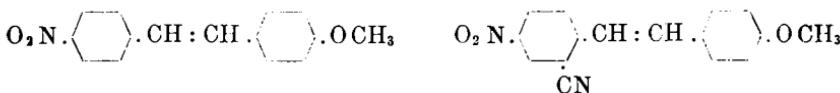


255. Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. II.^{1).}

[Unter experimenteller Mitarbeit von J. Klinkert und A. v. Pollitzer.]

(Eingegangen am 9. September 1916.)

Gemäß den Angaben in der ersten Mitteilung lassen sich eine ganze Reihe von Nitro-methoxy-stilbenen in zwei verschiedenfarbigen Formen fassen, einer gelben und einer orangen:

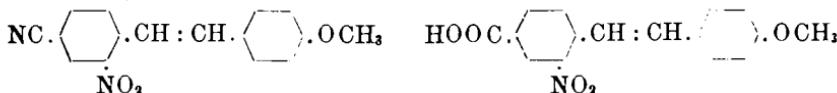


Schmp. 132—134°

orangeröthig gelbe Tafeln
grünstichig gelbe, dünne Nadeln

Schmp. 198°

orangerote Blättchen
gelbes Pulver

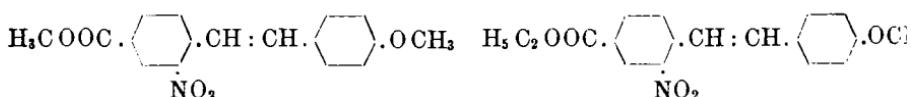


NO_2

Schmp. 157—158°
orangegefärbte Krystalle
gelbe Blättchen

NO_2

Schmp. 250°
orangegefärbtes Pulver
gelbe Nadelchen

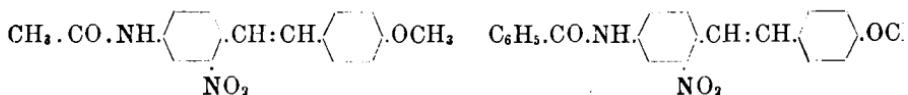


NO_2

Schmp. 117—118°
orangegegelbe, flache Nadeln
gelbe, lange Nadeln

Schmp. 103—104°

orangegefärbte Tafelchen
gelbe, lange Nadeln



NO_2

Schmp. 181°
orangerote Blättchen
gelbe Nadelchen

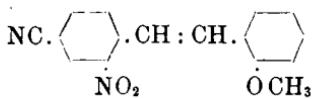
NO_2

Schmp. 172°
derbe, orangerote Krystalle
gelbe Blättchen.

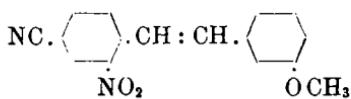
In all diesen Verbindungen steht die Methoxygruppe in *para*-Stellung zur Äthylenlücke. Analoge Verbindungen mit *ortho*- und *meta*-ständiger Methoxygruppe lassen sich ebenfalls leicht darstellen; sie treten aber, soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, nur in einer einzigen Form auf²⁾:

¹⁾ B. 48, 1777 [1915].

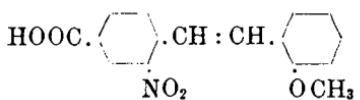
²⁾ Über ihre Darstellung siehe den experimentellen Teil.



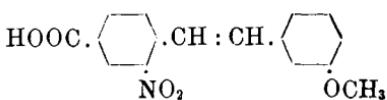
gelbe Nadeln; Schmp. 183°



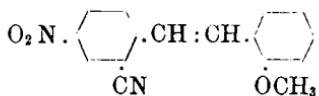
glänzende, gelbe Nadeln;
Schmp. 163—164°



grünstichig gelbe Krystalle;
Schmp. 230°

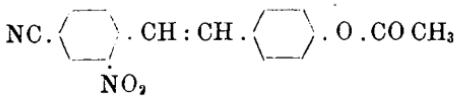


grünstichig gelbe Nadeln;
Schmp. 240°

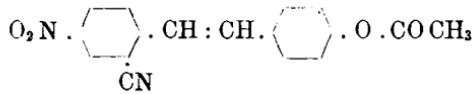


goldgelbe Nadelchen; Schmp. 146—148°.

Ebenso konnten die beiden Acetoxyverbindungen:



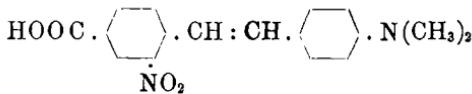
gelbes, krystallines Pulver; Schmp. 186°



gelbe, wollige Nadeln; Schmp. 176°

nur in einer Form isoliert werden; dagegen stellen sich die entsprechenden freien Oxyverbindungen, über die später berichtet werden soll, wieder vollständig den analogen *p*-Methoxyverbindungen an die Seite; sie existieren in einer gelben und einer orangen Modifikation.

Bei Nitro-dimethylamino-stilbenen haben wir bisher keine Anzeichen von Farbendimorphismus beobachtet, auch nicht bei der neuerdings dargestellten Säure:



fast schwarze, breite Nadeln; Schmp. 263°.

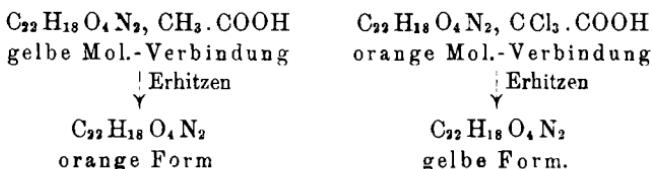
Natürlich darf aus solchen negativen Versuchen nicht der Schluß gezogen werden, daß die betreffenden Stilbene überhaupt nicht in zwei verschiedenen Formen existieren. Die Bedingungen, unter denen man die labilen Modifikationen erhalten kann, wechseln so sehr von Fall zu Fall, daß es vielfach reiner Zufall ist, daß man sie überhaupt findet.

