

Phloroglucin, resp. Resorcin, welch' Letzteres unter unseren Reactionsbedingungen weiter zu Dihydroresorcin reducirt wird.

Reductionsversuche mit Pyrogallol.

Pyrogallol, in gleicher Weise wie das Oxyhydrochinon mit Natriumamalgam behandelt, bleibt unverändert und kann fast vollkommen wiedergewonnen werden, ein einigermaassen überraschendes Resultat, nachdem auch das dritte Trioxybenzol, das Phloroglucin, von W. Wislicenus¹⁾, allerdings unter etwas anderen Bedingungen, in neutraler Lösung, sogar bis zum Hexahydroderivat sich reduciren liess.

Führt man die Reduction des Pyrogallols im Kohlensäurestrom aus, so erhält man etwa ein Drittel als die bekannte Pyrogallolcarbonsäure ($C_7H_6O_5 + \frac{1}{3}H_2O$. Ber. C 47.73, H 3.79. Gef. C 47.87, H 3.92), der Rest wird auch hier unverändert wiedergewonnen.

437. Johannes Thiele und Richard Escales: Ueber Condensationsproducte des 2.4-Dinitrotoluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Dass *o*- und *p*-Nitrotoluol sich durch Aethylat mit Oxal-ester condensiren lassen, hat Reissert²⁾ vor einiger Zeit nachgewiesen. Später haben Angeli und Angelico³⁾ *p*-Nitrotoluol mit Amylnitrit zu *p*-Nitrobenzaldoxim condensirt, und Lapworth⁴⁾ hat die gleiche Reaction mit *o*-Nitrotoluol ausgeführt. Bei dem 2.4-Dinitrotoluol ist wegen seiner schnellen Veränderlichkeit durch Alkalien die Verwendung derselben als Condensationsmittel nicht gut angängig; wir fanden aber, dass die Anwesenheit zweier Nitrogruppen die Wasserstoffatome des Methyls so leicht beweglich macht, dass sogar ein so schwaches Condensationsmittel wie Piperidin gestattet, Dinitrotoluol mit Benzaldehyd und seinen Abkömmlingen unter Bildung nitrirter Stilbene in Reaction zu bringen. Statt Piperidin sind auch, allerdings mit geringeren Ausbeuten, andere alkalisch reagirende Amine, wie Diäthylamin, Triäthylamin und Ammoniak, verwendbar. Als unwirksam erwiesen sich Anilin, Dimethylanilin, Hydrobenzamid, Benzalazin und Hydrazin. Dass Letzteres trotz seiner alkalischen Reaction nicht wirksam ist, erklärt sich daraus, dass es mit Benzaldehyd sofort das unwirksame Benzalazin bildet.

¹⁾ Diese Berichte 27, 357 [1894].

²⁾ Diese Berichte 30, 1030 [1897].

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 371.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1900, I, 1273.

2.4-Dinitrostilben.

27 g Dinitrotoluol, 18 g Benzaldehyd und 30 Tropfen Piperidin werden am Steigrohr im Oelbad auf 160—170° erhitzt. Sobald an der Bildung von Wasser das Eintreten der Reaction erkannt wird, lässt man auf 130—140° abkühlen und erhält bei dieser Temperatur. Nach 2 Stunden wird das in der Regel zu einem bräunlichen Kuchen erstarrte Reactionsproduct mit kaltem Alkohol angerührt und ausgewaschen. Ausbeute 90—95 pCt. der Theorie. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das anfangs bräunlich gefärbte Dinitrostilben in hellgelben, derben Krystallen vom Schmp. 139—140°.

0.1945 g Sbst.: 0.4436 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 19.3 ccm N (8.5°, 711 mm). — 0.2349 g Sbst.: 21.65 ccm N (8.6°, 712 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.

Gef. » 62.20, » 3.74, » 10.54, 10.39.

2.4-Dinitrostilben ist schwer löslich in kaltem Eisessig und heissem Alkohol. In alkoholischem Kali löst es sich beim Erwärmen mit grüner Farbe, die durch Kochen in Rothbraun übergeht.

Bei Anwendung von Diäthylamin oder von concentrirtem Ammoniak (Letzteres im Einsmelzrohr) als Condensationsmittel, sinkt die Ausbeute bei gleichen Condensationsbedingungen fast auf die Hälfte.

2.4-Dinitrostilben-dibromid.

Dinitrostilben addirt in der Kälte Brom nur schwierig, leicht beim Erwärmen. Man giebt zu einer Lösung des Nitrokörpers in der zwanzigfachen Menge Eisessig in der Wärme einen geringen Bromüberschuss und lässt kurze Zeit stehen. Wenn eine Probe, in schweflige Säure gegossen, einen weissen Niederschlag fallen lässt, behandelt man das Ganze in dieser Weise und krystallisirt das ausgefallene Bromid aus Xylol um. Man erhält so fast vollkommen weisse Prismen vom Schmp. 185—186° (Zers.), die gegen Permanganat gesättigt sind. Ausbeute quantitativ.

