*-Oxim beträgt 0,8 g.

Das ammoniakalische, braunorange gefärbte Filtrat gibt auf Zusatz von HCl oder Eisessig einen braun gefärbten Niederschlag, aus dem sich mit heißem Alkohol in geringer Menge gelborangefarbene, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 238° isolieren lassen; hier liegt wahrscheinlich das *C*-Oxim des Esters vor.

Das *N*-Oxim löst sich in wäßrigem Ammoniak ziemlich schwer mit grünstichig gelber Farbe. Mit der gleichen Farbe wird das Oxim von Natronlauge, namentlich bei schwachem Erwärmen, aufgenommen. Gibt man zu seiner fast farblosen alkoholischen Lösung etwas Ammoniak oder Natronlauge, so tritt sofort starke Farbvertiefung nach tief grünstichig Gelb auf. Gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther.

0,1739 g gaben 14,55 ccm Stickgas bei 17,5° u. 723 mm Druck.

0,1867 g „ 16,0 „ „ „ 24° „ 728 „ „

Ber. für  $C_{17}H_{14}O_4N_2$  Gef.

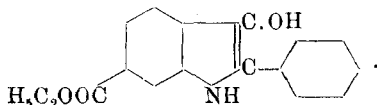
N 9,03 9,16 9,15

Zur *Acetylierung* erwärmt man 0,8 g Oxim auf dem Wasserbad 4 Stunden lang mit 3,5 g Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat, gießt die hellgelbe Lösung in Wasser, erhitzt schwach zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und filtriert nach dem Erkalten den krystallinischen, weißen Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: Feine, weiße Nadeln vom Schmelzpt. 134°. Ausbeute 0,6 g. Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge.

0,0923 g gaben 6,4 cem Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	7,96	7,81

d) 2-Carboxäthylphenylindoxyl,



Probe a) Man gibt zu der siedend heißen Lösung des 2-Carboxäthylphenylisatogenoxims in Alkohol einen Überschuß von Zinkstaub und dann portionenweise Salzsäure. Es tritt heftige Reaktion ein. Nach etwa 5 bis 10 Minuten gießt man die grünstichig gelbe Lösung vom Zinkstaub ab, verdünnt sie mit Wasser und trocknet den flockigen weißen Niederschlag auf Ton. Er löst sich in Äther mit prachtvoll blauer Fluorescenz. Aus heißem, wäßrigem Eisessig umkrystallisiert, bildet er glänzende, gelbliche, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 183—188° (unter Zersetzung). Ausbeute gut.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Indoxyl auf die übliche Art mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das *Acetylderivat* krystallisiert aus verd. Eisessig in farblosen, glänzenden Nadelchen bis Blättchen vom Schmelzpt. 187—190°.

Probe b) Man versetzt die siedend heiße, fast farblose Lösung des Oxims in Eisessig so lange mit Zinkstaub, bis die Farbe über Orange in grünstichig Gelb übergegangen ist. Dann filtriert man ab, gießt das Filtrat in Wasser, saugt den weißen, flockigen Nieder-

schlag ab und trocknet ihn auf Ton. Seine ätherische Lösung zeigt prachtvolle, blaue Fluorescenz. Ausbeute gut. Das Acetylderivat dieses Indoxyls schmilzt wiederum bei 187—190°; glänzende, farblose Nadelchen bis Blättchen. Eine Mischprobe des nach a) und b) dargestellten Acetylderivats gab keine Depression.

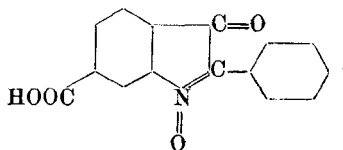
*Analyse des nach b) dargestellten Acetylindoxyls.*

4,165 mg gaben 10,775 mg CO<sub>2</sub> und 1,975 mg H<sub>2</sub>O.

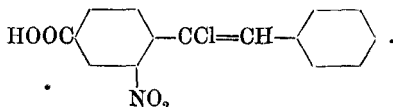
7,173 mg „ 0,295 cem Stickgas bei 24° u. 721 mm Druck.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	70,59	70,55
H	5,26	5,31
N	4,34	4,48

### 8. Phenylisatogen- 2-carbonsäure,



#### a) 2-Nitro- $\mu$ -chlor- stilben-4-carbonsäure,



Über die Darstellung der Säure durch saure Verseifung ihres Äthylesters siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1827 (1912). Sehr bequem erhält man die Säure durch Verseifung des Esters mit wäßrig-alkoholischer Soda; die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus verd. Eisessig oder verd. Alkohol umkrystallisiert: Weingelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 188—189°.

b) *Phenylisatogen-2-carbonsäure* (Formel siehe oben).

Man setzt eine Lösung von 1 Tl. 2-Nitro- $\mu$ -chlor-stilben-4-carbonsäure in 3 Tln. Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Die Lösung färbt sich allmählich orange; dann scheidet sich das Pyridinsalz der Phenylisatogencarbonsäure ab. Ausbeute 0,3 g aus 0,5 g Ausgangsmaterial.

Mehrfach aus Pyridin umkrystallisiert, bildet das *Pyridinsalz* glänzende rotorange Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151°. Beim Erhitzen auf 80—100° verliert

das Pyridinsalz seinen gesamten Pyridingehalt und geht in die freie Säure über. Nach der Analyse enthält das Salz auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Pyridin.

0,1178 g gaben bei 80—100° 0,0270 Pyridin ab.

	Ber.	Gef.
Pyridin	22,84	22,92

Die durch Erhitzen des Pyridinsalzes gewonnene freie Säure bildet ein orangefarbenes Pulver vom Schmelzpt. 231—233°. Sie ist gut löslich in Benzol, Eisessig, Äther, Aceton und Alkohol. In wäßrigem Ammoniak löst sie sich beim Erwärmen mit tiefgelber Farbe; kaltes Ammoniak nimmt nur wenig auf. Mit Essigsäure und Propionsäure entstehen Molekülverbindungen, die an der Luft verwittern.

*Analyse der freien Säure, erhalten aus der Verb. mit Essigsäure.*

0,1436 g gaben 0,3541 CO<sub>2</sub> und 0,0488 H<sub>2</sub>O.

0,2254 g „ 11,4 cem Stickgas bei 20° u. 726 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	67,42	67,25
H	3,40	3,80
N	5,26	5,49

c) *Essigsäureverbindung*,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NO \end{matrix} C_6H_5 \cdot COOH, CH_3 \cdot COOH$  .

Aus der heißen Essigsäurelösung der Phenylisatogencarbonsäure scheiden sich beim Erkalten schöne, orangefarbene, leuchtende, durchsichtige, prismatische Krystalle aus, die an der Luft zu einem orangefarbenen Pulver verwittern. Das Pulver der Essigsäureverbindung hat eine rotstichigere Nuance als das Pulver der freien Phenylisatogencarbonsäure.

0,1221 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0,0225 am Gewicht.

	Ber.	Gef.
CH <sub>3</sub> · COOH	18,35	18,43

d) *Propionsäureverbindung*,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NO \end{matrix} C_6H_5 \cdot COOH, CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$  .

Man läßt die heiße, orangefarbene Lösung der Phenylisatogencarbonsäure in Propionsäure langsam erkalten.



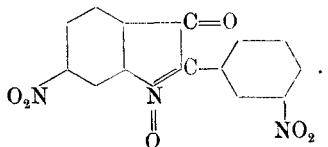
Es scheidet sich zunächst ein orangegelbes Krystallpulver aus, welches sich allmählich in schöne, leuchtend orangerote, durchsichtige Nadeln verwandelt. Die Krystalle sind einige Stunden lang an der Luft beständig; dann verwittern sie.

0,1144 g verloren bei 100—110° 0,0244 an Gewicht.

