

## Halogenderivate des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitrobenzols und ihre Umwandlung in Isatogene

(IX. Mitteilung über Isatogene<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

(18. V. 32.)

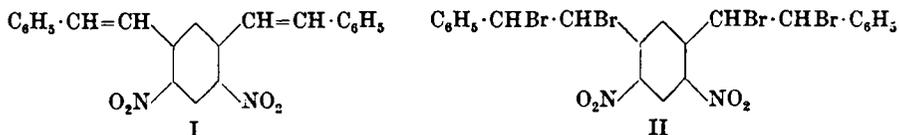
Vor kurzem wurde das Kondensationsprodukt des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit zwei Molekeln Benzaldehyd, das 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol der Formel I näher beschrieben und gezeigt, dass einige seiner Halogen-Additionsprodukte in Isatogene überführbar sind<sup>1)</sup>. Bei den Halogen-Additionsprodukten sind stereoisomere Formen möglich; bei den durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entstehenden einseitigen oder beidseitigen Monohalogen-stilbenen kommen neben cis- und trans-Formen auch strukturisomere Formen in Betracht. Es war zu erwarten, dass diese Substanzen sich durch verschiedene Reaktionsfähigkeit unterscheiden würden, speziell was ihre Überführbarkeit in Isatogenderivate anbelangt. Wir haben daher unter Verarbeitung grösserer Mengen Ausgangsmaterial die verschiedenen Halogenderivate dargestellt und getrennt und berichten im folgenden darüber.

Eine Schwierigkeit zeigte sich darin, dass in mehreren Fällen scheinbar einheitliche Präparate von konstantem oder nur sehr langsam steigendem Schmelzpunkt erhalten wurden, die sich beinahe wie Mischkrystalle verhielten und kaum trennen liessen. In solchen Fällen zeigte erst die Analyse, dass sie nicht einheitlich waren; bisweilen führte dann ein Wechsel des Lösungsmittels beim erneuten Umkrystallisieren zum Ziel.

### Bromderivate.

#### 1. Die Tetrabromide und ihre direkte Isatogen-Reaktion.

Bei der Bromierung des Di-styryl-dinitro-benzols (I) mit vier Atomen Brom in Chloroform entsteht das bereits bekannte<sup>2)</sup> Tetrabromid II vom Smp. 206° in einer Ausbeute von 37% der Theorie.



<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung Helv. 14, 1256 (1931).

<sup>2)</sup> W. Borsche, A. 386, 361 (1911); P. Ruggli und R. Thouway, Helv. 14, 1260 (1931).





des 164°-Tetrabromids mit Pyridin vom Smp. 174° keine Depression gibt und ebenfalls bedeutend weniger Brom enthält als einem Mono-bromderivat zukommen müsste (Gef. 9,8%; Ber. 17,7%). Auch hier scheint ein Gemisch von Mono-bromderivat mit einem halogenfreien Körper, vielleicht einem Tolanderivat, vorzuliegen, das sich nicht auf einfache Weise trennen lässt. Dass trans-Stilbene mit Tolanen Mischkristalle bilden, ist ja seit langem bekannt (*G. Bruni*).

Aus dem Verhalten kann man entnehmen, dass das 184°-Dibromid dieselbe sterische Konfiguration besitzt, wie sie beim 164°-Tetrabromid — wenigstens auf der einen Seite — vorhanden ist.

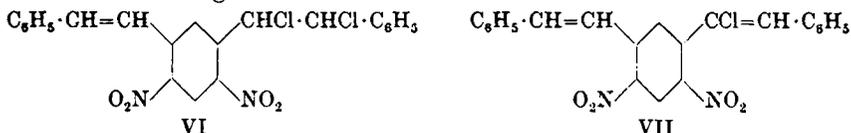
### Chlorderivate.

#### 1. Tetrachlorid.

Die Darstellung des Di-styryl-dinitro-benzol-tetrachlorids vom Smp. 158° und seine direkte Überführung in ein 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen ist früher beschrieben worden<sup>1)</sup>. Beim Verkochen mit Pyridin liefert das Tetrachlorid — abweichend vom Tetrabromid — 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol<sup>2)</sup>; letzteres wird durch Belichtung in Pyridin mit guter Ausbeute in ein 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen übergeführt.

#### 2. Dichlorid.

Die Darstellung<sup>3)</sup> des einseitigen Dichlorids (VI) vom Smp. 181° wurde verbessert und seine Verkochung mit Pyridin sowie seine direkte Belichtung untersucht.



Die Verkochung mit Pyridin gibt, wie früher gefunden, 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (VII) vom Smp. 191°<sup>4)</sup>, das beim Belichten in 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV) übergeht.

