

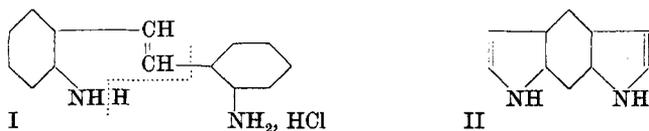
155. Über aminierte Doppel-stilbene

(20. Mitteilung über Indole und Isatogene¹⁾)

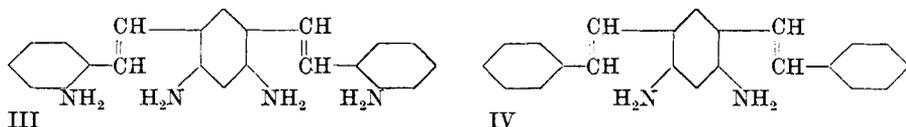
von Paul Ruggli und Otto Schmid.

(28. VIII. 35.)

Die Indolsynthese von *J. Thiele* und *O. Dimroth*²⁾ beruht bekanntlich darauf, dass trockenes *o,o'*-Diamino-stilben gemischt mit der äquivalenten Menge seines trockenen Di-chlorhydrates (also auf das Ganze berechnet als Mono-chlorhydrat verwendet) bei Erhitzen auf 180° entsprechend der Formel I in Anilin-chlorhydrat und eine Molekel Indol zerfällt. Um das Indol möglichst rasch der Säurewirkung zu entziehen, ist Arbeiten im Vakuum zweckmässig.



Wir versuchten nun, ob sich durch Anwendung *o*-aminierter Doppel-stilbene vielleicht das Benzo-dipyrrol II darstellen liesse, über dessen Derivate wir in früheren Arbeiten berichtet haben. In diesem Sinne wäre ein genau entsprechendes Ausgangsmaterial im Tetramin III zu suchen, dessen Synthese uns aber noch nicht gelungen ist, weil sich das 4,6-Dinitro-1,3-xylyl nicht mit *o*-Nitrobenzaldehyd kondensieren lässt.



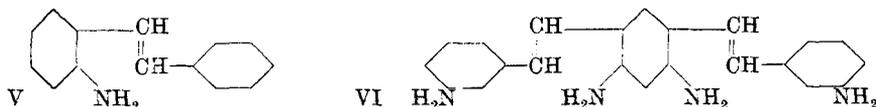
Mit einfacher gebauten Verbindungen trat die gewünschte Reaktion nicht ein, so dass wir uns auf eine kurze Beschreibung der Zwischenprodukte beschränken. Da wir grössere Mengen 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (IV) in Händen hatten, versuchten wir zunächst mit diesem die genannte Reaktion, wobei sich allerdings an Stelle von Anilin Benzol abspalten müsste. Beim Erhitzen der Base mit ihrem Chlorhydrat auf 160—180° mit oder ohne Vakuum konnte jedoch kein Benzol nachgewiesen werden; die Masse verharzte, ohne dass neue Amine nachweisbar waren. Eine Milderung der Säurewirkung durch Verwendung von Anilin-chlorhydrat als einzigem Säureträger gab ein gleiches negatives Resultat.

¹⁾ 19. Mitteilung vgl. *Helv.* **18**, 1215 (1935).

²⁾ *B.* **23**, 1411 (1895).

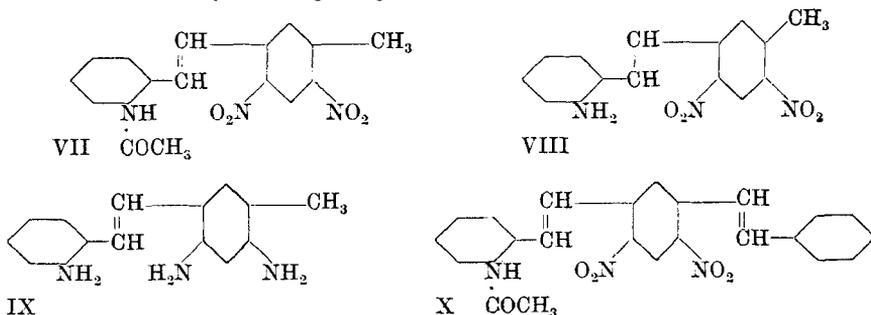
Darauf wurde das Chlorhydrat des Diamins IV mit trockener Soda gemischt erhitzt, um die Säure im Augenblick der Reaktion abzufangen. Dieser Versuch ergab mit 9% Ausbeute eine schön krystallisierte Substanz vom Smp. 218°. Ihre Analyse stimmt auf die Formel $C_{32}H_{26}N_2$, für welche aber eine brauchbare Struktur noch nicht aufzustellen ist. Die halbe Formel $C_{16}H_{13}N$ würde auf ein Styryl-indol passen, doch steht das Verhalten damit nicht im Einklang, da die Substanz ein Acetyl-derivat und eine Benzalverbindung gibt, also ein primäres Amin zu sein scheint.

