

Verbindung	Absolute Temp. der Dissoziatiou	Bildungswärme
Cu(CNS) ₂ , 6 NH ₃	258 ⁰	8.9 Cal.
Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ , 5 NH ₃	270	9.3 »
Cu(ClO ₃) ₂ , 6 NH ₃ ¹⁾	284	9.8 »
Cu(NO ₃) ₂ , 6 NH ₃	284	9.8 »
CuS ₂ O ₆ , 5 NH ₃	298	10.4 »
Cu C ₂ O ₄ , 5 NH ₃ ²⁾	308.5	10.8 »
Cu(ClO ₄) ₂ , 6 NH ₃	330	11.6 »
Cu(CO ₂ H) ₂ , 4 NH ₃	332	11.7 »
Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ , 4 NH ₃ ³⁾	346	12.2 »
Cu(J O ₃) ₂ , 5 NH ₃ ¹⁾	358	12.7 »
CuS ₄ O ₆ , 4 NH ₃	366	13.0 »
CuSO ₄ , 5 NH ₃ ³⁾	374	13.3 »
CuCl ₂ , 6 NH ₃ ⁴⁾	377.5	13.5 »
Cu(CNS) ₂ , 4 NH ₃	>383	>13.7 »
CuBr ₂ , 6 NH ₃ ⁴⁾	391	14.0 »
CuJ ₂ , 6 NH ₃ ²⁾	393	14.1 »
Cu(ClO ₃) ₂ , 4 NH ₃ ¹⁾	431	15.6 »
CuSO ₄ , 4 NH ₃ ³⁾	442.5	16.0 »
Cu(NO ₃) ₂ , 4 NH ₃	479	17.4 »
CuS ₂ O ₆ , 4 NH ₃	523.5	19.3 »
Cu(ClO ₄) ₂ , 4 NH ₃ ⁵⁾	541	20.0 »

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

216. Paul Pfeiffer: Farbendimorphismus bei Stilben-Derivaten.

[Unter experimenteller Mitarbeit von S. Braude, J. Kléber,
G. Marcon und P. Wittkop.]

(Eingegangen am 30. September 1915.)

1. Die verschiedenfarbigen Formen⁶⁾.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Nitro-methoxy-stilbene wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß viele dieser Verbindungen in zwei verschiedenfarbigen Formen auftreten. einer gelben und einer orangen.

¹⁾ Ephraim und Jahnsen, B. 48, 46 [1915].

²⁾ Ephraim und Bolle, B. 48, 648 [1915].

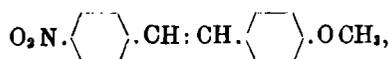
³⁾ Ephraim, Ph. Ch. 83, 210 [1913].

⁴⁾ Ephraim, Ph. Ch. 81, 513 [1913].

⁵⁾ Salvadori, G. 42, I, 458 [1912].

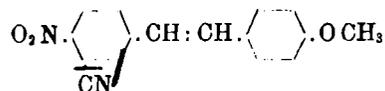
⁶⁾ Einzelheiten über die Darstellung der Stilbene siehe im experimentellen Teil.

Das ist schon beim 4-Nitro-4'-methoxy-stilben:

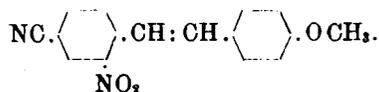


der Fall. Aus heißem Eisessig krystallisiert der Körper in orangestichig gelben Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 132—134°. Versetzt man seine verdünnte Benzollösung mit Ligroin und schüttelt schnell um, so scheiden sich grünstichig-gelbe, dünne Nadeln aus, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 100° orangestichig-gelb färben und dann, wie die orangegelben Krystalle, bei 132—134° schmelzen. Auch im pulverisierten Zustand zeigen die beiden Formen charakteristische Farbenunterschiede.

Das 2-Cyanderivat des Nitro-methoxy-stilbens von der Formel:

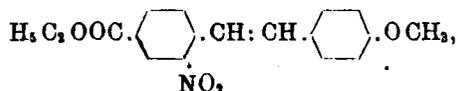


tritt ebenfalls in zwei Formen auf. Aus der heißen Eisessiglösung des Rohprodukts erhält man beim Erkalten glänzende, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 198°. Zur Isolierung einer gelben Form gießt man die abgekühlte Eisessiglösung des orangefarbenen Produkts in kaltes Wasser. Es entsteht ein gelber, pulvriger, wasserfreier Niederschlag, der sich bei etwa 170° orangestichig, bei 180° vollkommen orange färbt und dann ebenfalls bei 198° schmilzt. Es ist in diesem Falle nicht gelungen, beide Formen in krystallisiertem Zustand zu gewinnen. Mehr Erfolg hatten wir bei dem isomeren Cyan-nitro-methoxy-stilben:



Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form bildet leuchtend orangefarbene, prismatische Krystalle; sie entsteht beim langsamen Verdunsten der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Stilbens in Eisessig oder Benzol. Beim schnellen Erkalten der heißen Stilbenlösungen scheiden sich kleine, gelbe, glänzende Blättchen ab, die sich an der Luft tagelang unverändert halten; bei 120—125° werden sie in wenigen Minuten orangefarben und schmelzen dann, wie die orangen Krystalle, bei 157—158°. Läßt man die Benzollösung des Stilbenkörpers bei etwa 5° verdunsten, so erhält man eine dritte Form; es krystallisieren gelbe, durchsichtige, benzolhaltige Täfelchen aus, die an der Luft in wenigen Minuten zu einem orangefarbenen Pulver verwittern.

Ebenso wie das 4-Nitril lassen sich auch die entsprechenden Ester in zwei Formen isolieren. Den Äthylester:

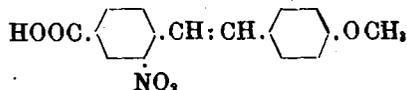


erhält man gewöhnlich, z. B. durch Krystallisation aus heißem Alkohol, in Form langer, gelber, dünner Nadeln. Läßt man diese Nadeln einige Wochen lang in einem bedeckten Gefäß unter Alkohol stehen, so gehen sie teilweise in schön orangefarbene Täfelchen über, deren Reindarstellung keine Schwierigkeiten bietet. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol verwandeln sich die orangefarbenen Krystalle wieder rückwärts in die gelben. Beide Formen schmelzen bei 103—104°, ohne daß vor der Verflüssigung eine Umwandlung in der einen oder anderen Richtung zu konstatieren wäre.

Beim Methylester muß man zur Gewinnung der orangen Form einen anderen Weg einschlagen wie beim Äthylester.

Unter gewöhnlichen Umständen, z. B. beim Krystallisieren aus Methylalkohol, erhält man den Methylester immer in langen, gelben, dünnen Nadeln, welche man monatelang unter Methylalkohol aufbewahren kann, ohne daß eine Umwandlung in orangefarbene Krystalle eintritt. Es wurde aber die Beobachtung gemacht, daß sich die gelben Krystalle beim Erhitzen auf 100—105° deutlich gelborange färben und dann beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur die neue Farbe beibehalten. Als nun eine erhitzte Probe aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, und zwar so, daß ein wenig Substanz ungelöst blieb, schied sich der Methylester in breiten, orangegelben, flachen Nadeln aus. Der Farbenunterschied der beiden Formen kommt auch bei ihren Pulvern gut zur Geltung; die gelben, dünnen Nadeln geben beim Verreiben ein grünstichig-gelbes, die flachen, orangegelben Nadeln ein orangegelbes Pulver. Beim Umkrystallisieren aus heißer methylalkoholischer Lösung, die durch Filtration von Krystallkeimen befreit ist, geht die orange Form wieder in die gelbe über. Die orangen Krystalle schmelzen bei 117—118°; die gelben Krystalle haben keinen eigenen Schmelzpunkt.

Wie liegen nun die Verhältnisse bei der den Estern zugrunde liegenden Säure:



und ihren Salzen?

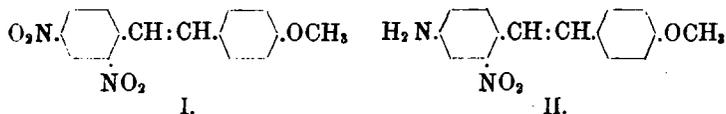
Aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln krystallisiert die Säure immer in Form gelber Nadelchen bis Blättchen vom Schmp.

250°. Die Isolierung einer orangefarbenen Modifikation der Säure gelang uns nach vielen, vergeblichen Versuchen endlich über das Pyridinsalz. Erhitzt man das Pyridinsalz — es bildet gelbe Krystalle — vorsichtig auf 90—100°, so bleibt die freie Säure als orangefarbenes Pulver zurück. Es hält aber sehr schwer, die orangefarbene Säure ganz frei von der gelben Form zu erhalten, da sie sich beim Erhitzen leicht in letztere umwandelt. So färbt sich die orangefarbene Säure im Schmelzpunktsröhrchen gegen 140° rein gelb; sie schmilzt dann bei 250°.

Besonders interessante Farberscheinungen zeigen die Salze der Säure. Während das Pyridinsalz, wie oben erwähnt, gelb gefärbt ist, bildet das Kaliumsalz (mit 2H₂O) orangefarbene, glänzende Blättchen bis Nadeln. Das Natriumsalz existiert in nicht weniger als 4 verschiedenen Formen, die sich durch Wassergehalt und Farbe charakteristisch voneinander unterscheiden. Beim schnellen Abkühlen der heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes erhält man ein Hexahydrat, welches in seiner Farbe dem Kaliumsalz-dihydrat gleicht; es bildet glänzende, braunorange Blättchen. Diese verwittern an der Luft zu einem gelben Pulver, dessen Zusammensetzung annähernd auf ein Dihydrat stimmt. Erhitzt man das Dihydrat, so bleibt wasserfreies Natriumsalz als braun oranges Pulver zurück.

Ein gelbes Pentahydrat, welches im Gegensatz zum orangefarbenen Hexahydrat tagelang luftbeständig ist, scheidet sich ab, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes langsam bei dieser Temperatur verdunsten läßt; das wasserfreie Erhitzungsprodukt dieses Salzes ist wiederum braunorange.

Beim Dinitro-methoxy-stilben (I) und seinem Reduktionsprodukt:



dem Amin (II), konnten wir keine verschiedenfarbigen Formen fassen; dagegen hatten wir vollen Erfolg beim Acetyl- und Benzoylderivat desamins.

Beim Acetylderivat, CH₃.CO.NH.C₆H₃(NO₂).CH:CH.C₆H₄.OCH₃, gelangten wir allerdings nur durch einen Zufall zum Ziel. Krystallisiert man diesen Körper aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln unter wechselnden Bedingungen um, so erhält man fast immer kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 181°. Ein einziges Mal aber schieden sich beim schnellen Abkühlen der heißen Benzollösung

leuchtend orangerote Blättchen aus, die gegen 130° orangegelb wurden und dann ebenfalls bei 181° schmolzen. Nachdem wir so etwas orangefarbene Substanz in den Händen hatten, war es natürlich leicht, durch Krystallisation der gelben Form aus heißem Benzol unter Einsäen orangefarbener Krystallsplitter, beliebige Mengen davon zu gewinnen.