Die eingehende Untersuchung der gelben und orangen Formen der Nitromethoxystilbene hat uns nun gezeigt, daß wir es hier mit einer ganz typischen Übergangsscheinung zwischen Poly-morphismus und chemischer Isomerie zu tun haben.

Zunächst ist zu betonen, daß die beiden Formen der Nitro-methoxy-stilbene nur in festem Zustand existenzfähig sind. Es gelang uns nicht, aus den verschiedenfarbigen Stilbenen mit einem und demselben Lösungsmittel verschiedenenfarbige Lösungen herzustellen. Die Lösungen waren immer identisch. Aber auch im festen Zustand ist die eine der beiden Formen meist recht labil, indem sie schon vor dem Schmelzen in die bei der betreffenden Temperatur stabile Form übergeht; diese kann je nach dem vorliegenden Fall die gelbe oder orange sein. Wir beobachteten so für jedes Formenpaar nur einen einzigen Schmelzpunkt.

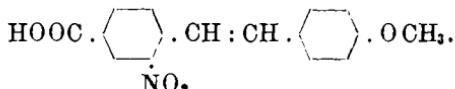
Trotzdem man also annehmen sollte, daß es sich hier um ganz charakteristische Beispiele von reinem Dimorphismus handelt, und noch dazu um recht unbeständige Lagerungen bei den labilen Formen, so lassen sich doch in bestimmten Fällen sowohl die gelben wie die orangen Formen scharf durch Additions- und Abspaltungsreaktionen charakterisieren. Damit aber solche Reaktionen gelingen, ist es unbedingt notwendig, daß man direkt die festen Verbindungen untersucht und Lösungsvorgänge, zum mindesten solche, die eine meßbare Zeit andauern, vollständig ausschließt.

Zunächst einige Angaben über das oben erwähnte 2-Nitro-4-benzoylamino-4'-methoxy-stilben. Dieses Stilbenderivat gibt eine gelbe Molekülverbindung mit Essigsäure, eine orangefarbene mit Trichlor-essigsäure. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad verwittern die beiden Additionsprodukte unter Abgabe der angelagerten Essigsäure- resp. Trichlor-essigsäure-Moleküle; hierbei liefert, unter »Umkehr der Farbe«, die gelbe Essigsäure-Verbindung die orangefarbene, die orange Trichlor-essigsäure-Verbindung die gelbe Modifikation des Stilbenkörpers:

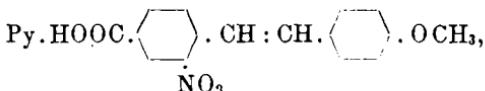


Wir müssen also die orange Form unseres Stilbenderivats als Grundkörper des gelben und die gelbe Form des Stilbenderivats als Grundkörper des orangen Additionsprodukts auffassen. Leider gelang es in diesem Falle nicht, die beiden Formen des Stilbenderivats

wieder rückwärts in die zugehörigen Molekülverbindungen überzuführen und so reversible Beziehungen zwischen den Grundkörpern und ihren Additionsprodukten herzustellen. Dafür erreichten wir aber unser Ziel einer eindeutigen, chemischen Charakterisierung der verschiedenenfarbigen Nitro-methoxy-stilben-Formen in schönster Weise bei der Säure:



Diese Säure tritt, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, in einer gelben und einer orangefarbenen Modifikation auf. Neuerdings konnte nun auch ihr Pyridin-Salz,



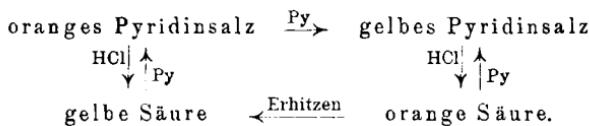
in zwei verschiedenfarbigen Formen gefaßt werden. Läßt man die Säure langsam aus viel Pyridin krystallisieren, so erhält man das Pyridinsalz in schönen gelben Nadelchen. Aus einer Lösung der Säure in Pyridin, die so konzentriert ist, daß die Krystallisation des Pyridinsalzes beim Erkalten schon in der warmen Flüssigkeit einsetzt, scheidet sich meist ein krystallinisches orangefarbene Salz aus, dem aber fast immer etwas des gelben Salzes beigemischt ist. Da sich die beiden Salze von verschiedenen Zentren aus strahlenförmig in der Flüssigkeit ausbreiten, so lassen sie sich leicht mechanisch von einander trennen.

Wichtig ist vor allem das Verhalten der beiden verschiedenfarbigen, gleich zusammengesetzten Pyridinsalze gegen wäßrige Salzsäure. Das orangefarbene Pyridinsalz geht beim Eintragen in Salzsäure in die gelbe, das gelbe Pyridinsalz bei gleicher Behandlung in die orangefarbene Säure über. Die so gewonnenen beiden Säuren lassen sich nun bei sehr vorsichtigem Arbeiten wieder rückwärts in die zugehörigen Pyridinsalze überführen. Fügt man zur festen gelben Säure etwas mehr als die berechnete Menge Pyridin, so entsteht sofort das orangefarbene Pyridinsalz; ebenso bildet sich aus der festen orangefarbene Säure mit Pyridin sofort das gelbe Pyridinsalz. Ein größerer Überschuß von Pyridin wirkt bei diesen Reaktionen dadurch sehr schädlich, daß sich Lösungen der Säuren in Pyridin bilden, aus denen dann, da ja die beiden Säuren identische Lösungen geben, je nach den äußeren Bedingungen sowohl das eine wie das andere Pyridinsalz auskrystallisieren kann.

