

Fucose von $[\alpha]_D = -75.20^\circ$ verarbeitet wurde. Die Ausbeute betrug 33 g, gegen 3–3½ g, die Widtsoe und Tollens bei Anwendung von 4 kg *Fucus serratus* erhielten¹⁾.

Die Reduktion der Fucose wurde auf dieselbe Weise, wie seinerzeit bei der Rhodeose, bewerkstelligt, nämlich durch 2½-prozentiges Natriumamalgam unter Kühlen, Turbinieren, wobei die Reaktionsflüssigkeit mittels verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten war. Die Wasserstoffanlagerung fand nur sehr langsam statt, so daß die ganze Operation mehrere Wochen in Anspruch nahm (das gebildete Natriumsulfat wurde von Zeit zu Zeit durch Fällen mit Alkohol und Abdampfen der Flüssigkeit entfernt).

Aus dem rohen Reduktionsprodukte erhielten wir durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol den reinen Fucit in silberglänzenden Blättchen. Er schmolz zwischen 153–154°, also übereinstimmend mit dem Rhodeit (153.5°), und hatte auch die richtige Zusammensetzung C₆H₁₄O₅.

Ber. C 43.37. Gef. C 43.30.

Er drehte in wäßriger Lösung schwach rechts. 13 ccm der Lösung enthielten 0.3991 g Fucit und 1.3 g krystallisierten Borax. Bei 20° fanden wir $[\alpha]_D^{20} = +4.7^\circ$, während der erstere von uns mit Bulíř seinerzeit für den Antipoden Rhodeit unter ähnlichen Verhältnissen $[\alpha]_D = -4.6^\circ$ gefunden hatten.

Durch Kombinierung von äquimolekularen Mengen Fucit und Rhodeit in heißem, absolutem Alkohol haben wir eine kleine Menge racemischen Fucits (= d,l-Rhodeit) dargestellt. Er schmolz zwischen 168–170°, also übereinstimmend mit dem Präparate, das seinerzeit der estere von uns mit Bulíř durch Reduktion der racemischen Rhodeose erhielt.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. Böhm. Techn. Hochschule.

466. P. Pfeiffer und E. Kramer: Zur Kenntnis der Nitro-tolane.

(Eingegangen am 4. November 1913.)

Nachdem wir vor kurzem die Darstellung und die Eigenschaften des o,o'-Dinitro-tolans beschrieben haben²⁾, soll im Folgenden auf das p,p'- und o,p'-Dinitro-tolan eingegangen werden.

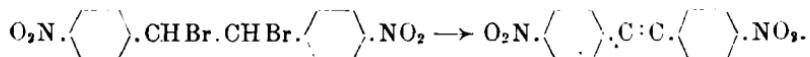
Vor einer Reihe von Jahren haben Elbs und Bauer³⁾ die Einwirkung von Natronkalk auf das Dibromid des p,p'-Dinitro-stilbens

¹⁾ B. 33, 139 [1900].

²⁾ B. 45, 1829 [1912]; siehe auch Kliegl und Haas, B. 44, 1209 [1911].

³⁾ J. pr. 2] 34, 345 [1886].

untersucht. Sie erhielten einen Körper vom Schmp. 288°, welchen sie für das *p,p'*-Dinitro-tolan ansahen, indem sie von der Voraussetzung ausgingen, daß, entsprechend nachstehender Gleichung, Bromwasserstoff abgespalten worden sei:



Die nähere Untersuchung hat nun gezeigt, daß sich Elbs und Bauer in der Beurteilung der Natur ihres Reaktionsproduktes getäuscht haben; es liegt in ihm nicht *p,p'*-Dinitro-tolan, sondern *p,p'*-Dinitro-stilben vor, dessen Schmelzpunkt wir zu 286° fanden.

