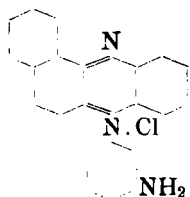
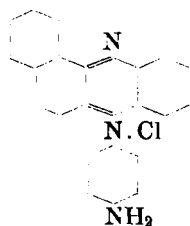


Isorosindulin No.15.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; scharfe Grenze bei $\lambda = 503 \mu\mu$. Der Rest des Spectrums ist nicht merklich beeinflusst.

Isorosindulin No.14.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; wenig scharfe Grenze, die den allmählichen Uebergang zur hellen Zone vermittelt, zwischen $\lambda = 508 \mu\mu$ und $\lambda = 498 \mu\mu$. Der Rest des Spectrums ist gleichmässig kaum merklich verdunkelt.

Interessant ist hierbei die Beobachtung, dass, während der Einfluss der in Meta-Stellung zum Azonium-Stickstoff befindlichen Amino-Gruppe fast unmerklich klein ist, dieselbe Gruppe in Para-Stellung eine recht deutliche, die Absorption verstärkende Wirkung auf die weniger brechbaren Strahlen ausübt.

Genf, Juli 1901, Universitätslaboratorium.

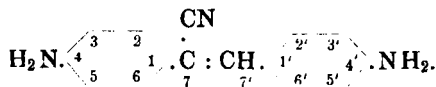
474. Martin Freund: Ueber einige isomere Diamidobasen des 7-Cyanstilbens.

(Nach Versuchen von Hrn. G. de Ridder.)

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. des physical. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bekanntlich liefert das *p*-Diamidostilben, analog dem Benzidin, substantive Tetrazofarbstoffe¹⁾. Ebenso verhält sich, wie ich gelegentlich beobachtet habe, das 4,4'-Diamido-7-cyanstilben,



Zu Letzterem gelangt man durch Condensation von *p*-Nitrobenzylcyanid mit *p*-Nitrobenzaldehyd und Reduction des dabei entstehenden Dinitrocyanstilbens. Da auch die Ortho- und Meta-Nitroderivate der

¹⁾ D. R.-P. No. 39756, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, Bd. I, S. 513.

beiden Componenten sich leicht vereinigen lassen, schien es nicht ohne Interesse, eine Anzahl isomerer Diamidocyanstilbenderivate zu bereiten und den Einfluss, welchen die Stellung der beiden Amidögruppen auf die Eigenschaften der Tetrazofarbstoffe ausübt, zu ermitteln. Während Hr. Gustav de Ridder im hiesigen Laboratorium mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Pschorr¹⁾, in welcher derselbe nachwies, dass die mittels *o*-Nitrobenzaldehyd erhältlichen Cyanstilbenderivate bei der Reduction sich zu Amidochinolin-Verbindungen umlagern.



Wir haben dies für die Substanzen, welche durch Vereinigung von *o*-Nitrobenzaldehyd mit *o*- und *p*-Nitrobenzylcyanid entstehen, bestätigt gefunden.

Der Vergleich hat sich daher nur erstreckt auf *p,p*-, *m,m*- und *m,p*-Diamidocyanstilben. Bei der Kuppelung mit H-Säure liefern alle drei Basen kräftig substantive Farbstoffe, von denen der erste tiefblau, der zweite bläulich roth aufzieht, während die Nuance des dritten in der Mitte liegt. Analog ist das Verhalten der mit R-Salz erhaltenen Farbstoffe; mit der *p,p*-Verbindung wurde ungebeizte Baumwolle blauviolet, mit der *m,m*-Verbindung lachsfarben gefärbt, während die Färbung mit der *m,p*-Verbindung dazwischen lag.

Bischoff²⁾ hat aus dem von ihm entdeckten *o,o*-Diamidostilben eine Reihe von Azofarbstoffen hergestellt, welche nach seiner Angabe ebenfalls substantiv sind. Wir haben bei der Kuppelung mit H-Säure einen Farbstoff erhalten, der nur sehr schwach mit rothblauer Farbe auf ungebeizte Baumwolle zog.