Nach diesen Versuchen herrschen zwischen den beiden Formen der Säure und denen ihres Pyridinsalzes durchaus eindeutige rever-

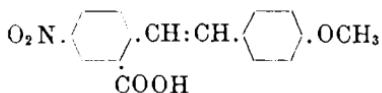
sible Beziehungen; es gehören einerseits gelbe Säure und oranges Pyridinsalz, andererseits orange Säure und gelbes Pyridinsalz zu einander.

Berücksichtigen wir nun die leichte Umwandelbarkeit der orangen in die gelbe Säure beim Erhitzen und beim Stehen mit Alkohol, ferner die Bildung des gelben Pyridinsalzes aus dem orangen bei langerer Berührung mit Pyridin, so erhalten wir für die gegenseitigen Beziehungen der Säure- und Pyridinsalz-Formen das folgende zusammenfassende Schema:



Wir entnehmen dieser Zusammenstellung, daß unsere 4 Verbindungen durch einen Kreisprozeß mit einander verknüpft sind; ferner kommt in dem Schema gut zum Ausdruck, daß die Verwandlungen von Salz und Säure in einander unter »Farbenumkehr« verlaufen, so daß hier ganz ähnliche Verhältnisse herrschen, wie bei den Beziehungen zwischen den verschiedenfarbigen Formen des Benzoyl-amino-nitro-methoxy-stilbens und ihren Additionsprodukten. Während also die Molekülverbindungen der hochfarbigen (gelben) Formen unter Farbvertiefung entstehen, tritt bei der Bildung der Molekülverbindungen der tieffarbigen (orangen) Formen Farberhöhung ein. Die erstere Erscheinung ist uns von der Chemie der Chinhydrene, Halochromieverbindungen usw. her ganz geläufig; dagegen ist der letztere Fall bisher recht selten beobachtet worden.

Wir hofften nun, daß sich die Stilben-*o*-carbonsäure,



(Darstellung siehe im experimentellen Teil), in ihrem Verhalten gegen Pyridin ganz der obigen *p*-Carbonsäure an die Seite stellen würde; das ist aber nicht der Fall. Zwar gelang es uns, ein gelbes und ein oranges Pyridinsalz¹⁾ der neuen Säure darzustellen; beim Verwittern und beim Behandeln mit Salzsäure gaben aber beide Salze ein und dieselbe Säure.

Über die Theorie der beobachteten Erscheinungen läßt sich kurz Folgendes sagen: Da unsere verschiedenfarbigen Formen nur im krystallisierten Zustand existenzfähig sind, so haben wir es nach der üblichen Terminologie mit Polymorphismus zu tun. Da sich aber

¹⁾ Das gelbe Pyridinsalz besitzt 1, das orangefarbene $1\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin.

andererseits diese Formen chemisch scharf charakterisieren lassen, indem eindeutige reversible Beziehungen zwischen den Angehörigen zweier verschiedener Formenpaare existieren, so müssen wir sie eigentlich zu den chemischen Isomeren rechnen.

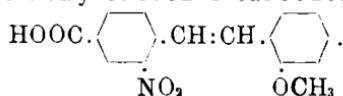
Wir haben also, wie schon oben angedeutet, typische Übergangsscheinungen zwischen Isomerie und Polymorphie vor uns. In Anlehnung an Schaum¹⁾ sprechen wir hier zweckmäßig von Kryptoisomerie.

Diese Kryptoisomerie muß jedenfalls darauf beruhen, daß in den Molekülen der kryptoisomeren Formen irgendwelche Verschiedenheiten vorhanden sind, die dadurch zustande kommen, daß sich die Moleküle der Nitro-methoxy-stilbene in den farbverschiedenen Formen auf verschiedene Art und Weise durch Absättigung von Nebenvalenzen zu Krystallgebilden zusammenlagern. Unsere Struktur- und Stereoformeln reichen aber nicht mehr aus, um diese »Verschiedenheiten« zu deuten. Von einer gewöhnlichen Äthylen-Stereoisomerie kann bei der Identität der Lösungen unserer Kryptoisomeren keine Rede sein; ebensowenig kann es sich um eine besondere Art von Strukturisomerie handeln, da in dem Molekül eines Nitro-methoxy-stilbens überhaupt keine leicht verschiebbaren Atome vorkommen. Auch die Annahme von verschiedenartigen Nebenvalenz-Absättigungen innerhalb der Moleküle der farbverschiedenen Formen führt uns, vorläufig wenigstens, nicht viel weiter, da es sich nur um die Aufstellung unbeweisbarer Hypothesen handeln könnte.

Es ist unbedingt erforderlich, zunächst einmal das experimentelle Material erheblich zu vermehren, um dann aus den Tatsachen heraus eine weitere Ausgestaltung unserer Strukturformeln, vielleicht auf energetischer Grundlage, zu versuchen²⁾.

Experimenteller Teil.

1. 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-4-carbonsäure (J. Klinkert),



Über die Darstellung des entsprechenden Nitrils siehe Pfeiffer und Braude³⁾. Aus 15 g 2-Nitro-4-tolunitril und 12 g o-Methoxy-

¹⁾ Siehe z. B. C. 1914, I, 1136.