Die Identität des Natronkalk-Einwirkungsproduktes mit dem *p,p'*-Dinitro-stilben ergibt sich vor allem daraus, daß die beiden Körper sich zum Verwechseln ähnlich sehen, den gleichen Schmelzpunkt haben und in der Mischprobe keine Depression zeigen; sie bilden, aus Pyridin krystallisiert, glänzende, gelbe, flache Nadeln, die allein und in der Mischprobe bei 286° schmelzen. Bestätigt wird diese Ansicht durch das Verhalten des Natronkalk-Einwirkungsproduktes bei der Bromierung. Es entsteht ein farbloses Bromid, welches in jeder Beziehung identisch mit dem Bromid des *p,p'*-Dinitro-stilbens ist; dieses Bromid lag bisher nur in pulvriger Form vor; durch Umkrystallisieren aus viel Aceton ließ es sich in farblosen, kleinen Krystallchen erhalten¹⁾), die unter vorhergehender Zersetzung bei 286—288° schmelzen.

Bei der Bildung des Elbs-Bauerschen Körpers ist also Brom und nicht Bromwasserstoff abgespalten worden. Eine derartige Bromabspaltung tritt nun auch beim Erwärmen des Dinitro-stilben-bromids mit Pyridin ein; beim Erkalten der Pyridinlösung scheiden sich die charakteristischen, gelben, flachen Nadeln des *p,p'*-Dinitro-stilbens vom Schmp. 286° aus. P. Ruggli²⁾ hat dieses Reaktionsprodukt irrtümlicherweise für *p,p'*-Dinitro-tolan gehalten; das von ihm beschriebene *p,p'*-Diamino-tolan ist daher nichts andres als *p,p'*-Diamino-stilben.

Das wirkliche *p,p'*-Dinitro-tolan, dessen Schmelzpunkt bei 210—211° liegt, läßt sich leicht aus dem bisher noch unbekannten Chlorid des Dinitro-stilbens, $\text{O}_2\text{N} \left(\begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ | \end{array} \right) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \left(\begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ | \end{array} \right) \cdot \text{NO}_2$, darstellen. Dieses Chlorid bildet kleine, hellgelbstichige, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 302°. Erwärm't man es im Einschmelzrohr mit Pyridin auf 170—180°, so geht es in den Monochlorkörper, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vom Schmp. 144° über; dieser liefert beim Erhitzen mit Natronkalk in normaler Reaktion das gesuchte *p,p'*-Dinitro-

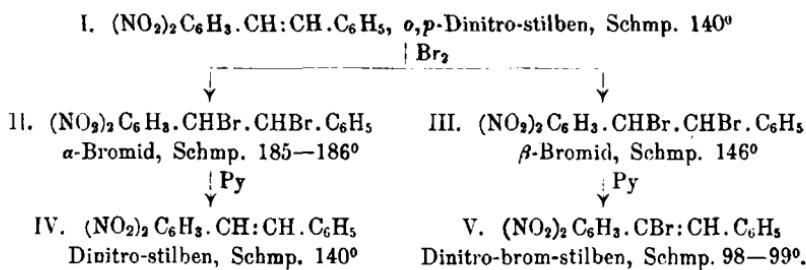
¹⁾ Siehe auch P. Ruggli, A. 399, 180.

²⁾ P. Ruggli, l. c.

tolan, welches auch direkt aus dem Dichlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnen werden kann. Aus Alkohol krystallisiert der Tolan-Körper in hellgelbstichigen, glänzenden, flachen Nadeln, die chlorfrei sind; mit Brom geht er in ein Dibromid vom Schmp. 244° über, welches grundverschieden von dem oben erwähnten Dinitro-stilben-bromid ist, indem es sich beim Erwärmen mit Pyridin nicht verändert.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß korrespondierende Äthylenchloride und -bromide sich in ihrem Verhalten gegen Basen, speziell gegen Pyridin, dadurch wesentlich voneinander unterscheiden können, daß das Chlorid normalerweise Chlorwasserstoff, das Bromid aber in der Hauptsache Brom abgibt. Das obige Paar: *p,p'*-Dinitro-stilben-chlorid und *p,p'*-Dinitro-stilben-bromid stellt einen neuen Fall dieser Art dar. Für die Darstellung von reinen Tolauen sind also die Stilbenbromide nur mit Vorsicht zu verwenden.