4.4'-Dinitro-7-cyan-stilben³⁾.

Wird das von Victor Meyer⁴⁾ entdeckte 7-Cyanstilben vom Schmp. 83° in die 9-fache Menge rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen, so erstarrt die Lösung bald zu einem Brei gelber, seidenglänzender Nadeln, welche, aus Eisessig krystallisirt, bei 215° schmelzen.

0.1768 g Subst.: 0.3971 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1743 g Subst.: 20.8 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₅H₉N₃O₄. Ber. C 61.02, H 3.05, N 14.2.

Gef. » 61.25, » 3.35, » 13.88.

¹⁾ Diese Berichte 29, 496 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 21, 2078 [1888].

³⁾ Die Bezifferung entspricht den Vorschlägen in Meyer-Jacobson's Lehrbuch, Bd. II, Theil II, S. 175.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 250, 124.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt 60–70 pCt. des Ausgangsmaterials. Die salpetersaure Lösung liefert beim Ausspritzen mit Wasser noch eine weitere Menge von Krystallen, welche aber ein durch Umkrystallisiren nicht zu trennendes Gemisch verschiedener Nitrokörper repräsentirt.

Der Analyse zu Folge sind zwei Nitrogruppen in das Molekül eingetreten; dass dieselben beide in Parastellung sich befinden, geht aus der Identität des Körpers mit dem Product hervor, welches erhalten wird, wenn man *p*-Nitrobenzylcyanid und *p*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natriumäthylatlösung versetzt. Dabei tritt zuerst intensive Blaufärbung auf, welche bald verschwindet, indem sich gleichzeitig Krystalle vom Schmp. 215° auscheiden.

4.4'-Diamido-7-cyan-stilben.

Der Dinitrokörper wurde mit etwa der zehnfachen Menge Salzsäure und einem Ueberschuss von Zinn eine Stunde lang erwärmt, das Reactionsproduct dann mit kochendem Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat mit Alkali bis zur Lösung des ausfallenden Zinnoxiduls versetzt. Der Amidokörper wird dabei in Flocken erhalten, welche aus Alkohol in Form von rothbraun gefärbten Nadelchen herauskommen; sie schmelzen bei 188°.

0.1765 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 26.79 ccm N (16°, 769 mm).

C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 76.6, H 5.5, N 17.8.

Gef. » 76.1, » 5.8, » 17.6.

Der starken Färbung des Körpers halber konnte man an das Vorliegen einer Azoverbindung, gebildet durch das Zusammentreten zweier Moleküle des Dinitrokörpers, denken. Der Körper besitzt aber, wie zwei Siedepunktsbestimmungen in Chloroformlösung zeigten, die einfache Formel, deren Richtigkeit auch durch Titration mit Nitrit dargethan wurde.

3.3'-Dinitro-7-cyan-stilben.

Versetzt man molekulare Mengen von *m*-Nitrobenzylcyanid und *m*-Nitrobenzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung mit wenig Natriumäthylat, so erhält man bei einigem Stehen einen Brei von bräunlichen Krystallen, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 204° schmelzen.

0.153 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 764 mm).

C₁₅H₉N₃O₄. Ber. N 14.2. Gef. N 14.5.

3.3'-Diamido-7-cyan-stilben.

Das so gewonnene *mm*-Dinitrocyanstilben wurde in wenig Eisessig gelöst, dann durch Zusatz von etwa der zehnfachen Menge con-

centrirter Salzsäure in fein vertheilter Form wieder ausgefällt und so lange in der Wärme mit Zinn behandelt, bis klare Lösung eingetreten war. Letztere gab, mit überschüssiger Natronlauge behandelt, einen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff lieferte das Filtrat beim Füllen mit Alkali die Base in reinem Zustande. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelben, abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.1861 g Sbst.: 0.5259 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 24.8 ccm N (17°, 763 mm).

C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 76.6, H 5.52, N 17.8.

Gef. » 77.1, » 5.9, » 18.1.

2.2'-Dinitro-7-cyan-stilben.