0.2032 g Sbst.: 11.9 ccm N (13°, 713 mm). — 0.2533 g Sbst.: 0.2222 g AgBr.

C₁₄H₁₀O₄N₂Br₂. Ber. N 6.51, Br 37.21

Gef. » 6.49, » 37.33.

2.4-Diamidostilben.

Dasselbe bildet sich leicht, wenn Dinitrostilben mit salzsaurer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung behandelt wird, wie sie zur Reduction von Nitrokörpern früher verwendet wurde¹⁾. Man übergiesst das sehr fein gepulverte Dinitrostilben mit etwa 30 pCt. Ueberschuss an

¹⁾ Diese Berichte 28, 1412 [1895]. Ann. d. Chem. 305, 114 [1899].

Reductionsmedium, rührt unter Kühlung mit Eiswasser einige Stunden und lässt dann stehen, bis alles klar in Wasser löslich ist. Das als gelb-grüner Niederschlag ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird in warmem Wasser gelöst und in heisses, concentrirtes, stark überschüssiges Natronhydrat eingetragen, oder man zersetzt die Lösung mit festem Natriumbicarbonat, schüttelt mit Essigester aus und destillirt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat möglichst schnell ab. Die Ausbeute an fast reinem Diamidostilben beträgt in beiden Fällen 95 pCt. der Theorie und mehr.

Die Base ist trocken recht beständig, in Lösung dagegen ist sie ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht. Am besten krystallisirt man sie um, indem man kleine Mengen Benzol zum Sieden erhitzt, soviel Diamidostilben einträgt, als sich eben auflöst und sofort unter Lichtabschluss in ein gekühltes Gefäss filtrirt. Man fährt so fort, bis Alles umkrystallisirt ist, saugt bald ab und destillirt die Mutterlauge sofort ab. Das reine Diamidostilben bildet hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 119–120°.

0.2140 g Sbst.: 0.6254 g CO₂, 0.1330 g H₂O. — 0.1950 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 710 mm).

C₁₄H₁₄N₂. Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.

Gef. » 79.71, » 6.91, » 13.35.

Dichlorhydrat, C₁₄H₁₄N₂·2HCl + 2H₂O.

3 g Base werden mit etwas Wasser angerührt und mit 3 ccm rauchender Salzsäure übergossen. Man giebt zu dem weissen Krystallbrei vorsichtig heisses Wasser bis zur Lösung und lässt unter Zugabe von etwas concentrirter Salzsäure im Dunkeln krystallisiren. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wird das zuerst meist braungelbe Chlorhydrat schliesslich in fast farblosen Nadeln erhalten, die in reinem Wasser leicht löslich sind.

1.3903 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1526 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₂·2HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 11.28. Gef. H₂O 10.98.

0.2273 g wasserfreie Sbst.: 0.2260 g AgCl.

C₁₄H₁₄N₂·2HCl. Ber. Cl 25.09. Gef. Cl 24.60.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung des Chlorhydrates tritt eine ähnliche Braunfärbung auf wie mit *m*-Phenylendiamin.

Partielle Reduction des Dinitrostilbens.

2.4-Dinitrotoluol liefert durch Reduction nur einer Nitrogruppe mit Zinnchlorür ein *p*-Nitro-*o*-toluidin¹⁾ mit Schwefelammonium ein *o*-Nitro-*p*-toluidin²⁾. Ganz ebenso entsteht aus 2.4-Dinitrostilben mit

¹⁾ Anschütz und Heusler, diese Berichte 19, 2161 [1886].

²⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 155, 14 [1870].

Zinnchlorür ein anderes Nitroamidostilben als mit Schwefelammonium. Da wahrscheinlich ist, dass das Zinnchlorür, ebenso wie bei dem Dinitrotoluol die in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe intact lässt, so wäre der damit erhaltene Körper das 4-Nitro-2-amidostilben und der mit Schwefelammonium erhaltene das 2-Nitro-4-amidostilben.

Einen exacten Stellungsnachweis von Nitro- und Amido-Gruppe haben wir bisjetzt indessen noch nicht gefunden.

4-Nitro-2-amido-stilben.

Man löst 20 g Dinitrostilben in 300 g heissem Eisessig und kühlt unter heftigem Rühren mit der Turbine möglichst schnell ab, um es in feinsten Vertheilung auszuscheiden. Dazu setzt man unter fortwährendem Rühren die für eine Nitrogruppe berechnete Menge salzsauren Zinnchlorür-Eisessig-Lösung hinzu, rührt 4—6 Stunden und lässt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene gelbe Zinndoppelsalz wird nach dem Filtriren mit Wasser zersetzt und liefert 11—12 g Nitroamidostilben. Zur Befreiung von Dinitro- und Diamido-Stilben löst man die Base in Alkohol, fällt mit Salzsäure das hellgelbe Chlorhydrat aus und krystallisiert es aus Eisessig um.