In der betreffenden Arbeit wurde ferner betont, daß sich in der Stilbenreihe nicht nur korrespondierende Chloride und Bromide, sondern auch stereoisomere Bromide ganz verschiedenartig gegen ein und dasselbe Reagens verhalten können. Wie die folgende Tabelle an einem charakteristischen Beispiel zeigt, nimmt Pyridin aus dem höher schmelzenden (α)-Bromid des *o,p*-Dinitro-stilbens in der Hauptsache Brom heraus, während das isomere, niedriger schmelzende (β)-Bromid mit Pyridin in den Monobrom-Körper V übergeht:



Aus diesem Dinitro-monobrom-stilben ließ sich nun durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Soda das zu dem *p,p'*-Dinitro-tolan isomere *o,p*-Dinitro-tolan, $O_2N \begin{array}{c} | \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ | \\ C_6H_5 \end{array} NO_2$, gewinnen; es bildet

prismatische Nadeln vom Schmp. 112—112.5°; sein Dibromid schmilzt bei 141—142°.

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 45, 1810 [1912].

Über die Reaktionsunterschiede der beiden Dinitro-tolane sei Folgendes mitgeteilt: *p,p'*-Dinitro-tolan löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ohne charakteristische Farbenreaktion auf (die Lösungsfarbe ist gelb), dagegen gibt *o,p*-Dinitro-tolan mit diesem Reagens eine tief blauviolette Lösung. Da sich nun *o,p*-Dinitro-stilben gegen konzentrierte Schwefelsäure indifferent verhält, *o*-Nitro-tolan¹⁾ aber ganz das Verhalten des *o,p*-Dinitro-tolans zeigt — seine Schwefelsäurelösung ist tiefviolettfarbt —, so ist für das Zustandekommen der Farbenreaktion *ortho*-Stellung von Nitrogruppe und Acetylenlücke erforderlich; die Ursache der Reaktion soll noch erforscht werden.

Setzt man die hellgelb bis gelb gefärbten Pyridinlösungen der beiden Dinitro-tolane dem Sonnenlicht aus, so tritt beim *p,p'*-Dinitro-tolan keine wesentliche Veränderung ein; der *o,p*-Körper aber isomerisiert sich unter diesen Bedingungen zu dem rubinroten Nitro-phenyl-isatogen²⁾:



welches man beim Verdunsten der belichteten Pyridinlösung direkt in schön krystallisierter Form in einer Ausbeute von 62 % erhält.

Experimentelles.

1) *p,p'*-Dinitro-stilben-chlorid, O₂N.C₆H₄.CHCl.CHCl.C₆H₄.NO₂.

Man suspendiert gepulvertes *p,p'*-Dinitro-stilben (Darst. siehe Elbs und Bauer, J. pr. [2] 84, 345 [1886]) in Chloroform, sättigt die Aufschlämung mit Chlor und lässt sie ca. 5 Tage lang im Sonnenlicht stehen. Es scheiden sich dann an den Wandungen des Gefäßes schwach gelblich gefärbte, glänzende Kräställchen ab, die abfiltriert und so lange aus Eisessig umkristallisiert werden, bis sie den maximalen Schmelzpunkt von 302° besitzen. Das CHCl₃-Filtrat gibt beim Verdunsten eine hellgelbe, honigartige Masse, aus der sich durch Verreiben mit Äther und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Eisessig noch etwas Chlorid gewinnen lässt. Zu lange Einwirkung von Chlor auf Dinitro-stilben führt leicht zur Entstehung höher chlorierter Produkte, ist also zu vermeiden.