In ihrer Farbennuance gleichen die beiden Modifikationen des Acetylderivats vollständig den entsprechenden Formen der Benzoylverbindung.

Hier können wir wieder genaue Entstehungsbedingungen angeben.

Aus Alkohol oder Benzol erhält man die Verbindung immer in Form kleiner, gelber Blättchen. Erwärmt man diese Blättchen auf gut siedendem Wasserbad unter etwas Toluol, so verwandeln sie sich im Verlauf einiger Stunden in derbe, orangerote Krystalle, die sich an der Luft wochenlang unverändert halten. Überschichtet man sie mit Benzol und läßt dann das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gehen sie wieder rückwärts in die gelben Blättchen über. Die Stabilitätsverhältnisse liegen also so, daß bei gewöhnlicher Temperatur die gelbe Form beständig ist, oberhalb 100° aber die orange Form. Zwischen diesen beiden Temperaturen muß ein Umwandlungspunkt liegen, der aber nicht genauer festgelegt wurde. Der Schmelzpunkt der orangen Krystalle liegt bei 172° ; da die gelben Krystalle beim Erhitzen in die orangen übergehen, so haben erstere keinen besonderen Schmelzpunkt.

Nitro-methoxy-stilbene zeigen nach alledem in zahlreichen Fällen die Eigenschaft, in zwei verschiedenfarbigen Formen aufzutreten, für die sich aber keine allgemeine Darstellungsmethode angeben läßt; es herrscht hier weitgehender Individualismus. Man muß die Entstehungsbedingungen der beiden Formen in jedem einzelnen Falle durch besondere Versuche auffinden.

Ebensowenig läßt sich bisher eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Stabilitätsverhältnisse der farbverschiedenen Formen erkennen. Während beim Benzoylamino-nitro-methoxy-stilben bei höherer Temperatur die orange, bei niederer Temperatur die gelbe Form beständig ist, verwandelt sich gerade umgekehrt beim Acetylamino-nitro-methoxy-stilben die orange Form durch Erhitzen in die gelbe. Um den orangefarbenen Methylester zu erhalten, muß man die gelbe Form des Esters auf $100\text{--}110^{\circ}$ erwärmen; im Gegensatz dazu geht bei der dazu gehörigen Säure die orange Form beim Erhitzen in die gelbe über.

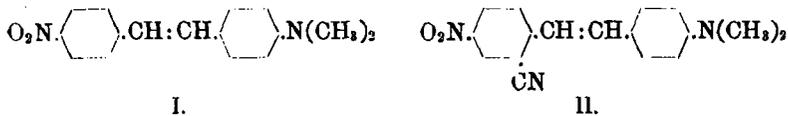
Bei keinem einzigen Verbindungspaar lassen sich die beiden Formen durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. In fast allen Fällen

wandelt sich vor dem Schmelzen die bei der betreffenden Temperatur labile Form in die stabile um, so daß nur der Schmelzpunkt der letzteren zur Beobachtung kommt. Nur in einem einzigen Fall, beim Äthylester der Reihe, konnte eine derartige Umlagerung nicht beobachtet werden. Trotzdem waren die Schmelzpunkte der beiden Formen identisch; auch zeigte eine Mischprobe keine Depression.

Die Lösungsfarben der beiden Formen sind in allen bisher untersuchten Fällen nicht von einander zu unterscheiden. Über den Wechsel der Lösungsfarben mit der Natur der Lösungsmittel soll im nächsten Kapitel berichtet werden.

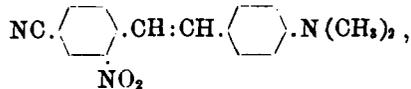
Trotz mancher Versuche ist es uns bisher nicht gelungen, bei *o*- und *m*-Methoxy-nitro-stilbenen und bei Nitrostilbenen mit CH_3 - und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen Farbendimorphismus nachzuweisen. Berücksichtigt man aber die starken Unterschiede, die zwischen der Eigenfarbe und den Lösungsfarben der Nitro-dimethylamino-stilbene bestehen, so scheint Aussicht vorhanden zu sein, wenigstens bei dieser Verbindungsgruppe die farbverschiedenen Formen doch noch zu fassen.

So gibt das rot gefärbte 4,4'-Dimethylamino-nitro-stilben (I) (Schmp. 250—251°), eine goldgelbe Benzollösung, die prachtvolle,



leuchtend gelbe Fluorescenz zeigt. Das Cyanderivat dieses Stilbenkörpers (II) bildet grünlänzende, fast schwarze Blättchen vom Schmp. 209—210°, deren Lösungen in Benzol und Eisessig tief-orangerot gefärbt sind; die verdünnte Benzollösung fluoresciert mit prachtvoll oranger Farbe.

Die isomere Verbindung mit vertauschter Nitro- und Cyangruppe (Schmp. 178°):

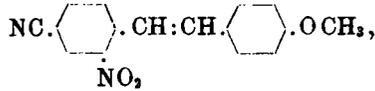


ist schwarzgrün gefärbt; ihre Lösungen in Eisessig, Alkohol und Benzol besitzen eine tiefrote Farbe; sie fluorescieren aber nicht.

2. Lösungsfarben und Molekülverbindungen der Nitro-methoxy-stilbene.

Bei Krystallisationsversuchen fanden wir, daß die Lösungsfarben der Nitro-methoxy-stilbene außerordentlich stark mit der Natur des Lö-

sungsmittels wechseln. So schwanken die Lösungsfarben des Cyan-nitro-methoxy-stilbens:



zwischen grünstichig-gelb und orangerot. Die Lösungen in Benzol und Aceton sind grünstichig-gelb, die in Essigsäure und Propionsäure gelb gefärbt; eine orangefelbe bis gelborange Farbe besitzen die Lösungen in Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, Ameisensäure und Chlor-essigsäure, eine orangerote Farbe die Lösungen in Di- und Trichlor-essigsäure.

Im Folgenden sind die Lösungsfarben der Nitro-methoxy-stilbene tabellarisch zusammengestellt; sie beziehen sich, wie alle entsprechenden Angaben dieses Kapitels, auf 0.01 g Sbst. in 2 ccm Lösung.

	Benzol	Essigsäure	Trichlor-essigsäure
$\text{O}_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$	grünstichig-gelb	tiefer gelb (ebenso mit Alkohol)	orangefarben
$\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$ NO ₂	—	gelb	orangefarben
$\text{O}_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$	fast farblos	grünstichig-gelb	tiefgelb
$\text{O}_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$	blaß grünstichig-gelb	grünstichig-gelb	gelborange
$\text{O}_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$ NO ₂	grünstichig-gelb	orangestichig-gelb (ebenso mit Alkohol)	orangefarben
$\text{NC} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$ NO ₂	grünstichig-gelb	gelb	orangerot
$\text{NC} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$ NO ₂ OCH ₃	—	gelb	orangefarben
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{OCH}_3$ NO ₂	grünstichig-gelb (ebenso mit Aceton)	orangestichig-gelb (ebenso mit Chloroform)	tieforangerot

Wir entnehmen dieser Tabelle, daß sich die Lösungsfarben der Nitro-methoxy-stilbene im allgemeinen zwischen grünstichig-gelb und orange bewegen. Die geringste Farbtiefe besitzen die Benzollösungen, etwas tieferfarbig sind die Lösungen in Eisessig und Alkohol; durch besonders tiefe Farbe zeichnen sich die Lösungen in Trichlor-essigsäure aus.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß dieser Farbwechsel direkt charakteristisch für ungesättigte aromatische Nitrokörper ist, also weder an die Stilbenstruktur noch an die Methoxygruppe unserer Verbindungen geknüpft ist. So finden wir ihn außer beim Nitro-methoxy-stilben, $O_2N.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$, auch beim entsprechenden Styrolkörper $O_2N.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$; ferner zeigen ihn die methylhaltigen Nitrostilbene und in geringem Grade auch deren Grundkörper, die Nitrostilbene selbst; der Methoxylgruppe kommt lediglich eine bathochrome Wirkung zu.

	Eisessig	Trichloressigsäure
I. $O_2N.CH:CH.C_6H_4-p-OCH_3$	grünstichig-gelb (mit Benzol blaß grünstichig-gelb)	tiefgelb
II. $O_2N.\langle \text{Benzolring} \rangle.CH:CH.C_6H_4-p-CH_3$	grünstichig-gelb (mit Benzol schwach gelbstichig)	orange-gelb
III. $O_2N.\langle \text{Benzolring} \rangle.CH:CH.C_6H_4-p-CH_3$ NO ₂	grünstichig-gelb	orange-gelb
IV. $NC.\langle \text{Benzolring} \rangle.CH:CH.C_6H_4-p-CH_3$ NO ₂	grünstichig-gelb	orange-gelb
V. $O_2N.\langle \text{Benzolring} \rangle.CH:CH.C_6H_5$ NO ₂	grünstichig-gelb	reines gelb
VI. $NC.\langle \text{Benzolring} \rangle.CH:CH.C_6H_5$ NO ₂	grünstichig-gelb	reines gelb

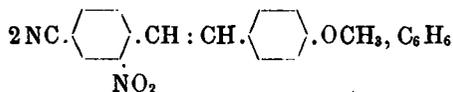
Schon die bisher erwähnten Tatsachen über das Verhalten der ungesättigten Nitrokörper in Lösung erinnern uns lebhaft an die Halochromie-Erscheinungen ungesättigter Ketone; noch inniger werden beide Gebiete durch die folgenden Versuche mit einander verknüpft.

Bekanntlich geben die ungesättigten Ketone mit starken Säuren wie Schwefelsäure, Überchlorsäure, Salzsäure in Eisessig usw. mehr oder weniger tiefgefärbte Lösungen. Genau das Gleiche konstatieren wir bei unseren Nitrokörpern¹⁾. So löst sich 2-Nitro-4-cyan-4'-methoxy-stilben in Eisessig mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure aber mit oranger Farbe; versetzt man seine Lösung in Eisessig mit konzentrierter Salzsäure, so vertieft sich die Farbe nach orangegelb. Besonders charakteristische Säurereaktionen zeigen die ω -Nitrostyrole. ω -Nitrostyrol selbst gibt eine hellgelbstichige Benzollösung, eine gelbe Lösung mit 70-proz. Überchlorsäure und eine sattgelbe Schwefelsäurelösung. Beim 4-Methoxy- ω -nitro-styrol ist die Benzollösung blaß grünstichig gelb gefärbt; seine Lösungen in H_2SO_4 und $HClO_4$ besitzen eine schön orangerote Farbe²⁾.

Daß in Analogie mit den Halochromie-Erscheinungen der Ketone unsere Nitrokörper auch mit Metallsalzen Farbenreaktionen geben, zeigt das Verhalten von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben, 4-Nitro-2-cyan-4'-methoxy-stilben, 2-Nitro-4-cyan-4'-methoxy-stilben usw. gegen Zinntetrachlorid. Die grünstichig gelben Lösungen dieser Verbindungen in Benzol färben sich auf Zusatz von Zinnchlorid schön orange; die gelbstichige Benzollösung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben wird durch Zinntetrachlorid orangegelb gefärbt.