Die direkte Belichtung des 181°-Dichlorids (VI) gibt das gewöhnliche 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV), aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist mässig, was vielleicht mit der Schwerlöslichkeit in kaltem Pyridin zusammenhängt. Der Versuch hatte immerhin einiges Interesse, da bei einem grösseren, an der Sonne belichteten Ansatz von 30 g (allerdings rohem) Dichlorid nach Abfiltrieren des Isatogens aus der Mutterlauge eine halogenfreie gelbe Substanz isoliert werden konnte, die nach erneuter Belichtung ebenfalls Isatogen gab und daher ein Tolan gewesen sein muss.

<sup>1)</sup> Helv. 14, 1261, 1263 (1931).

<sup>2)</sup> Helv. 14, 1261 (1931).

<sup>3)</sup> Helv. 14, 1262 (1931).

<sup>4)</sup> Der von *Thouway* gefundene Smp. 181° (Helv. 14, 1263 (1931)) liess sich durch Wechsel des Lösungsmittels auch an seinem Präparat auf 191° erhöhen.

Eine Wiederholung mit reinem Dichlorid wurde zunächst an der Quecksilberlampe ausgeführt, die sich hier als wenig günstig erwies, da nach 170-stündiger Belichtung in Quarzgefäßen nur Spuren von Isatogen und vorwiegend ein Monochlorderivat neben unverändertem Dichlorid als nur mühsam zu trennendes Gemisch aufgefunden wurden.

Nach erfolgter Trennung stellte sich bemerkenswerterweise heraus, dass dieses Mono-chlorderivat (kupferglänzende braune Blättchen) trotz gleichem Schmelzpunkt nicht identisch war mit dem durch direkte Pyridin-Verkochung des Dichlorids erhaltenen zitronengelben 191°-Monochlorderivat (1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitrobenzol, Formel VII). Die Mischung schmolz unscharf zwischen 180 und 190°. Wahrscheinlich liegt eine Stellungsisomerie des Chloratoms vor, doch ist auch cis-trans-Isomerie nicht ausgeschlossen.

Ein dritter Belichtungsversuch mit reinem Dichlorid in Pyridin an der Sonne verlief in normaler Weise unter Abscheidung von Isatogen; auch hier konnte bei rechtzeitiger Unterbrechung dasselbe kupferglänzende Monochlorderivat wie im vorhin erwähnten Versuch gefunden werden. Es geht, wie ein besonderer Versuch zeigte, beim Belichten in Pyridinlösung in das Isatogen IV über, und zwar mit ausgezeichneter Ausbeute.

#### *Vergleich der Isatogen-Reaktion bei verschiedenen Ausgangsmaterialien.*

Die vergleichenden Belichtungsreaktionen, von deren Resultaten ein kurzer Auszug in den Tabellen I und II wiedergegeben ist, sollen praktische Aufschlüsse darüber geben, welche Halogenderivate sich zur Isatogendarstellung am besten eignen. Zu diesem Zweck wurden in Reagenzgläsern je 2 g Substanz mit 20 cm<sup>3</sup> kaltem Pyridin kurz verrührt und im Freien dem Licht ausgesetzt. Beobachtet wurde 1. die ungefähre Geschwindigkeit der Isatogenbildung und die Ausbeute, 2. die Natur des Isatogens, d. h. besonders die Frage, ob es halogenhaltig ist.

Die Bromderivate wurden vom 17. X. bis 29. XII. 1931 exponiert, wobei nach einer Woche Herbstsonne eine lange Regenperiode folgte. Immerhin geben wir jetzt auch dem schlechten Sonnenlicht — natürlich bei entsprechend langer Dauer — den Vorzug vor der Quecksilberlampe, die trotz ihrer Intensität bisweilen geringere Ausbeuten gibt; sie scheint „individueller“ zu wirken.

Ergebnis: Die Bromderivate ergaben in allen Fällen das halogenfreie 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV); nur in einem Fall, beim 212°-Dibromid, blieb die Reaktion fast ganz aus. Die Tabelle zeigt weiter, dass das Mono-bromderivat vom Smp. 194° die beste Ausbeute gibt. Dieses braucht man übrigens trotz seiner einfachen Herstellung nicht in reiner Form zu verwenden; man kann vielmehr die Reaktion noch etwas vereinfachen, indem man das Ge-

misch der Tetrabromide nicht trennt, sondern die Fällung durch Alkoholzusatz vervollständigt, nach Kochen mit Pyridin das Gemisch einmal umkrystallisiert und in Pyridin belichtet.

Tabelle I.