Um an einem einfacheren Beispiel zu prüfen, ob die Reaktion von *Thiele* und *Dimroth* unter Abspaltung von Benzol statt Anilin überhaupt möglich ist, wurde 2-Amino-stilben (V) gemeinsam mit seinem Chlorhydrat erhitzt. Es verharzte dabei; Benzol oder Indol war nicht nachweisbar.



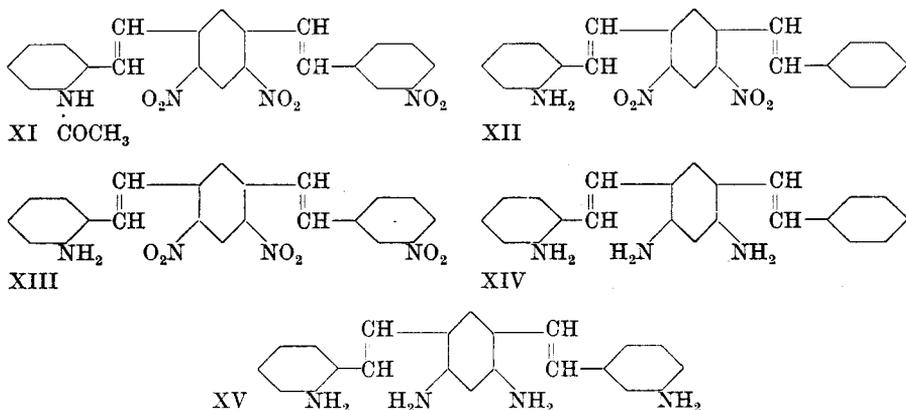
Da die seitlichen Benzolkerne offenbar aminiert sein müssen, haben wir darauf das Kondensationsprodukt von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit 2 Mol *m*-Nitro-benzaldehyd¹⁾ der Hydrierung unterworfen und das Tetramin VI erhalten; dieses verharzt ebenfalls unter den Bedingungen der *Thiele-Dimroth*'schen Synthese.

Da die Kondensation des Dinitro-xylols mit *ortho*-Nitro-benzaldehyd (zwecks Synthese des Tetramins III) nicht gelingt, haben wir sie mit *o*-Acetamino-benzaldehyd ausgeführt. Hier tritt aber leider nur einmalige Kondensation zu VII ein, das durch Verseifung in den Amino-dinitro-Körper VIII und durch folgende katalytische Reduktion in das Triamin IX übergeht. Bei der Reaktion nach *Thiele-Dimroth* wurde an Stelle des möglicherweise zu erwartenden 5-Methyl-6-amino-indols neben Harz nur etwas gewöhnliches Indol erhalten, ein Zeichen, dass der „äussere“ Benzolkern links sich den Pyrrolring angegliedert hat.



¹⁾ P. Ruggli und O. Schmid, Helv. 18, 253 (1935).

Das Kondensationsprodukt von Dinitro-xylo! mit o-Acetaminobenzaldehyd (VII) liess sich auf der anderen Seite erneut kondensieren. Es kondensiert zwar nicht mehr mit einer zweiten Molekel o-Acetaminobenzaldehyd, wohl aber mit gewöhnlichem Benzaldehyd zu X und mit m-Nitrobenzaldehyd zu XI. Beide Produkte wurden verseift zu dem Amino-dinitro-Körper XII bzw. dem Amino-trinitro-Körper XIII; letzterer war sehr schwer zu reinigen. Aus XII entstand bei der Hydrierung ein schönes gelbes Triamin XIV, aus XIII ein weniger gut krystallisiertes Tetramin (vermutlich XV), das nur in sehr kleiner Menge und nicht rein erhalten werden konnte. Das Triamin XIV gab bei der *Thiele-Dimroth*-Reaktion neben Harz etwas gewöhnliches Indol. Dieses stammt wieder aus der linken Hälfte der Molekel, welche dem o,o'-Diaminostilben entspricht.



Experimenteller Teil.

Versuche mit 1,3-Di-styryl-4,6-diaminobenzol (Formel IV).

Sowohl die trockene Mischung der Base mit ihrem eigenen Chlorhydrat als auch mit 1 Mol Anilinchlorhydrat gab beim Erhitzen im Vakuum nur braune Harze. Daher wurden 6 g Chlorhydrat mit 4 g scharf getrockneter Soda vermisch! im Destillierkölbchen 25 Minuten im Vakuum auf 165—170° erhitzt und die Temperatur dann inert 10 Minuten auf maximal 220° gesteigert. Unter Sintern destillierte eine sehr geringe Menge eines grünlichen Öles über. Nach Erkalten wurde der harzige braune Kolbenrückstand pulverisiert und in Äther gelöst. Beim teilweisen Verdunsten krystallisierten gelbliche verfilzte Nadelchen, die abgesaugt und getrocknet 0,52 g wogen und einen noch unscharfen Schmelzpunkt von 212° zeigten. Durch Umkrystallisation aus Benzol (1 g in 20 cm³) unter Zusatz von Tierkohle, Xylo! (1 g in 10 cm³), Benzol und Toluol wurden schliesslich gelbliche federförmige Nadelchen vom konstanten Smp. 218° erhalten.