Nun beruhen die Halochromie-Erscheinungen der Ketone auf der Bildung farbiger Molekülverbindungen mit Säuren und Metallsalzen. Es war also zu erwarten, daß auch unsere Nitrokörper Lösungsmittelmoleküle zu verschiedenfarbigen Verbindungen addieren würden. Solche konnten in der Tat isoliert werden; sie sind deshalb besonders wichtig, weil sie den Zusammenhang zwischen den Lösungs-farbenvariationen und den verschiedenfarbigen Formen der Nitro-methoxy-stilbene vermitteln.

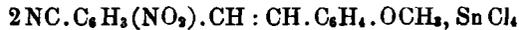
Besonders charakteristisch sind die folgenden beiden Beispiele. 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxy-stilben gibt nach obigem eine grünstichig gelbe Benzollösung, die auf Zusatz von Zinntetrachlorid orangefarben wird. Es ist uns nun gelungen, aus der gelben Benzollösung das gelbe Benzol-Additionsprodukt:



¹⁾ Siehe auch das Verhalten gegen Trichloressigsäure!

²⁾ Aus der kalten H_2SO_4 -Lösung des Nitromethoxystyrols läßt sich mit Eiswasser unveränderter Nitrokörper isolieren.

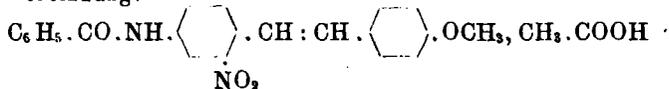
und aus der orangefarbenen Zinnchlorid-haltigen Lösung die orangefarbene Zinnchlorid-Verbindung:



zu isolieren. Aus diesen Verbindungen läßt sich das freie Cyanitromethoxystilben leicht zurückgewinnen. Hierbei geht die gelbe Benzolverbindung in die orangefarbene Modifikation des Stilbenkörpers über, während die orangefarbene Zinnchlorid-Verbindung ein orangestichig gelbes Produkt liefert. Offenbar liegt also der gelben Benzolverbindung die orangefarbene und der orangen Zinnchlorid-Verbindung die gelbe Modifikation des Stilbenkörpers zugrunde. Daß bei der Zersetzung der Zinnchlorid-Verbindung (mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) ein orangestichig gelbes und nicht ein rein gelbes Produkt entsteht, ist leicht erklärlich, da die gelbe Form des Stilbenkörpers bei gewöhnlicher Temperatur labil ist.

Noch schärfer haben sich die Beziehungen zwischen den Lösungsfarben und den verschiedenfarbigen Formen beim Benzoylamino-Körper, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}.\langle \text{ } \rangle.\text{CH}:\text{CH}.\langle \text{ } \rangle.\text{OCH}_3$, herauschälen lassen.

Wir konnten aus der gelben Eisessiglösung die gelbe Essigsäure-Verbindung:



und aus der orangefarbenen Lösung in Trichlor-essigsäure eine entsprechend zusammengesetzte orangefarbene Trichlor-essigsäure-Verbindung isolieren. Beide Verbindungen zersetzen sich allmählich an der Luft, besonders leicht aber bei schwachem Erwärmen. Hierbei liefert die gelbe Essigsäure-Verbindung die orangefarbene Modifikation, die orangefarbene Trichlor-essigsäure-Verbindung aber unter den gleichen äußeren Bedingungen die gelbe Modifikation des Stilbenkörpers.

In den beiden von uns untersuchten Fällen stecken also in den verschiedenfarbigen festen Molekülverbindungen der Nitro-methoxystilbene die verschiedenfarbigen festen Formen der letzteren; zu den gelben Molekülverbindungen gehören die orangen, zu den orangen Molekülverbindungen aber die gelben Formen der freien Stilbene. Diese Beziehungen sind recht eigenartiger Natur.

3. Versuch zur Erklärung der beobachteten Tatsachen.

Die nächstliegende Annahme zur Deutung der verschiedenfarbigen Formen der Nitro-methoxy-stilbene ist die, daß wir es hier mit echter chemischer Isomerie¹⁾ im gewöhnlichen Sinne des Wortes zu tun

¹⁾ inklusive Polymerie.

haben. Da nun aber die verschiedenfarbigen Formen in allen bisher untersuchten Fällen identische Lösungen geben, so schließt diese Annahme die weitere in sich, daß sich die isomeren Formen in Lösung bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand gegenseitig ineinander verwandeln, der natürlich bald mehr zugunsten der einen, bald mehr zugunsten der anderen Form liegen wird¹⁾. Der naheliegende Schluß wäre dann der, daß in den gelben Lösungen in der Hauptsache die gelbe, in den orangefarbenen Lösungen die orangefarbene Form vorhanden wäre. Dieses Resultat steht aber im Widerspruch mit der weiter oben festgestellten Tatsache, daß der orangen Molekülverbindung des Benzoylamino-nitromethoxystilbens, die sich aus der orangen Lösung des Stilbens in Trichloressigsäure isolieren läßt, die gelbe Modifikation und der gelben Molekülverbindung, darstellbar aus der gelben Lösung unserer Verbindung in Eisessig, die orange Modifikation des Stilbens zugrunde liegt.

Ich glaube daher nicht, daß die Annahme einer normalen Isomerie eine gute Erklärung für die aufgefundenen Erscheinungen gibt und möchte einen neuen Erklärungsversuch vorschlagen, der geeignet ist, auch verwandte Tatsachen zu umfassen. Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sei die Voraussetzung, daß bei den Nitromethoxystilbenen nur eine einzige Form im gewöhnlichen Sinne der Strukturchemie existiert²⁾.

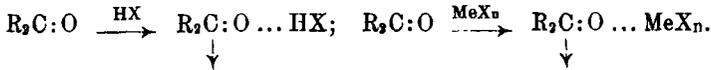
Sehr einfach lassen sich dann die Farbvertiefungen erklären, welche die Lösungen der ungesättigten Nitrokörper, vor allem der Nitro-methoxy-stilbene, in Dichlor-essigsäure, Trichlor-essigsäure, Schwefelsäure, Überchlorsäure, Benzol + Zinnchlorid usw. zeigen. Diese Farbvertiefungen erinnern, wie schon früher erwähnt, lebhaft an die Halochromie-Erscheinungen der Ketone. Es liegt daher nahe, beide Tatsachenreihen auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Die Halochromie-Erscheinungen der Ketone beruhen nun darauf³⁾, daß sich Metallsalz- und Säuremoleküle koordinativ an die Carbonyl-Sauerstoffatome der Ketone addieren; diese Additionen bedingen energetische Änderungen in den Ketonmolekülen, indem die Carbonyl-Kohlenstoff-

¹⁾ Wie besondere Versuche gezeigt haben, sind stereoisomere Nitro-stilbene in Lösung durchaus beständig (siehe die Angaben beim 2.4-Dinitro-stilben); es kann sich also bei unseren Verbindungen auf keinen Fall um Stereoisomerie handeln.

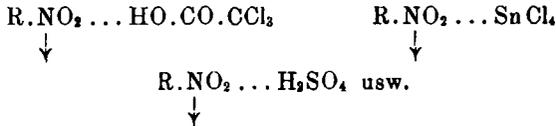
²⁾ Daß also die Existenz der farbverschiedenen Formen auf Polymorphie zurückzuführen ist.

³⁾ Siehe vor allem P. Pfeiffer, A. 383, 92 [1911].

atome einen mehr oder weniger stark ungesättigten, also chromophoren Charakter annehmen, in Formeln:



Parallel hiermit werden wir annehmen, daß in den tief farbigen Lösungen der ungesättigten Nitrokörper Solvate vorhanden sind, bei denen die Lösungsmittel-Moleküle koordinativ an die Nitrogruppen, wahrscheinlich an deren Sauerstoffatome, gebunden sind. Wir kommen so zu den Symbolen:



die auf einfache Weise die Farberscheinungen der betreffenden Lösungen erklären.

Durch diese Formeln kommen unsere Solvate nicht nur in Beziehung zu den Halochromie-Verbindungen der Ketone, sondern auch zu den farbigen Verbindungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen:



die sich ihrerseits wieder den Chinhydronen:



anschließen¹⁾. Eine eingehende Erörterung dieser Zusammenhänge folgt an anderer Stelle.

Zur Deutung der verschiedenfarbigen festen Formen der Nitromethoxy-stilbene möchte ich auf eine Auffassung zurückgreifen, die ich vor kurzem über den Aufbau der Krystalle veröffentlicht habe²⁾.

An dem Beispiel der von Laue und Bragg aufgeklärten Konstitution des Kochsalz-Krystalles habe ich zu zeigen versucht, daß die Krystalle nichts anderes als hochmolekulare Molekülverbindungen sind, für deren Aufbau die einfachen Gesetze der Koordinationslehre der gewöhnlichen Molekülverbindungen Gültigkeit haben. Der Zusammenhang der Atome und Atomgruppen in den Krystallen wird nach dieser Theorie durch die Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen bedingt.

Die Anwendung der neuen Theorie auf den Krystallaufbau der Nitromethoxystilbene ergibt folgendes Bild:

Die Nitro-methoxy-stilbene sind einerseits aromatische Nitrokörper, andererseits Phenoläther. Nun ist bekannt, daß aromatische Nitro-

¹⁾ Siehe hierzu P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914].

²⁾ Z. a. Ch. 92, 376 [1915].

körper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten, vor allem auch mit Phenoläthern, farbige Molekülverbindungen geben, indem Nebenvalenzen der Nitrogruppen durch Nebenvalenzen ungesättigter Kohlenstoffatome koordinativ abgesättigt werden (siehe die obigen Symbole). Stellen wir uns jetzt vor, daß die Krystalle der Nitro-methoxy-stilbene derart gleichmäßig aus Einzelmolekülen aufgebaut sind, daß jedesmal die Nitrogruppe eines Stilbenmoleküls an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls koordinativ gebunden ist, so haben wir in unseren Krystallen farbige Molekülverbindungen nach Art der farbigen Verbindungen der Nitrokörper mit Phenoläthern vor uns.

Einen derartigen Aufbau schreiben wir zweckmäßig den tieferfarbigen, also orangen Krystallen der Nitro-methoxy-stilbene zu; wir führen also die tiefe Farbe derselben auf die gleiche Ursache zurück, wie die tiefe Farbe ihrer Lösungen in Trichlor-essigsäure, Schwefelsäure usw., nämlich auf einen durch Nebenvalenz-Absättigung an den Nitrogruppen veränderten energetischen Zustand der Moleküle.

Um uns ein Bild von der Struktur der gelben Nitro-methoxy-stilben-Krystalle zu machen, brauchen wir nur anzunehmen, daß bei diesen die Verknüpfung der einzelnen Moleküle statt nach den Regeln der Halochromieverbindungen, nach Art lockerer Polymerisationen (wie bei Butadienen, Nitrosokörpern usw.) erfolgt, indem sich gleiche Gruppen der einzelnen Moleküle mehr oder weniger vollständig gegenseitig absättigen. Eine solche Verknüpfung der Moleküle würde keine Farbvertiefung, eher eine Farberhöhung bedingen.