Belichtete Subst. (2 g)	Beginn: 17. X.	19. X.	24. X.	Isatogenausbeute am 29. XII.
1. Tetrabromid 206 <sup>o</sup>	ungelöst, Py farblos	grösstenteils gelöst, Py tiefbraun, Spur Isatogen	reichlich Isatogen	0,25 g
2. Tetrabromid 164 <sup>o</sup>	fast ganz gelöst, Py hellgelb	völlig gelöst, Py tiefbraun	reichlich Isatogen	0,20 g
3. Dibromid 212 <sup>o</sup>	teilw. gelöst, Py gelb	teilw. gelöst, Py tiefbraun	noch teilw. ungelöst, kein Isatogen	Spur (Hauptprodukt: 212 <sup>o</sup> -Dibromid)
4. Dibromid 184 <sup>o</sup>	teilw. gelöst, Py gelb	teilw. gelöst, Py tiefbraun	noch teilw. ungelöst, Spur Isatogen	0,30 g
5. Monobromderivat 194 <sup>o</sup> aus Tetrabromid 206 <sup>o</sup>	teilw. gelöst, Py hellbraun	teilw. gelöst, etwas Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,50 g
6. Nicht einheitliches Br-Derivat 174 <sup>o</sup> aus Tetrabromid 164 <sup>o</sup>	teilw. gelöst, Py braun	teilw. gelöst, etwas Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,40 g
7. Nicht einheitliches Br-Derivat 173 <sup>o</sup> aus Dibromid 184 <sup>o</sup>	teilw. gelöst, Py hellbraun	teilw. gelöst, wenig Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,30 g

Die Chlorderivate wurden in gleicher Weise, aber zu einem späteren Zeitpunkt angesetzt, und zwei Monate im Winter bei durchwegs schlechtem Wetter exponiert. Sie sind daher nicht mit den Bromderivaten, sondern nur unter sich streng vergleichbar; immerhin scheinen sie etwas schneller zu reagieren als die Bromide.

Was zunächst das qualitative Ergebnis betrifft, so geben nur die einseitig halogenierten Substanzen, nämlich das 181<sup>o</sup>-Dichlorid und das von ihm abgeleitete Mono-chlorderivat halogenfreies 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV). Die intakte Styrylgruppe bleibt auch im Isatogen erhalten. Die beidseitig chlorierten Derivate, nämlich das Tetrachlorid und das von ihm abgeleitete Di-

chlorstyryl-dinitro-benzol<sup>1)</sup> geben Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen<sup>2)</sup>. Letzteres gibt hierbei eine weit bessere Ausbeute.

Tabelle II.

Belichtete Subst. (2 g)	Beginn 26. XI.	28. XI.	Ausbeute am 27. I.	Formel
1. Tetrachlorid	hellgelbe Lösung	tiefbraun, etwas Isatogen	0,55 g	Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen
2. Di-chlorstyryl-dinitro-benzol	dunkelbraune Lösung	tiefbraun, Isatogen vorhanden	1,10 g	Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen
3. Dichlorid 181°	teilweise hellgelb gelöst	teilweise orangerot gelöst	0,20 g (neben 0,9g Dichlorid)	Formel IV, halogenfrei
4. Monochlorderivat 191°	grösstenteils orangerot gelöst	Isatogen neben Ausgangsmaterial	1,25 g	Formel IV, halogenfrei

Das quantitative Ergebnis zeigt zunächst allgemein, dass das chlorhaltige Isatogen leichter zugänglich ist. Bezüglich des chlorfreien 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens lässt sich sagen, dass das Mono-chlorderivat vom Smp. 191° mit einer Isatogenausbeute von 1,25 g oder etwa 70% der Theorie die glatteste Reaktion ergibt; trotzdem ist für dieses Isatogen der oben beschriebene Weg über das leichter erhältliche Bromderivat mehr zu empfehlen, da er bequemer ist.

### Experimenteller Teil.

#### *Tetrabromide des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols (Formel II).*

Um analysenreine Substanzen zu erhalten, muss man zur Bromierung die berechnete Menge Brom ohne Überschuss verwenden. 40 g 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I) werden gepulvert und in 80 cm<sup>3</sup> Chloroform suspendiert. Dazu gibt man auf einmal eine Mischung von 34,4 g Brom (4 Atome) und 20 cm<sup>3</sup> Chloroform hinzu. Durch die Reaktionswärme kommt das Chloroform ins Sieden, und die gesamte Substanz löst sich auf. Man lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, worauf die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt wird.

206°-Tetrabromid. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und abgesaugt; sie wiegen 32 g und zeigen roh den Smp. 195 bis 200°. Sie werden aus etwa 80 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei man nicht über 180° erwärmt. Nach dem Waschen mit Alkohol zeigen die farblosen Krystalle den Smp. 206°. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Eisessig.