Durch Zersetzen des Salzes mit Wasser erhält man fast reine Base (Schmp. 140°), die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 142—143° schmilzt.

0.2206 g Sbst.: 0.5681 g CO₂, 0.1103 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 0.4688 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 18.0 ccm N (16.5°, 722 mm). — 0.2119 g Sbst.: 21.6 ccm N (11°, 720 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. C 70.09, 69.41, » 5.58, 5.09, » 11.61, 11.51.

4-Nitro-2-amidostilben bildet schöne ziegelrothe Krystalle, die in Alkohol mit orange bis rother Farbe, in Benzol mit weit hellerer gelber bis rothgelber Farbe löslich sind.

Chlorhydrat. Die Darstellung ist eben beschrieben. Es fällt nicht oder nur sehr langsam aus, wenn man Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base einleitet, augenblicklich fällt es dagegen auf Zusatz von wenig Wasser aus. Durch viel Wasser wird es zersetzt, aus Salzsäure oder Eisessig kann es in hellgelben Krystallen erhalten werden vom Schmp. 218—219°. Zur Analyse wurde es mit Wasser zersetzt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.2864 g Sbst.: 0.1515 g AgCl.

C₁₄H₁₂O₂N₂.HCl. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 13.08.

Acetylderivat. Dasselbe entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus Alkohol in hellgelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 220°.

0.2199 g Sbst.: 19.2 ccm N (8°, 720 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. N 9.93. Gef. N 9.99.

2-Nitro-4-amido-stilben.

Man übergiesst 10 g Dinitrostilben mit 5 g concentrirtem Ammoniak und 40 g Alkohol und leitet unter Umschütteln und gelindem Erwärmen mehrmals Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Erkalten filtrirt man den rothen Rückstand, der im Wesentlichen aus Nitroamidostilben besteht, ab, löst ihn in absolutem Alkohol, der Schwefel und Ammoniumthiosulfat zurücklässt. Aus der alkoholischen Lösung wird mit dem ersten alkoholischen Filtrat zusammen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Chlorhydrat gefällt, welches aus Eisessig umkrystallisirt und mit Wasser zersetzt wird. Aus Alkohol erhält man die Base in dunkelgranatrothen Krystallen vom Schmp. $110-111^{\circ}$.

0.2100 g Sbst.: 0.5377 g CO_2 , 0.1008 g H_2O . — 0.1783 g Sbst.: 18.7 ccm N (9° , 717 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » 69.83, » 5.33, » 11.89.

Chlorhydrat. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, auch ohne Wasserzusatz, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base. Im Uebrigen verhält es sich wie das Chlorhydrat der isomeren Base. Nach dem Umkrystallisiren bildet es goldgelbe Schuppen vom Schmp. 223° .

0.4430 g Sbst.: 0.2340 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 13.07.

Acetylderivat. Wird dargestellt wie das Isomere. Fläche, orange Tafeln vom Schmp. $192-193^{\circ}$.

0.2031 g Sbst.: 0.5049 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.2022 g Sbst.: 17.4 ccm N (8° , 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 68.09, H 4.96, N 9.93.

Gef. » 67.80, » 4.92, » 9.84.

2.4.4'-Trinitrostilben.

Dasselbe entsteht durch Condensation gleicher Moleküle Dinitrotoluol und *p*-Nitrobenzaldehyd nach dem für 2.4-Dinitrostilben angegebenen Verfahren. Man condensirt, bis die Masse in der Hitze erstarrt ist, und krystallisirt das mit Alkohol ausgekochte Reactionsproduct aus Nitrobenzol um. Citronengelbe, verfilzte Nadela vom Schmp. 240° . Die Nitrobenzolzutterlauge lässt mit absolutem Alkohol noch eine merkliche Menge Trinitrostilben fallen. In den meisten Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich, in siedendem Eisessig z. B. etwa 1:70.

Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Mit alkoholischem Kali giebt die Verbindung dieselbe Reaction wie das 2.4-Dinitrostilben.

0.2825 g Sbst.: 0.5512 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 722 mm).

C₁₄H₉O₆N₃. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.

Gef. » 53.21, » 2.81, » 13.61.

2.4.4'-Triamidostilben.