Kleine, kompakte, hellgelbstichige, durchsichtige Krystalle, die in heißem Benzol, Eisessig und Chloroform schwer löslich sind; viel leichter lösen sie sich in Essigester.

¹⁾ Über diesen Tolan-Körper und sein Licht-Umlagerungsprodukt soll demnächst berichtet werden.

²⁾ B. 45, 1819 [1912].

0.1250 g Sbst.: 0.1082 g AgCl. — 0.1125 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. — 0.1045 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 712 mm). — 0.1048 g Sbst.: 8.4 ccm N (28.5°, 720 mm).

Ber. Cl 20.82, N 8.23.
Gef. » 20.41, 20.64, » 8.39, 8.53.

2. *p,p'*-Dinitro- μ -chlor-stilben, O₂N.C₆H₄.CCl:CH.C₆H₄.NO₂.

Erwärmst man *p,p'*-Dinitro-stilben-chlorid auf dem Wasserbad mit Pyridin (etwa 6 Stunden lang), so bleibt es unverändert. Zur Darstellung des Monochlor-Körpers erhitzt man ein Gemisch von 5 g Dichlorid und 10 g Pyridin 4 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 170—180°. Es resultiert eine braune Lösung; man gießt sie in Wasser und krystallisiert den schmutzigen Niederschlag aus Alkohol um.

Der reine Monochlor-Körper bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, die bei 144° schmelzen; sie sind gut löslich in Benzol, etwas schwerer löslich in Alkohol; in leicht siedendem Ligroin lösen sie sich nur minimal.

0.1027 g Sbst.: 0.0461 g AgCl. — 0.0919 g Sbst.: 0.0424 g AgCl. — 0.1043 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 727 mm). — 0.0809 g Sbst.: 7.3 ccm N (26°, 725 mm).

Ber. Cl 11.66, N 9.22.
Gef. » 11.10, 11.41, » 9.58, 9.53.

3. *p,p'*-Dinitro-tolan, O₂N.〈 〉.C:C.〈 〉.NO₂.

a) Darstellung aus dem Dichlorid des Dinitro-stilbens.

Man schlammst 3.2 g gut gepulvertes Chlorid in Alkohol auf, gibt eine mit etwas Wasser versetzte alkoholische Lösung von 1 g Kali hinzu und erhitzt das Ganze auf dem Wasserbad am Steigrohr zum Sieden. Nach etwa 4—6 Stunden unterbricht man den Versuch, läßt die Flüssigkeit erkalten, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält schöne, hellgelbe, flache Nadeln, die zunächst noch etwas chlorhaltig sind und so bei 208° schmelzen. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wird schließlich ein vollständig chlorfreies Produkt erhalten; es schmilzt bei 211°.

b) Darstellung aus Dinitro-monochlor-stilben.

Man versetzt 5 g des Monochlor-Körpers mit 25 g Natronkalk und erhitzt das Gemenge 2 Stunden lang in einem Tiegel im Ölbade auf 170—180°. Die braune Reaktionsmasse gibt man in verdünnte Salzsäure; es entsteht ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und zunächst aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Alkohol allein oder auch aus Eisessig umkrystallisiert wird. Hellgelbstichige, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 210°. Sie sind vollständig chlorfrei (0.0816 g

Sbst. gaben kein Silberchlorid); eine Mischprobe der nach a) und b) dargestellten Dinitro-tolane zeigte keine Depression.

0.1122 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1060 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 728 mm).

Ber. N 10.48. Gef. N 10.37, 10.53.

Das *p,p'*-Dinitro-tolan löst sich in viel siedendem Alkohol und Eisessig; in Äther ist es sehr wenig löslich. Eine Pyridinlösung von Kaliumpermanganat wird durch den Tolan-Körper schnell entfärbt. Setzt man ihn dem Sonnenlicht aus, so bleibt er, im Gegensatz zum Verhalten des *o,p*-Dinitro-tolans, unverändert; seine Pyridinlösung wird im Sonnenlicht gelb, nimmt aber keine Orangefärbung an. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4. *p,p'*-Dinitro-tolan-bromid, O₂N.C₆H₄.CBr:CBr.C₆H₄.NO₂.

