

wurde zunächst vollständig entzинnt, 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 entzинnten Lösungen einzudampfen.

Die Chlorhydrate der isomeren Tetraamido-carbazole.

α -Verbindung. Das Chlorhydrat fällt in grauweissen Flocken aus; zum Umkristallisiren 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°, 746 mm).

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

β -Verbindung. In analoger Weise hergestellt und in weissgrauen Nadeln erhalten.

0.1463 g Sbst.: 24.4 ccm N (19.5°, 751 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.91.

γ -Verbindung. Dieselbe scheidet sich zunächst in feinflockigen Gebilden ab, beim Umkristallisiren wird das Chlorhydrat in weissgrauen Nadelchen erhalten.

0.1181 g Sbst.: 1.99 ccm N (22°, 748 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.79.

δ -Verbindung. Dieses Chlorhydrat scheidet sich zunächst hellbraun aus, beim Umkristallisiren wird es in gelblichen Krystallen erhalten.

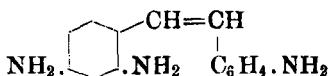
0.1244 g Sbst.: 20.0 ccm N (16°, 764 mm).

Ber. N 18.81. Gef. N 18.84.

567. R. Escales: Ueber Tetraamido-stilben.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Thiele und Dimroth¹⁾ 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 herstellten 2.4.2'-Triamido-stilben²⁾ ausging; der Versuch ergab jedoch, dass die Spaltung des Körpers:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1411 [1895].

²⁾ Diese Berichte 34, 2848 [1901].

statt der gewünschten Bildung von Amido-Indol und Anilin vielmehr Indol und *m*-Phenyldiamin lieferte. Dieser Umstand veranlasste mich, das symmetrische *o*, *p*-Tetraamidostilben herzustellen, dessen weitere Untersuchung voraussichtlich zu dem gesuchten Amido-Indol führen dürfte. Das Tetraamidostilben wird durch Reduction des aus Dinitrobenzylchlorid schon von Krasusky¹⁾ hergestellten Tetranitrostilbens erhalten; zur Erhöhung der Ausbeuten habe ich die Methoden für letzteren Körper in nachstehender Weise abgeändert.

Darstellung von Dinitrobenzylchlorid. 100 g rauchende Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.51) und 300 g rauchende Schwefelsäure (mit 14 pCt. Anhydrid) werden unter Eiskühlung vorsichtig gemischt; zu der in einer Porzellanschale befindlichen Mischsäure werden bei einer Anfangstemperatur von 60—70° im Laufe von etwa 30 Minuten 10 g feingepulvertes *p*-Nitrobenzylchlorid eingetragen, wobei dasselbe beim Umrühren jeweils schnell in Lösung geht; letztere lässt man 5 Minuten nach beendetem Eintragung stehen, dann giesst man das Gemisch auf reines Eis, wobei sich das *o*, *p*-Dinitrobenzylchlorid in so gut wie reinem Zustande (Schmp. 33—34°) in nahezu theoretischer Ausbeute abscheidet. — Ich habe die Verbindung auch nach der mir später bekannt gewordenen Methode von Friedländer und Cohn²⁾ hergestellt und dabei gefunden, dass man beim Arbeiten hiernach bei 45—55° bei beschleunigter Nitrirung keine geringere Ausbeute erhält.

Darstellung von Tetranitrostilben. 100 g Dinitrobenzylchlorid werden in einem Liter 96-prozentigem Alkohol gelöst; hierzu lässt man, unter Umrühren mittels der Turbine, bei einer Temperatur von 40—45° eine Lösung von 30 g Aetzkali in 500 g Alkohol tropfenweise zufliessen, wobei sich sofort Tetranitrostilben als gelber Niederschlag abscheidet, während sich die Lösung, namentlich zum Schlusse der Reaction, braunrot färbt; das nach dem Absitzen abgesaugte, eckergelbe Product wird mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen, bis keine Chlorreaction mehr wahrnehmbar ist; zu dem Filtrat fügt man eine Lösung von 5 g Aetzkali in Alkohol, worauf sich noch einige Gramm Tetranitrostilben abscheiden; die Gesamtausbeute betrug 95 pCt. der Theorie; nach einmaligem Umkristallisiren aus Eisessig schmilzt die Verbindung bei 266—267°.