4,195 mg Subst. gaben 13,500 mg CO₂ und 2,300 mg H₂O

4,045 mg Subst. gaben 0,2381 cm³ N₂ (16°, 718 mm)

C₁₆H₁₃N Ber. C 87,63 H 5,98 N 6,39%

Gef. „ 87,77 „ 6,13 „ 6,57%

Für C₁₆H₁₃N liesse sich schematisch ein 5-Styrylindol annehmen, doch sprechen die Reaktionen dagegen. Auch für die doppelte Formel hat man keine Anhaltspunkte.

Das Acetylderivat zeigte den Smp. 178°, das Benzalderivat den Smp. 174°. Letzteres wurde durch zweistündiges Erwärmen mit der vierfachen Menge Benzaldehyd im Wasserbad hergestellt; es krystallisierte nach 12-stündigem Stehen und wurde durch Waschen mit Alkohol gereinigt. Dies beweist, dass ein primäres Amin vorlag.

Darstellung von 2-Nitro-stilben.

Da wir grössere Mengen benötigten, wurden die in Betracht kommenden Darstellungsmethoden experimentell verglichen.

a) Aus 2-Nitro-4-amino-stilben¹⁾. 40 g Sulfat dieses Nitroamins²⁾ wurden in eine Mischung von 200 g Eis und 50 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und nach guter Benetzung innerhalb einer Stunde mit 30 g Natriumnitrit in 80 cm³ Wasser am Rührwerk diazotiert. Nach einer weiteren halben Stunde wurde durch ein Stofffilter abgesaugt, mit 50 cm³ verdünntem und 60 cm³ absolutem Alkohol gewaschen und bei 50° getrocknet. Ausbeute 45—50 g. Die Verkochung von 45 g Diazonium-sulfat mit Amylalkchol und Naturkupfer C erfolgte in einer Portion nach *Stoermer* und *Prigge* und gab nach Destillation mit überhitztem Wasserdampf 11—12 g reines 2-Nitro-stilben vom Smp. 73°.

b) Durch Kondensation von 2-Nitro-phenyl-essigsäure mit Benzaldehyd. Die Kondensation dieser Körper mit Hilfe von Piperidin, welche nach Decarboxylierung ähnlich der bekannten Darstellung von 4-Nitro-stilben³⁾ zum 2-Nitro-stilben führen sollte, gelingt nach *W. Borsche*⁴⁾ sowie *L. Stoermer* und *L. Prigge*⁵⁾ mit diesem Kondensationsmittel in der o-Reihe nicht. Wir haben sie nach erneutem Studium positiv durchführen können, doch ist die Ausbeute schlecht. Es lag uns mehr daran, die prinzipielle Frage der Kondensierbarkeit zu prüfen.

Zunächst wurde aus o-Nitro-toluol und Oxalester mit Kaliumäthylat nach *W. Wislicenus*⁶⁾ o-Nitro-phenyl-brenztraubensäure-ester dargestellt. Seine Verseifung wurde insofern vereinfacht, als je 30 g Ester in 300 cm³ 10-proz. Schwefelsäure an der Turbine emulgiert und unter weiterem Rühren im Wasserbad 9 Stunden erwärmt wurden. Die beim Erkalten erhaltene Säure (16 g Reinsubstanz vom Smp. 120° aus Benzol) wurde nach *Reissert*⁷⁾ mit Hydroperoxyd zu o-Nitro-phenyl-essigsäure oxydiert.

4 g o-Nitro-phenyl-essigsäure wurden mit 3 g Benzaldehyd auf 150° erhitzt und innert 60 Minuten portionsweise mit der Lösung von 0,2 cm³ Piperidin in 1,8 cm³ Xylol versetzt. Es trat bald schwache Kohlendioxydentwicklung ein. Nachdem während 6 Stunden bei 155—160° kondensiert worden war, wurde erkalten gelassen. Da aus dem dunkelbraunen Öl auch bei längerem Stehen nichts krystallisierte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Mit den ersten 35 cm³ Destillat gingen 1,28 g Benzaldehyd sowie das

¹⁾ *Pfeiffer* und *Monath*, B. **39**, 1305 (1906); *Stoermer* und *Prigge*, A. **409**, 34 (1915).

²⁾ *Thiele* und *Escales*, B. **34**, 2846 (1901); Darstellung des Sulfats nach *Sachs* und *Hilpert*, B. **39**, 902 (1906).