Ich glaube, daß es auf diese Weise gelingt, ein recht einfaches Bild von den farbverschiedenen Formen der Nitro-methoxy-stilbene zu entwerfen, ohne seine Zuflucht zur Annahme einer normalen chemischen Isomerie oder Polymerie nehmen zu müssen.

Erwähnt sei noch Folgendes: Dadurch, daß sich bei den farbverschiedenen Formen die einzelnen Moleküle auf verschiedene Weise durch Absättigung von Nebenvalenzen zu Krystallen aneinander lagern, bilden sich natürlich Unterschiede in den energetischen und wohl auch in den sterischen Verhältnissen der Moleküle der beiden Formen aus. Wir können also die Moleküle der gelben und die Moleküle der orangen Nitro-methoxy-stilben-Krystalle als isomer im feineren Sinn des Wortes auffassen. Lösen wir die Krystalle in indifferenten Flüssigkeiten, heben also die Nebenvalenz-Bindungen auf, so verschwinden diese Unterschiede in den Molekülen der beiden Krystallsorten, indem aus den »Zwangszuständen«, in welchen sich die Moleküle durch die Nebenvalenz-Absättigungen befinden, ein zwangloser Normalzustand

entsteht. Wir können uns nun leicht den Fall denken, daß die »Zwangs zustände« in Lösung, wenigstens eine Zeit lang, erhalten bleiben; dann haben wir nach der üblichen Terminologie keine Polymorphie, sondern Isomerie vor uns. Beide Erscheinungsgebiete kommen so in enge Beziehung.

Wir wollen zum Schluß noch die Frage erörtern, wie wir uns auf Grund unserer Theorie die eigenartigen Beziehungen zwischen den farbverschiedenen Formen und den Molekülverbindungen der Nitromethoxy-stilbene verständlich machen können. Wie oben erwähnt, gibt die orange $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ -Verbindung des Benzoylaminokörpers bei der Zersetzung die gelbe, seine gelbe $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ -Verbindung aber bei gleicher Behandlung die orange Form des freien Stilbens.

Die erstere Tatsache läßt sich folgendermaßen erklären: In der orangefarbenen $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ -Lösung unseres Stilbens ist die Molekülverbindung $\text{R.NO}_2\text{...HO.CO.CCl}_3$ enthalten, die nach Art der Halochromieverbindungen der Ketone die tiefe Farbe der Lösung bedingt. Setzt nun der Krystallisationsprozeß ein, so können sich die Moleküle $\text{R.NO}_2\text{...HO.CO.CCl}_3$ nicht entsprechend dem Aufbau der orangen Krystalle des freien Stilbens aneinanderlagern, da ja die in Betracht kommenden Nebenvalezen der Sauerstoffatome der Nitrogruppen schon durch die Trichlor-essigsäure-Moleküle abgesättigt sind. Die Krystallisation wird also nach dem Bildungsschema der gelben Krystalle des freien Stilbens vor sich gehen. Daß die Krystalle der $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ -Verbindung trotzdem orange gefärbt sind, wird durch die halochromieartige Bindung der Trichlor-essigsäure-Moleküle bedingt; bei der Abgabe der letzteren wird natürlich, entsprechend dem experimentellen Befund, die gelbe Form des freien Stilbens zurückbleiben.

Der Aufbau der gelben essigsäurehaltigen Krystalle ist so zu denken, daß die einzelnen Stilbenmoleküle hier ähnlich wie in den orangefarbenen Stilbenkrystallen aneinander gelagert sind, also nach Art der Phenoläther-Verbindungen der Nitrokörper; in diesen Gebilden sättigen die Essigsäuremoleküle mehr oder weniger vollständig die freien farbbedingenden Affinitätsbeträge ab, in Analogie etwa mit der Anlagerung von Wasser an farbige Ketone oder von Benzol, Wasser usw. an die Halochromieverbindungen, bei welchen Vorgängen bekanntlich Aufhellung der Farbe eintritt. Daß die gelben, essigsäurehaltigen Krystalle bei der Zersetzung orangefarbenes freies Stilben geben, ist nach der gemachten Voraussetzung selbstverständlich.

Insgesamt erhalten wir folgendes Bild über die Natur der Lösungen, polymorphen Formen und festen Solvate der Nitromethoxy-stilbene. Im gewöhnlichen Sinne der Strukturchemie existieren die

Nitromethoxystilbene nur in einer einzigen Form, die einerseits durch Anlagerung von Lösungsmittel-Molekülen (Bildung von Solvaten), andererseits durch gegenseitige Verknüpfung der Moleküle resp. Solvate zu Krystallgebilden, in verschiedenen energetischen Zuständen auftreten kann.

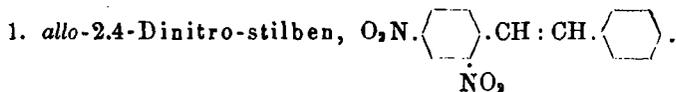
Den Zustand, welchen die Nitro-methoxy-stilben-Moleküle in möglichst indifferenten Lösungsmitteln einnehmen, können wir als ihren »Normalzustand« bezeichnen. In diesen Zustand gehen alle anderen leicht über. In Lösungsmitteln mit starken Nebenvalenz-Affinitäten (Trichlor-essigsäure, Schwefelsäure, Benzol+SnCl₄ usw.) entstehen durch Addition an der Nitrogruppe mehr oder weniger tieffarbige Molekülverbindungen (Solvate), die ihrem Charakter nach den Halochromieverbindungen der Ketone entsprechen.

Bei der Krystallisation der Nitro-methoxy-stilbene aus Lösungsmitteln mit relativ geringer freier Energie können sich die Moleküle mit Hilfe von Nebenvalenzen, je nach der Temperatur und sonstigen äußeren Bedingungen, auf verschiedene Weise zu Krystallen zusammenlagern, entweder nach Art der Halochromieverbindungen zu tief-farbigen (orangen) Formen, oder aber nach Art lockerer Polymerisationen zu weniger tief gefärbten (gelben) Formen. Aus den Lösungsmitteln mit relativ geringer freier Energie scheiden sich beim Verdunsten vielfach feste Molekülverbindungen aus. Von diesen interessieren uns hier besonders zwei Arten: Tieffarbige, die durch Addition von Lösungsmittel-Molekülen nach Art der Halochromieverbindungen an die festen gelben Formen der Nitro-methoxy-stilbene entstehen, und weniger tieffarbige, die Additionsprodukte von Lösungsmittel-Molekülen (nach Art der Hydrate farbiger Ketone usw.) an die festen orangen Formen der Stilbene sind.

Inwieweit sich die hier entwickelten Anschauungen allgemein zur Erklärung der polymorphen Formen und der Übergangszustände zwischen Isomerie und Polymorphie¹⁾ eignen, muß die weitere Untersuchung zeigen.

Experimenteller Teil.

a) Disubstituierte Stilbene.



Zur Darstellung des *allo*-Dinitrostilbens bestrahlt man eine Xylol-lösung von gewöhnlichem 2.4-Dinitrostilben (Schmp. 140°) im Quarz-

¹⁾ Ich denke hierbei in erster Linie an die von Hantzsch untersuchten wichtigen Chromoisomeren.

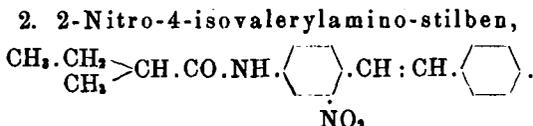
kolben mit ultraviolettem Licht. Benutzt wurde eine Quarz-Quecksilberdampflampe von Heräus; das Kölbchen befand sich 2—3 cm über der Lampe. Bei Anwendung von je 3 g Dinitrostilben und 50 ccm Xylol dauerte der Versuch etwa 2 Tage; bei längerer Belichtung trat weitgehende Verharzung ein.

Die belichtete Lösung kocht man kurze Zeit mit Tierkohle, dann läßt man sie auf dem Wasserbad verdunsten. Die ersten Fraktionen bestehen aus unverändertem Ausgangsmaterial; die letzten Fraktionen enthalten das gesuchte Umlagerungsprodukt; man krystallisiert sie sorgfältig aus Eisessig um, sucht die charakteristischen Krystalle der *allo*-Verbindung aus und reinigt sie durch nochmalige Krystallisation aus Eisessig.

Citronengelbe, tafelige Krystalle vom Schmp. 127°; das Ausgangsmaterial schmilzt bei 140°, die Mischprobe bei 106°. Ausbeute aus 3 g Dinitrostilben etwa 0.25 g reine *allo*-Verbindung. Setzt man die Chloroformlösung der *allo*-Verbindung nach Zusatz von etwas Jod dem Sonnenlicht aus, so bildet sich das normale Dinitrostilben zurück.

0.1863 g Sbst.: 18.1 ccm N (23°, 728 mm).

Ber. N 10.37. Gef. N 10.42.

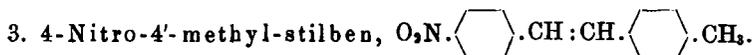


Man erwärmt ein Gemisch von 10 g 2-Nitro-4-amino-stilben¹⁾ mit 8 g Methyl-äthyl-essigsäurechlorid etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Die anfangs rote Masse färbt sich allmählich gelb; schließlich tritt vollständige Lösung ein. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallkuchen, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Ausbeute 12 g.

Schöne, citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 139°. Beim kurzen Aufkochen mit wäßrigem KOH tritt keine Rotfärbung ein, ein Zeichen, daß nicht etwa ein Salz des Nitroaminostilbens vorliegt. Es ist nicht gelungen, den Stilbenkörper über das Dichlorid in ein Isatogenderivat überzuführen.

0.1377 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 728 mm).

Ber. N 8.64. Gef. N 8.54.



Man erhitzt ein Gemisch von 3.4 g *p*-Nitrophenylessigsäure, 2.2 g *p*-Toluylaldehyd und etwas Piperidin 2¹/₂ Stunden lang auf 140°.

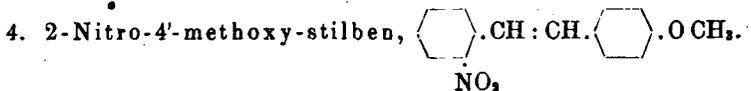
¹⁾ Thiele und Escales, B. 84, 2846 [1901].

Dann gießt man die Reaktionsmasse in eine Porzellanschale, läßt sie erkalten, verreibt sie mit Alkohol, saugt sie ab und krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um.

Grünstichig-gelbe Blättchen vom Schmp. 150°. Ausbeute an reinem Produkt 0.6 g. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwerer löslich in Ligroin.

0.1131 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 728 mm).

Ber. N 5.86. Gef. N 5.91.



Man geht aus vom 2-Nitro-4-amino-4'-methoxy-stilben (Darstellung siehe weiter unten), verwandelt das freie Amin ins Sulfat, diazotiert und verkocht das Diazoniumsalz mit Alkohol.