	Ber.	Gef.
Propionsäure	21,70	21,33

## B. Disubstituierte Phenylisatogene.

### 1. 2, 3'-Dinitrophenylisatogen,



### a) 2,4,3'-Trinitrostilben,

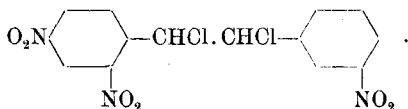
Man erwärmt ein Gemisch von 27 g 2,4-Dinitrotoluol und 26 g m-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von 30 Tropfen Piperidin allmählich auf 185°, überläßt die Reaktion bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden lang sich selbst und kühlt dann ab. Es entsteht eine harte, gelbbraune Masse, die mit Alkohol angerührt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Der Rückstand wird mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute sehr gut. — Gelbe, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 182—183°.

0,1405 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei 21° und 728 mm Druck

0,1021 g „ 12,28 ccm „ „ 20° „ 724 mm „

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
N	13,33	13,57 13,36

### b) 2,4,3'-Trinitrostilbenchlorid,



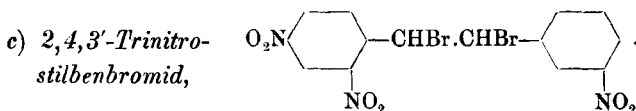
Man leitet in die Aufschlammung des Trinitrostilbens in Chloroform mehrere Stunden lang Chlor ein; nach

längerem Stehen der mit Chlor gesättigten Flüssigkeit in einem mit Kapillarspitze versehenen Kölbchen ist die ganze Substanz in Lösung gegangen. Man läßt das Lösungsmittel verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. — Durchsichtige, meist prismatische Krystalle von schwach gelber Farbe, die beim Verreiben ein weißes Pulver geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform.

Probe 1. 0,1023 g gaben 0,0734 AgCl.

Probe 2. 0,1253 g „ 0,0923 AgCl.

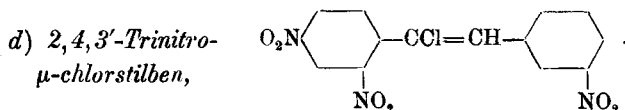
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>		Gef.
Cl	18,39	17,75	18,22



Fein verteiltes 2,4,3'-Trinitrostilben wird etwa 14 Tage lang im geschlossenen Raum Bromdämpfen ausgesetzt. Es bildet sich ein braunes Pulver, welches aus Eisessig umkrystallisiert wird. Kompakte, durchsichtige, hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 190—191°, die beim Verreiben ein fast weißes Pulver geben.

0,1552 g gaben 0,1231 AgBr.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>		Gef.
Br	33,68	33,75	



Eine Lösung des Dichlorids in Pyridin wird 4 Tage lang gekocht. Aus der braunen Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten braungelbe Krystalle aus (Schmelzpunkt 158—162°), die mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert werden. Hellgelbe, kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 164°; eine Mischprobe mit Dichlorid schmilzt bei 148—150°. Ausbeute 3—4 g aus 5 g Dichlorid.

0,1008 g gaben 0,0420 AgCl.

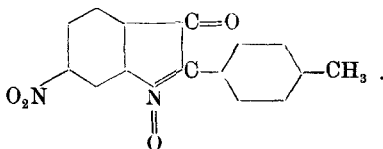
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Cl		Gef.
Cl	10,14	10,31	

e) 2,3'-Dinitrophenylisatogen (Formel siehe oben).

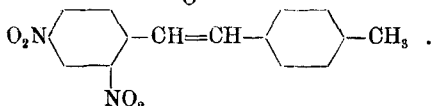
Entsteht in normaler Weise durch Belichten der Pyridinlösung des 2,4,3'-Trinitrostilbenchlorids. — Schöne, orangefarbene Nadelchen vom Schmelzpt. 234°; sie sind chlorfrei.

0,1674 g gaben 19,95 ccm Stickgas bei 21° u. 732 mm Druck.  
 Ber. für  $C_{14}H_7O_6N_3$  Gef.  
 N 13,42 13,32

2. 2-Nitro-4'-methylphenylisatogen,



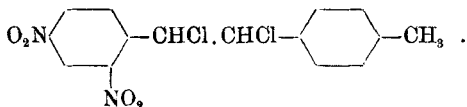
a) 2,4-Dinitro-4'-methylstilben,



Man erhitzt 15 g 2,4-Dinitrotoluol mit 10 g p-Toluyaldehyd und 15—20 Tropfen Piperidin am Steigrohr auf 165—170°. In etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ist die Reaktion beendet und das Ganze dickflüssig und braun geworden. Nach dem Erkalten zerkleinert man die erstarrte Masse, wäscht sie auf der Nutsche mit Alkohol (hellbraunes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpt. 185—186°) und krystallisiert sie mehrfach aus heißem Eisessig oder heißem Alkohol um. Das reine Stilben bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 187° weich werden, aber erst bei 197° klar zusammenschmelzen. Ein schärferer Schmelzpunkt konnte trotz mancher Krystallisationsversuche nicht erreicht werden. Ausbeute etwa 17 g.

0,1478 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 16° u. 720 mm Druck.  
 Ber. für  $C_{15}H_{12}O_4N_2$  Gef.  
 N 9,87 10,07

b) 2,4-Dinitro-4'-methylstilbenchlorid,



Leitet man in eine Aufschlammung von 10 g Dinitromethylstilben in 80 ccm Chloroform trocknes Chlorgas

ein, so tritt starke Wärmeentwicklung auf und das Stilben geht in Lösung. Nach etwa zwei Stunden trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein weißer Niederschlag vom Schmelzp. 148° aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Der Niederschlag enthält zwei isomere Chloride, welche sich durch mehrfache fraktionierte Krystallisation des Rohprodukts aus Eisessig voneinander trennen lassen. Das niedrig schmelzende  $\beta$ -Chlorid scheidet sich aus der Eisessiglösung zuerst ab; es bildet weiße, asbestartige, lange Nadeln vom Schmelzp. 155°; das höher schmelzende  $\alpha$ -Chlorid besteht aus glänzenden, schwach gelbstichigen, kurzen, prismatischen Nadeln, die bei 167—167,5° schmelzen. Die Mischprobe beider Chloride schmilzt bei etwa 135°.

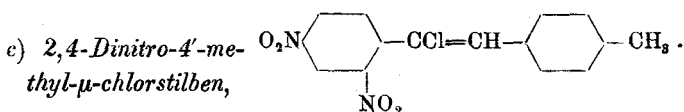
Aus der Chloroform-Mutterlauge des Chloridgemisches kann durch Verdunsten noch etwas Chlorid isoliert werden. 10 g Stilben geben etwa 4 g  $\alpha$ -Chlorid und 8 g  $\beta$ -Chlorid.

$\alpha$ -Chlorid. 0,1288 g gaben 0,1036 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4N_2Cl_2$	Gef.
Cl	19,98	19,90

$\beta$ -Chlorid. 0,1189 g gaben 0,0952 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	19,98	19,81



Man kocht eine Lösung von 4 g des rohen Dinitromethylstilbenchlorids in 20—25 ccm Pyridin etwa 12 Stunden lang am Steigrohr. Beim Verdunsten der dunkelroten Flüssigkeit scheidet sich das gesuchte  $\mu$ -Chlorstilben in feinen, gelben Täfelchen vom Schmelzp. 136° aus. Eine heiße Eisessiglösung dieser Täfelchen gibt beim Erkalten nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute etwa 3 g.

0,1516 g gaben 0,0685 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,13	11,18

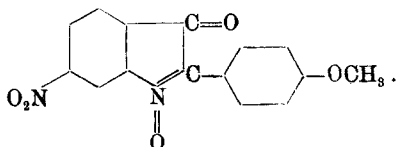
d) *2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen* (Formel siehe oben).

Man belichtet eine Lösung von 2,2 g Dichlorid in 6 ccm Pyridin. Die Umwandlung erfolgt sehr schnell; schon nach wenigen Stunden beginnt die Ausscheidung des Isatogenderivats.