²⁾ Über einen Versuch, die Existenz farbverschiedener Formen mit den Halochromie-Erscheinungen in Parallele zu bringen, siehe den Schlußabschnitt der ersten Mitteilung.

³⁾ B. 48, 1803 [1915].

benzaldehyd wurden bei der Kondensation 18 g reines Stilbenderivat erhalten. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 183°.

Zur Verseifung kocht man 10 g Nitril 6 Stunden lang mit einem Gemisch von 300 ccm Alkohol, 300 ccm Wasser und 8 g NaOH. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Säure in gelben Krystallen ab. Es wird abgesaugt und mit HCl in die freie Säure übergeführt, die sich gut aus heißem Eisessig umkristallisieren lässt. Ausbeute an reiner Säure 7.5 g.

Die Säure bildet — aus Eisessig krystallisiert — goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 230°, die 1 Mol. Essigsäure enthalten. Beim Verwittern der Krystalle an der Luft bleibt die CH₃.COOH-freie Säure als grünstichig gelbes Pulver von obigem Schmelzpunkt zurück. Aus Dichloressigsäure krystallisiert die Stilben-carbonsäure in goldstichig gelben, glänzenden Blättchen, die ebenfalls grünstichig gelb verwittern.

Aus Propionsäure und Trichlor-essigsäure erhält man unsere Säure in grünstichig gelben Krystallen, die frei von Lösungsmittel sind. Aus der Lösung in Pyridin scheidet sich das Pyridin-Salz der Säure in flachen, durchsichtigen gelben Nadeln aus, deren Farbe nicht so rein gelb ist, wie die des CH₃.COOH-Additionsproduktes. Beim Erhitzen des Pyridinsalzes und beim Behandeln desselben mit HCl wird die gewöhnliche grünstichig gelbe Säure zurückgebildet.

0.01 g Säure löst sich in 1 ccm Trichlor-essigsäure orangegelb, in 1 ccm Essigsäure, Propionsäure und Alkohol grünstichig gelb; 1 ccm Benzol nimmt die Substanz ebenfalls grünstichig gelb auf, ein Teil der Substanz bleibt ungelöst.

CH₃.COOH-Additionsprodukt. 0.1444 g Sbst.: bei 120° Gewichtsverlust 0.0236 g. — 0.3386 g Sbst.: bei 140° Gewichtsverlust 0.0570 g. — 0.1671 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 717 mm). — 0.1949 g Sbst.: 7.15 ccm N (19°, 716 mm).

C₁₆H₁₂O₅N, CH₃.COOH. Ber. CH₃.COOH 16.71, N 3.90.
Gef. » 16.21, 16.83, * 3.91, 4.04.

CHCl₂.COOH-Additionsprodukt. 0.1079 g Sbst.: bei 140° Gewichtsverlust 0.0344 g.

C₁₆H₁₂O₅N, CHCl₂.COOH.

Ber. CHCl₂.COOH 30.14. Gef. CHCl₂.COOH 31.88.

Kaliumsalz. Das aus Wasser krystallisierte Kaliumsalz der Säure bildet weißlich gelbe, glänzende Nadelchen, die beim Erhitzen ihren Wassergehalt verlieren, wobei die Farbe in orangegelb übergeht; an der Luft nimmt das erhitzte Salz wieder die ursprüngliche Farbe an. Mit HCl gibt das K-Salz die gewöhnliche grünstichig gelbe Säure.

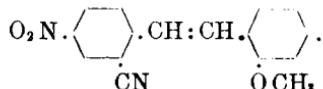
Hydrat. 0.2356 g Sbst.: bei 140° Gewichtsabnahme 0.0122 g.

Monohydrat. Ber. H₂O 5.07. Gef. H₂O 5.18.

Wasserfreies Salz. 0.1340 g Sbst.: 0.0342 g K₂SO₄. — 0.1461 g Sbst.: 0.0377 g K₂SO₄.

C₁₆H₁₂O₅NK. Ber. K 11.60. Gef. K 11.45, 11.58.

2. 2-Cyan-4-nitro-2'-methoxy-stilben (A. v. Pollitzer),



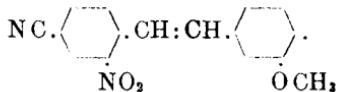
Man erhitzt in einem Kolben mit Steigrohr ein Gemisch von 9.5 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril, 7.3 g Salicylaldehyd-methyläther und 10 Tropfen Piperidin langsam auf 150°. Nach 1½ Stunden gießt man das Reaktionsprodukt noch warm in eine Schale, zerreibt die erstarrte Substanz und wäscht sie mit Alkohol. Schmelzpunkt des Rohprodukts 140°. Ausbeute gut. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig: schöne goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 146—148°; schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter löslich in Eisessig.

Die Verseifung des Nitrils erfolgt außerordentlich schwer; bei achtständigem Kochen mit wäßriger KOH werden nur ganz geringe Mengen der zugehörigen Säure erhalten. Siehe hierzu das Verhalten der entsprechenden 4'-Methoxyverbindung.

7.320 mg Sbst.: 0.666 ccm N (19°, 727 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber. N 10.01. Gef. N 10.17.