³⁾ Aus p-Nitro-phenyl-essigsäure und Benzaldehyd nach *Pfeiffer* und *Sergiewskaja*, B. **44**, 1107 (1911).

⁴⁾ B. **42**, 3600 (1909).

⁶⁾ A. **436**, 45 (1924).

⁵⁾ A. **409**, 34 (1915).

⁷⁾ B. **30**, 1043 (1897); B. **41**, 3925 (1908).

Xylol über, mit den folgenden 100 cm³ 0,76 g o-Nitrotoluol¹⁾ und schliesslich eine geringe Menge o-Nitro-stilben. Der dunkle ölige Kolbenrückstand wurde durch Schütteln mit Natronlauge und Äther von einer Säure befreit und der Äther nach Waschen mit Wasser und Trocknen abdestilliert. Das verbleibende Öl krystallisierte und ergab nach Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 0,5 g reines o-Nitro-stilben vom Smp. 73°.

Die zur Reinigung verwendete Natronlauge ergab beim Ansäuern 1,3 g einer fast weissen krystallisierten Säure, die nach Umlösen aus 4 cm³ Eisessig grosse gelbliche Blättchen von α -(o-Nitrophenyl)-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = C(C_6H_4NO_2)COOH$ ergab; Smp. 193°. Diese Säure wurde von *Borsche*²⁾ aus Benzaldehyd und o-Nitro-phenyl-essigsäurem Natrium nach der *Perkin*'schen Zimtsäure-Synthese durch langes Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid erhalten.

Wir stellten noch fest, dass diese Säure beim Erhitzen mit Piperidin bei 160° langsam, bei 190° rasch Kohlendioxyd verliert und in o-Nitro-stilben übergeht. Die 2-Nitro-phenyl-essigsäure wird beim Erhitzen mit Piperidin schon zwischen 90°—120° allmählich zu Kohlendioxyd und 2-Nitro-toluol gespalten.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die geringe Ausbeute bei der Kondensation von o-Nitro-phenyl-essigsäure mit Benzaldehyd nicht so sehr auf mangelnde Reaktionsfähigkeit des Methylens zurückzuführen ist als vielmehr auf die gleichzeitige Konkurrenzreaktion, d. h. Decarboxylierung der o-Nitro-phenyl-essigsäure zu o-Nitrotoluol.

In der Erwartung, dass die störende Decarboxylierung beim Ester der o-Nitro-phenyl-essigsäure ausbleibe, haben wir diesen ebenfalls mit Benzaldehyd und Piperidin bei 145° 7 Stunden kondensiert und in schlechter Ausbeute den (noch unbekanntenen) Ester der α -(o-Nitrophenyl)-zimtsäure erhalten. Er wurde mit einem aus α -(o-Nitrophenyl)-zimtsäure durch Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhaltenen Produkt identifiziert; Smp. 96°.

e) Durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium. Die von *M. Bakunin* und *T. Vitale*³⁾ auf 80% Ausbeute verbesserte Kondensation führt zur α -Phenyl-o-nitro-zimtsäure $o-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = C(C_6H_5) \cdot COOH$, die sich von der zuvor besprochenen Säure nur durch die Stellung des Carboxyls unterscheidet. Ihre Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver verlief zwischen 160 und 200°, doch waren neben Harz nur 10% an reinem o-Nitro-stilben zu isolieren.

2-Amino-stilben (V) wurde nach *F. Sachs* und *S. Hilpert*⁴⁾ aus 20 g 2-Nitro-stilben durch Reduktion mit Stannochlorid dargestellt; Ausbeute 10,5 g oder 65%. Beim Versuch, die Substanz durch Hydrierung von 2-Nitro-stilben in Gegenwart von Nickelkatalysator zu erhalten, wird die Doppelbindung leicht mithydriert, so dass man auch bei rechtzeitiger Unterbrechung wegen der längeren Reinigung nur mässige Ausbeuten erhält. — Beim Erhitzen der Base mit ihrem Chlorhydrat auf 180° erhielt man nur Harze.

¹⁾ Entstanden durch Decarboxylierung der Nitro-phenyl-essigsäure; vgl. weiter unten. ²⁾ B. 42, 3600 (1909). ³⁾ C. 1929, I. 1455. ⁴⁾ B. 39, 904 (1906).

*1,3-Di-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitrobenzol*¹⁾.