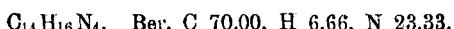
Reduction. Zur Reduction wurde eine Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessig-Lösung angewandt; auf 1 g Tetranitrostilben verwandte ich 55 g (statt der theoretischen 42 g) Reduktionsflüssigkeit. Das feinst pulvrisierte und in Eisessig suspendierte Tetranitrostilben wird nach dem Eintragen innerhalb 20—25 Minuten vollständig in das Zindoppelsalz übergeführt, wobei die Temperatur auf 60—80° steigt; nach beendigter Reaction ist das gebildete, schön orange gefärbte Zinsalz vollkommen wasserlöslich.

¹⁾ Diese Berichte 29, R. 93 [1896].

²⁾ Monatsh. für Chem. 15, 613 [1895].

Isolirung der Base. Die kalte, wässrige Lösung des Zinnsalzes wird mittels Natriumbicarbonat oder verdünnter Natronlauge zersetzt und die rothgelb gefärbte Base mittels Essigester extrahirt; letzterer muss dann sofort auf dem Wasserbade abdestillirt werden, worauf die Base als hell- bis dunkel-braun gefärbter, krystallinischer Körper zurückbleibt; da derselbe ziemlich fest am Glase haftet, so empfiehlt es sich, das Verdampfen des Aethers in weithalsigen Flaschen vorzunehmen; ich verwandte solche aus gelbem Glase und füllte dieselben vorher mit Kohlensäure, da die Base in gelöstem Zustande sehr licht- und luft-empfindlich ist. Die Ausbeute der etwas schwer in den Aether gehenden Verbindung betrug 79—96 pCt. der Theorie, der Schmelzpunkt des Rohproductes schwankte zwischen 140° und 155°. Das Umkristallisiren der Base bereitet ziemliche Schwierigkeiten, am besten eignet sich noch Amylalkohol; man trägt in den siedenden Alkohol ein und filtrirt in ein gekühltes, vorher mit Kohlensäure gefülltes und gegen Licht geschütztes Gefäß; die Base scheidet sich in mikroskopisch kleinen Kryställchen ab, welche sofort abgesaugt und von dem anhaftenden Amylalkohol durch Waschen mit Aether befreit werden. Die erhaltene Base ist hellbraun, den Schmelzpunkt bestimmte ich einmal zu 191°, in anderen Fällen nicht unerheblich niedriger.

0.2111 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1280 g H₂O. — 0.2021 g Sbst.: 41 ccm N (11°, 723 mm).



Bei späteren Darstellungen fand ich es zweckmässiger, das bei der Reduction erhaltene Zinndoppelsalz mittels Schwefelwasserstoff zu entzinnen und aus dem Filtrat mit Salzsäuregas in der Kälte das Chlorhydrat zu fällen.

Ueber die aus dem Tetraamidostilben hergestellten Zersetzungssproducte soll später berichtet werden.

568. Alex. Naumann: Reactionen von Salzen in nichtwässrigen Lösungen.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Giessen.]

(Eingegangen am 4. October 1904.)

Von den früher¹⁾ erwähnten Untersuchungen über obigen Gegenstand liegt nunmehr eine grössere Anzahl vor in Form von ausführlichen Doctorschriften von Schülern von mir. Hiernach halte ich es für angezeigt, die thatsächlichen Ergebnisse mit den nothwendigsten Belegen in bündiger Fassung übersichtlich zusammenzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 999 [1899].