<sup>1)</sup> Helv. 14, 1262 (1931). Die damaligen Versuche mit dieser Substanz hatten kein Isatogen ergeben, während wir es bei den neueren Präparaten ohne Schwierigkeit erhielten; der Grund hierfür ist noch aufzuklären.

<sup>2)</sup> Helv. 14, 1263 (1931).

164°-Tetrabromid. Das ursprüngliche Chloroform-Filtrat wird mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt, wobei der Waschalkohol der vorigen Fraktion mit benutzt wird. Die Substanz fällt manchmal pulvrig aus; meist scheidet sie sich aber als Öl ab, das beim Stehen und Reiben in ein gelblich weisses Pulver übergeht. Es wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute beträgt 35 g. Der Rohschmelzpunkt liegt bei 146—155°; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt er konstant bei 164°.

4,440 mg Subst. gaben 4,860 mg AgBr  
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Br_4$  Ber. Br 46,24 Gef. Br 46,58%

*Verkochung der Tetrabromide mit Pyridin.*

Verkochung des 206°-Tetrabromids; 1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel III). 20 g Tetrabromid werden mit 80 cm<sup>3</sup> Pyridin 40 Minuten am Steigrohr zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit dem fünffachen Volum Wasser ausgespritzt. Es scheidet sich eine zähe dunkelbraune Masse ab, die beim Stehen pulvrig wird. Sie wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; Ausbeute 12—14 g. Man krystallisiert das Mono-bromderivat aus Benzol, dann aus Eisessig um, worauf der Schmelzpunkt bei 194° liegt. Durch Lösen in wenig heissem Pyridin, Behandeln mit Tierkohle und vorsichtiges Ausspritzen mit dem gleichen Volum Wasser steigt der Schmelzpunkt der gelben Krystallnadeln auf 196° und bleibt dann konstant.

5,295 mg Subst. gaben 2,270 mg AgBr  
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Br$  Ber. Br 17,71 Gef. Br 18,24%

Bei kürzerem Verkochen erhält man Substanzen von annähernd richtigem oder tieferem Schmelzpunkt (194°, 173°), die einen höheren Bromgehalt aufweisen.

Verkochung des 164°-Tetrabromids: 20 g umkrystallisiertes Tetrabromid vom Smp. 164° wurden mit 80 cm<sup>3</sup> Pyridin übergossen und gingen schon in der Kälte grösstenteils mit brauner Farbe in Lösung. Nach 20 Minuten langem Kochen am Steigrohr und Erkalten wurde mit der achtfachen Menge Wasser vorsichtig ausgespritzt. Die zunächst gelbroten, noch harzigen Krystalle wurden beim Verreiben mit Alkohol pulvrig und wogen 11 bis 13 g. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt konstant bei 174°. Der Bromgehalt wurde zu 13,52% gefunden, während ein Mono-bromderivat 17,71% erfordert.

Eine Probe dieses Produktes wurde weitere 20 Minuten mit frischem Pyridin gekocht und aus Eisessig und dann Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg wieder auf 173°, doch war der Bromgehalt nun weiter bis auf 8,68% gesunken. Das Brom scheint hier also in einer weitergehend durch Pyridin abspaltbaren Form vorzuliegen. Eine grössere Menge wurde der fraktionierten

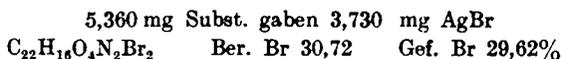
Krystallisation unterworfen, wobei erneute Harzbildung (von Tolan herrührend?) beobachtet wurde. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konnte eine kleine Fraktion mit dem Monobromderivat vom Smp. 196° identifiziert werden. Also scheint die Gesamtmenge aus diesem Monobromderivat und einer halogenfreien Substanz zu bestehen; letztere ist nicht identisch mit Di-styryl-dinitro-benzol, das hierbei nicht gefunden werden konnte, sie liegt vielmehr in Form eines noch unbekanntes, leicht verharzenden Körpers vor.

In einem besonderen Versuch wurde noch festgestellt, wie weit man bei wiederholter Verkochung des 164°-Tetrabromids mit Pyridin die Bromabspaltung treiben kann. Ein grosser Ansatz (175 g) gab nach der 4. Verkochung (und Umkrystallisieren aus Eisessig) 41 g vom scharfen Smp. 168° mit 9,76% Brom. Die 5. Verkochung ergab 35 g vom Smp. 168° mit 8,41% Brom. Die 6. Verkochung ergab 32 g vom Smp. 168° mit 7,80% Brom. Der Bromgehalt sinkt also bei diesen letzten Verkochungen nur noch langsam, der Schmelzpunkt bleibt konstant und die Ausbeute ist gut, im Gegensatz zu den ersten Verkochungen.