Unter fortwährendem Rühren mit der Turbine läßt man zu einer Lösung von 10 g Nitroaminomethoxystilben in 200 ccm Alkohol langsam 5 g konzentrierte Schwefelsäure tropfen. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch (die Aufschlammung des Sulfats) nach und nach, unter gutem Rühren und guter Kühlung mit Wasser, mit 6 g Amylnitrit, dem etwas Alkohol beigemischt ist. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Man saugt den tiefbraun-roten Niederschlag ab und zerbröckelt ihn auf einem geräumigen Tonteller.

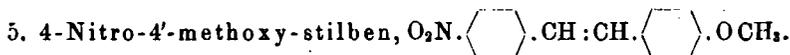
In kleinem Maßstab dargestellt, bildet das Diazoniumsulfat bordeauxfarbene, goldschimmernde Blättchen, die unempfindlich gegen Stoß und Reibung sind; Verpuffungspunkt 165°.

Zum Ersatz des Diazoniumrestes durch Wasserstoff erhitzt man 100 ccm Alkohol, der etwa 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthält, auf dem Wasserbade zum Sieden und gibt nach und nach in kleinen Mengen 5 g des Diazoniumsulfats hinzu. Dann kocht man das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten lang auf, gießt die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und dampft den Alkohol auf dem Wasserbad ab. Es hinterbleibt eine dicke, braune Masse, die der Destillation mit auf 150° erhitztem Wasserdampf unterworfen wird. Im Kühler scheiden sich gelbe Krusten ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Ausbeute an Nitromethoxystilben 0.5 g. — Dunkelgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 88—90°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

0.1916 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 728 mm).

Ber. N 5.49. Gef. N 5.73.



1.9 g *p*-Nitrophenyl-essigsäure werden mit 1.4 g Anisaldehyd (mol. Verh. 1:1) und 15 Tropfen Piperidin am Kondensationsrohr erhitzt. Bei etwa 100° setzt die Reaktion ein, bei 130° findet lebhaftes Kohlen-

säureentwicklung statt. Nach einer Stunde läßt man die Reaktionsmasse erkalten und kristallisiert sie mehrfach aus heißem Eisessig um. Der Schmelzpunkt des reinen Nitromethoxystilbens liegt bei 132—134°; die Ausbeute beträgt ca. 50% der angewandten Nitrophenyleisigsäure.

Das 4,4'-Nitromethoxystilben existiert in zwei Formen. Aus heißem Eisessig erhält man den Stilbenkörper in orangestichig-gelben, blättchenartigen bis tafelförmigen Krystallen. Versetzt man eine konzentrierte Lösung des Stilbenkörpers in Benzol mit Ligroin, so scheiden sich ebenfalls orangestichig-gelbe Blättchen ab; eine verdünnte Benzollösung aber gibt bei Zusatz von leichtsiedendem Ligroin und schnellem Umschütteln häufig ein Haufenwerk hübscher grünstichig-gelber, dünner Nadelchen. Im Schmelzpunktröhrchen verlieren die nadelförmigen Krystalle gegen 100° ihren grünen Stich und nehmen eine orangestichig-gelbe Farbe an; sie schmelzen dann wie die orangegelben Blättchen bei 132—134°. Die beiden Formen sind auch in Pulverform leicht voneinander zu unterscheiden; die Blättchen geben beim Verreiben ein orangestichig-gelbes, die Nadelchen ein grünstichig-gelbes Pulver.

3.55 mg Sbst.: 0.180 ccm N (17°, 727 mm).

Ber. N 5.49. Gef. N 5.71.

6. 4-Amino-4'-methoxy-stilben,
 $p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$.

Die Darstellung des 4-Amino-4'-methoxystilbens entspricht ganz der des 4-Amino-stilbens. Reduktion des Nitromethoxystilbens mit Zinnchlorür ¹⁾.

Aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, bildet das Aminomethoxystilben bräunlichgelbe Blättchen, die bei 173—174° schmelzen; die Schmelze ist rot gefärbt. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol.

0.1374 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 718 mm).

Ber. N 6.23. Gef. N 6.57.

Acetylderivat. Man erwärmt 0.5 g Amin 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 10 g Essigsäureanhydrid, nachdem man das Reaktionsgemisch zunächst auf dem Drahtnetz bis zur Auflösung desamins aufgeköcht hat. Dann gießt man das Ganze in Wasser, erwärmt bis zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids, läßt erkalten und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute an Rohprodukt 0.6 g. Das reine Acetylderivat bildet, aus Chloroform und dann noch aus Alkohol krystallisiert, kleine, glänzende, fast farblose Blätt-

¹⁾ Siehe hierzu P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, B. 44, 1107 [1911].

chen vom Schmp. 237°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

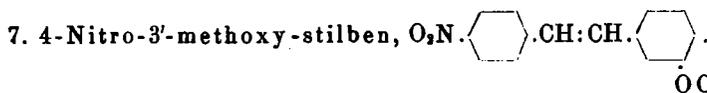
0.1072 g Sbst.: 5.0 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.11. Gef. N 5.26.

Benzoylderivat. Man erhitzt 1 g Amin mit 6 g Benzoylchlorid auf freier Flamme, bis alles Amin in Lösung gegangen ist, und stellt dann das Reaktionsgemisch noch etwa 3 Stunden lang aufs Wasserbad. Nach Beendigung der Reaktion gibt man zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids Alkohol hinzu, läßt einige Zeit stehen, saugt den Niederschlag ab (1.1 g Ausbeute) und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Fast weiße Blättchen vom Schmp. 249°. Schwer löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Benzol.

0.1259 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 725 mm).

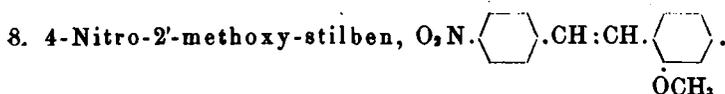
Ber. N 4.25. Gef. N 4.40.



Man erhitzt 2.9 g *m*-Methoxy-benzaldehyd und 3.6 g *p*-Nitrophenyl-essigsäure nach Zusatz von etwas Piperidin 3 Stunden lang auf 160°; die Reaktion setzt schon bei 135° ein. Es entsteht eine braune, dickflüssige Masse, die beim Verreiben mit Alkohol fest wird. Krystallisiert man das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man glänzende, gelbliche Blättchen vom Schmp. 87°. Spielend leicht löslich in Chloroform und Benzol, gut löslich in Äther und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol.

0.1086 g Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 706 mm).

Ber. N 5.49. Gef. N 5.70.

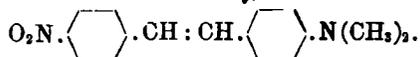


1.5 g Salicylaldehyd-methyläther und 1.9 g *p*-Nitrophenyl-essigsäure werden unter Piperidinzusatz $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 120° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Alkohol verrieben und abgesaugt. Man erhält ein schmutziggelbes Pulver, welches aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Ausbeute an einmal aus Alkohol krystallisiertem Produkt 1 g. — Kanariengelbe, kleine Nadelchen, die bei 122° schmelzen; an der Luft werden sie matt. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Eisessig, Alkohol und Äther.

0.1620 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 713 mm).

Ber. N 5.49. Gef. N 5.68.

9. 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben,



Die Darstellung des Nitro-dimethylamino-stilbens entspricht ganz der des Methoxykörpers der Reihe. Aus Benzol krystallisiert: Glänzende rote Blättchen mit blauem Oberflächenglanz, die bei 250—251° zu einer undurchsichtig roten Flüssigkeit schmelzen.

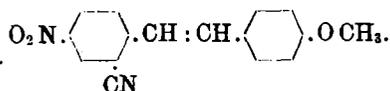
Die Lösung des Stilbenkörpers in Benzol ist goldgelb gefärbt; sie zeigt eine prachtvolle, gelbe, leuchtende Fluorescenz, die speziell für verdünnte Lösungen sehr charakteristisch ist; versetzt man die Benzollösung mit Ligroin, so wird ihre Farbe grünstichig-gelb; die Fluorescenzfarbe ist dann grün. Es ist nicht gelungen, aus diesen gelben Lösungen eine gelbe Modifikation des Stilbenkörpers zur Ab-scheidung zu bringen. — 0.01 g Sbst. werden von 1 ccm Benzol mit goldgelber, 1 ccm Alkohol mit gelboranger (ein kleiner Teil bleibt ungelöst), 1 ccm Eisessig mit orangeroter und 1 ccm Trichloressigsäure (nach Zusatz von einem Tropfen Wasser) mit hellgrünstichig-gelber Farbe aufgenommen.

0.1022 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 722 mm).

Ber. N 10.44. Gef. N 10.68.

b) Tri- und tetrasubstituierte Stilbene.

1. 2-Cyan-4-nitro-4'-methoxy-stilben,



Man gibt zu 6 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril und 5.4 g Anisaldehyd einige Tropfen Piperidin und erhitzt das Gemisch 1—1½ Stunden lang im Ölbad auf 140—150°. Die noch heiße Schmelze gießt man in eine Porzellanschale und läßt sie erkalten; dann preßt man die erstarrte Masse auf Ton ab (9 g) und krystallisiert sie aus heißem Eisessig um. Man erhält glänzende, orangerote, kleine Blättchen, die bei 192° schmelzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Substanz aus Eisessig wird schließlich ein maximaler Schmelzpunkt von 198° erreicht. — Bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol und Äther, etwas besser löslich in Aceton.

0.1102 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 724 mm). — 0.1038 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 723 mm).

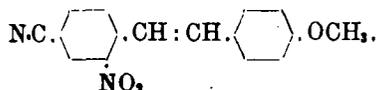
Ber. N 10.01. Gef. N 10.22, 10.10.

Zur Darstellung der gelben Modifikation des Cyannitromethoxy-stilbens (2.4.4') kühlt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung der orangeroten Form in Eisessig auf etwa 0° ab

und gießt sie unter Umrühren in kaltes Wasser. Es fällt ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der neben Chlorcalcium getrocknet wird. Das gelbe Pulver ist in der Farbe charakteristisch verschieden von der pulverisierten orangefarbenen Form des Stilbenkörpers. Im Trockenschrank ändert es sein Gewicht nicht; es liegt also kein Hydrat vor. Im Schmelzpunktsröhrchen beginnt das gelbe Pulver oberhalb 170° deutlich orangestichig zu werden; bei 180° ist es in ein vollkommen orangefarbenes Pulver übergegangen; bei 196° schmilzt es zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

Es gelang nicht, die gelbe Modifikation in krystallisiertem Zustand zu erhalten. Ebenso führten die Versuche, das Nitril durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine heiße alkoholische Lösung in den entsprechenden Ester zu verwandeln, nicht zum Ziel.

2. 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxy-stilben,



Die Darstellung dieses Stilbenderivats siehe Pfeiffer und Braude, Annalen 1915.

