

Wasser bei Anwendung hoher Spannungen Ammoniumnitrit liefern. Es erscheint daher durchaus möglich, dass unter den geeigneten Bedingungen, etwa mit Hülfe eines Katalysators, auch Kohlensäure ausser den bereits festgestellten Reactionen durch die Theilnahme des Wassers Formaldehyd giebt, der ja aus Kohlenoxyd und Wasserstoff leicht entsteht. Dieses Ziel ist bisher noch nicht erreicht.

Bei der Wichtigkeit des Assimilationsproblems ist eine Inangriffnahme von verschiedenen Seiten nur wünschenswerth. Der Zweck dieser Mittheilung ist nur, die Richtung anzugeben, in der ich die Bearbeitung seit längerem begonnen habe und weiter fortsetzte.

Bonn, 27. September 1904.

#### 566. R. Escales: Ueber Tetraamido-carbazole.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Nachdem zuerst Graebe<sup>1)</sup> durch Eintragen von Carbazol in concentrirte Salpetersäure Tetranitrocarbazol erhalten hatte, zeigten Ciamician und Silber<sup>2)</sup>, dass hierbei vier Isomere, eine  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindung, entstehen. Nachstehend möchte ich einige Versuche mittheilen, die angestellt wurden, um die Reductionsproducte der vier Tetranitrocarbazole darzustellen; die in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. K. Wolgast ausgeführte Arbeit konnte äusserer Verhältnisse halber leider nicht fortgesetzt werden.

Nitrirung. Carbazol wurde in kleinen Portionen in die 30-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 eingetragen, unter häufigem Umschütteln und Kühlung mit Wasser; beim jedesmaligen Eintragen entsteht eine explosionsartige Reaction, wobei reichlich nitrose Dämpfe ausgestossen werden; zur Vollendung der Nitrirung wird noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit klärt sich dabei und nimmt eine rothbraune Färbung an; nach dem Erkalten giesst man in dünnem Strahl in durch Eisstückchen gekühltes Wasser, wobei sich das Rohproduct abscheidet, das nach dem Absaugen bei 100° getrocknet wird; die durchschnittliche Ausbeute betrug 83 pCt. der Theorie.

Trennung der Isomeren mittels Eisessig. Das Rohproduct wurde mit der 8-fachen Menge Eisessig im Extractionsapparat behandelt; die im Anfang dunkle Extractionsflüssigkeit wird nach 7–8-stündigem Erhitzen hell; man unterbricht dann, saugt den Rückstand in der Hülse ab und wäscht mit Aether nach; so erhält man die in Eisessig unlösliche  $\alpha$ -Verbindung, nach dem Trocknen als schön gelbes Pulver, das bei 274° unter Zersetzung schmilzt. Aus der dunkelbraun gefärbten Extractionsflüssigkeit scheidet sich bei mehr-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 26.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 12, 277.

tägigem Stehen die  $\beta$ -Verbindung in Form von rostbraunen, harten Krusten aus, Schmp. bei  $242^{\circ}$  beginnend, vollständig bei  $260^{\circ}$ , unter Zersetzung. Aus dem Filtrat wurden gut  $\frac{3}{4}$  der angewandten Eisessigmenge abfiltrirt, worauf sich aus dem Rückstande eine reichliche Krystallisation von rothbraunen, weichen Blättern der  $\gamma$ -Verbindung ausschied, Schmp.  $264-266^{\circ}$ , Beginn der Zersetzung bei ca.  $255^{\circ}$ . Das Filtrat wird in Eiswasser gegossen, wobei sich die  $\delta$ -Verbindung als hellgelber, feiner Niederschlag abscheidet und langsam zu Boden setzt; dieser Körper zersetzt sich vollständig bei etwa  $200^{\circ}$ , ohne zu schmelzen.

Versuche zur Reinherstellung der vier Isomeren.

Die  $\alpha$ -Verbindung lässt sich aus Aceton umkrystallisiren und wird daraus in gelben Krusten vom Schmp.  $285-286^{\circ}$  erhalten (nach Ciamician  $308^{\circ}$ ). Durch Kalilauge wird der Körper in der Kälte gelb gefärbt, die Färbung wird beim Erwärmen intensiver.

Die  $\beta$ -Verbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt; hierbei blieb ein Theil, wahrscheinlich  $\alpha$ -Körper, ungelöst; aus der Eisessiglösung krystallisirte die  $\beta$ -Verbindung nach 24-stündigem Stehen in dunkelbraunen, amorphen Massen, deren Schmelzpunkt unscharf bei  $273^{\circ}$  lag (Ciamician giebt an  $320^{\circ}$ ). Mit Kalilauge trat erst beim Erwärmen Rothfärbung ein.