Die Reduction des Trinitrostilbens wird mit der entsprechend vergrößerten Menge salzsaurer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung genau wie die des Dinitrostilbens ausgeführt. Da das Triamidostilben in Wasser weit löslicher als das Diamidostilben und noch oxydabler ist, muss zur Isolirung der Base aus dem Zinndoppelsalz besonders vorsichtig gearbeitet werden. Man giebt in einen geräumigen Scheidetrichter etwas festes Natriumbicarbonat, dazu einen Theil der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes und schüttelt sofort mit Essigester. Dann setzt man allmählich abwechselnd Bicarbonat und Zinndoppelsalz zu, bis Alles eingetragen ist. Die sehr oxydable Base geht mit rother Farbe und violetter Fluorescenz in den Essigester. Man schüttelt möglichst schnell mehrmals aus, trocknet sofort mit Kaliumcarbonat und destillirt ab. Die zurückbleibende Base ist zwar stark braun, hat aber fast den richtigen Schmelzpunkt. Durch Umkrystallisiren aus Toluol unter den bei dem Diamidostilben angegebenen Vorsichtsmaassregeln erhält man sie schliesslich in kleinen, gelben Warzen vom Schmp. 176—177°.

0.2398 g Sbst.: 0.6577 g CO₂, 0.1478 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 29.0 ccm N (26°, 721 mm).

C₁₄H₁₅N₃. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.

Gef. » 74.80, » 6.85, » 18.31.

2.4.3'-Trinitrostilben.

Dasselbe entsteht mit mehr als 90 pCt. Ausbeute aus Dinitrotoluol und *m*-Nitrobenzaldehyd. Das mit Alkohol ausgekochte Rohproduct wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es in der Kälte fast unlöslich ist. Gelbe verfilzte Nadeln, die auch in siedendem absolutem Alkohol äusserst schwer löslich sind. Schmp. 183—184°. Mit alkoholischem Kali giebt der Körper bei gelindem Erwärmen eine grüne Lösung, die beim Kochen rothbraun wird.

0.1715 g Sbst.: 0.3339 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 25.1 ccm N (22.5°, 717 mm).

C₁₄H₉O₆N₃. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.

Gef. » 53.10, » 3.08, » 13.24.

2.4.3'-Triamidostilben.

Man reducirt das zugehörige Trinitrostilben in bekannter Weise. Hier empfiehlt es sich nicht, die aus dem Zinndoppelsalz frei gemachte Base mit Essigester auszuziehen, weil sie ausserordentlich leicht verschmiert, sondern man zersetzt das Zinnsalz durch Eingiessen

in concentrirte warme Natronlauge und erhält die Base so als gelben Niederschlag vom Schmp. ca. 103° . Durch Umkrystallisiren aus Toluol unter Befolgung der bei dem Diamidostilben angegebenen Vorsichtsmaassregeln kann man die Base in gelben Kryställchen vom Schmp. $112-113^{\circ}$ erhalten, doch tritt dabei sehr leicht theilweise Verschmierung ein. Solche Präparate erweichen schon bei $60-70^{\circ}$, auch wenn sie scheinbar rein sind, liefern aber bei der Analyse ebenfalls stimmende Zahlen.

0.1554 g Sbst.: 0.4276 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.1568 g Sbst.: 27.3 ccm N (24.5° , 723 mm). — 0.1302 g Sbst.: 22.2 ccm N (18° , 722 mm) (bei 60 bis 70° erweichendes Präparat).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.

Gef. » 75.04, » 6.96, » 18.49, 18.69.

2.4.2'-Trinitrostilben.

o-Nitrobenzaldehyd condensirt sich mit dem Dinitrotoluol weit weniger glatt als die *p*- und *m*-Verbindung. Nach der in gewöhnlicher Weise ausgeführten Condensation erstarrt das Reactionsproduct erst beim Anreiben mit Alkohol¹⁾. Das Rohproduct (ca. 40 pCt. der Theorie) enthält oft noch Dinitrotoluol, von dem es durch Umkrystallisiren aus Eisessig befreit wird. Grünlich-gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt $194-195^{\circ}$.

0.2328 g Sbst.: 0.4567 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1394 g Sbst.: 17.0 ccm N (15° , 719 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.

Gef. » 53.50, » 3.06, » 13.50.

Mit alkoholischem Kali giebt der Körper dieselbe Reaction wie die Isomeren.

2.4.2'-Triamidostilben.

Die Reduction des Trinitrokörpers, die Isolirung der Base aus dem weissen Zinndoppelsalz und ihre Reinigung wird ausgeführt wie bei dem 2.4.4'-Triamidostilben. Gelbe glänzende Krystalle aus Toluol; Schmp. $156-157^{\circ}$.

0.1885 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.1188 g H_2O . — 0.1754 g Sbst.: 30.6 ccm N (25° , 720 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.

Gef. » 74.92, » 7.00, » 18.40.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf andere nitrirte Benzolhomologe ausgedehnt.

¹⁾ Aus dem ziemlich verschmierten alkoholischen Filtrat lässt sich noch unveränderter Nitrobenzaldehyd wiedergewinnen.