Die gelbe Form des Cyannitromethoxystilbens (4.2.4') wird mit Sicherheit dann erhalten, wenn man eine konzentrierte heiße Lösung des Stilbenkörpers in Benzol oder Eisessig schnell erkalten läßt; es scheiden sich kleine, glänzende, rein gelbe Blättchen ab. Läßt man die Aufschlammung der gelben Form in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt allmählich, meist schon nach wenigen Stunden, die Umwandlung der gelben Blättchen in schöne orangefarbene Krystalle, wobei erstere allmählich ganz verschwinden.

Direkt erhält man die orange Form, wenn man eine Benzol- oder Eisessiglösung des Stilbenkörpers langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Leuchtend orangefarbene, prismatische Krystalle.

Läßt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Benzol-lösung des Stilbenkörpers bei etwa 5° verdunsten, so scheiden sich rein gelbe, durchsichtige Täfelchen ab, die an der Luft unter Benzolabgabe zu einem orangefarbenen Pulver verwittern.

Der Schmelzpunkt der orangefarbenen Form liegt bei 157—158°; die gelbe Form wird im Schmelzpunktsröhrchen bei 120—125° in wenigen Minuten orangefarben und schmilzt dann ebenfalls bei 157—158°. Unter 120° findet die Umwandlung langsamer statt; taucht man die gelbe Verbindung in 140° heiße Schwefelsäure, so wird sie innerhalb einer Minute orangefarben. Bei gewöhnlicher Tempe-

ratur sind beide Formen monatelang unverändert haltbar. Ihre Lösungen, z. B. die in Benzol, Essigsäure und Ameisensäure, sind identisch. Im direkten Sonnenlicht treten keine Veränderungen auf.

a) gelbe Form (benzolfrei). Beim Erhitzen keine wesentliche Gewichtsabnahme; 0.4118 g Sbst. verloren bei 90° 0.0009 g an Gewicht. — 0.0912 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 722 mm). — 0.2762 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 733 mm).

b) orange Form. 0.3320 g Sbst.: 30.6 ccm N (16°, 724 mm). — 0.2036 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 716 mm).

c) benzolhaltige Form. 0.1845 g Sbst. verloren im Dampftrockenschrank 0.0236 g Gewicht.

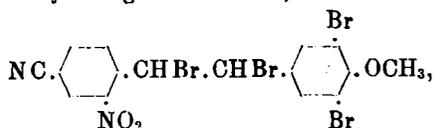
$\frac{1}{2}$ C₆H₆. Ber. C₆H₆ 12.23. Gef. C₆H₆ 12.79.

Ber. N 10.01. Gef. N a) 10.26, 10.15. b) 10.17, 10.19.

Verhalten der beiden Modifikationen gegen Brom.

Die orange Modifikation des Nitrils wurde ca. 1 Woche lang Bromdämpfen ausgesetzt. Es bildete sich eine gelbe Masse, die an der Oberfläche schwärzlich gefärbt war; sie wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, gelbliche Blättchen, die bei 208—209° unter Aufschäumen schmelzen; einige Grade vorher werden sie braun.

Nach der Analyse liegt das Bromid,



in nicht ganz reinem Zustand vor.

0.1097 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

Ber. Br 53.51. Gef. Br 51.52.

Die gelbe Form des Nitrils gibt beim Bromieren das gleiche Bromid wie die orange Form. Nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig: farblose, kleine Blättchen vom Schmp. 210—211°.

0.1549 g Sbst.: 0.1880 g AgBr.

Ber. Br 53.51. Gef. Br 51.65.

Verbindung mit Zinntetrachlorid, SnCl₄, 2 C₁₆H₁₂O₃N₃.

Man gibt zu der heißen Benzollösung von 0.4 g des Stilbenkörpers 1 g wasserfreies Zinntetrachlorid; die gelbe Farbe der Lösung schlägt sofort nach Orange um. Beim Erkalten der Flüssigkeit im geschlossenen Gefäß scheidet sich allmählich das Additionsprodukt in orangefarbenen Krystalldrusen aus; sie werden mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben Phosphorsäureanhydrid getrocknet; ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 140° (blutrote Schmelze).

Beim Eintragen in Wasser oder verdünnte Salzsäure geht das Additionsprodukt in freies Nitril über (Schmp. 154°). Das Reaktionsprodukt ist orangefestlich gelb und hält in seiner Nuance die Mitte zwischen der gelben und orangen Form des Stilbenkörpers.

0.1692 g Sbst.: 0.0300 g Sn O₂, 0.1148 g Ag Cl.

Ber. Sn 14.49, Cl 17.29.

Gef. » 13.97, » 16.79.

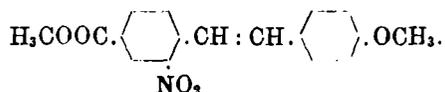
Verbindung mit Anilin, 2 C₁₆H₁₃O₃N₂, C₆H₅.NH₂.

Beim Erkalten einer heißen Lösung des Nitrils in Anilin scheiden sich orangefarbene Krystalle eines Additionsproduktes ab; sie verwitern auf dem Wasserbade zu einem orangefarbenen Pulver; mit verdünnter Salzsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) entsteht ebenfalls freies, orangefarbenes Nitril.

0.1214 g Sbst. verloren bei etwa 90° 0.0182 g an Gewicht.

Ber. Anilin 14.33. Gef. Anilin 14.99.

3. Methylester der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-4-carbonsäure,



Man schlämmt 5 g Nitril in 200 ccm reinem Methylalkohol auf und leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2 Stunden lang einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit ein. Nachdem sich das Nitril mit schön orangeroter Farbe aufgelöst hat, läßt man die Lösung erkalten; in einer Ausbeute von 2.8 g scheiden sich kleine, gelbe Kryställchen ab, die bei 94—96° schmelzen. Durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser läßt sich die Ausbeute an Ester noch erheblich vermehren. Mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet der reine Ester lange, dünne Nadeln, die bei 117—118° schmelzen.

Beim Erhitzen des Methylesters im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man, daß die Substanz zwischen 100—105° deutlich orangefarben wird. Zur Isolierung der orangefarbenen Modifikation erhitzt man den gelben Methylester in einem Kochsalzbad einige Stunden lang auf etwa 105°; er ist dann gelborange geworden; kühlt man ihn jetzt wieder auf gewöhnliche Temperatur ab, so bleibt die gelborange Farbe erhalten.

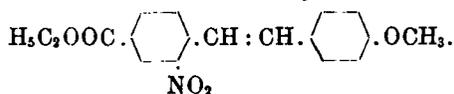
In krystallisierter Form gewinnt man den gelborangen Methylester, wenn man das erhitzte Produkt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert und dafür sorgt, daß ein wenig Substanz ungelöst bleibt. Es scheiden sich allmählich breite, orangegelbe, flache Nadeln aus, die charakteristisch verschieden von den gelben, dünnen, langen Na-

deln der ursprünglichen Form sind. Beim Verreiben geben die dünnen, gelben Nadeln ein grünstichig gelbes, die breiten, orangegelben Krystalle aber ein orangegelbes Pulver. Der Schmelzpunkt der orangefarbenen Form liegt bei 117—118°; die gelbe Form wandelt sich vor dem Schmelzen in die orangefarbene um. Läßt man die heiße, konzentrierte, methylalkoholische Lösung des orangefarbenen Methylesters schnell erkalten, so krystallisieren die feinen Nadeln des gelben Esters aus.

0.1360 g Sbst. (gelbe Nadeln) gaben 5.8 ccm N (722 mm, 19°). — 0.1222 g Sbst. gaben 5.2 ccm N (721 mm, 19°).

Ber. N 4.48. Gef. N 4.63, 4.61.

4. Äthylester der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-4-carbonsäure.



Man leitet in eine Aufschlammung von 4 g Nitril in 250 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade zwei Stunden lang einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Sobald die Substanz mit orangegelber Farbe in Lösung gegangen ist, läßt man die Flüssigkeit erkalten und gießt sie in viel Wasser. Es scheidet sich ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute an reinem Ester 4.5 g.

Der Ester krystallisiert aus heißem Alkohol in rein gelben, dünnen Nadeln, die bei 103—104° schmelzen; sie werden vor dem Schmelzen nicht orange, bei 102° sind sie noch rein gelb gefärbt.

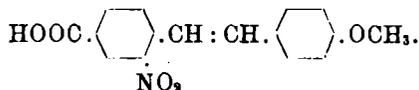
Läßt man die Aufschlammung der gelben Nadeln in Alkohol in einem bedeckten Gefäß wochenlang stehen, so geht ein Teil der Krystalle in schön orangefarbene Täfelchen über; aber selbst nach mehreren Monaten ist die Umwandlung nicht vollständig. Zur Isolierung der Täfelchen erwärmt man das Ganze solange vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die gelben Krystalle vollständig verschwunden sind; dann gießt man die Lösung heiß ab und bringt die orangen Täfelchen schnell auf Ton. Sie schmelzen wie die gelben Nadeln bei 103—104° zu einer orangegelben Flüssigkeit; beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer gelben Krystallmasse. Löst man die orangefarbenen Krystalle in heißem Alkohol und läßt die Lösung schnell erkalten, so krystallisiert die gelbe Form des Esters aus.

Eine Mischprobe beider Formen zeigt keine Depression, auch dann nicht, wenn man das Gemisch in 80° heiße Schwefelsäure taucht und schnell erwärmt. Ihre Lösungsfarben in Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin sind vollständig identisch.

0.0953 g Subst. (gelbe Nadeln): 3.9 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1138 g Subst.: 4.6 ccm N (19°, 722 mm).

Ber. N 4.28. Gef. N 4.43, 4.38.

5. 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-4-carbonsäure,



Gelbe Form der Säure. Man gibt zu der Lösung von 2 g Äthylester in 120 ccm heißen Eisessig ein Gemisch von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Aus der ursprünglich klaren Flüssigkeit scheidet sich beim Kochen nach und nach ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Nach 2—3 Stunden läßt man das Reaktionsgemisch erkalten, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn mehrfach aus Eisessig oder aus Alkohol um.

Die Säure bildet kleine, gelbe Nadelchen (aus Eisessig) oder glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol), die bei 250° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Sie ist gut löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. Die Eisessiglösung ist gelb gefärbt, die Lösung in Trichloressigsäure hingegen schön orangefarben (bei gleicher Konzentration). Die Säure ist wasserfrei.

0.1657 g Subst.: 7.6 ccm N (21°, 722 mm). — 0.1808 g Subst.: 8.0 ccm N (21°, 724 mm).

Ber. N 4.68. Gef. N 4.93, 4.77.

Orange Form der Säure.

Die orange Form der Säure läßt sich leicht aus dem Pyridinsalz der Säure darstellen. Letzteres krystallisiert aus der heißen Pyridinlösung der (gelben) Säure beim Abkühlen in rein gelben Nadelchen aus; sie werden auf Ton neben Pyridin getrocknet. Nach der Analyse liegt ein normales Pyridinsalz vor.

0.0749 g Pyridinsalz verloren bei 100° 0.0165 g Pyridin.

Ber. Pyridin 20.90. Gef. Pyridin 22.03.

