

Chloroformlösung wurde überschüssiges Anilin gegeben, das ausfallende Anilinbromhydrat und der Überschuß des Anilins durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernt und die Chloroformlösung verdunstet. Es hinterblieb Acetanilid, das aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 117° hatte. Wasserfreies γ, γ' -Dipyridyl gibt in Chloroformlösung mit Brom ein ganz ähnlich aussehendes Perbromid, wie es aus dem Diacetyl-dihydro-dipyridyl erhalten wurde. 1 Molekül Dipyridyl verbraucht dabei etwa 4 Atome Brom, so daß für die Oxydation 2 Atome verbraucht wurden.

Oxydation von *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl] mit Bleitetraacetat.

0.6752 g Substanz wurden in der Kälte in Essigsäure-anhydrid gelöst, und dazu titrierte Lösung von Bleitetraacetat in Essigsäure-anhydrid gegeben, bis eine Probe Leuko-malachitgrün eben anfärbt. Man beobachtet beim Zutropfen des Tetracetats zuerst eine schwache Grünfärbung, die dann verschwindet. Es wurden 25.75 ccm des Oxydationsmittels verbraucht, während sich für 2 Äquivalente 25.5 ccm berechnen.

Aus dem Filtrat wurde nach Zusatz von Wasser und Salzsäure das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und das Filtrat, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt eine kleine Spur Dipyridyl, der Hauptsache nach aber Pyridin, das als Pikrat isoliert und durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

**143. R. Stoermer und H. Oehlert:
Zur Kenntnis der stereoisomeren Stilben-Derivate.**

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. März 1922.)

Da unsere Kenntnisse der stereoisomeren Stilbenkörper noch recht lückenhaft sind und sich im Wesentlichen auf das Stilben und Isostilben, auf die stereoisomeren α -Phenyl-zimtsäuren¹⁾ und einige ihrer Derivate²⁾, sowie auf einige wenige Substitutions-

¹⁾ Bakunin, G. 27, I 48 [1897]; Stoermer u. Voht, A. 409, 36 [1915].

²⁾ α -Phenyl- α -nitro-zimtsäuren: Bakunin, G. 25, I 138, 311 [1895]; 27, II 41 [1897]; Stoermer u. Prigge, A. 409, 20 [1915]. p -Methoxy-stilben-carbonsäuren: Stoermer u. Prigge, A. 409, 30 [1915].

produkte der beiden Stilbene¹⁾ beschränken, so haben wir es unternommen, das Tatsachenmaterial für dieses Gebiet etwas zu vergrößern, haben aber erfahren müssen, daß die Gewinnung der labilen Stilben-Derivate aus den stabilen Verbindungen durch ultraviolettes Licht im Gegensatz zu den ungesättigten Säuren oft erheblichen Widerständen begegnet. In den Fällen, bei denen die mittleren Kohlenstoffatome des Stilbens erst verknüpft werden oder die Doppelbindung zwischen ihnen durch Wasserabspaltung oder dergl. erst hergestellt wird, entstehen ja häufiger die beiden Stereoisomeren nebeneinander, und ihre Trennung ist nicht allzu schwierig; aber da wo das nicht der Fall ist, wird man auf die von dem einen von uns aufgefundene Methode der Energiezufuhr zu dem energieärmeren stabilen Derivat zurückgreifen müssen, wie das schon, außer beim Stilben selbst²⁾, auch beim *p*-Methoxy- und beim *o*-Nitro-stilben geschehen ist.

Während beim Stilben und dem *p*-Methoxy-stilben aber die Umlagerung durch ultraviolettes Licht noch einen ziemlich hohen Betrag erreichte, zeigte sich schon beim *o*-Nitro-stilben die Neigung zu starker Harzbildung und demgemäß geringer Ausbeute, und dieselbe Erfahrung haben wir bei den von uns untersuchten neuen Nitro-stilben-Derivaten machen müssen. *allo-o,p*-Dinitro-stilben, das übrigens gelegentlich schon einmal nach unserer Methode von Pfeiffer³⁾ in einer Ausbeute von 8% erhalten worden war, haben wir noch relativ leicht gewinnen können (20%), aber beim Ersatz der *p*-ständigen Nitrogruppe durch Carboxyl sank die Ausbeute an der labilen Verbindung schon auf 2%, während die Ester dieser Säure sich wieder wesentlich leichter umlagerten (10%). Auffallend war, daß *p*-Nitrostilben nur zu 3% in seine labile Form überging, und noch mehr befremdete uns, daß weder *o*-Nitro-*p*-amino-stilben noch *p*-Nitro-*o*-amino-stilben durch ultraviolettes Licht in ihre *allo*-Formen umwandelbar waren⁴⁾. In einzelnen Fällen haben wir,