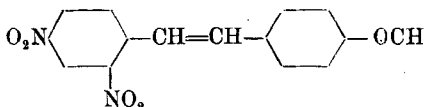
Aus Eisessig umkrystallisiert: Violettstichig rote Blättchen vom Schmelzp.  $212^{\circ}$ , deren Farbe nur wenig tiefer als die Farbe des methylfreien Nitrophenylisatogens ist. Gut löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig, in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

0,1242 g	gaben 11,2 ccm Stickgas bei $18^{\circ}$ u. 731 mm Druck.	
	Ber. für $C_{15}H_{10}O_4N_2$	Gef.
N	9,96	10,17

3. *2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen*,



a) *2,4-Dinitro-4'-methoxystilben*,

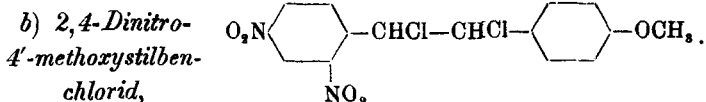


Man erhitzt eine Mischung von 50 g Anisaldehyd, 68 g 2,4-Dinitrotoluol und 75 Tropfen Piperidin am Rückflußkühler auf  $180^{\circ}$ ; in kurzer Zeit färbt sich die Schmelze unter Entwicklung von Wasserdampf braun. Dann kühlt man die Reaktionsmasse auf  $150^{\circ}$  ab, hält sie etwa 2 Stunden lang unter häufigem Schütteln auf dieser Temperatur, läßt sie erkalten, knetet sie in einer Schale gründlich mit wenig Alkohol durch, saugt sie ab, wäscht sie mit etwas Alkohol und so lange mit Eisessig, bis letzterer hellgelb abfließt, und krystallisiert sie aus heißem Eisessig um. Ausbeute 75 g = 67% der Theorie.

Orangerote, derbe Krystalle mit bläulich schimmernden Flächen, vom Schmelzp.  $163^{\circ}$ . Fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Eisessig.

0,2007 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 23° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_5N_2$	Gef.
N	9,84	9,68



Man löst Dinitromethoxystilben in siedendem Chloroform und leitet in die siedende Lösung einen lebhaften Strom von trockenem Chlorgas ein. Sobald Farbumschlag von Orange nach Hellgelb eingetreten ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Schale und dampft sie möglichst schnell ein. Es hinterbleibt eine gelbe, honigartige Masse, die auch bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit Lösungsmitteln verschiedenster Art nicht erstarrt. Daß unser Reaktionsprodukt im wesentlichen aus dem gesuchten Dichlorid besteht, folgt daraus, daß sich bei seiner lichtchemischen Umwandlung fast chlorfreies Nitromethoxyphenylisatogen bildet.

Bei längerem Chlorieren des Stilbens werden feste, krystallinische Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte je nach der Dauer der Chloreinwirkung von 105 bis 184° schwanken. Sie zeigen einen viel zu hohen Chlorgehalt und geben bei der Belichtung in Pyridinlösung chlorhaltige Phenylisatogene. Es ist offenbar Chlor in den methoxyhaltigen Kern eingetreten.

c) *2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen* (Formel siehe oben).

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieses Isatogenderivats wurden chlorreiche Dinitromethoxystilbenchloride angewandt. Die Lichtreaktionsprodukte waren daher stark chlorhaltig, so daß es erst durch mühsame, fraktionierte Krystallisation der Rohprodukte aus siedendem Benzoesäureester gelang, eine fast chlorfreie Verbindung zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 246°; sie bildete schöne, glänzende, violette Blättchen.

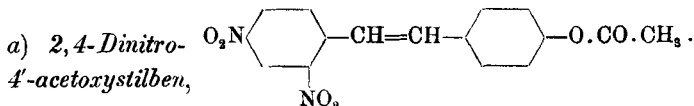
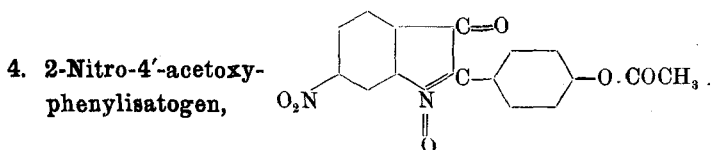
0,1094 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 19° und 724 ccm Druck.

0,1174 g gaben 0,0028 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_5N_2$	Gef.
N	9,40	9,55
Cl	0,00	0,59

Schneller kommt man zum Ziel, wenn man von dem oben beschriebenen syrupösen Chlorid ausgeht. Man setzt eine Lösung von 5 g Chlorid in 18 ccm Pyridin einige Zeit dem Sonnenlicht aus. Nach und nach scheiden sich 2 g des Isatogens in gut krystallisierter Form ab: die Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten ein dunkel-farbiges Harz. Aus siedendem Eisessig oder siedendem Benzoessäureester umkrystallisiert: Glänzende, braun-violette, kleine Blättchen vom Schmelzp.  $248^{\circ}$ . Der Chlorgehalt betrug  $0,69\%$ .

0,1726 g gaben 0,0048 AgCl.



Die Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit 2,4-Dinitrotoluol muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, da sich leicht pechschwarze, harzartige Massen bilden.

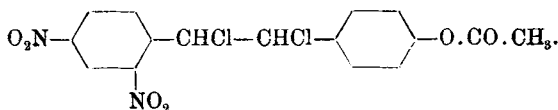
Man erwärmt ein Gemisch von 10 g p-Oxybenzaldehyd, 15 g 2,4-Dinitrotoluol und 10 Tropfen Piperidin  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf  $155^{\circ}$  (Temperatur des Ölbad). Dann gibt man Essigsäureanhydrid in geringem Überschuß hinzu, stellt die Reaktionsmasse 2 Stunden lang aufs Wasserbad und nimmt sie mit viel Benzol auf. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig. Ausbeute etwa 15 g.

Rein gelbe, glänzende, schöne Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Schmelzp.  $148^{\circ}$ .

0,1586 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_6N_2$	Gef.
N	8,54	8,76

b) 2,4-Dinitro-4'-acetoxystilbenchlorid,



Man leitet in die Lösung des Stilbens in Chloroform solange bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlorgas ein, bis die Farbe von Tiefgelb nach Hellgelb umgeschlagen ist. Dann verjagt man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und krystallisiert den Rückstand, der aus einem Gemisch von zwei Chloriden besteht, mehrfach aus Alkohol um. Das relativ schwer lösliche  $\alpha$ -Chlorid wurde in reiner Form erhalten; es bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 158° schmelzen. Das aus der Mutterlauge des  $\alpha$ -Chlorids isolierte  $\beta$ -Chlorid vom Schmelzpt. 125 bis 130° enthielt sicherlich noch erhebliche Mengen der hochschmelzenden Form.

Analyse eines  $\alpha$ -Chlorids vom Schmelzpt. 154—155°.

0,2415 g gaben 0,1717 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_6N_2Cl_2$	Gef.
Cl	17,71	17,59

c) 2-Nitro-4'-acetoxyphenylisatogen (Formel siehe oben.)

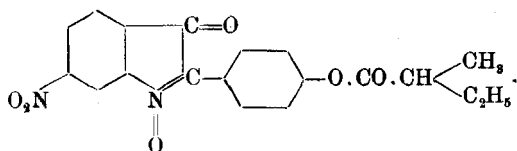
Man setzt eine Lösung von 2,5 g rohem Dichlorid in 7 g Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Die hellgelbe Flüssigkeit färbt sich bald tief orangerot; dann beginnt die Ausscheidung feiner roter Blättchen. Nach beendeter Reaktion filtriert man die Krystalle ab und engt die Mutterlauge zur Vermehrung der Ausbeute ein. — Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Pyridin oder Alkohol. Orangefarbene Blättchen vom Schmelzpt. 235°.

0,1279 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 21° u. 728 mm Druck.