Erhitzt man das gelbe Pyridinsalz vorsichtig auf 90—100°, indem man es in flacher Schicht ausbreitet, so bleibt die orange Form der Säure als orangefarbenes Pulver zurück. Zu hohes Erhitzen ist zu vermeiden, da sich bei höherer Temperatur auch gelbe Säure bildet. Überhaupt hält es schwer, die orange Form der Säure in größerer Menge ganz frei von der gelben Form zu erhalten. Im Schmelzpunktröhrchen wird die orange Form gegen 140° vollständig gelb; sie schmilzt dann wie die gelbe Säure bei 250°. Die Lösungsfarben beider Formen in Alkohol sind vollständig identisch.

Kaliumsalz der Säure.

Man gibt zu einer Aufschlämmung von 1 g der Säure in 20 cem heißem Wasser soviel wäßriges Kaliumcarbonat, daß die Substanz fast vollständig in Lösung geht und filtriert ab. Das beim Verdunsten des Filtrats sich abscheidende Salz wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Kleine, orangefarbene, glänzende Blättchen bis Nadelchen, die an der Luft beständig sind; sie enthalten zwei Moleküle Wasser. Läßt man eine wäßrige Kaliumsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so entsteht ebenfalls orangefarbenes Dihydrat. Neben Phosphorpentoxyd geht das Dihydrat in ein Monohydrat über; bei 100° wird es wasserfrei, wobei sich die Farbe nach rot-orange hin vertieft. In Wasser löst sich das Salz mit gelboranger Farbe, in Aceton und Alkohol auf Zusatz von wenig Wasser mit grünstichig gelber Farbe.

0.1404 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen 0.0143 g = 10.18 % H₂O; 0.1693 g lufttrockenes Salz verloren neben Phosphorpentoxyd 0.0085 g = 5.02 % H₂O. Ein Dihydrat besitzt einen Gesamt-Wassergehalt von 9.65 %; für die Abgabe von einem Molekül Wasser berechnet sich 4.83 %.

0.1252 g wasserfreie Substanz gaben 0.0320 g K₂SO₄.

Ber. K 11.60. Gef. K 11.47.

Natriumsalze der Säure.

Zur Darstellung des Natriumsalzes versetzt man eine wäßrige Aufschlämmung der Säure mit einem geringen Überschuß von Natriumcarbonat. Das Salz existiert in mehreren Formen. Man erhält es in einheitlichen, glänzenden, langen Nadeln von der gelben Farbe des Pyridinsalzes, wenn man seine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt¹⁾. Es ist in dieser Form an der Luft tagelang haltbar; beim Erhitzen wird es wasserfrei und nimmt eine braunorange Farbe an. Nach der Analyse liegt ein Pentahydrat vor.

0.0853 g Sbst. verloren bei 100° 0.0183 g H₂O. — 0.1388 g Sbst. verloren bei 100° 0.0300 g H₂O.

Ber. H₂O 21.90. Gef. H₂O 21.69, 21.61.

0.1078 g wasserfreie Sbst. gaben 0.0232 g Na₂SO₄.

Ber. Na 7.16. Gef. Na 6.97.

Kühlt man eine heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes unter der Wasserleitung schnell ab, so krystallisieren im allgemeinen glänzende, braunorange Blättchen aus, die an der Luft zu einem gelben Salz verwittern. Zur Analyse wurde das orangefarbene Salz auf einer vorher abgekühlten Tonplatte im Eisschrank getrocknet. Wir haben hier ein Hexahydrat vor uns, welches beim Verwittern in ein Dihydrat übergeht. Erhitzt man das Hexahydrat auf 80—100°, so wird die Farbe erst gelb und schließlich braunorange.

¹⁾ Es ist zweckmäßig, beim Auflösen des Natriumsalzes zur Zurückdrängung der Hydrolyse einige Tropfen Natronlauge zuzufügen.

0.1748 g des orangefarbenen Salzes verloren bei 100° 0.0437 g = 25 % H₂O. Für ein Hexahydrat berechnet sich ein Gesamt-Wassergehalt von 25.18 %.

0.1312 g wasserfreies Salz: 0.0284 g Na₂SO₄.

Ber. Na 7.16. Gef. Na 7.01.

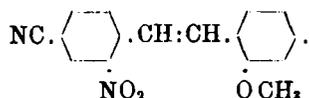
0.1383 g des bis zur Gewichtskonstanz an der Luft verwitterten Salzes verloren bei 100° 0.0120 g = 8.68 % H₂O. Für ein Dihydrat berechnet sich ein Wassergehalt von 10.11 %.

Läßt man eine heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes langsam erkalten, so erhält man meist ein krystallinisches, gelbes Pulver. Es ist ein Dihydrat und offenbar identisch mit dem Verwitterungsprodukt des orangefarbenen Hexahydrats.

0.0758 g Sbst. verloren bei 100° 0.0078 g H₂O.

Ber. Dihydrat 10.11. Gef. H₂O 10.29.

6. 4-Cyan-2-nitro-2'-methoxy-stilben,

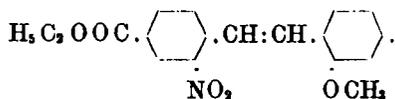


Man erhitzt ein Gemisch von 2 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril und 1.8 g Salicylaldehyd-methyläther nach Zusatz von einigen Tropfen Piperidin in einem Kolben mit Steigrohr 1½–2 Stunden lang auf 100°. Dann gießt man die noch warme Schmelze in eine Schale, läßt sie erkalten und preßt sie nach dem Erstarren auf Ton ab. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Eisessig erhält man in einer Ausbeute von 2.7 g feine, gelbe Nadeln, die bei 183° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen; die Farbe des Nitrils ändert sich beim Erhitzen nicht. In Eisessig und Benzol gut löslich mit grünstichig gelber Farbe; Trichloressigsäure löst orangegelb auf.

0.1183 g Sbst.: 11.0 ccm N (724 mm, 20°). — 0.1218 g Sbst.: 11.2 ccm N (724 mm, 18°).

Ber. N 10.01. Gef. N 10.07, 10.06.

7. Äthylester der 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-4-carbonsäure,



Man leitet in eine Aufschlammung von 3 g Nitril in 250 ccm absolutem Alkohol etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbad einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Sobald die Substanz in Lösung gegangen ist, läßt man die Flüssigkeit erkalten und gießt sie in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute an reinem Ester 2.8 g.

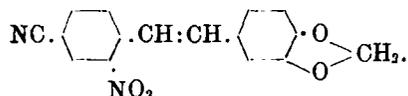
Gelbe, dünne Nadeln, die bei 101° schmelzen; die Schmelze ist gelb gefärbt und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse. Die Mutterlauge der gelben Nadeln gibt beim langsamen Verdunsten gelbe Blättchen, die den gleichen Schmelzpunkt wie die Nadeln besitzen.

Mit grünstichig gelber Farbe gut löslich in Benzol und Eisessig; Trichlor-essigsäure löst mit orangegelber Farbe.

0.1845 g Sbst.: 7.4 ccm N (725 mm, 17°). — 0.1816 g Sbst.: 7.3 ccm N (721 mm, 17°).

Ber. N 4.28. Gef. N 4.41, 4.39.

8. 4-Cyan-2-nitro-3'.4'-methylendioxy-stilben,



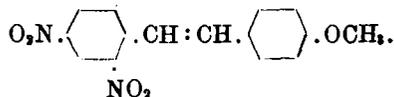
Man erhitzt ein Gemisch von 6 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril und 6 g Piperonal nach Zusatz von einigen Tropfen Piperidin 1½—2 Stunden lang auf 150°. Dann gießt man die noch heiße, braune Masse in eine Schale und preßt sie nach dem Erkalten auf Ton ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man kleine, gelborangefarbene Nadelchen, die bei 192° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen; aus Benzol krystallisieren ebenfalls gelborange Nadelchen vom Schmp. 192° aus. Ausbeute an reinem Stilbenkörper 7½ g.

Mit gelber Farbe gut löslich in Benzol, Eisessig und Aceton; Trichloressigsäure löst mit leuchtend oranger Farbe. Anzeichen von Dimorphismus liegen nicht vor.

0.0900 g Sbst.: 7.9 ccm N (722 mm, 16°). — 0.2212 g Sbst.: 19.6 ccm N (727 mm, 19°).

Ber. N 9.53. Gef. N 9.66, 9.73.

9. 2,4-Dinitro-4'-methoxy-stilben,



Über die Darstellung dieses Stilbenkörpers, der nur in einer roten Modifikation bekannt ist, siehe Pfeiffer und Kléber, Annalen 1915.

0.01 g Sbst. geben mit 2 ccm Benzol eine grünstichig gelbe, mit 2 ccm Trichloressigsäure eine orangefarbene Lösung.

Verbindung mit Benzol, 2C₁₅H₁₃O₃N₃, C₆H₆.

Aus der Lösung des Stilbenkörpers in Benzol scheiden sich beim Verdunsten orangefarbene, prismatische Krystalle aus, die beim Erhitzen orangefarben

verwittern. In der Farbe unterscheiden sich benzolhaltige und benzolfreie Verbindung nicht voneinander.

0.2155 g Sbst. verloren bei 90° 0.0240 g an Gewicht.

Ber. Benzol 11.47. Gef. Benzol 11.14.

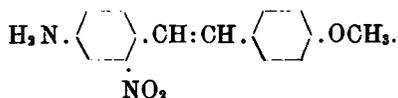
Verbindung mit Anilin, $2C_{13}H_{12}O_2N_2$, $C_6H_5.NH_2$.

Aus der Lösung des Stilbenkörpers in Anilin. Glänzende, orangerote Nadeln, die beim Erhitzen verwittern. Im pulverisierten Zustand ist die Anilinverbindung etwas rotstichiger als der Grundkörper. — Dimethylanilin gibt mit Dinitromethoxystilben kein fertiges Additionsprodukt.

0.3432 g Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0464 g an Gewicht.

Ber. Anilin 13.42. Gef. Anilin 13.52.

10. 2-Nitro-4-amino-4'-methoxy-stilben,



Man leitet in ein Gemisch von 10 g 2,4-Dinitro-4'-methoxy-stilben und 50 ccm Alkohol 5 Minuten lang einen kräftigen Ammoniakstrom ein, dann so lange trockenen Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit tiefrot erscheint und fast alles Ausgangsmaterial in Lösung gegangen ist. Sollte sich die Reaktionsmasse zu stark erwärmen, so muß sie mit Wasser gekühlt werden. Beim Erkalten scheidet sich das Aminonitromethoxystilben vermischt mit Schwefel am Boden des Gefäßes ab. Zur Reinigung krystallisiert man die rohe Base mehrfach aus Benzol um. Ausbeute gut.

Bordeauxrote Nadeln; sie geben bei 154° eine dickflüssige, rote Schmelze, die erst bei 157° zusammenfließt. Leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Benzol und Alkohol.

0.1980 g Sbst. 19.0 ccm N (722 mm, 20°).

Ber. N 10.37. Gef. N 10.36.

11. 4-Acetylamino-Derivat.