¹⁾ Stilbendiol-acetate: Thiele, A. 306, 143 [1899]. *o*- und *p*-Dinitro-stilben und *o*-Diamino-stilbene: Bischoff, B. 21, 2073 [1888]; Thiele u. Dimroth, B. 28, 1411 [1895]; Walden u. Kernbaum, B. 28, 1960 [1890]. *p*-Methoxy-, *o*-Nitro-, α -Cyan-stilbene: Stoermer, Prigge u. Voht, A. 409, 32, 34, 42 [1915].

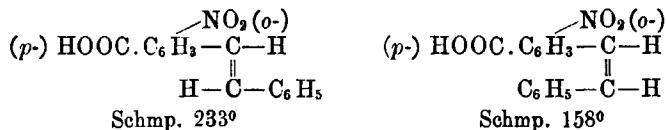
²⁾ Stoermer, B. 42, 4871 [1909].

³⁾ B. 48, 1792 [1915].

⁴⁾ Ob diese auffallenden Beobachtungen lediglich in der Substitution oder etwa in gewissen Alterserscheinungen unserer Quarzlampen zu suchen sind, bleibt noch festzustellen.

um die sehr leicht veränderlichen *allo*-Aminoderivate überhaupt kennen zu lernen, zur Reduktion der *allo*-Nitrokörper greifen müssen, was mit Hilfe alkalischer Reduktionsmittel gelang, so beim *allo*-*p*-Amino-stilben und beim *allo*-*o*-Amino-stilben-*p*-carbon-säure-ester. Das flüssige *allo*-*p*-Amino-stilben ist so labil, daß es nicht einmal gelang, sein Chlorhydrat zu erhalten; statt dessen entstand stets das salzaure Salz des stabilen Amins. Doch konnte unter besonderen Vorsichtsmaßregeln sein Acetyl- und Benzoylderivat gewonnen und durch Rückumlagerung in die bekannten stabilen Formen deren Natur als *allo*-Derivate sichergestellt werden.

In allen von uns untersuchten Fällen lagen die Schmelzpunkte der labilen Formen tiefer als die der stabilen, zum Teil sehr wesentlich, und demgemäß waren die Löslichkeitsunterschiede oft sehr beträchtlich, genau wie bei der *cis*- und *trans*-Form des Stilbens selbst. Nachdem deren Konfiguration durch die Arbeiten von Straus¹⁾ wahrscheinlich gemacht und durch die des einen²⁾ von uns wohl als bewiesen angesehen werden kann, wird man nicht fehlgehen, wenn man den verschiedenen Derivaten, die auf dem gleichen Wege gewonnen sind, auch die entsprechende Konfiguration zuerteilt, also z. B.



Bekanntlich ist die Farbe der Stereoisomeren selten verschieden, doch sind mehrere Fälle bekannt geworden, bei denen in der Tat starke Farbverschiedenheit festgestellt worden ist; der bekannteste dürfte der der beiden α, β -Dibrom-zimtsäuren sein, deren *trans*-Form farblos und deren *cis*-Form gelb ist. Auf dem Gebiete der stereoisomeren Stilben-Derivate sind wir jetzt solchen Verschiedenheiten öfter begegnet, die in folgender Tabelle zusammengestellt seien.

Am bemerkenswertesten ist der Unterschied zwischen den beiden Amino-stilbenen. Wenn wir auch nicht behaupten können, daß deren labile Form wegen ihrer Nichtkrystallisierbarkeit in völlig reinem Zustande vorlag, so ist doch jedenfalls einer starke Farbänderung festzustellen, die an Sicherheit gewinnt durch die Beobachtung von Thiele und Dimroth³⁾, welche das *trans*-*o*-Diamino-stilben gelb, die *cis*-Verbindung ebenfalls rot fanden, so-

¹⁾ A. 342, 208 ff [1905].

²⁾ A. 409, 13 [1915].