*Darstellung der Dibromide des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols*  
(Formel V).

30 g Di-styryl-dinitro-benzol werden in 60 cm<sup>3</sup> Chloroform suspendiert und eine Mischung von 13 g Brom und 10 cm<sup>3</sup> Chloroform auf einmal zugegeben. Das Brom wird unter Selbsterwärmung rasch aufgenommen, und das Ausgangsmaterial geht fast vollständig in Lösung. Beim Reiben entstehen gelbe Krystalle; über Nacht erstarrt die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt, durch Verreiben mit Alkohol gut gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Man erhält 33 g Krystalle vom Rohschmelzpunkt 183—190°.

212°-Dibromid. Zur Trennung der beiden Isomeren werden die 33 g Substanz in 320 cm<sup>3</sup> heissem Xylol gelöst und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 16,5 g; der Schmelzpunkt, welcher jetzt bei 205—210° liegt, steigt durch weiteres Umkrystallisieren aus Xylol auf 212°.



Der Bromgehalt liegt also etwas zu tief; bei einem neuen, sorgfältig gereinigten Präparat lag er noch etwas tiefer.

184°-Dibromid. Die ursprüngliche Xylol-Mutterlauge wird mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt. Beim Stehen krystallisieren zitronengelbe Nadelchen, die nach Absaugen, Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad 11 g wiegen. Der Schmelzpunkt liegt zunächst bei 175—178° und steigt durch viermaliges Umkrystallisieren aus Eisessig auf 184°. Die grünstichig gelben Nadelchen sind von den tiefer gelben des 212° Dibromids leicht zu

unterscheiden. Die Mischprobe beider zeigt eine starke Schmelzpunktsdepression.

Das 184<sup>o</sup>-Dibromid ist durchwegs leichter löslich als sein Isomeres. Die Löslichkeit in heissem Eisessig beträgt 1 g : 20 cm<sup>3</sup>; in Xylol ist es sehr leicht löslich.

5,320 mg Subst. gaben 3,680 mg AgBr  
 6,525 g Subst. (anderes Präparat) gaben 4,840 mg AgBr  
 $C_{22}H_{18}O_4N_2Br_2$  Ber. Br 30,72 Gef. Br 29,44; 31,56%

*Verkochung der Dibromide mit Pyridin.*

212<sup>o</sup>-Dibromid. 10 g dieses Dibromids wurden mit 40 cm<sup>3</sup> Pyridin im Paraffinbad 20 Minuten am Steigrohr gekocht, wobei alles mit dunkler Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Substanz vorsichtig mit der achtfachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei man 6,2 g eines braunen Pulvers erhielt. Der Rohschmelzpunkt 155—163<sup>o</sup> stieg beim Umkrystallisieren aus Eisessig auf 178—183<sup>o</sup>, 184<sup>o</sup>, 184<sup>o</sup>. Die Substanz war halogenfrei und erwies sich durch die Mischprobe als Di-styryl-dinitro-benzol. Das Brom war also in elementarer Form abgespalten worden.

184<sup>o</sup>-Dibromid. 10 g Dibromid wurden mit 40 cm<sup>3</sup> Pyridin 20 Minuten am Steigrohr gekocht, wobei alles mit dunkler Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde mit der zehnfachen Menge Wasser ausgespritzt. Das braune Pulver wurde mit Wasser gewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und zeigte roh den Smp. 162—166<sup>o</sup>; Ausbeute 6,9 g. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 170<sup>o</sup>, 171<sup>o</sup>, 173<sup>o</sup>.

5,235 mg Subst. gaben 1,205 mg AgBr  
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Br$  Ber. Br 17,71 Gef. Br 9,80%

Demnach ist das Brom hier weitergehend abgespalten worden, ähnlich wie es bei der Verkochung des 164<sup>o</sup>-Tetrabromids der Fall war.

*Darstellung des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens (Formel IV)<sup>1</sup>).*

Je 7 g Mono-bromderivat vom Smp. 196<sup>o</sup> werden nach einmaligem Umkrystallisieren mit wenig Pyridin in der Reibschale gut verrieben und mit Pyridin<sup>2</sup>) in einen *Erlenmeyer* gespült, so dass die Pyridinmenge insgesamt 50 cm<sup>3</sup> beträgt. Hierbei lösen sich etwa drei Viertel der Substanz. Die Belichtung im Freien kann im *Erlenmeyer* oder noch besser in Serien von Reagensgläsern vorgenommen werden.