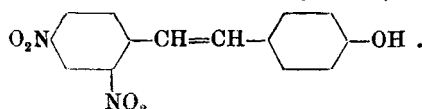
	Ber. für $C_{16}H_{10}O_6N_2$	Gef.
N	8,59	8,64



## 5. 2-Nitro-4'-methyläthylacetoxyphenylisatogen,



## a) 2,4-Dinitro-4'-oxystilben,



*Direkte Darstellung.* Man erhitzt 1 g p-Oxybenzaldehyd, 1,5 g o,p-Dinitrotoluol und 3 Tropfen Piperidin 3 Stunden lang im Ölbad auf 160°. Dann läßt man das Reaktionsgemisch erkalten, zerreibt die harte, pechartige Masse unter Zusatz von Seesand, zieht sie mehrfach mit Äther aus, kocht die Auszüge mit Tierkohle und krystallisiert die ätherischen Verdunstungsrückstände aus wäßrigem Alkohol um. Mit besserer Ausbeute erhält man den Oxykörper durch Verseifen seines Acetylderivats.

*Darstellung durch Verseifung.* Man übergießt 10 g 2,4-Dinitro-4'-acetoxystilben (Darst. siehe S. 134) mit mindestens 300 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat in Methylalkohol und überläßt das Ganze sich selbst. Nach etwa 3 Stunden hat sich eine tiefrote Lösung des Kaliumsalzes des Dinitrooxystilbens gebildet; man gießt sie in Wasser, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute fast quantitativ.

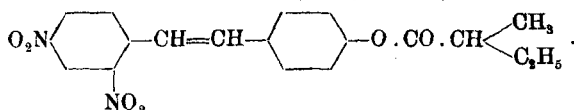
Aus wäßrigem Alkohol erhält man das Dinitrooxystilben in Form orangefarbener Blättchen. Aus siedendem Xylol krystallisieren tiefrote, körnige, aus kleinen Blättchen zusammengesetzte Krystalle mit bläulich schimmernder Oberfläche aus. Der Schmelzpunkt liegt für beide Formen bei 162°. Beim Verreiben geben die orangen Krystalle ein gelboranges, die roten Krystalle ein rotoranges Pulver. Beim Umkrystallisieren

aus wäßrigem Alkohol gehen die roten Krystalle in die orangen über; ebenso verwandeln sich die orangen in die roten, wenn man erstere mit Xylol umlöst. — Schwer löslich in Benzol, Toluol usw., leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther; die gelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wäßrigem Natron tief violettstichig rot.

0,1349 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 22° u. 728 mm Druck.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N                      9,79	9,91

b) 2,4-Dinitro-4'-methyläthylacetoxy stilben,



Zur Gewinnung von Methyläthylacetylchlorid wird käufliche Methyläthylmalonsäure vom Schmelzp. 118° durch Kohlendioxydabspaltung in Methyläthyllessigsäure übergeführt<sup>1)</sup>; Ausbeute 6,5—7,5 g aus 10 g Ausgangsmaterial. Dann wird die Säure durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid in ihr Chlorid verwandelt<sup>2)</sup>; Ausbeute 10 g aus 10 g Säure.

Erhitzt man 10 g 2,4-Dinitro-4'-oxystilben 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 8 g Methyläthylacetylchlorid, so geht die Substanz in Lösung. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer gelben, krystallinischen Masse; sie wird so lange auf dem Wasserbad in einer offenen Schale unter gelegentlichem Zusatz von etwas Tetrachlorkohlenstoff erwärmt, bis sie absolut geruchlos geworden ist. Aus Alkohol umkrystallisiert: Citronengelbe Nadelchen; aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert: Glänzende, opaleszierende, gelbe Blättchen, Schmelzp. 123°. Bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in wäßrigem Ammoniak; der entsprechende Oxykörper

<sup>1)</sup> Diese Annalen 298, 166 (1897).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2346 (1898); diese Annalen 369 338 (1909).

gibt mit Ammoniak sofort eine tief orangerote Lösung. Ausbeute 13 g.

0,1338 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6N_2$	Gef.
N	7,57	7,71

c) *2-Nitro-4'-methyläthylacetoxyphenylisatogen*

(Formel siehe oben).

Man leitet in die Lösung von 10 g des Stilbenkörpers in Chloroform 10 Minuten lang einen lebhaften Chlorstrom ein; dann läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Das Chlorid hinterbleibt als ein klares, hellgelbes, dickflüssiges Öl, welches bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

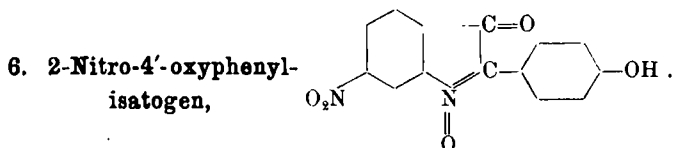
Eine Lösung des öligen Chlorids (aus 10 g Stilbenkörper) in 10 ccm reinem Pyridin wird mit 30 ccm Methylalkohol verdünnt und dann dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden ist das Kölbchen mit glänzenden roten Krystallen angefüllt. Man saugt sie ab und belichtet das Filtrat weiter. Die Ausbeute an dem gesuchten Isatogenderivat ist ausgezeichnet. Aus Eisessig umkrystallisiert: rote, glänzende, chlorfreie Blättchen vom Schmelzp. 216°. In methylalkoholischem Kaliumcarbonat lösen sich die Krystalle mit tiefgrüner Farbe; HCl fällt aus der grünen Lösung einen violetten Niederschlag, der sich in wäßrigem Ammoniak grün löst.

0,1500 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 19° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6N_2$	Gef.
N	7,60	7,72

Anhangsweise sei erwähnt, daß sich auch leicht ein Nitrobenzoyloxyphenylisatogen darstellen läßt. 2,4-Dinitro-4'-oxystilben geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in ein Benzoylderivat über, welches, aus Eisessig krystallisiert, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 170° bildet. Leitet man in seine Chloroformlösung Chlor ein, so entsteht ein farbloses, krystallisiertes Dichlorid, aus dessen

Pyridinlösung beim Belichten leuchtend rote Blättchen auskrystallisieren, deren Schmelzpunkt — nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Xylol — bei  $252^{\circ}$  liegt. Wir haben es hier offenbar mit dem Isatogenkörper  $O_2N.C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NO \end{smallmatrix} \rangle C.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$  zu tun; er wurde nicht analysiert.



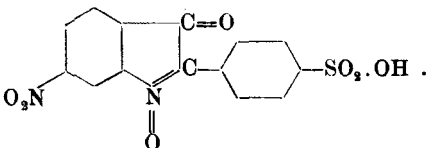
Man trägt gut pulverisiertes Nitroacetoxyphenylisatogen in überschüssiges methylalkoholisches Kaliumcarbonat ein. Sobald sich der Isatogenkörper mit braungrüner Farbe gelöst hat — die Verseifung erfolgt in wenigen Minuten —, filtriert man von etwas Ungelöstem ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, saugt den flockigen, violetten Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert: schöne, glänzende, tiefviolette Blättchen, die an der Luft durchaus beständig sind und bei  $235-236^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Körper löst sich in wäßrigem Ammoniak und in schwach erwärmter wäßriger Soda mit tiefgrüner Farbe; die ammoniakalische Lösung ist in dünner Schicht gelblich gefärbt. Säuert man die Lösungen mit Salzsäure an, so scheidet sich unverändertes violettes Nitrooxyphenylisatogen aus. Mit wäßrigem Kali entsteht primär eine grüngelbe Lösung, deren Farbe aber schnell in Gelb umschlägt; die gelb gewordene Lösung gibt mit HCl keinen violetten Niederschlag mehr, ein Zeichen, daß sich der Isatogenkörper zersetzt hat.

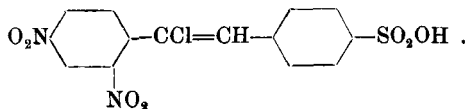
3,773 mg gaben 0,910 mg  $H_2O$  und 8,180 mg  $CO_2$ .