³⁾ B. 28, 1413 [1895].

wie durch die Wiederholung dieser Eigenschaften bei den kry-stallisierten Acylderivaten der *p*-Amino-stilbene. Andrerseits war merkwürdig die Farbenaufhellung, die bei der labilen Form der *o*-Nitro-stilben-carbonsäure beobachtet wurde im Gegensatz zu der stabilen, während ihre Methylester gleich aussahen. Eine Erklärung hierfür dürfte weniger leicht zu geben sein, als für die Farbvertiefung, die man in der dichteren Anordnung der betreffenden Gruppen bei den *allo*-Formen finden kann.

	stabil	labil
<i>o</i> , <i>p</i> -Dinitro-stilben	hellgelb	citronengelb
<i>p</i> -Nitro-stilben	strohgelb	bräunlichgelb
<i>p</i> -Amino-stilben	schwach hellgelb	gelbrot
Acetyl- <i>p</i> -Amino-stilben	farblos	gelb
Benzoyl- <i>p</i> -Amino-stilben	farblos	hellgelb
<i>o</i> -Amino-stilben- <i>p</i> -carbonsäure-methylester	gelb	bräunlich dunkelgelb
<i>o</i> -Nitro-stilben- <i>p</i> -carbonsäure . . .	tieffgelb	hellgelb
<i>o</i> -Nitro-stilben- <i>p</i> -carbonsäure-methylester	gelb	gelb

Einen eigenartigen Fall von sehr ausgesprochenem Farben-dimorphismus, der sich den von Pfeiffer¹⁾ beobachteten Fällen anreih, haben wir beim stabilen *o*, *p*-Dinitro-stilben beobachtet, als wir dies durch Phenyl-hydrazin partiell zu reduzieren versuchten. Hierbei ergab sich, daß das *o*, *p*-Dinitro-stilben zum Teil zu *o*-Amino-*p*-nitro-stilben reduziert war, Phenyl-hydrazin also ebenso wie Zinnchlorür die *o*-ständige Nitrogruppe angreift und die *p*-ständige verschont, daß aber der unverändert gebliebene Anteil des gelben Dinitrokörpers in eine sehr schön krystallisierende rote Form übergegangen war, die ihre Farbe und ihren Schmp. 140° beim Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid unverändert beibehielt. Selbst beim Kochen mit Tierkohle in Benzol-Lösung blieb die Farbe ebenso bestehen, so daß es sich nicht um eine etwaige Verunreinigung handeln konnte. Als aber die Eisessig-Lösung 1/2 Stde. mit Tierkohle gekocht wurde, war die rote Lösung gelb geworden, und es krystallisierte das gewöhnliche gelbe Dinitro-stilben vom Schmp. 140° aus. Beide Formen gemischt gaben keine Schmelzpunktsdepression. Als sie beide zwischen Uhrgläsern längere Zeit starker Sonnenbestrahlung ausgesetzt wurden, verloren sie ihre gelbe bzw. rote Farbe und wurden beide

¹⁾ B. 48, 1777 [1915].

allmählich braun, ohne daß sich auch jetzt der Schmelzpunkt änderte. Es scheint sich also hier sogar um Farbentrimorphismus zu handeln. Übrigens veränderte auch das *allo*-*o*, *p*-Dinitro-stilben in der Sonne seine Farbe allmählich nach braun hin, ebenfalls ohne eine Schmelzpunktsänderung zu erleiden. Eine rote Form konnte hier nicht beobachtet werden.

Bei den Versuchen, das *allo*-Dinitro-stilben nach Thiele und Escales¹⁾ durch Schwefelammonium in *allo*-*o*-Nitro-*p*-amino-stilben zu verwandeln, zeigte sich, daß dies Reduktionsmittel zwar gerade so wirkt, wie bei der stabilen Dinitroverbindung, aber das Produkt bestand aus stabilem *o*-Nitro-*p*-amino-stilben, so daß also durch Schwefelwasserstoff Rückumlagerung eingetreten war.

Bei der Belichtung des *o*-Nitro-*p*-cyan-stilbens, $(NC)C_6H_5(NO_2).CH:CH.C_6H_5$ (Schmp. 170°), wurde neben unverändertem Material eine kleine Menge eines orangefarbenen Produktes vom Schmp. 224° beobachtet, das wegen des hohen Schmelzpunktes und der mangelnden Rückumlagerung nicht als die zugehörige *allo*-Form angesehen werden konnte. Die Trennung bereitete größere Schwierigkeiten wegen der fast gleichen Löslichkeit, und auch dieser Umstand sprach gegen die erwartete labile Form. Bei der Behandlung mit salzaurem Hydroxylamin konnten daraus unschwer die beiden Oxime vom Schmp. 247° und 212° erhalten werden, die Pfeiffer²⁾ aus dem Cyan-phenyl-isatogen der Formel



gewonnen hat. Damit war, obwohl der Schmelzpunkt des Isatogenkörpers um einige Grade zu niedrig gefunden wurde (224° statt 227°), bewiesen, daß das Nitro-cyan-stilben durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes eine intramolekulare Oxydation, wahrscheinlich auf Kosten eines Teiles der Nitroverbindung, und dann entsprechende Umlagerung erlitten hatte, wie sie der genannte Autor bei Tolan-Derivaten zahlreich beobachtet hat.