Bei guter Sonne wird die anfangs gelbe Lösung schon nach 3 Stunden braun und scheidet nach einem Tag bereits Spuren Isatogen ab. Nach sieben Tagen (bei gutem Sonnenlicht) bis zwei Monaten (bei schlechtem Licht) beträgt die Isatogen-Ausbeute etwa 25% des Ausgangsmaterials oder 30% der Theorie.

Neben Nitrobenzol, worin die Substanz in der Wärme leicht löslich ist, und Eisessig, worin sie schwer löslich ist, eignet sich vor allem Xylol zum Umkrystallisieren; das Isatogen löst sich darin in der Hitze recht gut und kommt beim Erkalten schön krystallisiert und fast vollständig wieder heraus. In heissem Toluol, Benzol und Chloroform löst es sich schwerer, in Trichlorbenzol schon in der Kälte (etwa 1 g in 6 cm<sup>3</sup>). Auch in Acetylentetrachlorid löst es sich schon kalt einigermassen, heiss besser und krystallisiert gut.

<sup>1</sup>) Vgl. auch *Helv.* 14, 1264 (1931).

<sup>2</sup>) Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* verbindlichst für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge Pyridins. Das technische Produkt ist für alle Reaktionen gut verwendbar, sofern es nur hell ist.

*Dichlorid des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols*<sup>1)</sup> (Formel VI).

Während die Darstellung des Tetrachlorids durch längere Chlorierung leicht gelingt<sup>2)</sup>, muss man zur sicheren Gewinnung des Dichlorids die Reaktion eher zu früh unterbrechen, auch auf die Gefahr hin, dass noch etwas Ausgangsmaterial vorhanden ist. Man erhält neben dem reinen 181°-Dichlorid dann noch eine bei 156° schmelzende Substanz, die aber nicht einheitlich ist.

In einem grossen weiten Reagensglas werden 20 g gepulvertes Di-styryl-dinitro-benzol mit 40 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgekocht und unter weiterem Erwärmen mit kleiner Flamme Chlor eingeleitet, wobei direktes Sonnenlicht günstig ist. Man unterbricht die Chlorierung, sobald alles in Lösung gegangen ist, was je nach der Stärke des Chlorstroms in 30 bis 60 Minuten der Fall ist. Die beim Erkalten erhaltenen gelben Krystalle werden abgesaugt und durch Verreiben mit Alkohol-Aceton (1:1) gewaschen. Die Ausbeute beträgt 15,5 g; das Filtrat enthält Harze.

Zur praktischen Gewinnung des reinen 181°-Dichlorids wird die Substanz mit der fünffachen Menge kalten Pyridins geschüttelt, wobei das Dichlorid in einer Ausbeute von 20% ungelöst zurückbleibt und schon nahezu den richtigen Schmelzpunkt hat, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig leicht erreicht wird (181—182°). (Die Pyridinlösung wird am besten zur Belichtung und Darstellung von Phenyl-styryl-nitro-isatogen benutzt.)

Zur Prüfung, ob weitere Isomere vorhanden seien, wurden 15,5 g des oben genannten rohen Chlorierungsprodukts in 110 cm<sup>3</sup> heissem Eisessig gelöst und nur auf 85° erkalten gelassen. Die hierbei ausfallenden gelben Krystalle ergaben nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig das 181°-Dichlorid.

5,680 mg Subst. gaben 3,675 mg AgCl  
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_2$  Ber. Cl 16,00 Gef. Cl 16,01%

Das Eisessig-Filtrat ergab nach völligem Erkalten eine Hauptfraktion von Krystallen, die nach Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig scheinbar einheitliche Krystalle vom konstanten Smp. 156—158° gaben. Dieselbe Substanz wurde auch bei grösseren Ansätzen mit gleichem Schmelzpunkt erhalten und daher analysiert. Die Gesamtanalyse deutete auf die Formel  $C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_{1,16}$  oder eine Mischung von etwa 6 Mol Dichlorid mit 5 Mol Ausgangsmaterial.

Dass in dem 156°-Produkt in der Tat nur ein ungenügend chloriertes Produkt vorlag, ergab die nachträgliche Chlorierung: 5 g wurden in 10 cm<sup>3</sup> kochendem Eisessig (teilweise) gelöst und 3 bis 4 Minuten ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Es krystallisierten beim Erkalten weitere 2,5 g Dichlorid, während die Mutterlauge beim Stehen noch etwas Tetrachlorid ausscheidet. Der Sinn dieser auch präparativ beim rohen Chlorierungsprodukt zweckmässigen Nachchlorierung liegt darin, dass bei Anwendung von wenig Eisessig sich das fertige schwer lösliche Dichlorid der weiteren Reaktion entzieht, da es als Bodenkörper kaum angegriffen wird.