Verbesserte Darstellung. 28 g m-Nitro-benzaldehyd werden mit 16 g 4,6-Dinitro-1,3-xylol unter Rühren am Rückflusskühler zum Schmelzen gebracht. Es werden insgesamt 30 Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben, und zwar in Portionen von je zehn Tropfen zu Beginn, nach 3 und nach 6 Stunden. Unter ständigem Rühren wird 9 Stunden bei 175—185° kondensiert, wobei das zurückfliessende Piperidin sich ständig aufs neue mit der Reaktionsmasse vermischt. 5 Stunden nach Beginn verwandelt sich die vorher dünnflüssige Schmelze in eine halb feste dunkle Masse, die im weiteren Verlauf der Kondensation vollkommen erstarrt. Sie wird nach Erkalten pulverisiert, zweimal mit je 100 cm³ Aceton eine halbe Stunde ausgekocht und schliesslich heiss abgesaugt. Es verbleiben 28 g gelboliver verfilzter Nadelchen vom Smp. 292—294°. Sie sind fast unlöslich in heissem Alkohol, Essigester (0,01 g in 100 cm³), Eisessig, Amylalkohol, Xylol, Cymol, löslich dagegen in heissem Nitrobenzol (1 g in 6 cm³ von 190°), weniger in Acetylentetrachlorid, Piperidin und Epichlorhydrin und krystallisieren aus diesen Lösungsmitteln in feinsten gelben Nadelchen vom konstanten Smp. 295°.

1,3-Di-(m-amino-styryl)-4,6-diamino-benzol (Formel VI).

10 g Di-(m-nitrostyryl)-4,6-dinitrobenzol werden in 80 cm³ Nitrobenzol gelöst und die gelbe Lösung in 400 cm³ kalten Alkohol eingerührt. Dadurch erhält man es in feinsten Pulverform, die wegen der Schwerlöslichkeit für Reduktionsversuche erforderlich ist. Die zur Entfernung von Nitrobenzol eine halbe Stunde mit Alkohol ausgekochte Masse wird in einer Mischung von 400 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser suspendiert und nach Zusatz von 30 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* mit Wasserstoff bei 55 bis 60° geschüttelt. Nach 15 Stunden und Aufnahme von 5350 cm³ Wasserstoff (berechnet 5820 cm³) kam die Hydrierung zum Stillstand. Die gelbe, stark grün fluoreszierende Lösung engt man im Vakuum bei 40—45° so weitgehend wie möglich ein. Beim Erkalten und längerem Stehen krystallisieren nur etwa 3 g braune, verharzte Krystalle, die auf Ton abgepresst, aus Toluol umkrystallisiert (wobei ein wesentlicher Teil verharzt), in warmem Chloroform aufgenommen und fraktioniert mit Petroläther gefällt werden. Schliesslich krystallisiert man zweimal aus Xylol um und erhält hellgelbe Kryställchen vom Smp. 190—191°.

4,375 mg Subst. gaben 12,455 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O

4,670 mg Subst. gaben 0,6938 cm³ N₂ (15°, 715 mm)

C₂₂H₂₂N₄ Ber: C 77,14 H 6,48 N 16,38%

Gef. „ 77,64 „ 6,32 „ 16,57%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 0,8 g eines nicht ganz reinen Produktes wurden mit der äquivalenten Menge seines Chlorhydrats unter Evakuieren 30 Minuten auf 165°, dann noch 5 Minuten auf 180° erhitzt. Braune Masse, die weder für sich noch in Form von Derivaten krystallisierte.

¹⁾ Helv. **18**, 253 (1935). Kondensationen von Dinitro-m-xylol mit o- und p-Nitrobenzaldehyd ergaben nur Harze.

o-Amino-benzaldehyd.

Nach folgendem Verfahren erhält man eine wesentlich bessere Ausbeute als früher¹⁾.

40 g technischer *o*-Nitrobenzaldehyd werden in einem Gemisch von 200 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser gelöst und in einer Zweiliterflasche bei Gegenwart von 50 g Nickelkatalysator auf der Schüttelmaschine hydriert. Obwohl sich der *o*-Nitrobenzaldehyd in einem bedeutend geringeren Volum löst, ist es nach unseren Erfahrungen angezeigt, die obigen Verhältnisse zu wählen, weil beim Arbeiten mit konzentrierteren Lösungen die Hydrierung viel weniger glatt und unter reichlicher Bildung von Nebenprodukten verläuft. Die Reduktion geht unter Selbsterwärmung der Lösung auf 45° vor sich. In 4 Stunden sind 17 900 cm³ Wasserstoff (ber. 17 820 cm³) aufgenommen. Man unterbricht nun (die Hydrierung schien in einigen Fällen weiter gehen zu wollen) und saugt den Katalysator ab. Das grünliche Filtrat, das die gesamte Substanz enthält, wird im Vakuum bei 30—40° möglichst eingengt und der ölige dunkle Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Der *o*-Aminobenzaldehyd geht als grünlichgelbes Öl über und erstarrt in der eisgekühlten Vorlage bald zu hellen glänzenden Blättchen. Nach 2 Stunden ist die Destillation beendet. Das Destillat (2,5 Liter) wird mit 300 g Kochsalz versetzt und der gut krystallisierte Aldehyd abgesaugt, mit wenig frischem Wasser gewaschen, auf Ton abgepresst und im Vakuum über Schwefelsäure 24 Stunden getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 24,3 g oder 76% der Theorie; Smp. 38°.