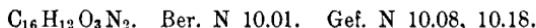
3. 4-Cyan-2-nitro-3'-methoxy-stilben (J. Klinkert),



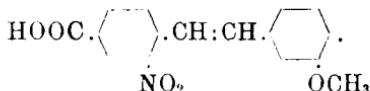
Man erhitzt ein Gemisch von 15 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril, 11.5 g *m*-Methoxy-benzaldehyd und 4 ccm Piperidin in einem Kolben mit Steigrohr allmählich auf 150°. Nach 1½ Stunden ist die Reaktion beendet; eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da oberhalb 150° leicht Verharzung eintritt. Das braune Reaktionsprodukt wird in einer Schale so oft mit Alkohol verrieben, bis die Masse nach dem Absaugen auf der Nutsche hellgelb geworden ist.

Beim Umkristallisieren aus heißem Eisessig erhält man glänzende, etwas grünlich gelbe Nadeln vom Schmp. 163—164°, die beim Erhitzen ihre Farbe nicht wesentlich ändern. Ausbeute 16.5 g. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, besser löslich in Benzol, relativ gut löslich in Eisessig.

0.1342 g Sbst.: 12.05 ccm N (19°, 730 mm). — 0.1248 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 728 mm).



4. 2-Nitro-3'-methoxy-stilben-4-carbonsäure (J. Klinkert),

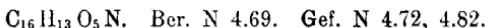


Man erwärmt 10 g Nitril auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 6 Stunden lang mit einem Gemisch von 200 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol und 8 g KOH. Es tritt vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen krystallisiert das K-Salz der gesuchten Säure aus; das Salz wird abgesaugt und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die freie Säure übergeführt. Diese wird aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 8 g.

Grünstichig gelbe Nadeln, die gegen 180° eine reiner gelbe Farbe annehmen und bei 240° schmelzen. Im Gegensatz zur entsprechenden *o*-Methoxyverbindung gibt die Säure kein CH₃.COOH-Additionsprodukt; sie ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, besser löslich in Benzol, relativ leicht löslich in Eisessig.

Bei 140° keine Gewichtsabnahme.

0.2297 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 725 mm). — 0.2382 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 728 mm).

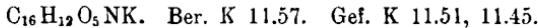


Kaliumsalz. Das Kaliumsalz der Säure — gewonnen durch Lösen der Säure in wenig heißer, nicht zu verdünnter Kalilauge und langsame Abkühlung der Lösung — bildet glänzende, orangestrichig gelbe Blättchen, die mit HCl in die gewöhnliche Säure übergehen. Beim Erhitzen bleiben die Krystallchen in ihrer Farbe fast unverändert; das erhitzte Kaliumsalz ist weniger tieffarbig als das erhitzte Natriumsalz. Der Analyse nach enthält das lufttrockne Salz $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O.

0.1918 g lufttr. Sbst. gaben beim Erhitzen 0.0044 g H₂O.

Ber. H₂O 2.59. Gef. H₂O 2.29.

0.1715 g getrocknete Sbst.: 0.0440 g K₂SO₄. — 0.1497 g getrocknete Sbst.: 0.0382 g K₂SO₄.



Natriumsalz. Die Darstellung des Natriumsalzes der Reihe entspricht der des Kaliumsalzes. Goldgelbe, glänzende Nadelchen, die 2 Mol. H₂O enthalten. Beim Erhitzen werden die Nadelchen orange, an der Luft nehmen sie allmählich wieder ihre ursprüngliche Farbe an. HCl gibt die gewöhnliche Säure der Reihe.

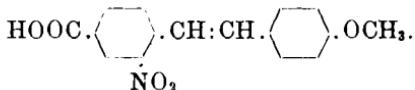
0.1270 g lufttr. Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0130 g H₂O.

Dihydrat Ber. 10.06. Gef. 10.02% H₂O.

0.1085 g wasserfreie Sbst.: 0.0247 g Na₂SO₄. — 0.1390 g wasserfreie Sbst.: 0.0314 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₂O₅NNa. Ber. Na 7.14. Gef. Na 7.37, 7.31.

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



Näheres über die Darstellung der gelben und orangen Form der Säure siehe B. 48, 1801 [1915]; ferner sind die Angaben im Abschnitt »Die Pyridinsalze und ihre Umwandlungen« nachzulesen.

Erhitzt man die orangefarbene Säure im Schmelzpunkttröhrchen auf etwa 140°, so geht sie in die gelbe Säure über. Gegen 200° färbt sich die gelbe Säure wieder ausgesprochen orangefarben; bei dieser Farbveränderung haben wir es mit einer Thermochromie-Erscheinung zu tun, indem die orange Farbe beim Abkühlen wieder der gelben Farbe Platz macht. Überschichtet man die orangefarbene Säure mit etwas Alkohol, so wandelt sie sich allmählich, wohl durch die Lösung hindurch, in die gelbe Säure um; diese stellt also — bei gewöhnlicher und auch bei höherer Temperatur — die stabile Form dar.

Die Pyridin-Salze und ihre Umwandlungen.

Am leichtesten lässt sich das gelbe Pyridinsalz darstellen; es entsteht immer dann, wenn eine verdünnte Lösung der Säure in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Das Salz bildet kleine, glänzende gelbe Nadelchen.

Zur Gewinnung der orangen Form des Salzes stellt man sich am besten eine heiße, fast gesättigte Lösung der Säure (der gelben oder orangen Form) in Pyridin her und lässt sie im verschlossenen Kölbchen freiwillig krystallisieren. Meist scheidet sich dann in der Hauptsache das gesuchte orangefarbene Salz aus, dem aber immer etwas gelbes Salz beigemischt ist. Da nun die beiden Salze von einigen wenigen Punkten aus strahlenförmig krystallisieren, so bietet es keine Schwierigkeit, sie durch einfache mechanische Trennung in vollkommen reiner Form zu erhalten. Wesentlich gefördert wird die Ausscheidung des orangen Salzes durch Einsäen einiger Krystallsplitter desselben in die fast erkaltete konzentrierte Lösung der Säure in Pyridin. Das orange Salz besteht aus kleinen, gelbstichig orangen, glänzenden Nadelchen.