Man versetzt eine Suspension von *p,p'*-Dinitro-tolan in Äther mit Brom und läßt das Ganze einige Tage lang stehen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt dann eine rote, stechend riechende Flüssigkeit, die allmählich partiell erstarrt. Man preßt die Masse auf Ton ab und krystallisiert das Rohprodukt (Schmp. 233°) mehrfach aus Chloroform oder Eisessig um.

Der Körper bildet kleine, glänzende, prismatische Krystalle mit gelblichem Stich, die ziemlich scharf bei 244° zu einer nur wenig gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Sie sind gut löslich in heißem Chloroform und heißem Benzol; in Eisessig lösen sie sich relativ schwer. Erwärmst man das Bromid auf dem Wasserbad mit Pyridin, so bleibt es unverändert. Eine Lösung von Kaliumpermanganat in Pyridin wird durch den Körper nicht entfärbt.

0.1778 g Sbst.: 0.1555 g Ag Br. — 0.1215 g Sbst.: 7.5 ccm N (26°, 726 mm).

Ber. Br 37.38, N 6.56.

Gef. » 37.22, » 6.48.

5. *p,p'*-Dinitro-stilben-bromid, O₂N.C₆H₄.CHBr.CHBr.C₆H₄.NO₂.

Nach Elbs und Bauer stellt man das Bromid so dar, daß man den Stilben-Körper fein verreibt, in dünner Schicht auf eine Glasplatte bringt und dann Bromdämpfen aussetzt.

Wir verfuhr folgendermaßen: Wir schlammten pulverisiertes *p,p'*-Dinitro-stilben in wenig Eisessig auf, versetzten die Flüssigkeit mit einem großen Überschuß von Brom und ließen das Ganze eine Woche lang im Licht stehen. Dann verdünnten wir das Gemisch mit etwas Wasser, saugten den Niederschlag ab und wuschen ihn mit Alkohol. Das so erhaltene Rohprodukt kry stallisierten wir aus viel heißem Aceton um.

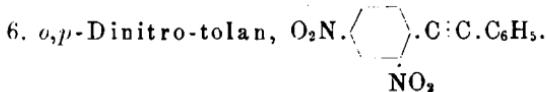
Es resultierten kleine, glänzende, farblose Kryställchen vom Schmp. 286—288°¹⁾.

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt bezieht sich auf ein durch das Erhitzen weit gehend zersetzes Produkt.

Einwirkung von Pyridin. Die ursprünglich hellgelbe Lösung des Bromids in Pyridin färbt sich beim Kochen allmählich braungelb. Beim Verdünnen der erhitzen Lösung mit Wasser setzen sich gelbe Flocken ab; krystallisiert man sie aus Pyridin um, so entstehen schöne gelbe, vollständig halogenfreie, flache Nadeln vom Schmp. 286°, die den aus Pyridinlösung erhaltenen Krystallen des Dinitro-stilbens (F. 286°) zum Verwechseln ähnlich sehen. Dementsprechend gab eine Mischprobe beider Substanzen keine Depression; ihre Identität ist also sichergestellt.

Einwirkung von Natronkalk. Ein fein zerriebenes Gemenge von 5 g krystallisiertem Dibromid und 10 g Natronkalk wurde im Ölbad 4 Stunden lang auf 170—190° erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der gelbe, flockige Niederschlag wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert; es entstanden gelbe, halogenfreie Nadeln vom Schmp. 270°; durch Umkrystallisieren der Substanz aus Pyridin stieg der Schmelzpunkt auf 286°. Das so gereinigte Reaktionsprodukt war von dem aus Pyridin krystallisierten Dinitro-stilben (F. 286°) schon äußerlich nicht zu unterscheiden; die Identität der beiden bei 286° schmelzenden Körper ergab sich daraus, daß ihre Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression zeigte und daß ihre Bromide im Aussehen und in den Eigenschaften völlig übereinstimmten.