o-Acetamino-benzaldehyd wurde durch Erwärmen des *o*-Aminobenzaldehyds mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-anhydrid in bekannter Weise dargestellt. Aus 20 g wurden 17—18 g der Acetylverbindung in schönen farblosen Nadelchen vom richtigen Smp. 71° erhalten.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

10 g *o*-Acetamino-benzaldehyd und 6 g 4,6-Dinitro-m-xylol werden in einem Kölbchen bei 100° zusammengeschmolzen, mit 10 Tröpfchen Piperidin versetzt und unter langsamem mechanischen Rühren bei 130—125° eine Stunde und dann noch weitere zwei Stunden bei 120° kondensiert. Die Schmelze färbt sich dabei hellbraun und nach 45—60 Minuten tritt Krystallisation gelber Nadelchen ein, die sich noch etwas vermehren. Es ist zweckmässig, nach beendeter Reaktion in die noch heisse Schmelze 25 cm³ kalten Alkohol einzurühren und die noch warme Suspension abzusaugen. Auf dem Filter bleiben verfilzte, rein gelbe Nadelchen zurück, die mit 5 cm³ warmem Alkohol verrührt²⁾, abgesaugt und auf dem Wasserbad

¹⁾ Friedländer, B. 15, 2572 (1882); B. 17, 456 (1884). Bamberger, B. 34, 1329 (1901); B. 60, 319 (1927). Nord, B. 52, 1711 (1919).

²⁾ Der Alkohol enthält nur harzige Bestandteile.

getrocknet werden. Ausbeute 4,9 g vom Rohsmp. 249—251°. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Eisessig erhält man gelbe Nadelchen vom konstanten Smp. 256°. Sie sind schwer löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Essigester, Benzol, Xylol, löslich in Aceton.

$C_{17}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 12,32 Gef. N 12,88%

1-(o-Amino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (Formel VIII).

5 g des Kondensationsproduktes aus o-Acetamino-benzaldehyd und Dinitro-m-xylol (voriges Präparat) werden in 100 cm³ siedendem Eisessig gelöst und zur orange gefärbten Lösung portionsweise nach je 15 Minuten fünfmal 10 cm³ 20-proz. Salzsäure zugesetzt. Nach einstündigem Kochen beginnt aus der vorher klaren Lösung die Krystallisation gelblicher Nadelchen des Chlorhydrats. Die Suspension wird noch 6 Stunden weiter gekocht, das Chlorhydrat abgesaugt und durch Zerreiben mit etwas Alkohol und wässrigem Ammoniak zerlegt, das Filtrat mit Ammoniak ebenfalls weitgehend neutralisiert und die ziegelbraunen Flocken des Nitro-amins zusammen abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 4,2 g vom Rohsmp. 175—178°. Durch Lösen in 30 cm³ siedendem Toluol und Abfiltrieren von etwas ungelöstem Ausgangsmaterial erhält man 3,9 g Kryställchen, die aus Essigester in schönen ziegelroten Blättchen vom konstanten Smp. 183° krystallisieren.

4,110 mg Subst. gaben 9,025 mg CO₂ und 1,610 mg H₂O

4,375 mg Subst. gaben 0,5596 cm³ N₂ (16°, 711 mm)

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ Ber. C 60,17 H 4,38 N 14,05%

Gef. „ 59,89 „ 4,38 „ 14,13%

1-(o-Amino-styryl)-3-methyl-4,6-diamino-benzol oder 3-Methyl-4,6,2'-triamino-stilben (Formel IX).

5 g des vorigen Produktes wurden in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und in Gegenwart von 25 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 120 Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von insgesamt 2160 cm³ (ber. 2248 cm³) kam die Hydrierung zum Stillstand. Vom Katalysator wurde abgesaugt und das hellgelbe, stark grün fluoreszierende Filtrat auf dem Wasserbad bis auf 50 cm³ abdestilliert. Beim Erkalten krystallisierten 2,8 g Triamin in gelben, feinkrystallinen Nadelchen vom Rohsmp. 148—149° aus. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates krystallisierten noch weitere 0,9 g in hellbraunen, etwas schmierigen Flocken, die nach Lösen aus 15 cm³ Alkohol denselben Schmelzpunkt zeigten. Rohausbeute 3,7 g statt 4,0 g. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Amylalkohol (1 g in 5 cm³) und Alkohol (1 g in 20 cm³) wurden gelbe Nadelchen vom konstanten Smp. 152° erhalten.

Das Triamin krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen, die zu kugeligen Drusen angeordnet sind, sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, mässig löslich in Benzol und Xylol.