Gelbes Salz. 0.2407 g Sbst. verloren bei 120° 0.0512 g Pyridin.

C₁₆H₁₃O₅N, C₈H₅N. Ber. Py 20.90. Gef. Py 21.27.

Oranges Salz. 0.1523 g Sbst. verloren bei 120° 0.0314 g Pyridin.

C₁₆H₁₃O₅N, C₈H₅N. Ber. Py 20.90. Gef. Py 20.62.

Wird frisch dargestelltes orangefarbenes Pyridinsalz in kleinen Portionen in wäßrige Salzsäure 1:1 eingetragen, so entsteht reine, gelbe Säure in Form kleiner, gelber, glänzender Nadelchen. Wird das gelbe Pyridinsalz auf gleiche Weise mit Salzsäure behandelt, so bildet sich krystallinische, orangefarbene Säure. Die Versuche sind häufig mit positivem Erfolg wiederholt worden; auch gaben Pyridinsalzproben, die über Nacht auf Ton aufbewahrt worden waren, das gleiche Resultat.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß die aus den beiden Pyridinsalzen dargestellten verschiedenfarbigen Säuren gleichen Wassergehalt besitzen. Die Säureproben wurden einige Tage lang an der Luft getrocknet und dann analysiert.

Orange Säure. 0.0980 g Sbst. gaben bei 120° 0.0014 g H₂O. Gef. 1.43.
Gelbe Säure. 0.0720 * * * * 0.0012 * * * 1.67.

Beide Säuren sind nach dem Erhitzen auf 120° gelb gefärbt, und beide geben dann mit Pyridin oranges Pyridinsalz.

Besonders vorsichtig muß man bei der rückwärtigen Umwandlung der verschiedenfarbigen Säuren in die verschiedenfarbigen Pyridinsalze verfahren; es treten hier sehr leicht Umlagerungen ein. Man kann z. B. so vorgehen, daß man die Säuren in pyridinhaltigen Äther einträgt. Am besten aber versetzt man die festen Säureproben direkt bei gewöhnlicher Temperatur mit einem ganz geringen Überschuß von reinem Pyridin. Es geht dann die orange Säure in gelbes, die gelbe Säure in oranges Pyridinsalz über. Das so gewonnene gelbe Pyridinsalz ist ganz rein; das orangefarbene Salz aber ist in seiner Nuance etwas gelbstichiger als reinstes, oranges Pyridinsalz, enthält also sicherlich ein wenig der gelben Verbindung beigemischt. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß das orange Pyridinsalz bei der Berührung mit Pyridin allmählich (im Verlaufe einiger Tage) in das gelbe Salz übergeht, also die labile Form darstellt, so ist es verständlich, daß ersteres bei obiger Reaktion in nicht ganz reinem Zustand auftritt.

Die hier beschriebenen Versuche wurden mehrfach mit positivem Erfolg durchgeführt.

Gelbes Pyridinsalz aus oranger Säure¹⁾. 0.0978 g Sbst. bei 125° 0.0206 g Gewichtsverlust.

Ber. Py 20.90. Gef. Py 21.06.

Oranges Pyridinsalz aus gelber Säure¹⁾. 0.1133 g Sbst. bei 125° 0.0227 g Gewichtsverlust.

Ber. Py 20.90. Gef. Py 20.04.

¹⁾ Die analysierten Salze wurden mit Hilfe einer Lösung von Pyridin in Äther dargestellt.

Daß die aus den verschiedenfarbigen Säuren dargestellten verschiedenenfarbigen Pyridinsalze bei der Behandlung mit HCl wieder in die Ausgangssäuren übergehen, ist wohl selbstverständlich.

Anilin-Salz. Aus der heißen Lösung der Säure in Anilin scheidet sich beim Erkalten das Anilinsalz als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Mit HCl gibt dieses Salz die orangefarbene Säure, der aber ein wenig der gelben Form beigemischt ist.

0.1853 g Sbst. verloren bei 115° 0.0442 g an Gewicht.

$C_{16}H_{13}O_5N, C_6H_5.NH_2$. Ber. 23.73. Gef. 23.85 % Anilin.

Chinolin-Salz. Das Chinolinsalz bildet, aus heißem Chinolin krystallisiert, gelbe Krystallchen, die zur Befreiung von anhaftendem Chinolin gut auf Ton abgepreßt werden müssen. Mit HCl gibt das Salz die orangefarbene Säure.

0.0892 g Sbst. verloren bei 110°, dann bei 130° 0.0284 g Chinolin.

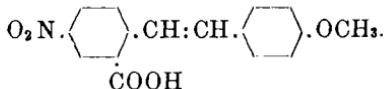
Ber. 30.14. Gef. 31.83 % Chinolin.

Diäthylamin-Salz. Man überschichtet die Säure, gelbe oder orangefarbene Form, mit Diäthylamin. Es entsteht ein rein gelbes, krystallinisches Pulver, das auf Ton neben $CaCl_2$ getrocknet wird. HCl führt das Salz in die orangefarbene Säure über.

8.285 mg Sbst.: 0.583 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N, (C_2H_5)_2NH$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.86.