Als bei einem zweiten Versuch ein Gemisch von 1 g Bromid und 10 g Natronkalk ca. 6 Stunden lang auf 200—210° erwärmt wurde, entstand wiederum als Hauptprodukt Dinitro-stilben vom Schmp. 286°.



Man erwärmt 1 g *o,p*-Dinitro- μ -brom-stilben¹⁾ 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 1 g wasserfreier Soda. Dann gibt man zu der Reaktionsflüssigkeit Wasser hinzu und läßt das Ganze erkalten. Es scheidet sich eine gelbe, kristallinische Masse aus (Ausbeute 0.7 g), die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig bildet das Dinitro-tolan schöne gelbe, prismatische, vollständig bromfreie Nadeln, die bei 112—112.5° schmelzen.

Der Körper färbt sich im hellen Tageslicht allmählich orange bis rot; er ist sehr leicht löslich in Pyridin, auch löst er sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Eisessig und heißem Alkohol. Seine Lösung in Pyridin entfärbt eine Pyridinlösung von Kaliumpermanganat sehr schnell.

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 45, 1816 [1912].

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Dinitro-tolan mit tief blau-violetter Farbe. Setzt man die je nach der Konzentration hellgelb-bis gelb gefärbte Pyridinlösung des Tolan-Körpers dem Sonnenlicht aus, so färbt sie sich bald tief orangerot; beim Verdunsten der belichteten Lösung scheiden sich die rubinroten Blättchen des Nitrophe-nyl-isatogens vom Schmp. 205—206° ab. Ausbeute etwa 62%.

Gibt man zur ätherischen Lösung des Dinitro-tolans Brom hinzu und lässt dann die Flüssigkeit langsam verdunsten, so hinterbleibt ein gelblicher, krystallinischer Rückstand, der beim Umkristallisieren aus Alkohol fast farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln vom Schmp. 141—142° gibt; es liegt hier das Dibromid des *o,p*-Dinitro-tolans vor.

Analyse. Die Analysen des Dinitro-tolans und Dinitro-tolan-bromids beziehen sich auf Substanzproben, die aus einem mit Dinitro-stilben verunreinigten Dinitro-brom-stilben dargestellt worden waren (siehe hierzu die Angaben über die Bildung des Monobrom-Körpers, B. 45, 1815, 1816 [1912]); sie enthielten demnach etwas der entsprechenden Stilben-Körper, Dinitro-stilben resp. Dinitro-stilben-bromid beigemengt, was aber für die angegebenen Analysen ohne Bedeutung ist.

Dinitro-tolan. 0.1308 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1120 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 726 mm).

Ber. N 10.48. Gef. N 10.47, 10.39.

Dinitro-tolan-bromid. 0.1102 g Sbst.: 0.0965 g AgBr. — 0.1344 g Sbst.: 0.1179 g AgBr.

Ber. Br 37.38. Gef. Br 37.27, 37.33.

Zürich, Chem. Universitäts-Laborat. im November 1913.

467. Heinrich Biltz und Paul Damm: Über die Gewinnung von Dialursäuren und Uramilen.

(Eingegangen am 8. November 1913.)

Zu Synthesen brauchten wir größere Mengen von Uramil und seinen Methyl-Derivaten. Von den letzteren waren einige nicht in reinem Zustande bekannt; bei fast allen war der Weg der Darstellung nicht bequem und die Ausbeute mangelhaft. Wir haben deshalb versucht, bekannte Methoden zu verbessern und neue zu finden.

Die Uramile werden entweder durch Zersetzung von thionursauren Salzen mit Mineralsäuren¹⁾ oder aus Alloxantinen durch Kochen mit Ammoniumchlorid-Lösung²⁾ erhalten; statt Ammonium-

¹⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 268, 274 [1838].

²⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 310 [1838].