<sup>1)</sup> Vgl. auch *Helv.* 14, 1262 (1931).

<sup>2)</sup> Das Tetrachlorid wird zweckmässig in Portionen von je 5 g dargestellt; dann ist die völlige Chlorierung bei starkem Chlorstrom in zehn Minuten beendet.

*Verkochung des Dichlorids mit Pyridin; 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol<sup>3)</sup> (Formel VII).*

7,5 g reines Dichlorid vom Smp. 181° wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Pyridin eine Stunde am Steigrohr gekocht, wobei die Lösung ziemlich hell blieb. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt wurden. Die erhaltenen 3,7 g zeigten den Smp. 189—190°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 125 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden prachtvolle zitronengelbe Nadeln vom konstanten Smp. 191° erhalten. Das Pyridinfiltrat ergab beim Ausspritzen mit der fünffachen Menge Wasser weitere 2,7 g derselben Substanz.

5,560 mg Subst. gaben 2,050 mg AgCl  
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$  Ber. Cl 8,72 Gef. Cl 9,12%

Bei weiterem Kochen mit Pyridin nimmt der Chlorgehalt nicht ab.

Das oben beschriebene Nebenprodukt vom Smp. 156—158° (untrennbares Gemisch von Dichlorid und Di-styryl-dinitro-benzol) gab, wie zu erwarten, bei der Pyridin-Verkochung ebenfalls ein Gemisch. 20 g wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Pyridin eine Stunde am Steigrohr gekocht und die dunkelbraune Lösung nach Erkalten mit der fünffachen Menge Wasser ausgespritzt. Es fiel eine hellgelbe Substanz aus, nach Waschen mit Alkohol 16 g vom Smp. 164°. Der Schmelzpunkt liess sich durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig auf 169—170° steigern. Die stark lichtempfindliche Substanz enthielt 6,91% Chlor, während die Formel eines Mono-chlorderivates  $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$  8,72% verlangt. Das Produkt ist also bereits einheitlicher als sein Ausgangsmaterial und kann ebenfalls zur Isatogen-Darstellung verwendet werden.

*Belichtung des Dichlorids.*

I. Versuch. 30 g rohes (d. h. einmal umkrystallisiertes, aber nicht in der oben beschriebenen Weise zerlegtes) Dichlorid wurden in 240 cm<sup>3</sup> Pyridin in 9 Reagensgläsern zwei Monate bei schlechtem Sonnenlicht exponiert. Die abgeschiedenen 6,6 g 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen zeigten nach dem Umkrystallisieren den richtigen Smp. 233°.

Die Pyridin-Mutterlauge gab beim Eindunsten auf ein Drittel braungelbe Krystalle, welche nach Auskochen mit Alkohol-Aceton 9,5 g wogen und bei 164—176° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurden 8,5 g vom Smp. 172—179° erhalten. Diese liessen sich in zwei Substanzen zerlegen:

1. Durch Auskochen mit je 50 cm<sup>3</sup> Aceton und dann Benzol und Eindunsten dieser Lösungen wurden 4,6 g erhalten, die aus Eisessig umkrystallisiert konstant bei 178—179° schmolzen. Diese Substanz war wahrscheinlich ein einseitiges Tolan



da sie chlorfrei war und trotzdem beim Belichten in Isatogen überging.

<sup>3)</sup> Vgl. auch *Helv.* **14**, 1263 (1931).

2. Der bei der Aceton-Benzol-Behandlung verbleibende Rückstand erwies sich nach Umkrystallisieren als Di-styryl-dinitro-benzol vom Smp. 186°; er war ebenfalls halogenfrei, veränderte sich aber beim Belichten in Pyridin nicht.

II. Versuch. Die Belichtung wurde mit 30 g einheitlichem 181°-Dichlorid in 300 cm<sup>3</sup> Pyridin wiederholt. Wegen der schwereren Löslichkeit der einheitlichen Substanz löste sich hier nur etwa die Hälfte; der Rest ging erst in einer Woche in Lösung. Diesmal wurde die Belichtung in zwei Quarzkolben an einer Quecksilberlampe vorgenommen, doch erwies sich diese Lichtquelle hier als weniger wirksam wie das natürliche Sonnenlicht, da nach einer Woche kontinuierlicher Belichtung nur Spuren Isatogen abgeschieden waren.