	Ber. für $C_{14}H_8O_6N_2$	Gef.
C	59,13	59,18
H	2,70	2,82

7. 2-Nitrophenyl-  
isatogen-4'-sulfonsäure,



a) 2,4-Dinitro- $\mu$ -chlorstilben-  
4'-sulfonsäure,



Man trägt 5 g 2,4-Dinitro- $\mu$ -chlorstilben in ein Gemisch von 27 ccm konzentrierter und 3 ccm 30prozentiger rauchender Schwefelsäure ein und erwärmt das Ganze  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann filtriert man die Flüssigkeit über Glaswolle in ein Gemisch von Eis und konz. Salzsäure, saugt den bräunlichen Niederschlag ab und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, den man aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hellgelbe Kryställchen, die keinen Schmelzpunkt haben. Ausbeute 2,9 g.

0,2428 g lufttrockene Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0,0106  $H_2O$ .

0,1060 g getrocknete Substanz gaben 0,0392  $AgCl$  und 0,0594  $BaSO_4$ .

Ber. für Monohydrat		Gef.
$H_2O$	4,92	4,36

Wasserfreie Substanz.

Ber. für $C_{14}H_9O_7N_3SCl$		Gef.
Cl	9,23	9,15
S	8,32	7,70

b) 2-Nitrophenylisatogen-4'-sulfonsäure (Formel siehe oben).

Man gibt 2 g Dinitrochlorstilbensulfonsäure in ein Gemisch von 40 ccm Wasser und 10 ccm Pyridin; ein Teil der Substanz löst sich mit gelblicher Farbe auf, der größte Teil der Substanz bleibt ungelöst. Setzt man nun die Aufschlammung dem Sonnenlicht aus, so erfolgt sehr schnell die Bildung der Nitrophenylisatogensulfonsäure; schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde haben sich rote Krystalle abgesetzt. Sobald die Reaktion beendet ist, filtriert man

den roten, krystallinischen Niederschlag ab (Ausbeute 1,4 g) und krystallisiert ihn aus heißem, 60prozentigem, wäßrigem Pyridin um.

Glänzende, rote Blättchen, die sich in Wasser gut lösen, aber in Eisessig und Alkohol schwer löslich sind; in Chloroform und Benzol lösen sie sich sehr wenig. Sie haben keinen Schmelzpunkt. Nach der Analyse liegt ein Hemipyridinsalz der Nitrophenylisatogensulfonsäure vor; bei 120° wird die Substanz pyridinfrei; sie nimmt gleichzeitig eine feurigrote Farbe an.

*Pyridinsalz.*

I. 0,1911 g verloren bei 120° 0,0177 Pyridin.

II. 0,2306 g „ „ 120° 0,0222 Pyridin.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S Gef.

Pyridin 9,96 I. 9,26 II. 9,60

*Pyridinfreie Säure.*

I. 0,1181 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 18° u. 727 mm Druck

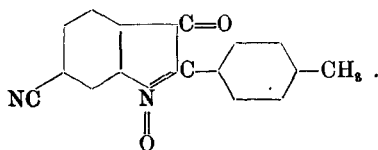
0,1177 g „ 0,0717 BaSO<sub>4</sub>.

II. 0,1614 g „ 0,0974 BaSO<sub>4</sub>.

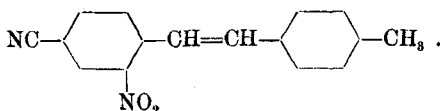
Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S Gef.

		I	II
N	8,05	8,27	—
S	9,20	8,38	8,36

**8. 2-Cyan-4'-methylphenylisatogen,**



a) *4-Cyan-2-nitro-4'-methylstilben,*



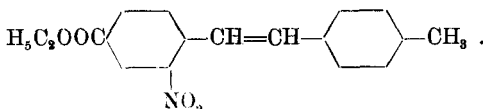
Man erhitzt ein Gemisch von 25 g o-Nitro-p-tolunitril, 18 g p-Toluylaldehyd und 20—25 Tropfen Piperidin 1½ Stunden lang am Steigrohr auf 160°. Dann läßt man das dunkelbraune Reaktionsgemisch erkalten, pulverisiert es und wäscht es auf der Nutsche mit Alkohol. Es hinterbleibt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpt. 167°, welches beim Umkrystallisieren aus Eis-

essig glänzende, gelbe, flache Nadeln gibt, die bei 170° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 28 g.

0,1386 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 21° u. 729 mm Druck.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>		Gef.
N	10,61	10,77

b) 4-Carboxäthyl-2-nitro-4'-methylstilben,



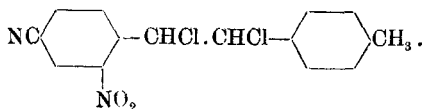
Man leitet in die heiße Lösung von 5 g Cyannitromethylstilben in 80 ccm abs. Alkohol etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung hellgelbe Nadelchen ab (2,5 g), die abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert werden. Gelbe, glänzende, lange Nadeln vom Schmelzp. 99—100°. Der entsprechende methylnfreie Ester schmilzt bei 124—125°; eine Mischprobe beider Ester sintert bei etwa 90° zusammen und ist bei 115° klar geschmolzen.

Die Mutterlauge des rohen Esters gibt mit Wasser ein Gemisch von Nitril und Ester (1,5 g).

0,1584 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 16° und 728 mm Druck.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N		Gef.
N	4,50	4,64

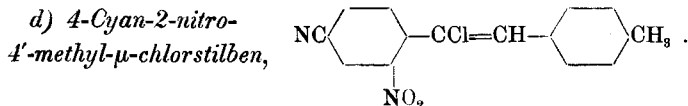
c) 4-Cyan-2-nitro-4'-methylstilbenchlorid,



Leitet man in eine Aufschlammung von 10 g Cyannitromethylstilben in 70 ccm Chloroform trocknes Chlorgas ein, so tritt starke Wärmeentwicklung auf und das Stilben geht in Lösung. Nach etwa 2 Stunden trübt sich die Flüssigkeit wieder und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab. Nun unterbricht man den Versuch, dampft im Vakuum auf etwa  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens ein, saugt den Niederschlag ab und krystalli-

siert ihn aus Eisessig um. Man erhält ein hochschmelzendes ( $\alpha$ -)Chlorid vom Schmelzp. 175—176°, welches schöne, glänzende, durchsichtige, prismatische Nadeln bildet. Die Chloroform-Mutterlauge dieses Chlorids gibt beim weiteren Verdunsten ein Gemisch von  $\alpha$ -Chlorid und niedriger schmelzendem  $\beta$ -Chlorid, aus dem sich letzteres durch mühsame fraktionierte Krystallisation aus Eisessig in Form asbestartiger, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131° isolieren läßt. Das  $\beta$ -Chlorid ist bedeutend leichter löslich in Eisessig als das  $\alpha$ -Chlorid. Die Gesamtausbeute an beiden Chloriden betrug 10,7 g. Hauptprodukt der Reaktion ist  $\alpha$ -Chlorid.

<i><math>\alpha</math>-Chlorid.</i> 0,0867 g gaben 0,0732 AgCl.		
	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
Cl	21,17	20,89
 <i><math>\beta</math>-Chlorid.</i> 0,0869 g gaben 0,0743 AgCl.		
	Ber.	Gef.
Cl	21,17	21,15



Eine Lösung des rohen Chlorids der Reihe — Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid — in Pyridin wird 2 Tage lang am Steigrohr über freier Flamme gekocht. Dann wird die dunkelrote Flüssigkeit weitgehend eingedampft. Es hinterbleibt ein bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver, welches mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe, glänzende Blättchen bis Täfelchen vom Schmelzp. 133—134°.

0,1917 g gaben 0,0907 AgCl.		
	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	Gef.
Cl	11,88	11,71

e) 2-Cyan-4'-methylphenylisatogen (Formel siehe oben).