6. 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-2-carbonsäure,



Als Ausgangsprodukt zur Darstellung dieser Säure dient das vor kurzem beschriebene Nitril der Reihe. Die Verseifung bot zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Alle Versuche, die Verseifung unter den verschiedensten Bedingungen mit HCl oder H_2SO_4 oder alkoholischem KOH durchzuführen, waren vergeblich. Falls die Substanz überhaupt merklich angegriffen wurde, trat weitgehende Verharzung ein. Schließlich wurde gefunden, daß nur die denkbar einfachste Methode: Kochen des Nitrils mit wäßrigem Alkali, sicher zum Ziele führt.

10 g fein zerriebenes Nitril werden im 2 l-Kolben 9 Stunden lang mit einer wäßrigen Lösung von 25 g KOH gekocht. Dann wird heißfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und der gelbe Niederschlag abgesaugt. Nun wird der unverseifte Anteil wiederum auf die angegebene Art und Weise mit KOH behandelt. Nach 9-maliger Wiederholung des Versuches ist die Verseifung beendet. Die Gesamtausbeute an roher, braungelber Säure vom Schmp. 205° betrug bei einem Versuch 7.2 g, bei einem zweiten Versuch 6.6 g.

Man reinigt die Säure zweckmäßig über ihr Bariumsalz. Man kocht eine wäßrige Aufschämmung der Säure mit einem Überschuß von Bariumcarbonat, filtriert, läßt das Filtrat auskristallisieren und kocht den BaCO_3 -Rückstand noch so oft mit Wasser aus, wie noch merkliche Mengen des Bariumsalzes mit tiefgelber Farbe in Lösung gehen.

Das Bariumsalz bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die sich beim Erhitzen unter H_2O -Abgabe orange färben. Mit wäßriger Salzsäure behandelt, gibt das Ba-Salz die gesuchte reine Säure, welche aus Eisessig in schönen, glänzenden, goldgelben Nadeln kristallisiert, die ihre Farbe beim Erhitzen nicht wesentlich ändern; sie schmelzen bei 215° .

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, gut löslich in Eisessig und heißem Alkohol. Sie kristallisiert mit einem Molekül H_2O .

Das Kaliumsalz der Säure bildet schöne, gelbe, glänzende Blättchen, die mit HCl die gewöhnliche gelbe Säure geben. Das Pyridinsalz tritt in einer gelben und einer orangen Form auf (s. weiter unten).

0.1972 g lufttrockne Säure verloren bei 130° 0.0112 g H_2O .

Monohydrat. Ber. H_2O 5.68. Gef. H_2O 5.68.

0.1722 g wasserfreie Säure: 7.4 ccm N (17° , 732 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 4.69. Gef. N 4.87.

Pyridin-Salze.

Oranges Pyridinsalz. Man stellt eine recht konzentrierte heiße Lösung der Säure in Pyridin her und sorgt dafür, daß die Kristallisation einsetzt, bevor die Lösung auf Zimmertemperatur erkalte ist; sicher kommt man zum Ziel, wenn man einige Krüppelchen des gewünschten Salzes zum Einsäen zur Verfügung hat. Das Salz bildet eine rotstichig orange, strahlenförmig kristallinische Masse.

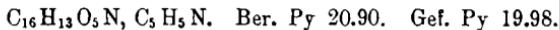
Gelbes Pyridinsalz. Das gelbe Pyridinsalz entsteht meist dann in Form kleiner, grünstichig gelber, zu Rosetten angeordneter Nadelchen, wenn man eine heiße, nicht zu verdünnte Lösung der Säure in Pyridin langsam im Kölbchen erkalten läßt, so daß die Kristallisation erst nach dem Erkalten der Lösung beginnt.

Die Reindarstellung der beiden Pyridinsalze erfordert viel Übung.

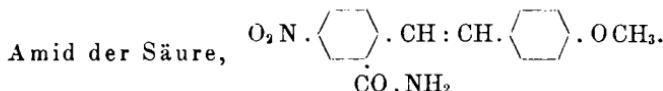
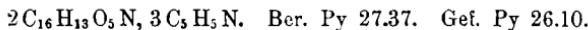
Beide Pyridinsalze geben beim Versetzen mit konzentrierter HCl und beim Erwärmen auf 100° die gewöhnliche gelbe Säure. Diese Säure bildet sich auch beim Verwittern der beiden Pyridinsalze beim Liegen an der Luft. Da die Farbe der Säure zwischen der der

beiden Pyridinsalze liegt, so stellt die Säure vielleicht eine isomorphe Mischung einer grünstichig gelben und einer orangestichig gelben Verbindung dar.

Gelbes Pyridinsalz. 0.1061 g Sbst. verloren bei 120° 0.0212 g Pyridin.

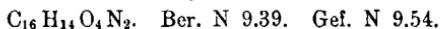


Oranges Pyridinsalz. 0.1368 g Sbst. verloren bei 120° 0.0357 g Pyridin.

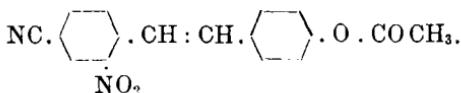


1.8 g *p*-Nitro-*o*-toluylsäure-amid und 2.8 g *p*-Anisaldehyd werden unter Zusatz von etwas Piperidin bei 160° mit einander kondensiert. Nach 2-stündiger Versuchsdauer wird das dunkle Reaktionsprodukt mit Alkohol verrieben, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Durch Ausziehen mit wäßrigem Ammoniak befreit man das Rohamid von etwas beigemengter Säure der Reihe; dann krystallisiert man es aus Alkohol und schließlich aus Xylol um. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 255°, welches durch Kochen mit verdünnter HCl zur Säure vom Schmp. 215° verseift wird.