0.95 g *o*-Nitrobenzylcyanid und 1 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass beim Abkühlen nichts auskrystallisirte. Beim Zutropfen von Natriumäthylatlösung tritt Blaufärbung auf, welche beim Rühren und guten Kühlen unter Abscheidung von Nadelchen wieder verschwindet. Die Reaction ist beendet, wenn das Aethylat keine Färbung mehr hervorruft.

Nach dem Krystallisiren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 169—171°.

0.1036 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0356 g H₂O.

C₁₅H₉N₃O₄. Ber. C 61.02, H 3.05.

Gef. » 61.2, » 3.8.

4.3'-Diamido-7-cyan-stilben.

Der erforderliche Dinitrokörper wurde nach den Angaben von Remse¹⁾ durch Condensation von *p*-Nitrobenzylcyanid und *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumäthylat erhalten; aus Eisessig krystallisirt, bildet er feine Nadelchen vom Schmp. 195°. Die Verwandlung in die Diamidobase geschah in derselben Weise wie bei der 3.3'-Verbindung; zur Reinigung wurde sie in ihr Chlorhydrat verwandelt, welches beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung als feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Die hieraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, in abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 108—110°.

0.1824 g Sbst.: 0.5120 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.1677 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 76.6, H 5.5, N 17.8.

Gef. » 76.56, » 5.8, » 17.84.

4.2'-Dinitro-7-cyan-stilben.

Werden molekulare Mengen von *p*-Nitrobenzylcyanid und *o*-Nitrobenzaldehyd in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass auch beim

¹⁾ Diese Berichte 23, 3135 [1890].

Kühlen mit Eis nichts auskrystallisirt, so scheidet sich, wenn man reichliche Mengen Natriumäthylat hinzufügt, aus der intensiv gefärbten, kalten Lösung das Dinitrocyanstilben ab, welches, wie Remse¹⁾ angiebt, aus Eisessig in farblosen Nadelchen, Schmp. 184°, krystallisirt. Condensirt man die beiden Nitroverbindungen, in wenig warmem Alkohol gelöst und unter Zusatz einer geringen Menge von Aethylat, so scheidet sich ein Körper ab, der aus Eisessig in Krystallen vom Schmp. 135—138° herauskommt. Die Analysen führen zur Formel $C_{15}H_{11}N_3O_5$.

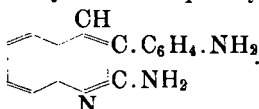
0.1962 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 759 mm).

Ber. C 57.48, H 3.51, N 13.46.

Gef. » 57.29, » 3.77, » 13.76.

Dieser Körper ist als 2.4'-Dinitro-7-oxy-7'-cyan-diphenyläthan, $NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH(CN).C_6H_4.NO_2$, aufzufassen, denn sowohl durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser und Ammoniak, als auch durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat geht er unter Wasserabspaltung in das Stilbenderivat vom Schmp. 184° über.

Py-1-Amido-Py-2-amidophenyl-chinolin,



Der Dinitrokörper vom Schmp. 184° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Alkali bis zur Lösung des Zinnoxiduls versetzt. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Filtrat alkalisch gemacht und die ausfallende Base sofort in Aether aufgenommen. Das beim Einleiten von Chlorwasserstoff sich ausscheidende Chlorhydrat lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren. Es bildet feine, graue, gegen 250° sich zersetzende Nadelchen, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

0.2624 g Sbst.: 0.5329 g CO_2 , 0.1287 g H_2O . — 1.236 g Sbst. verloren bei 135° 0.0736 g H_2O .

$C_{15}H_{13}N_3 \cdot 2HCl + H_2O$. Ber. C 55.2, H 5.23, H_2O 5.5.

Gef. » 55.38, » 5.44, » 5.98.

Das von Pschorr erhaltene Py-1-Amido-Py-2-phenyl-chinolin lässt sich nicht diazotiren; ganz analog nimmt die hier beschriebene Base nur in der Amidogruppe, welche sich im Benzolrest befindet, salpetrige Säure auf.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3135 [1890].