Beschreibung der Versuche.

o, *p*-Dinitro-stilben, $C_6H_5(NO_2)_2.CH:CH.C_6H_5$.

Eine kalt gesättigte Lösung des nach Thiele und Escales³⁾ dargestellten *o*, *p*-Dinitro-stilbens in Benzol wurde 3 Tage den

¹⁾ B. 34, 2846 [1901]. ²⁾ A. 411, 116 [1916].

³⁾ B. 34, 2843 [1901].

Strahlen der Quarz-Quecksilberlampe ausgesetzt, die danach durch Verharzungen braun gewordene Flüssigkeit 1 Stde. mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nachdem die Hauptmenge des stabilen Dinitrokörpers vom Schmp. 140° ausgefallen war, wurde die Lösung nochmals mit Tierkohle behandelt, danach verdunstet und der Rückstand, der unscharf bei 106° schmolz, in Eisessig heiß gelöst. Nachdem beim Abkühlen noch etwas der stabilen Form ausgefallen war, wurde auf die Hälfte eingedunstet, wonach allmählich ein feiner gelber Gries und große langgestreckte, flache Krystalle ausfielen, die nach dem Abgießen der Mutterlauge mechanisch durch Absieben leicht zu trennen waren. Die großen Krystalle schmolzen bei $125-126^{\circ}$; sie wurden wieder in der Mutterlauge gelöst, aus der nach einigen Stunden wiederum große, durchsichtige, citronengelbe Krystalle herauskamen, die scharf bei 127° schmolzen und nun ihren Schmelzpunkt nicht weiter änderten. Die Ausbeute betrug ca. 20%. Die Löslichkeit im Benzol beträgt bei 20° 11.79%, während die stabile Form nur zu 3.7% darin löslich ist. Setzt man eine halbgesättigte Benzollösung nach Zusatz einer Spur Jod dem Sonnenlicht aus, so fällt alsbald stabiles Dinitro-stilben vom Schmp. 140° aus.

Bei der Reduktion des stabilen *o, p*-Dinitro-stilbens mittels Zinnchlor-Eisessig¹⁾ erhält man *o*-Amino-*p*-nitro-stilben von Schmp. 142.5° , bei der mittels Schwefelammonium in allerdings viel geringerer Ausbeute *o*-Nitro-*p*-amino-stilben vom Schmp. 110° . Wir haben beide Substanzen in Benzollösung 3-4 Tage der Wirkung des ultravioletten Lichtes ausgesetzt, aber trotz sorgfältiger Krystallisation auch in den letzten Mutterlauen immer nur dieselben stabilen Verbindungen mit den angegebenen Schmelzpunkten auffinden können. Lag der Grund für diesen Mißerfolg in der zu starken Abschwächung des »negativ« substituierten Benzolkerns durch die Aminogruppe, so konnte dieser Übelstand vielleicht durch deren Acetylierung behoben werden. Die beiden entsprechenden, ebenfalls von Thiele und Escales dargestellten Acetyldeivate wurden in Eisessig-Lösung bis zu 10 Tagen belichtet, aber ebenfalls wieder ohne den geringsten Erfolg. Wir versuchten nun, das obige *allo*-*o, p*-Dinitro-stilben partiell zu reduzieren und zwar durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung unter gelindelem Erwärmen, aber bei der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol zeigte sich bald, daß die *allo*-Dinitroverbindung zum Teil in den stabilen Dinitrokörper rückumgelagert, zum Teil zu dem obigen *o*-Nitro-p-amino-stilben vom Schmp. 110° reduziert war, das also auch aus dem offenbar sehr labilen *allo*-Nitro-amino-stilben durch Umlagerung entstanden sein mußte.