0.0494 g Sbst.: 4.2 ccm N (16°, 722 mm).



7. 4-Cyan-2-nitro-4'-acetoxystilben (A. v. Pollitzer),



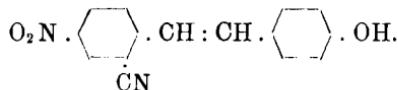
Man kondensiert bei 175° 18 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril mit 14 g *p*-Oxy-benzaldehyd unter Zusatz von 2 g Piperidin. Das Reaktionsprodukt bildet eine harte, schwarze Masse, die mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt wird. Es setzt sich ein dickes, schwarzbraunes Harz ab, welches gut mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und 2 Stdn. lang am Rückflußkühler mit einem Überschuß an Essigsäure-anhydrid gekocht wird. Die nach dem Erkalten der Anhydridlösung ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 186°.

5.890 mg Sbst.: 0.476 ccm N (17°, 723 mm).



Über die Verseifung des Stilbenkörpers zu der entsprechenden Oxyverbindung, wie über die lichtchemische Umwandlung seines Chlors in ein Isatogen-Derivat soll später berichtet werden.

8. 2-Cyan-4-nitro-4'-oxy-stilben (A. v. Pollitzer),



Man erhitzt ein Gemisch von 16.5 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril, 12.6 g *p*-Oxy-benzaldehyd und etwas Piperidin im Ölbad langsam auf 165°; nach einer Viertelstunde ist die Reaktion beendet. Aus Eisessig umkristallisiert bildet das Reaktionsprodukt glänzende, goldgelbe Nadelchen, die bei 226° schmelzen. Ausbeute 14.5 g. Gut löslich in Eisessig und kochendem Alkohol; die Lösung in wäßrigem KOH besitzt eine tief blutrote Farbe.

8.865 mg Sbst.: 0.839 ccm N (18°, 720 mm).

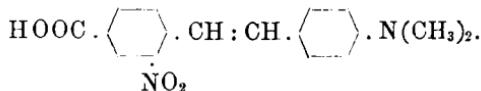
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.52.

Kocht man den Oxykörper (2 g) 2 Stdn. lang am Rückflußkühler mit Essigsäure-anhydrid (10 g), so wird er glatt acetyliert. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Acetyl-derivat in Form schöner, gelber wolliger Nadeln vom Schmp. 176°.

4.195 mg Sbst.: 0.334 ccm N (20°, 726 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 8.81.

9. 2-Nitro-4'-dimethylamino-stilben-4-carbonsäure,



Über die Darstellung des Nitrils der Reihe siehe B. 48, 1808 [1915]. Zur Verseifung kocht man das Nitril mit wäßrig-alkoholischem Kali, filtriert und fällt die Lösung mit Essigsäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts 263°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bildet die Säure ein fast schwarzes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 263°; aus Benzoesäureester krystallisiert die Säure in fast schwarzen, flachen, breiten Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Beim Verreiben gibt die Säure ein rotes Pulver.

0.1472 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 716 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.13.

In Alkohol löst sich die Säure mit blutroter Farbe; auf Zusatz von HCl schlägt die Farbe, unter Bildung des salzauren Salzes, nach grünstichig-gelb um. Zur Isolierung des HCl-Salzes versetzt man die

heiße, alkoholische Lösung der Säure mit wäßriger HCl. Beim Erkalten krystallisiert das HCl-Salz in glänzenden, gelben Nadelchen aus. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Rotfärbung der Substanz ein.

0.0635 g Sbst.: 0.0268 g Ag Cl.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$, HCl. Ber. Cl 10.22. Gef. Cl 10.44.

Das Kaliumsalz der Säure, erhalten durch Lösen der Säure in heißer, wäßriger KOH, bildet eine schwer filtrierbare, dunkelrote, glänzende Masse, aus der sich mit HCl die gewöhnliche Säure zurückbildet.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1916.

**256. Svend Möller und Paul Pfeiffer:
Diäthylbleiverbindungen.**

(Eingegangen am 23. September 1916.)

In den letzten Berichte-Heften erschienen drei Mitteilungen von G. Grüttnner und E. Krause¹⁾ über Alkylbleiverbindungen, die uns dazu zwingen, schon heute über eine im vergangenen Sommersemester durchgeführte Arbeit zu berichten.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, gemischte Bleitetralkyle darzustellen. Das Ziel wurde auf folgendem Weg erreicht:

Tetraphenylblei, welches nach dem Verfahren von Pfeiffer und Truskier²⁾ leicht aus Bleichlorid und Phenylmagnesiumbromid zugänglich ist, wurde mit Brom in Diphenylbleidibromid übergeführt; dann wurde das Bromid mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt und das entstandene Diphenyldiäthylblei in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Es bildete sich so unter Ersatz der Phenylreste durch Chloratome Diäthylbleidichlorid, welches mit Methylmagnesiumjodid in das gesuchte Dimethyldiäthylblei überging. Als wir auf das Diphenyldiäthylblei statt Chlorwasserstoff Bromwasserstoff oder auch Brom einwirken ließen, entstand Diäthylbleidibromid, welches in seinen Eigenschaften ganz dem Chlorid der Reihe gleicht.

¹⁾ B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916]; die betreffenden Hefte sind sehr ver- spätet nach Zürich gelangt.

²⁾ B. 37, 1126 [1904].