Eine Lösung von 4 g rohem Dichlorid in 35 ccm Pyridin wird dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Sie färbt sich bald dunkel orangerot; dann fällt ein roter

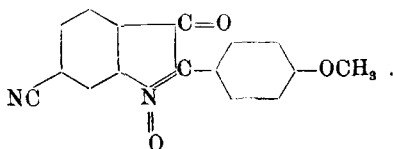


krystallinischer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig erhält man kleine, glänzende, rote Blättchen vom Schmelzp. 249°; sie sind tieferfarbig als die Krystalle des methylfreien Cyanphenylisatogens. Ausbeute an reinem Isatogen etwa 1,5 g. Gut löslich in Pyridin und Benzol, schwer löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

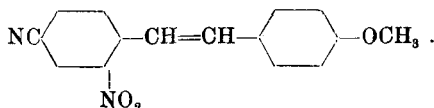
0,0891 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N 10,69	10,83

**9. 2-Cyan-4'-methoxyphenylisatogen,**



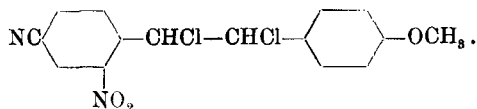
**a) 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilben,**



Man erhitzt ein Gemisch von 8 g o-Nitro-p-tolunitril, 7,2 g Anisaldehyd und einigen Tropfen Piperidin 1 bis 1½ Stunden lang auf 140—150°. Dann gießt man die dickflüssige, dunkelrote Masse in eine Schale, läßt sie erkalten und preßt sie auf Ton ab. Ausbeute etwa 13 g. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus siedendem Eisessig erhält man vollständig reines Cyannitromethoxystilben (10 g). Schmelzp. 157—158°.

Die Substanz tritt in einer gelben und einer orangen Form auf. Hierüber siehe die Abhandlung „Über Farbdimorphismus bei Stilbenderivaten“;<sup>1)</sup> dort sind auch die Analysendaten angegeben.

**b) 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilbenchlorid,**



Man leitet in die Aufschlammung von 25 g des Stilbens in 250 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1797 (1915).

bad einen kräftigen Chlorstrom ein. Nach etwa 10 bis 15 Minuten sind die orangen Krystalle des Stilbens verschwunden und es haben sich die hellgelben Krystalle des Chlorids abgeschieden (Ausbeute 4 g). Man saugt sie ab, trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus Benzol um. Hell gelbstichige Kryställchen vom Schmelzpunkt 128—130°, die sich im hellen Tageslicht allmählich braunstichig rot färben. Gut löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Äther. — Die Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge gibt beim Verdunsten noch 16 g eines pulvrig-krystallinischen Chlorids vom Schmelzp. 120—124°.

Bei der Darstellung des Chlorids ist sehr darauf zu achten, daß die Chloreinwirkung nicht zu lange dauert; es bilden sich leicht höher chlorierte Produkte.

0,1535 g gaben 0,1214 AgCl.

0,1619 g „ 0,1311 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{19}O_3N_2Cl_2$	Gef.
Cl            20,20	19,56    20,03

*c) 2-Cyan-4'-methoxyphenylisatogen* (Formel siehe oben).

Eine Lösung des Chlorids in Pyridin wurde in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde dem zerstreuten hellen Tageslicht ausgesetzt, die zweite Hälfte ins Dunkle gestellt. Schon nach wenigen Minuten war die erste Lösung schwach orangestichig geworden; nach einigen Stunden war sie schön orangefarben, dann wurde sie orangerot und setzte Krystalle des violetten Cyanmethoxyphenylisatogens ab. Die zweite Lösung blieb fast unverändert; nach 48 Stunden war noch kein oranger Stich bemerkbar.

Zur Darstellung des Isatogens setzt man eine Lösung von 14 g Dichlorid in 80 ccm Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Es bildet sich in wenigen Tagen ein reichlicher, violetter, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute etwa 4,5 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten einen

dunklen harzartigen Rückstand, der sich nicht krystallisieren läßt.

Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt aus siedendem Pyridin oder siedendem Benzoesäureester um. Aus der tieforangeroten Pyridinlösung scheiden sich beim Erkalten kleine, glänzende, braunviolette Blättchen aus; die ebenfalls tieforangerote Benzoesäureesterlösung gibt eine verfilzte, braunviolette, krystallinische Masse von außerordentlich starkem Glanz. Der Schmelzpunkt liegt bei beiden Substanzproben bei 257°.

In konz. Schwefelsäure löst sich das methoxylhaltige Isatogen mit tiefvioletter Farbe, während die entsprechende methoxylfreie Verbindung mit Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung gibt. Die heiße Eisessiglösung unserer Verbindung ist schön orange gefärbt<sup>1)</sup>, in dünner Schicht erscheint sie rosafarben; die letztere Eigenschaft fehlt der gelbstichig orangen Eisessiglösung der methoxylfreien Verbindung.

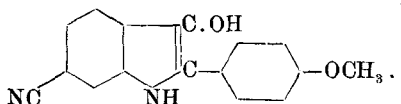
0,1276 g gaben 0,0028 AgCl.

0,1168 g „ 10,8 cem Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	10,07	10,06
Cl	0,00	0,54

Der geringe Cl-Gehalt wird dadurch bedingt, daß dem Cyannitromethoxystilbendichlorid leicht etwas höher chloriertes Produkt beigemischt ist (siehe auch weiter oben).

d) 2-Cyan-4'-methoxyphenylindoxyl,



Man trägt in die siedend heiße Lösung von 1,6 g Cyanmethoxyphenylisatogen in Eisessig<sup>2)</sup> in kleinen Por-

<sup>1)</sup> In kaltem Eisessig nur wenig löslich.

<sup>2)</sup> Man braucht nicht so viel Eisessig zu nehmen, daß alle Substanz gelöst ist.

tionen Zinkstaub ein. Sobald die orangerote Farbe der Lösung verschwunden ist, wird heiß filtriert und das Filtrat in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein krystallinischer, silbergrauer Niederschlag aus, der neben  $\text{CaCl}_2$  auf Ton getrocknet wird. Ausbeute etwa 1 g.

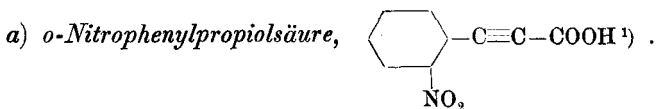
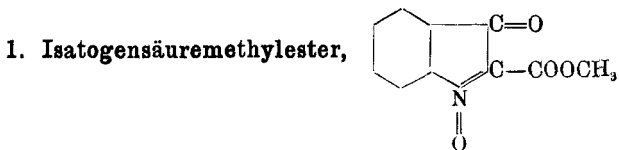
Krystallisiert man das Rohprodukt aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub um, so erhält man fast farblose, prismatische Nadelchen, die sich oberhalb  $180^\circ$  braun färben und bei  $203^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sie sind gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer löslich in Benzol. Die Lösungen zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz.

Zur Acetylierung erwärmt man 0,8 g des Indoxyls 1 Tag lang auf dem Wasserbad mit 10 ccm Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle (fast farblose Nadeln) werden abgesaugt und mit dem stark violettstichigen Niederschlag vereinigt, den das Filtrat der Krystalle mit Wasser gibt. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub umkrystallisiert, bildet das *Acetylderivat* kleine, farblose Nadelchen, die sich leicht etwas rosa färben. Sie schmelzen bei  $204^\circ$  zu einer orangefarbenen Flüssigkeit; in wäßrigem Natron sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich (das freie Indoxyl löst sich in NaOH spielend mit gelber Farbe); die Lösungen in Äther, Benzol und Eisessig zeigen nur minimale Fluorescenz. Ausbeute gut.

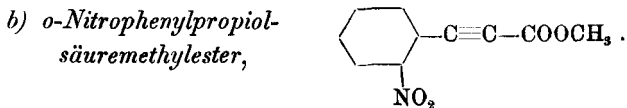
*Acetylderivat.* 7,795 mg gaben 20,015 mg  $\text{CO}_2$  u. 3,360 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$	Gef.
C	70,56	70,03
H	4,61	4,82

## C. Derivate der Isatogensäure.



Eine zur Weiterverarbeitung genügend reine Säure wird nach folgender Vorschrift erhalten. 35 g *o*-Nitrozimtsäuredibromid und 35 g KOH werden in 1100 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und mit HCl gefällt. Der noch bromhaltige Niederschlag wird von neuem unter Zusatz von 35 g KOH in Wasser (700 ccm) gelöst und auch diese Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Fällung mit Salzsäure ist nun fast bromfrei und kann direkt verestert werden. Schmelzp. 153—154°. Ausbeute 14,9 g. Wird das Filtrat der HCl-Fällung ausgeäthert und der Äther verdunstet, so hinterbleibt ein reichlicher Rückstand, der nach nochmaliger Behandlung mit KOH und Ausfällen der alkalischen Lösung mit HCl eine Nitrophenylpropioisäure vom Schmelzp. 147—148° liefert; auch diese Probe (2,8 g) ist zur Weiterverarbeitung geeignet.