Erhitzt man das stabile *o, p*-Dinitro-stilben (30 g. mit Phenylhydrazin (32.7 ccm) und Benzol (120 ccm) 2-3 Stdn. im Ölbade auf 100° , so scheiden sich nach dem Erkalten dunkelrote Kry-

¹⁾ Thiele u. Escales, B. 34, 2844 [1901].

stalle ab, die von einer harzigen Schicht umgeben sind, welche letztere durch Abpressen auf Ton einigermaßen entfernt werden konnte. Aus dem dem Ton entzogenen Harz konnte kein kry-stallisierter Körper gewonnen werden. Behandelte man die rohen Krystalle mit heißem Benzol und Tierkohle, so erhielten wir schließlich nach mehrmaligem Umkristallisieren rote Krystalle vom Schmp. 140° , erhitzte man sie mit Essigsäure-anhydrid und kry-stallisierte das Produkt aus Alkohol um, so erschien ein roter und ein gelber Körper, die schließlich so getrennt werden konnten und bei 220° (gelb) und bei 140° (rot) schmolzen. Die erstere Substanz war identisch mit dem Acetyl-derivat des *o*-Amino-*p*-nitro-stilbens, die letztere war aber nicht unverändertes Amino-nitro-stilben (Schmp. 142.5°), da sie aus Acetanhydrid wieder in der roten Form und mit unverändertem Schmelzpunkt heraus-kam. Auch aus andern Lösungsmitteln kry-stallisierte immer die-selbe rote Substanz vom Schmp. 140° heraus, selbst beim Kochen mit Tierkohle in Benzol. Als aber Eisessig und Tierkohle angewandt wurde, war die Lösung gelb geworden und es kry-stallisierte nun die Substanz in gelben Krystallen vom selben Schmp. 140° . Beim Vergleich mit stabilem *o*,*p*-Dinitro-stilben zeigten sich beide Formen damit identisch, eine Mischprobe, auch untereinander, er-gab keine Depression.

Wurden die beiden farbendimorphen Formen zwischen Uhr-gläsern längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wurden beide braun, und zwar näherten sie sich von den verschiedenen Seiten her demselben Farbton. Die braune Form zeigte denselben Schmp. 140° , auch in Mischung mit einer der beiden anderen.

Als der gleiche Versuch der Reduktion mit *allo*-Dinitro-stilben und Phenyl-hydrizin angesetzt wurde, ergaben sich nur Schmieren, aus denen kein fester Körper zu isolieren war.

Die *allo*-Form, mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt, veränderte ihre Farbe ebenfalls nach braun, ohne daß sich der Schmelzpunkt für sich oder in Mischung mit der citronengelben Form änderte.

o,*p*-Dinitro-stilben vereinigt sich mit Brom leicht zu dem schon von Thiele und Escales (loc. cit.) dargestellten Dibromid vom Schmp. $185\text{--}186^{\circ}$. Die *allo*-Form in verschiedenen Lösungsmitteln mit Brom zu einem Iso-dinitro-stilbendibromid zu vereinigen, ist uns auch bei starker Abkühlung und sorgfältigem Ausschluß von Licht nicht gelungen. Es wurde stets neben unverändertem *allo*-Dinitrokörper das stabile Dibromid erhalten. Ein geringer Überschuß von Brom läßt nur das letztere entstehen. Als zum Vergleich Iso-stilben unter gleichen Bedingungen in Schwefelkohlen-stoff im Dunkeln mit Brom zusammengebracht wurde, konnte das schon be-kannte Iso-stilben-dibromid vom Schmp. 110° ohne jede Schwierig-

keit isoliert werden. Der *allo*-Dinitrokörper ist also, wie ja auch die andern Versuche beweisen, durch besondere Labilität ausgezeichnet.

allo-p-Nitro- und *-p*-Amino-stilben.

Für die Umlagerung des stabilen *p*-Nitro-stilbens eignet sich am besten Chloroform, weil darin am wenigsten Verharzungen zu beobachten sind. 20 g *p*-Nitro-stilben¹⁾ vom Schmp. 155° wurden in Chloroformlösung 3 Tage den Strahlen der Quarzlampe ausgesetzt, wonach die Flüssigkeit nur etwas dunkler geworden war. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in heißem Alkohol gelöst, wonach alsbald die charakteristischen gelben langen Nadeln des stabilen Nitrokörpers herauskamen, und zwar so lange, bis die Lösung auf ungefähr $1/30$ des ursprünglichen Volumens eingeengt war. Hierauf schieden sich große, bräunlich-gelbe, quadratische Krystalle aus, die bei 64° schmolzen und nach mehrfachem Umkristallisieren den scharfen Schmp. 65° zeigten. Setzt man die Lösung dieses *allo-p*-Nitro-stilbens in Benzol nach Hinzugabe einer Spur Jod auch nur wenige Minuten dem Sonnenlicht aus, so trübt sich die Flüssigkeit, und es setzt sich ein gelber Niederschlag ab, der auf Ton abgepreßt, sofort bei 155° schmilzt. Durch diese Rückumlagerung ist damit auch die Konstitution und Zusammensetzung der Verbindung erwiesen.