4,660 mg Subst. gaben 0,7330 cm³ N₂ (16°, 711 mm)

C₁₅H₁₇N₃ Ber. N 17,57 Gef. N 17,38%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 1 g Amin wurde in Aceton gelöst und durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff das pulverige graue Chlorhydrat gefällt; 1,3 g.

1,3 g Chlorhydrat, innig gemischt mit 1 g Amin, wurden langsam erhitzt. Bei 90° trat Sintern der Substanz ein, die aber bei 120° wieder zu einem gelbbraunen Kuchen erstarrte. Dann wurde die Temperatur 30 Minuten bei 160° gehalten. Die Masse beschlug sich dabei oberflächlich mit einer weissen Substanz. Es wurde nun im Vakuum weitere 30 Minuten bei 165° erhitzt, wobei der weisse Beschlag als helles Öl abdestillierte. Die Schlußtemperatur betrug 175°.

Das nach Erkalten krystallin erstarrte Öl wog 0,25 g, der braune feste Kolbenrückstand 1,4 g (Harz, nicht krystallisierbar). Das Destillat zeigte typischen Indolgeruch, gab eine violette Färbung auf einem mit konz. Salzsäure getränkten Fichtenspan, war etwas löslich in heissem Wasser und krystallisierte daraus in hellen Blättchen vom Smp. 52°. Es war identisch mit Indol (Smp. 52°). Aus der alkoholischen Lösung war mit Pikrinsäure das gut krystallisierte braunrote Pikrat fällbar.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-styryl-4,6-dinitro-benzol (Formel X).

3 g des einseitigen Kondensationsproduktes aus o-Acetaminobenzaldehyd und 4,6-Dinitro-m-xylol (VII) werden in 8 cm³ siedendem Benzaldehyd gelöst und mit 3 Tröpfchen Piperidin versetzt. Bei Steigerung der Temperatur auf 160° tritt lebhaftes Sieden unter Spratzen und Wegkochen des Kondensationswassers ein. Nach 30 Minuten ist die Schmelze zu einer Masse von gelborangen verfilzten Nadelchen erstarrt, die mit 25 cm³ kaltem Alkohol verrührt und abgeseugt wird. Man erhält 2,75 g Krystalle vom Rohsmp. 265°; Umkrystallisation aus Piperidin, Nitro-benzol und Eisessig gibt orange-gelbe verfilzte Nadelchen vom Smp. 267°.

4,450 mg Subst. gaben 10,995 mg CO₂ und 1,995 mg H₂O

3,920 mg Subst. gaben 0,3582 cm³ N₂ (22°, 715 mm)

C₂₄H₁₉O₅N₃ Ber. C 67,10 H 4,46 N 9,79%

Gef. „ 67,39 „ 5,00 „ 9,95%

1-(o-Amino-styryl)-3-styryl-4,6-dinitro-benzol (Formel XII).

4,3 g des vorigen Produktes vom Smp. 267° werden in 100 cm³ siedendem Eisessig suspendiert und unter Kochen am Rückfluss innert drei Stunden portionsweise mit 40 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt. Nach zwölfstündigem Kochen ist vollständige Umwandlung in die gelboliven gröbereren Nadelchen des Amin-Chlorhydrates eingetreten. Das nach Erkalten abgeseugte Produkt wird mit 10 cm³ Alkohol angeteigt und tropfenweise unter Rühren mit konz. wässrigem Ammoniak zerlegt. Die nach Erwärmen mit etwas Wasser abge-

saugte blutrote Substanz besass den Smp. 191—192°; Ausbeute 3,9 g. Umkrystallisation aus 60 cm³ Essigester gibt dunkelrote Nadelchen vom konstanten Smp. 193°. Totalausbeute unter Aufarbeitung der Mutterlauge 4,05 g; ber. 4,1 g. 0,5 g aus 120 cm³ Alkohol umkrystallisiert gaben prächtig dunkelrote Nadelchen vom Smp. 193°.

4,445 mg Subst. gaben 11,135 mg CO₂ und 1,815 mg H₂O
 4,090 mg Subst. gaben 0,4239 cm³ N₂ (23°, 717 mm)
 C₂₂H₁₇O₄N₃ Ber. C 68,19 H 4,43 N 10,86%
 Gef. „ 68,32 „ 4,57 „ 11,28%

1-(o-Amino-styryl)-3-styryl-4,6-diamino-benzol (Formel XIV).

4 g des roten Nitro-amins vom Smp. 193° wurden in 100 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser suspendiert und bei Gegenwart von 10 g Nickelkatalysator 70 Minuten lang hydriert. Die hellgelbe, intensiv grün fluorescierende Lösung gab nach Einengen und Erkalten 3 g schöne hellgelbe grünstichige Nadelchen vom Smp. 145°, wozu noch 0,3 g aus der Mutterlauge hinzukamen. Schöne Nadelchen aus heissem Alkohol (1 g: 5 cm³), sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, Essigester, Chloroform und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus warmem Benzol kleine gelbe Nadelchen.