Man löst 3 g *o*-Nitrophenylpropioisäure bei gewöhnlicher Temperatur in 35 ccm 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und läßt die Lösung verschlossen über Nacht stehen. Es scheiden sich dann in reichlicher Menge hellgelbe Krystalle aus, die bei 83—84° schmelzen; Aus-

<sup>1)</sup> Siehe Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2258 (1880).

beute 1,7 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten eine zweite Fraktion (0,8 g) vom Schmelzp.  $83^{\circ}$  und eine dritte Fraktion (0,2 g) vom Schmelzp.  $77^{\circ}$ . Aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bildet der Methylester hell gelbstichige Blättchen vom Schmelzp.  $87-88^{\circ}$ . Er ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform, schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Der Schmelzpunkt des Esters ändert sich nicht, wenn man seine ätherische Lösung mit wäßriger Soda behandelt.

0,1140 g gaben 7,1 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4N$	Gef.
N	6,83	7,01

c) *Isatogensäuremethylester* (Formel s. oben).

Man erwärmt 1 g *o*-Nitrophenylpropionsäuremethylester 3 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 2 ccm Pyridin; dann läßt man die Lösung erkalten. Aus der tief orange gewordenen Flüssigkeit scheiden sich bald gelbe Blättchen ab, die bei  $198^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 0,5 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten nur harzartige Massen.

Die Isomerisierung des Nitrophenylpropionsäuremethylesters läßt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführen. Eine Pyridinlösung des fast farblosen Esters hat schon nach wenigen Stunden eine orangegelbe Farbe angenommen. Läßt man die Lösung von 1 g des Esters in 2 ccm Pyridin über Nacht verschlossen stehen, so ist die Umwandlung beendet. Die Ausbeute an abgeschiedenen gelben Krystallen beträgt 0,35 g.

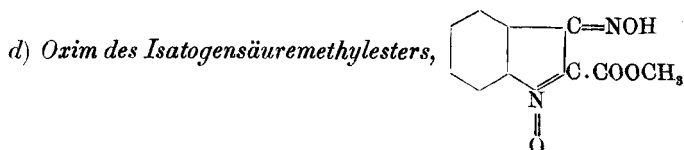
Die Lösungen des *o*-Nitrophenylpropionsäuremethylesters in Alkohol und Benzol verändern sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht. Versetzt man diese Lösungen mit etwas Pyridin und kocht, so färben sie sich allmählich orangestichig gelb.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Isatogensäuremethylester orangestichig gelbe Kryställchen vom

Schmelzp. 201°. Er ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Eisessig; in Methyl- und Äthylalkohol löst er sich schwerer.

0,1062 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 726 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
N	6,80	7,09

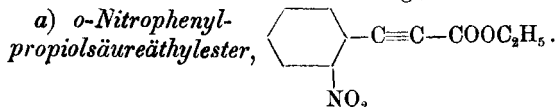
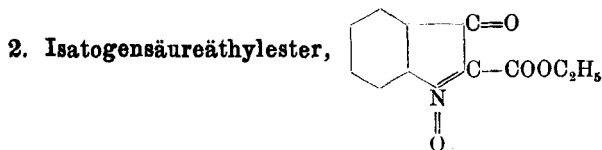


Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Isatogensäuremethylester in heißem Alkohol 1,2 g salzsaures Hydroxylamin und erhitzt das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, filtriert den gelben, krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute 0,6 g. Die alkoholische Mutterlauge gibt auf Zusatz von Wasser nur eine geringfügige Fällung.

Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol. Hellgelbe Nadeln, die bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen. Gut löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Chloroform. Die orange Farbe der Lösung des Oxims in wäßrigem Ammoniak entspricht ganz der Farbe der ammoniakalischen Lösung des C-Oxims des Phenylisatogens.

0,1124 g gaben 13,1 ccm Stickgas bei 18° und 715 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	12,73	12,85



Dieser schon von Baeyer<sup>1)</sup> ohne nähere Angaben über die Darstellung beschriebene Ester wird leicht folgendermaßen erhalten: Man läßt eine Lösung von 1 g der Säure in 15 ccm 3prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen. Beim Verdunsten scheiden sich dann in einer Ausbeute von 0,7 g schöne bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 63° ab; die Mutterlauge gibt keine weitere Krystallisation. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 62°; sie sind in wäßriger Soda unlöslich. Baeyer gibt als Schmelzpunkt seines Esters 60—61° an.

b) *Isatogensäureäthylester* (Formel siehe oben).

*Darstellung mit Hilfe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Man trägt 1,6 g *o*-Nitrophenylpropiolsäureäthylester unter guter Kühlung und gutem Umrühren in 8 ccm konz. Schwefelsäure ein, läßt die tief orangerote Flüssigkeit noch 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie vorsichtig auf Eis. Es scheidet sich ein brauner, flockiger (oft etwas harziger) Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man durchsichtige, gelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 111°. Ausbeute stark 0,7 g. Baeyer<sup>2)</sup> gibt als Schmelzp. 115° an.

*Darstellung mit Hilfe von Pyridin.*

Man erwärmt eine Lösung von 0,5 g *o*-Nitrophenylpropiolsäureester in Pyridin 10 Minuten lang auf dem Wasserbad und überläßt die tieforange gewordene Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Es hinterbleibt eine mit gelben Krystallen durchsetzte zähflüssige

<sup>1)</sup> Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2258 (1880).

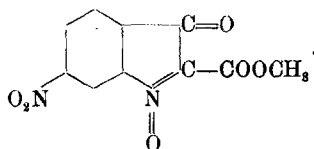
<sup>2)</sup> Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 780 (1882).



Masse, welche mit wenig heißem Alkohol aufgenommen wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der Isatogensäureester in bräunlichgelben, prismatischen Krystallen vom Schmelzpt.  $112^{\circ}$  aus; Ausbeute 0,2 g; die Mutterlauge gibt nur harzartige Produkte.

Der *o*-Nitrophenylpropioisäureester wandelt sich (in Pyridinlösung) auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den gelben Isatogensäureester um. Setzt man die Pyridinlösung des Esters dem direkten Sonnenlicht aus, so entstehen nur harzartige Produkte; in alkoholischer Lösung verändert sich der Ester im Sonnenlicht nicht.

3. 2-Nitro-  
isatogensäuremethylester,



a) *o,p*-Dinitrozimtsäure,  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ .

Wir stellten die Säure nach der Vorschrift von O. Friedländer<sup>1)</sup> durch Kondensation von *o,p*-Dinitrobenzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat dar. Aus 90 g Aldehyd wurden 68 g rohe, zur Weiterverarbeitung genügend reine Dinitrozimtsäure erhalten. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Gelbe Nadelchen vom Schmelzpt.  $179^{\circ}$ .

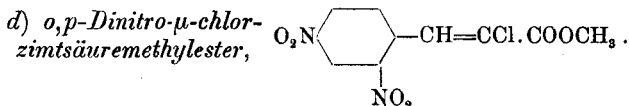
Mit *Benzol* gibt die Säure eine *Molekülverbindung* der Formel  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Prismatische, lange, schwach gelbgefärbte Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. Schmelzpunkt der verwitterten Substanz  $178-179^{\circ}$ .

0,2784 g verloren beim Erhitzen 0,0662 an Gewicht.

	Ber.	Gef.
Benzol	24,68	23,74

<sup>1)</sup> Monatshefte 23, 535 (1902).