allo-p-Nitro-stilben ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, auch in Äther und Eisessig. Die Ausbeute ließ allerdings sehr zu wünschen übrig, 0.6 g aus 20 g des stabilen Körpers, doch konnten durch wiederholte Belichtung des kaum verharzten hochschmelzenden Nitrokörpers leicht mehrere Gramme der *allo*-Form gewonnen werden.

Da wir bei der Reduktion des Dinitrokörpers mit verschiedenen Reduktionsmitteln keine günstigen Erfahrungen gemacht hatten, so wählten wir zur Gewinnung des *allo-p*-Amino-stilbens Ferrosulfat und Ammoniak, was sich nach einem Vorversuch mit der stabilen Nitroverbindung gut bewährte.

1 g *p*-Nitro-stilben (Schmp. 155°) wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 10 g Ferrosulfat in 50 ccm Wasser und 50 ccm konz. Ammoniak versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Am andern Morgen wurde der schwarze Niederschlag abgesogen und mit 3×30 ccm Äther extrahiert. Die Lösung hinterließ 0.6 g *p*-Amino-stilben, das, aus Alkohol umkristallisiert, den angegebenen Schmp. 151° zeigte.

¹ B. 44, 1109 [1911].

Wurde 1 g *allo*-*p*-Nitro-stilben ebenso behandelt, so erhielten wir durch Ausziehen des Eisenniederschlags und der Lösung mit Äther etwa 0.7 g eines gelbroten Öles, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war und dessen Siedepunkt wegen der zu geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Substanz leider nicht bestimmt werden konnte. Eine Probe des Öls, in wenig Benzol gelöst, und mit einer Spur Jod versetzt, ließ nach $\frac{1}{2}$ Stde. im Sonnenlicht feine gelbe Krystallchen ausfallen, die mit dem obigen stabilen Amin keine Depression gaben und bei 149° schmolzen. Das *allo*-*p*-Amino-stilben ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Löst man etwas davon in Alkohol und gibt etwas konz. Salzsäure hinzu, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt des stabilen Chlorhydrats (245°) zeigt.

Acetyliert man die *allo*-Base (0.3 g) vorsichtig in Pyridin (5 ccm. mit Essigsäure-anhydrid (1 g) in der Kälte und fügt nach kurzer Zeit Wasser hinzu, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der, aus wenig Alkohol umkristallisiert, bei 134° schmilzt. Die gelbe Farbe bleibt auch nach dem Umkristallisieren bestehen, während das schon bekannte Acetyl-*p*-aminostilben vom Schmp. 225° farblos ist. Die Ausbeute betrug 80%. Die labile Verbindung ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Äther, nicht im Wasser, doch ist Vorsicht beim Umkristallisieren geboten, da sie am Tageslicht leicht in das stabile Acetyl-*trans*-Derivat übergeht. Löst man die gelbe Substanz in möglichst wenig Benzol, fügt eine Spur Jod hinzu und setzt die Lösung der Sonne aus, so scheiden sich nach kurzer Zeit rein weiße Krystalle ab, die nach dem Umlösen den Schmp. 225° zeigen, also den des obigen stabilen Derivates.

Bei der Benzoylierung des *allo*-Aminostilbens bildet sich sowohl bei Gegenwart von Natronlauge wie von Pyridin das stabile Benzoyl-*trans*-Derivat vom Schmp. $244-245^{\circ}$, im letzten Falle daneben auch noch das labile Benzoyl-*p*-aminostilben. Wenn man das Reaktionsprodukt aus 0.2 g des *allo*-Amins, 1 g Benzoylchlorid und 5 g Pyridin mit Wasser füllt und den gelblichweißen Niederschlag aus Benzol umkristallisiert, so fällt zuerst das weiße stabile Produkt aus, danach beim Einengen der Mutterlauge die labile Form, zu Büscheln vereinigte breite Nadeln vom Schmp. 154° . Die Trennung lässt sich so geradezu quantitativ herbeiführen, und die Ausbeute an dem letzten Produkt betrug ca. 60%. Die Löslichkeit der stabilen Form beträgt bei 26° 0.11% in Benzol, die der labilen 0.75%. Erhitzt man die letztere über ihren Schmelzpunkt, so erstarrt sie wieder unter Übergang in die *trans*-Form, die dann erst wieder unter Dunkelfärbung bei 240° schmilzt. In Alkohol ist *allo*-Benzoyl-aminostilben wenig, in Äther schwer löslich. Bei Gegenwart einer Spur Jod lagert es sich in Benzol durch Sonnenlicht fast augenblicklich in das weiße, bei 245° schmelzende *trans*-Derivat um; die Verbindung ist also durch ungewöhnliche Labilität ausgezeichnet.