Man erwärmt 10 g Aminonitromethoxystilben etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Dann fügt man das gleiche Volumen Wasser hinzu, erwärmt wiederum 1 Stunde und läßt erkalten. Die Hauptmenge des Acetylderivats kommt so zur Abscheidung (11 g). Man saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton.

Um die gelbe Modifikation des Acetylderivats in reiner Form zu erhalten, krystallisiert man das Rohprodukt aus heißem Benzol um. Kleine, gelbe Nadelchen, welche bei 181° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmelzen; bei 170° etwa färben sich die Krystalle orangestichig, ohne daß aber die orangerote Modifikation des Acetylderivats ent-

steht (vergleiche hierzu das Verhalten des entsprechenden Benzoylderivats).

Als bei einem Krystallisationsversuch die Benzollösung des Acetylkörpers schnell abgekühlt wurde, krystallisierten leuchtend orangerote Blättchen aus; sie wurden im Schmelzpunktröhrchen bei ca. 130° orange gelb und schmolzen dann bei 182° zu einer orangeroten Flüssigkeit. Der Versuch wurde mehrfach, aber ohne Erfolg wiederholt. Nachdem aber wenigstens einmal die orangerote Modifikation des Acetylderivats entstanden war, bot die weitere Gewinnung von orange-rotem Material keine Schwierigkeit. Es wurde in die heiße, gelbe Benzollösung der gelben Modifikation etwas der orangeroten Form eingesät und dann die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen; die ausgeschiedenen orangeroten Blättchen wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. In ihrer Farbe stimmt die orangerote Modifikation des Acetylkörpers vollständig mit der orangeroten Modifikation des entsprechenden Benzoylkörpers überein; ebenso sind die gelben Modifikationen der beiden Acylderivate in ihrer Farbennuance kaum voneinander zu unterscheiden.

Aus heißem Alkohol und heißem Eisessig krystallisiert der Acetylkörper in orange gelben Kryställchen; hier liegt wohl eine Mischform der gelben und orangeroten Modifikation vor.

0.1365 g Sbst. (gelbe Krystalle): 11.5 ccm N (21°, 730 mm).
Ber. N 8.98. Gef. N 9.16.

12. 4-Benzoyl-Derivat.

Gelbe Form.

Man erwärmt 10 g gut gepulvertes Nitroaminomethoxystilben eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit 15 g Benzoylchlorid. Dann gibt man 50 ccm Alkohol hinzu, erwärmt noch 15 Minuten lang, läßt erkalten, saugt den Krystallbrei ab, wäscht ihn mit Alkohol und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute ca. 12 g.

Krystallisiert man das Rohprodukt aus Alkohol oder Benzol um, so scheiden sich rein gelbe Blättchen oder Nadelchen aus, welche bei 172° schmelzen; vor dem Schmelzen wird die Substanz orangerot. Die gleiche gelbe Form wird beim Umkrystallisieren der Substanz aus Acetophenon, Anilin und Dimethylanilin erhalten.

0.1879 g Sbst.: 13.4 ccm N (25°, 719 mm).
Ber. N 7.49. Gef. N 7.47.

Orangerote Form.

Man erwärmt die gelbe Modifikation des Benzoylkörpers auf gut siedendem Wasserbad am Rückflußkühler mit so wenig Toluol, daß der größte Teil der Substanz ungelöst bleibt. Im Verlauf einiger

Stunden verwandelt sich der gelbe Bodenkörper in glänzende, derbe, orangerote Krystalle. Läßt man nun die Flüssigkeit langsam auf dem Wasserbad erkalten, so vermehren sich die orangeroten Krystalle und es kommt nur wenig der gelben Form zur Abscheidung; kühlt man aber schnell ab, so erstarrt die Mutterlauge zu gelben Nadelchen. Um die orangerote Form ganz rein zu erhalten, erwärmt man das Rohprodukt auf dem Wasserbad mit wenig Toluol (es lösen sich zunächst die gelben Nadelchen auf) und bringt den Rückstand schnell auf Ton.

Die orangeroten Krystalle zeigen den Schmp. 172° ; sie verwittern beim Erhitzen nicht; krystallisiert man sie aus heißem Benzol um, so erhält man wieder gelbe, glänzende Nadelchen (Schmp. 172°). Auch bei gewöhnlicher Temperatur gehen die orangeroten Krystalle unter Benzol allmählich in die gelben Nadeln über; bei Zimmertemperatur ist also die gelbe Form stabiler als die orangerote. Dementsprechend ist auch bei dieser Temperatur die erstere Form weniger löslich als die letztere. Schüttelt man die orangeroten Krystalle mit etwas Benzol und filtriert schnell ab, so entsteht zunächst ein klares Filtrat, aus dem sich bald gelbe Nadelchen abscheiden. Daß bei höherer Temperatur gerade umgekehrt die orangerote Form die stabilere ist, geht schon aus ihrer Darstellungsweise hervor. Die Umwandlungstemperatur wurde nicht bestimmt; sie liegt jedenfalls unter 100° . Die Lösungen der beiden Formen des Benzoylkörpers sind identisch.

Essigsäure-Verbindung.

Aus der heißen Lösung des Benzoylderivats in Eisessig scheiden sich beim Erkalten kleine gelbe Nadelchen aus, die nach der Analyse auf 1 Mol. Stilbenkörper 1 Mol. Essigsäure enthalten¹⁾. Im Schmelzpunktsröhrchen färben sich die Krystalle bei $110-120^{\circ}$ rotorange und schmelzen dann bei $167-168^{\circ}$. Erhitzt man sie kurze Zeit lang in einem Schälchen auf dem Wasserbad, so verwittern sie unter Abgabe von Essigsäure zu einem rotorangen Pulver. Es bildet sich so die orangefarbene Modifikation des Benzoylkörpers; nur ist die Farbe der letzteren in reinem Zustand etwas leuchtender als die Farbe des Verwitterungsproduktes.

0.0775 g Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0114 g an Gewicht.

Ber. Essigsäure 13.83. Gef. Essigsäure 14.71.

Neben Essigsäure färbte sich die erhitzte Substanz wieder gelb, indem gleichzeitig das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht wurde.

¹⁾ In ihrer Farbennuance gleichen die gelben Krystalle der gelben Form des Benzoylkörpers.

Trichloressigsäure-Verbindung.

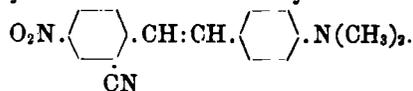
Aus der heißen konzentrierten Lösung der Substanz in Trichloressigsäure¹⁾ krystallisieren beim Erkalten schöne, orangefarbene, kleine Blättchen aus, die, eingetaucht in 80° heiße Schwefelsäure, bei 115—121° schmelzen. Ihre Farbe ist etwas weniger tief orange als die Farbe der orangen Form des Benzoylkörpers. Beim Erhitzen in einem Schälchen auf dem Wasserbad verwittern die Krystalle zu einem gelben Pulver, dessen Nuance mit der der gelben Form des Benzoylkörpers übereinstimmt; das Verwitterungsprodukt hat den Schmp. 169—170°

Analyse. Zur Analyse wurde die Substanz gut zwischen zwei Tonplatten abgepreßt; das Molekularverhältnis der Komponenten ist 1:1.

0.3044 g Sbst. verloren bei 90—100° 0.0945 g an Gewicht.

Ber. Trichloressigsäure 30.42. Gef. Trichloressigsäure 31.04.

13. 2-Cyan-4-nitro-4'-dimethylamino-stilben,



1.5 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril und 1.4 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd werden unter Zusatz von 15 Tropfen Piperidin bei 120—130° miteinander kondensiert; das Rohprodukt wird mehrfach aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute stark 1 g.

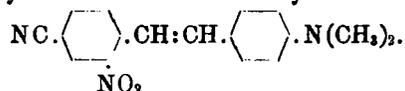
Grünglänzende, fast schwarze Blättchen, die beim Verreiben auf Ton ein fast schwarzes Pulver geben und bei 209—210° schmelzen. In heißem Eisessig und heißem Benzol lösen sie sich mit tief orangeroter Farbe. Die orangefarbene verdünnte Benzollösung zeigt eine prachtvolle orangefarbene Fluorescenz.

Eine rote Modifikation des Stilbenkörpers darzustellen, ist nicht gelungen.

0.1001 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 726 mm).

Ber. N 14.34. Gef. N 14.42.

14. 4-Cyan-2-nitro-4'-dimethylamino-stilben,



Man kondensiert bei 120° unter Zusatz von etwas Piperidin *o*-Nitro-*p*-tolunitril mit der gleichen Gewichtsmenge *p*-Dimethylamino-benzaldehyd. Versuchsdauer etwa 2 Stunden. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so erhält man schwarzgrüne, stark glänzende Krystallnadeln vom Schmp. 178°; sie geben beim Verreiben ein grünes Pulver.

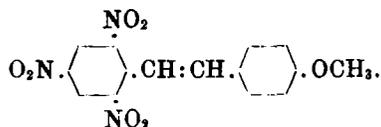
¹⁾ Die Trichlor-essigsäure wurde mit so viel Wasser versetzt, daß ein Teil ungelöst blieb; zu den obigen Versuchen wurde der flüssige Anteil verwandt.

Die Substanz löst sich in Eisessig, Alkohol und Benzol mit tieferer Farbe; Trichloressigsäure gibt eine grünlich-gelbe Lösung. Versetzt man die Benzollösung mit Ligroin oder die Eisessiglösung mit Wasser, so scheiden sich die grünen Krystalle des unveränderten Ausgangsmaterials aus.

0.1179 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 732 mm).

Ber. N 14.33. Gef. N 14.56.

15. 2.4.6-Trinitro-4'-methoxy-stilben,



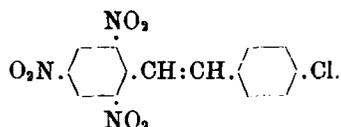
5.5 g 2.4.6-Trinitro-toluol und 4 g Anisaldehyd werden mit 10 Tropfen Piperidin 1—1½ Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das tief braunrote Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Schöne lange, ziegelrote Nadeln vom Schmp. 168—169°; sie lösen sich in Eisessig und Benzol mit orangegelber, in Trichloressigsäure mit rotoranger Farbe.

0.1328 g Sbst.: 15.0 ccm N (21°, 718 mm).

Ber. N 12.18. Gef. N 12.39.

16. 2.4.6-Trinitro-4'-chlor-stilben,



Man erhitzt ein Gemisch von 4.4 g Trinitro-toluol, 2.8 g *p*-Chlorbenzaldehyd und etwas Piperidin ½ Stunde lang auf 120°, verreibt das schwarze Reaktionsprodukt mit viel warmem Alkohol, läßt es erkalten und saugt den Niederschlag ab. Mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: braungelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 154—155°; sie sind schwer löslich in Äther und Ligroin, gut löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Chloroform. Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt (Schmp. 153—154°) 2.2 g.

0.1807 g Sbst.: 20.2 ccm N (19°, 709 mm). — 0.1848 g Sbst.: 0.0692 g AgCl.

Ber. N 12.02, Cl 10.16.

Gef. » 12.19, » 9.26.

Zürich, Chem. Universitätsinstitut, im September 1915.