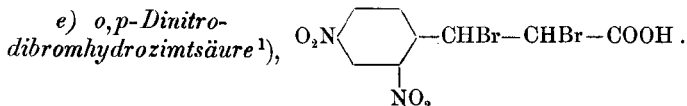




Man erhitzt 2 g Dichlorid  $3\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad mit 10 g reinem Pyridin, gießt das Reaktionsprodukt in 50 ccm Eiswasser, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und saugt den hellbraunen Niederschlag ab. Den rohen Ester fällt man aus Benzol mit Ligroin um und krystallisiert ihn dann aus Methylalkohol oder Äthylalkohol. Gelbliche, kleine Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°. Eine Mischprobe von Monochlorkörper und Dichlorid zeigte starke Depression; sie schmolz bei etwa 90°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Essigäther, gut löslich in Chloroform, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt 1,2 g.

0,2658 g gaben 0,1328 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_7O_6N_2Cl$	Gef.
Cl	12,37	12,35



Fein gepulverte Dinitrozimsäure wird in flacher Schicht mehrere Tage lang im Exsiccator Bromdämpfen ausgesetzt, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist. Dann wird das Rohprodukt in wäßrigem Natriumacetat gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Große, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 212°, die sich leicht in Alkohol, Essigäther und Eisessig lösen.

*Analyse eines rohen Bromids.*

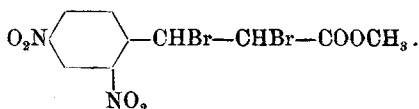
I. 0,2228 g gaben 0,2080 AgBr.

II. 0,1885 g „ 0,1752 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6O_6N_2Br_2$	Gef.	
		I	II
Br	40,20	39,73	39,55

<sup>1)</sup> Monatshefte 23, 537 (1902).

f) *o,p*-Dinitrodibrom-  
hydrozimtsäure-  
methylester,

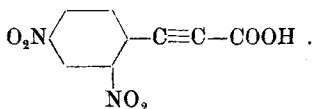


Man übergießt 2 g Dinitrodibromhydrozimtsäure mit absolutem Methylalkohol und leitet auf dem Wasserbad 1—1½ Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein. Dann läßt man das Ganze mehrere Stunden lang verschlossen stehen, gießt in Eiswasser, gibt überschüssige Sodalösung hinzu, filtriert den Ester ab und trocknet ihn auf Ton. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: kleine, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Schmelzpt. 126°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Ausbeute an reinem Ester 0,6 g.

0,2062 g gaben 0,1868 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Gef.
Br	38,83	38,55

g) *o,p*-Dinitrophenyl-  
propionsäure,



Nach einigen Vorversuchen stellte sich das folgende Verfahren zur Darstellung der Dinitrophenylpropionsäure als das beste heraus:

Man löst 3 g Dinitrodibromhydrozimtsäure in 135 ccm 1,1prozentiger wäßriger Natronlauge, filtriert die dunkelrote Lösung und läßt sie etwa 4 Stunden lang bei Lichtabschluß stehen. Nun säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, filtriert den meist harzartigen Niederschlag ab und äthert das Filtrat aus. Beim Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers bleibt ein Öl zurück, welches bald erstarrt. Man preßt die Krystalle auf Ton ab und krystallisiert sie aus Benzol um. Den harzartigen Niederschlag nimmt man mit Äther auf; dann filtriert man, trocknet mit Chlorcalcium, läßt den Äther verdunsten und krystallisiert den Rückstand wiederum aus Benzol um.

Aus 36 g Dibromsäure wurden insgesamt 7 g Rohprodukt, daraus 5,2 g reine Dinitrophenylpropionsäure erhalten.

Hellgelbe, blättchenförmige, flache Nadeln, die ein Molekül Benzol enthalten; an der Luft verwittern die Krystalle bald; ihr Schmelzpunkt liegt bei 129°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Im Sonnenlicht färbt sich die Säure bald gelb, dann orange; die entsprechende Dinitrozimtsäure bleibt im Sonnenlicht stundenlang unverändert.

*Benzolhaltige Verbindung*,  $C_6H_5(NO_2)_2.C\equiv C.COOH, C_6H_6$ .

0,1254 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0308 Benzol.

	Ber.	Gef.
Benzol	24,84	24,56

*Benzolfreie Verbindung*,  $C_6H_5(NO_2)_2.C\equiv C.COOH$ .

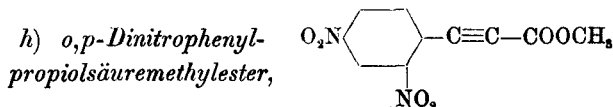
Die Substanz war bromfrei.

4,408 mg gaben 7,36 mg  $CO_2$  und 0,66 mg  $H_2O$ .

4,86 mg „ 0,527 ccm Stickgas bei 17,5° u. 737 mm Druck.

3,59 mg „ 0,384 ccm „ „ 18° „ 731 mm „

	Ber. für $C_9H_4O_6N_2$	Gef.
C	45,76	45,54
H	1,71	1,68
N	11,87	12,36 12,06



Man läßt die Lösung von 1,6 g Dinitrophenylpropionsäure in 16 ccm 3prozentigem, methylalkoholischem Chlorwasserstoff 24 Stunden lang bedeckt im Dunkeln stehen. Der Ester scheidet sich dann in einer Ausbeute von 1,1 g in schönen Krystallen aus. Aus heißem Äthylalkohol umkrystallisiert: fast farblose, zentimeterlange, dünne Nadeln, die bei 103,5° schmelzen; sie lösen sich

in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Orange übergeht. — Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; in der Wärme gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

*Analyse.* Der Ester war halogenfrei.

4,589 mg gaben 7,995 mg CO<sub>2</sub> und 1,09 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	48,00	47,51
H	2,42	2,66

*i) 2-Nitroisatogensäuremethylester* (Formel siehe oben).

Bei der Darstellung dieser Verbindung muß man sehr vorsichtig, unter guter Kühlung, arbeiten, da leicht eine außerordentlich stürmische Reaktion unter starker Wärmeentwicklung einsetzt, die weitgehende Zersetzung zur Folge hat.

Man trägt in gut gekühltes, reines Pyridin (1 ccm) in kleinen Portionen 0,2 g o,p-Dinitrophenylpropion säuremethylester ein. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine braungelbe Farbe an. Hebt man nach dem Eintragen der Substanz das Reaktionsgefäß aus dem Eis heraus, so tritt von selbst Erwärmung ein, die man möglichst durch gute Wasserkühlung dämpft. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Beim Verdunsten der Pyridinlösung krystallisieren schöne gelbe, glänzende Blättchen aus, die bei 179—180° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet der Nitroisatogensäureester goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 181°. Sie sind spielend leicht löslich in Benzol, sehr gut löslich in Pyridin, Alkohol und Eisessig (aus Alkohol gelbe Nadelchen).

Aus der Pyridinmutterlauge der gelben Krystalle scheiden sich kleine, grauweiße Kryställchen vom Zersetzungsp. 198° aus, die noch nicht näher untersucht worden sind.

4,412 mg gaben 7,74 mg CO<sub>2</sub> und 0,93 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>  
 3,606 mg „ 6,30 mg CO<sub>2</sub> „ 0,95 mg H<sub>2</sub>O.  
 2,928 mg „ 0,302 ccm Stickgas bei 20° u. 741 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.	
C	48,00	47,84	47,65
H	2,42	2,36	2,95
N	11,21		11,72

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium,  
 im August 1915.

---

Nachtrag zu meiner IV. Abhandlung:  
 Über die Einwirkung von Ozon auf organische  
 Verbindungen;

von C. Harries.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 7. Januar 1916.)

---

In der gemeinschaftlich mit H. Wagner<sup>2)</sup> veröffentlichten Untersuchung waren in einem Anhang die Nebenprodukte, welche bei der Reduktion des Cyclopentanons entstehen können, beschrieben worden. Es wurde ge-

---

<sup>1)</sup> Herrn Dr. H. Lieb in Graz sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die Ausführung der in der vorliegenden Arbeit angegebenen Mikroanalysen.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **410**, 36 (1915).