o-Nitro-*p*-cyan-stilben, $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das durch Kondensation von Nitro-tolunitril, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ⁽¹⁾

(²) (⁴) $(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ mit Benzaldehyd leicht entstehende Nitro-cyan-stilben¹⁾ vom Schmp. 170° wurde in Chloroform-Lösung 3 Tage lang an der Quarzlampe belichtet, wonach die gelbe Lösung rötlich geworden war. Bei der fraktionierten Krystallisation des belichteten Produktes aus Eisessig wurden neben den typischen gelben Blättchen des Ausgangsmaterials rotorange Krystalle vom Schmp. 218° beobachtet, welche durch sehr mühsames wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und aus Alkohol schließlich rein erhalten wurden und dann den Schmp. 224° zeigten. Die Ausbeute an diesem nur schwer von dem Nitro-cyan-stilben abzutrennenden Körper war klein, 0,2 g aus 10 g des ersten. Die Analyse ergab den gleichen Stickstoffgehalt des Ausgangsmaterials:

7.006 mg: 0.665 ccm N (19°, 767 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.16,

doch konnte eine Rückumlagerung durch Jod im Sonnenlicht in die ursprüngliche Substanz nicht herbeigeführt werden, auch sprach der höhere Schmelzpunkt gegen das Vorliegen einer labilen Form. Die Vermutung, daß es sich um Cyan-phenyl-isatogen²⁾ handeln könne, das fast den gleichen Stickstoffgehalt (11.30%) aufweist, bestätigte sich, da es gelang, trotz der geringen zur Verfügung stehenden Menge, durch Erhitzen mit salzaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung sowohl das *C*-Oxim wie das *N*-Oxim darzustellen.

Nach 2-tägigem Erhitzen schieden sich aus der fast farblos gewordenen Lösung glitzernde Krystallchen ab, die durch Behandeln mit Ammoniak und Wiederfällen gereinigt, bei 247° schmolzen (Pfeiffer: 246°). Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel durch Wasser ein gelber Niederschlag, der bei 212° schmolz (Pfeiffer: 212—213°). Damit war bewiesen, daß es sich um die S. 1236 formulierte Verbindung handelte, welche ihr Entstehen einer partiellen intermolekularen Oxydation zu dem entsprechenden Tolan und nachfolgende Umlagerung verdankte.

Ein labiles Nitro-cyan-stilben konnte bei diesem Versuche nicht aufgefunden werden.

o-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$.

Kocht man *o*-Nitro-*p*-cyan-stilben etwa 1 Stde. am Rückflußkühler mit alkoholischem Natron und läßt über Nacht stehen, so fällt das grünlich-gelbe Natriumsalz der *o*-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure aus, das nach der Zerlegung mit Salzsäure die freie Säure.

¹⁾ Ullmann u. Gschwind, B. 41, 2294 [1908]; Pfeiffer u. Matton, B. 44, 1122 [1911].

²⁾ Pfeiffer, A. 411, 116 [1916].

liefert, welche, aus Alkohol umkristallisiert, in schönen, tief-gelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 233° ausfällt. Ullmann u. Gschwind geben 236° an. Wird die Säure in Benzol gelöst und 3 Tage belichtet, so bildet sich die *allo-o-Nitro-stilben-p-carbonsäure*, die nach der Reinigung der Gesamtmenge durch Tierkohle und fraktionierte Krystallisation aus Alkohol schließlich in Form von hellgelben, zu Büscheln vereinigten Krystallchen vom Schmp. 158° rein erhalten wurde. Die Rückumlagerung zur stabilen Säure in Benzollösung durch Jod im Sonnenlicht erforderte hier 2 Tage, wonach die dunklen gelben Krystalle der Säure vom Schmp. 232° ausfielen. Bei kürzerer Belichtung war kaum eine Änderung des Schmelzpunktes zu beobachten.