Da das Ausgangsmaterial immerhin weitgehend verändert sein musste, wurde die Lösung aufgearbeitet. Durch Zusatz des doppelten Volums an 75-proz. Alkohol wurden 25,7 g eines braunen Krystallpulvers gefällt, das roh den Smp. 154—158° zeigte. Reinigungsversuche an einer Probe zeigten zunächst, dass man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt auf 163° steigern kann; eine eigentliche Trennung wird aber nur durch Benzol erzielt.

20 g wurden aus 200 cm<sup>3</sup> heissem Benzol umkrystallisiert und schieden 7 g Krystalle aus, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 191° schmolzen und die erwartete Zusammensetzung eines Mono-chlorderivates hatten.

5,210 mg Subst. gaben 1,785 mg AgCl  
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$  Ber. Cl 8,75 Gef. Cl 8,48%

Hiernach und nach dem Schmelzpunkt wäre Identität mit dem oben beschriebenen 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Smp. 191°) naheliegend. Die erhaltenen kupferbraunen glänzenden Blättchen sind aber von jener zitronengelben Substanz verschieden; die Mischprobe gibt eine Depression (Mischschmelzpunkt unscharf 180—190°). Es liegt also ein Isomeres jener Substanz vor.

Die bei der Trennung verbleibende Benzol-Mutterlauge hinterliess beim Eindunsten 13 g Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig scharf und konstant bei 163° schmolzen. Trotzdem waren sie nicht einheitlich, da ihr Chlorgehalt (12,7%) in der Mitte zwischen dem eines Mono-chlorderivates (8,75%) und des Dichlorids (16,00%) lag. In der Tat konnte durch fraktionierte Lösung in kaltem Pyridin ein Rückstand von Dichlorid (181°) in reiner Form abgetrennt werden; daneben wurden wieder Mischfraktionen erhalten.

III. Versuch. Zum Vergleich mit Versuch II wurden endlich 32 g reines 181°-Dichlorid in 320 cm<sup>3</sup> Pyridin in zwei *Erlenmeyer*-Kolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Hier war schon nach vier Tagen Aprilsonne alles gelöst und etwas Isatogen ausgeschieden, das sich in einer weiteren Woche (Regen) stark vermehrte. Es wurde nicht die maximale Ausbeute abgewartet, da es wichtiger war festzustellen, welches der beiden oben beschriebenen Mono-chlorderivate als Vorprodukt entsteht.

Nach Absaugen des Isatogens (6 g) wurde die Pyridin-Mutterlauge in derselben Weise wie bei Versuch II gefällt und die erhaltenen 20 g Krystalle (Smp. 155—160°) in der beschriebenen Weise durch abwechselnde Behandlung mit heissem Benzol und kaltem Pyridin zerlegt. Als Hauptprodukt wurden wieder die kupferbraunen Blättchen des Mono-chlorderivates (Smp. 191°) erhalten, die mit denen von Versuch II durch die Mischprobe identifiziert wurden. Daneben fand sich etwas unverändertes Dichlorid vor.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

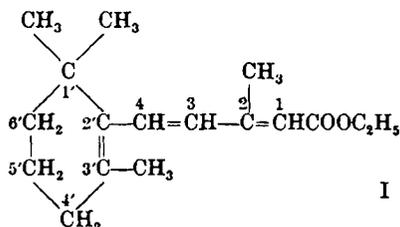
### Über mehrfach ungesättigte, den $\beta$ - oder $\alpha$ -Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen

von P. Karrer, H. Salomon, R. Morf und O. Walker.

(25. V. 32.)

Die Versuche, über welche wir im folgenden berichten und die eine Übertragung der *Reformatski'schen* Synthese auf  $\beta$ -Jonon darstellen<sup>1)</sup>, bilden einen Teil synthetischer Arbeiten, deren Ziel darin besteht, stark ungesättigte, den Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen aufzubauen<sup>2)</sup>. Im Anschluss daran wird eine weitere derartige Substanz von Kohlenwasserstoffnatur beschrieben werden.

Reines  $\beta$ -Jonon reagiert mit Bromessigsäure-ester und Zink unter Bildung des 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure-äthylesters I.



Es findet also während der Synthese oder der Destillation der Verbindung Abspaltung von Wasser statt, der Oxyester wurde nicht beobachtet. *R. Kuhn* und *M. Hoffer*<sup>3)</sup> haben kürzlich gefunden, dass Ketone der Formeln  $\text{R} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und

<sup>1)</sup> Das Verfahren wurde früher zum Patent angemeldet.

<sup>2)</sup> Auf diese in Aussicht genommenen Versuche wurde bereits *Helv.* **14**, 1040 (1931) verwiesen.

<sup>3)</sup> *B.* **65**, 651 (1932).