Auch die  $\gamma$ -Verbindung wurde mit Eisessig behandelt; die hierbei erhaltene Lösung ergab nach 12-stündigem Stehen als Krystallisation einen gelbbraunen, pulvrigen Körper, der bei ca.  $275^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz (nach Ciamician  $285^{\circ}$ ); wässrige Kalilauge färbt den Körper sofort schwach roth, beim Erhitzen wird die Farbe intensiver. Ein verhältnissmässig grosser Theil des Rohproductes der  $\gamma$ -Verbindung löste sich nicht in Eisessig.

Die  $\delta$ -Verbindung liess sich nicht umkrystallisiren, da die Lösungen leicht verschmieren. Der Körper giebt mit wässriger Kalilauge in der Kälte Rothfärbung, die beim Erwärmen intensiver wird.

Reduction. Die Reduction wurde mit Zinnchlorür-Eisessig-Salzsäurelösung ausgeführt, wovon theoretisch 18 ccm auf ein Gramm Tetranitrokörper erforderlich sind. Die Reduction wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man den feinst zerriebenen Nitrokörper mit Eisessig aufschlämmt und die Suspension allmählich zu der eisgekühlten Reductionsflüssigkeit unter Umschütteln derselben zugeibt; nach Vollendung der Reaction lässt man das Gemisch mehrere Tage, anfangs unter Wasserkühlung stehen; die Zinndoppelsalze scheiden sich als gelber bzw. braungelber, gelbrother, rostbrauner Niederschlag ab.

Aus den wässrigen Lösungen der Zinndoppelsalze versuchte ich, zunächst die freien Basen durch Eingiessen in Alkali und Extrahiren mit Essigester zu gewinnen; da aber dieses Ausäthern nur sehr schwierig und mit grossen Verlusten möglich ist, ausserdem die freien Basen sehr luftempfindlich sind, wurden die Bemühungen auf Isolirung der Chlorhydrate gerichtet; durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heissen, wässrigen Lösungen der Zinndoppelsalze

wurde zunächst vollständig entzinnt, dann wurden die Chlorhydrate aus ihren wässrigen Lösungen durch Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte ausgefällt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass es auch im Kohlensäurestrom nicht ohne Verschmieren möglich war, die entzintten Lösungen einzudampfen.

Die Chlorhydrate der isomeren Tetraamido-carbazole.

$\alpha$ -Verbindung. Das Chlorhydrat fällt in grauweissen Flocken aus; zum Umkrystallisiren wurde dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, zu der eisgekühlten Lösung tropfenweise erst Alkohol und dann Aether zugegeben; die Verbindung scheidet sich in fast weissen, verfilzten, feinen Nadelchen aus.

0.1207 g Sbst.: 20.5 ccm N ( $20^0$ , 746 mm).

$C_{12}H_{13}N_5 \cdot 4HCl$ . Ber. N 18.81. Gef. N 19.06.

$\beta$ -Verbindung. In analoger Weise hergestellt und in weiss-grauen Nadeln erhalten.

0.1463 g Sbst.: 24.4 ccm N ( $19.5^0$ , 751 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.91.

$\gamma$ -Verbindung. Dieselbe scheidet sich zunächst in feinflockigen Gebilden ab, beim Umkrystallisiren wird das Chlorhydrat in weiss-grauen Nadelchen erhalten.

0.1181 g Sbst.: 1.99 ccm N ( $22^0$ , 748 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.79.

$\delta$ -Verbindung. Dieses Chlorhydrat scheidet sich zunächst hellbraun aus, beim Umkrystallisiren wird es in gelblichen Krystallen erhalten.

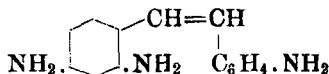
0.1244 g Sbst.: 20.0 ccm N ( $16^0$ , 764 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.84.

## 567. R. Escalés: Ueber Tetraamido-stilben.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Thiele und Dimroth<sup>1)</sup> haben gefunden, dass man aus *o*-Diamido-stilben durch Erhitzen der Base mit ihrem Chlorhydrat im Vacuum Indol erhält. Es schien danach möglich, zu einem Amido-Indol zu gelangen, wenn man von dem neuerdings hergestellten 2.4.2'-Triamido-stilben<sup>2)</sup> ausging; der Versuch ergab jedoch, dass die Spaltung des Körpers:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1411 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2848 [1901].