Der Methyl- und Athylester der *o-Nitro-stilben-p-carbonsäure* wurde nach der von Pfeiffer und Matton (l. c.) angegebenen Methode dargestellt. Beide bilden stark glänzende, schöne, lange Nadeln, der Methylester vom Schmp. 122°, der Athylester vom Schmp. 124 bis 125°. Bei der Belichtung der beiden Ester in Benzollösung (3½ Tage) und der nachfolgenden Trennung erschwerte die starke Schmierenbildung die Reinigung beträchtlich und bei der fraktionierten Krystallisation des Methylesters aus Alkohol machte sich das Auftreten von sonst hier nicht beobachteten Mischformen unangenehm bemerkbar. Beim Methylester gelang es indessen die reine *allo*-Form zu isolieren; sie bildete schöne, derbe Krystalle von rechteckigem Aussehen und dem scharfen Schmp. 91°. Sie sind zum Teil verwachsen und zeigen eine charakteristische Streifung. Die Mischform der beiden Isomeren schmolz bei ca. 80°, ein Schmelzpunkt, der auch beobachtet wurde, als beide Ester zu gleichen Teilen gemischt wurden. Die Rückumlagerung im Sonnenlicht erforderte auch hier 2 Tage, ehe sich die stabile Form vom Schmp. 122° ausschied.

Der *allo-Athylester* konnte nicht fest erhalten werden, offenbar bleibt die Mischform immer ölig. Doch gelang es, durch Verseifung mit kalter alkoholischer Natronlauge ein Gemisch der beiden stereoisomeren Säuren zu gewinnen, die durch Behandeln mit Tierkohle und fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Beide Säuren, die stabile vom Schmp. 233° und die labile vom Schmp. 158° wurden rein erhalten.

o-Amino-stilben-p-carbonsäure-methylester.

Zur Gewinnung der stabilen Form wurden 2 g des stabilen Nitro-methylesters in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 25 g Ferrosulfat, (in 100 ccm Wasser) und 100 ccm konz. Ammoniak 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, so daß der Alkohol allmählich entweichen konnte. Nach dem Erkalten wurde der schwarze Niederschlag abgesogen und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand aus heißem Alkohol umkristallisiert und so der *o-Amino-stilben-p-carbonsäure-methylester* in Form von schönen, citronengelben, flachen Nadeln vom Schmp. 130° in einer Ausbeute von 90% erhalten.

9.036 mg Sbst.: 25.002 mg CO₂, 4.869 mg H₂O. — 8.050 mg Sbst.: 22.070 mg CO₂, 4.376 mg H₂O.

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75,86, H 5,97.
Gef. » 75,46, 74,7, » 6,0, 6,0.

(Analyse des Hrn. Dr. F. Bachér.)

Mit dem Nitro-ester gibt der Amino-ester eine starke Depression des Schmelzpunktes bis auf ca. 100°. Er ist löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem und in Säuren. Die ätherische Lösung zeigt starke blaue Fluorescenz¹⁾. Mit Natriumnitrit diazotiert, gibt er ein schwer lösliches, orangefarbenes Diazoniumsalz, das mit β-Naphthol leicht kupplt.

Die Reduktion des *allo*-*o*-Nitro-stilben-*p*-carbonsäure-methylesters wurde in genau derselben Weise vorgenommen und ergab den *allo*-Amino-ester, der aus Alkohol umkristallisiert in großen, büschelförmigen dunkelgelben bis hellbraunen Nadeln vom Schmp. 95° herauskam. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol; die ätherische Lösung fluoresciert ebenfalls blau.

Da uns nur eine geringe Menge dieser Substanz zur Verfügung stand, so gelang die Rückumlagerung in den stabilen Amino-ester nicht vollständig; nach einigen Tagen hatte sich aus der dem Sonnenlicht ausgesetzten Benzollösung ein gelber Niederschlag abgesetzt, der anscheinend eine Mischform mit dem stabilen Ester darstellte und bei 75° schmolz.

Rostock, Februar 1922.

¹⁾ Diese Fluorescenz scheint *o*-Amino-stilben-Derivaten eigenlich zu sein, denn auch das *o*-Amino-stilben (Sachs u. Hilpert, B. 39, 904 [1906]) selbst zeigt in ätherischer Lösung dieselbe Erscheinung, wie auch das *o*-Amino-stilben-*p*-sulfamid, das wir nach den Angaben von Ullmann u. Gschwind (B. 41, 2293 [1908]) zur anderweitigen Gewinnung von *o*-Amino-stilben hergestellt hatten.