4,770 mg Subst. gaben 14,050 mg CO₂ und 2,770 mg H₂O
 4,480 mg Subst. gaben 0,5470 cm³ N₂ (23°, 715 mm)
 C₂₂H₂₁N₃ Ber. C 80,68 H 6,47 N 12,85%
 Gef. „ 80,33 „ 6,50 „ 13,25%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 0,7 g dieses Triamins wurden in 40 cm³ Äther und 4 cm³ Aceton gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Chlorhydrat gefällt. Dieses wurde mit 0,7 g freiem Amin innig gemischt und trocken im evakuierten Destillierkölbchen 35 Minuten auf 165° erhitzt, wobei sich die Masse in ein braunes Harz verwandelte und geringe Mengen eines farblosen Öles abdestillierten. Letzteres krystallisierte beim Erkalten und erwies sich durch den Schmelzpunkt und den Mischsmp. 52°, durch den Geruch und weitere Reaktionen als Indol; Ausbeute 0,1 g. Der Kolbenrückstand enthielt noch eine weitere kleine Menge Indol, gab aber sonst keine krystallisierenden Substanzen.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol
 (Formel XI).

5 g 1-(o-Acetamino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (VII) werden mit 6 g m-Nitro-benzaldehyd zusammengeschmolzen und zu der gelben klaren Schmelze bei 190° 6 Tröpfchen Piperidin zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit tiefbraun färbt. Man lässt auf 160° abkühlen und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Die dunkelbraune Schmelze wird nach Erkalten gepulvert, zweimal mit 25 cm³ Alkohol zur Entfernung des überschüssigen m-Nitro-benzaldehyds ausgekocht und getrocknet; 4,0 g. Zur Reinigung wird das Produkt aus Nitrobenzol von 160° umkrystallisiert: verfilzte Nadelchen,

Smp. 268° (Zersetzung). Aus Eisessig erhält man orange-gelbe feine Nadelchen vom konstanten Smp. 270°.

4,820 mg Subst. gaben 10,715 mg CO₂ und 1,695 mg H₂O

4,785 mg Subst. gaben 0,5375 cm³ N₂ (21°, 716 mm)

C₂₄H₁₈O₇N₄ Ber. C 60,74 H 3,83 N 11,82%

Gef. „ 60,63 „ 3,93 „ 12,28%

1-(o-Amino-styryl)-3-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol
(Formel XIII).

2 g des Acetylderivates vom Smp. 270° (voriges Präparat) wurden in 50 cm³ heissem Eisessig suspendiert und nach Zusatz von 25 cm³ 10-proz. Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die orangegelben Nadelchen verwandelten sich in ein olivgraues feinkrystallinisches Chlorhydrat um, das nach Erkalten abgesaugt und mit 5 cm³ Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak verrieben wurde. Die roten Flocken wurden nach Verdünnen mit Wasser und Erwärmen auf 50° (zwecks besserer Filtrierbarkeit) abgesaugt und auf Ton gepresst; Ausbeute 1,5 g vom unscharfen Smp. 232°.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, etwas besser in Anisol, gut löslich in heissem Nitrobenzol. Zur Reinigung wurde sie durch längeres Kochen mit 50 cm³ Dioxan fast vollständig gelöst und die aus dem Filtrat erhaltenen Krusten noch zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt (Zersetzung) auf 249—250° gesteigert werden konnte.

C₂₂H₁₆O₆N₄ Ber. C 61,09 H 3,73 N 12,97%

Gef. „ 61,45 „ 4,23 „ 13,52%

Die Reduktion zum Tetra-amin (Formel XV) erfolgte durch Hydrierung, verlief aber schlecht; es entstand reichlich Harz, aus welchem mit heissem Toluol und Xylol wenige gelbe Nadelchen erhalten werden konnten, die wegen ihrer Unreinheit nicht weiter untersucht wurden.

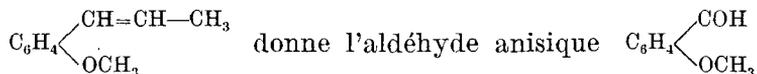
Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

156. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. IX. Ozonation de l'aldéhyde anisique, de la vanilline et de l'héliotropine

par E. Briner et A. Gelbert.

(29. VIII. 35.)

Comme on le sait, l'aldéhyde anisique, la vanilline et l'héliotropine (pipéronal) s'obtiennent par oxydation du groupe propényle —CH=CH—CH₃ en groupe aldéhydique, —COH; ainsi l'anéthol:



l'isoeugénol donne la vanilline et l'isosafrol l'héliotropine. Pour cette transformation, on utilise divers agents d'oxydation, notam-