

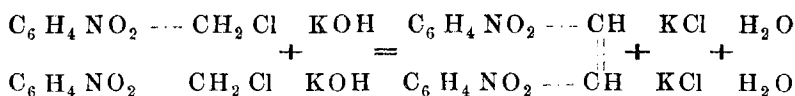
Der Körper liefert ein Nitroproduct, dessen weitere Untersuchung, mit der ich zunächst beschäftigt bin, vielleicht Aufklärung über seine Natur verschaffen wird.

104. Julius Strakosch: Ueber einige neue Glieder der Stilbengruppe.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXXIX; vorgetr. v. Verf.)

In der Hoffnung, einen Azo- oder Azoxybenzylalkohol zu erhalten, habe ich den Versuch gemacht, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid gleichzeitig mit der Reduction der Nitrogruppe die Substitution des Chlors durch Hydroxyl zu bewirken. Nahe lag auch die Möglichkeit, mochte nun die Gruppe NO_2 intact bleiben oder nicht, des Verlaufs der Reaction in ähnlicher Weise, wie dies für das Benzylchlorid bekannt ist, welches ja durch alkoholische Kalilauge in Benzyläthyläther umgewandelt wird.

Keine der in's Auge gefassten Möglichkeiten jedoch verwirklichte sich bei der Ausführung des Versuches. Vielmehr wirkte die alkoholische Kalilauge, ohne dass der darin enthaltene Alkohol an der Reaction mit theilnahm, einfach so auf das Nitrobenzylchlorid, wie wir das Kaliumhydrat so viele Chloranhydride und Jodanhydride der Fettreihe angreifen sehen. Es wurde Salzsäure abgespalten und zwei so entstandene zweiwerthige Reste lagerten sich mit Hilfe der freiwerdenden Affinitäten aneinander, kurz, es wurde Dinitrostilben gebildet, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist.



Parenthetisch mag hier bemerkt werden, dass Laurent versucht hat, das in dieser Reaction entstandene Dinitrostilben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stilben darzustellen; er erhielt gelbe harzartige Körper, die ein Gemisch von Mono- und Dinitrostilben waren. Das Mononitrostilben gab annähernd die mit der Formel stimmenden analytischen Zahlen, das Dinitrostilben konnte jedoch nicht isolirt werden.

Dinitrostilben krystallisirt in glänzenden gelben grünschimmernden Nadeln, löst sich sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, in erheblicherer Menge nur in Nitrobenzol. Auch heisser Eisessig löst es in nicht unbeträchtlicher Quantität, um beim Erkalten den grössten Theil in warzig gruppirten Krystallen wieder abzusetzen. Dinitrostilben sublimirt in gelben Blättern und schmilzt

bei einer Temperatur, die höher als 280° liegt, abgekühlt erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es liefert mit Salpetersäure behandelt gelbe harzartige Körper.

Um das Dinitrostilben mit Benutzung der angeführten Reaction darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Nitrobenzylchlorid wird in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von wässriger Kalilauge vermischt. Die sich sofort abscheidenden schwefelgelben Flocken werden abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege gewinnt man den Körper vollständig rein, wie die folgenden analytischen Resultate ergeben.

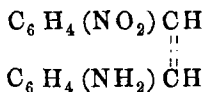
	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	62.22	61.93	62.23	—
H_{10}	10	3.704	3.83	3.97	—
N_2	28	10.376	—	—	10.43
O_4	64	23.70	—	—	—
	270	100.000			

Das so gewonnene Dinitrostilben bot naturgemäss das geeignete Material zur Darstellung der bisher nicht bekannten Azo- und Amidoderivate des Stilbens.

Zuerst wurde der Versuch gemacht, durch Kochen des Dinitrostilbens mit alkoholischer Kalilauge die Reduction desselben zu einem Azokörper zu bewirken. Die anfängliche Farbe des Dinitrostilbens ging hierbei in Braun über und als Reactionsproduct wurde eine braune amorphe Masse erhalten, deren weitere Untersuchung ihrer Unlöslichkeit in allen versuchten Lösungsmitteln wegen unterblieb. Ein grosser Theil des angewendeten Dinitrostilbens blieb hierbei unverändert und konnte dem braunen Körper durch Nitrobenzol entzogen werden.

Bessere Resultate gewährte der Versuch der Reduction des Dinitrostilbens zu Amidderivaten und zwar gelang es, die beiden durch die Theorie hier angedeuteten Körper, das Amidonitrostilben und das Diamidostilben durch Einhaltung der geeigneten Bedingungen willkürlich zu erzeugen.

Da sich die Anwendung von Zinn und Salzsäure als nicht vortheilhaft erwies, so wurde zur Darstellung des ersten Reductionsproductes, des Amidonitrostilbens

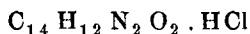


das Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium kurze Zeit in einem offenen Gefässe erhitzt, bis die Flüssigkeit eine dunkel-

rothe Farbe angenommen hatte. Nachdem der Alkohol abdestillirt worden war, wurde der Destillationsrückstand durch starke Salzsäure extrahirt, welche Schwefel und unverändertes Dinitrostilben ungelöst liess, das Filtrat mit Natronlauge gefällt und der entstandene rothe Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Letzteres Verfahren wird dadurch nothwendig gemacht, dass sich häufig gleichzeitig mit dem ersten Reductionsprodukt Spuren von Diamidostilben bilden, welches durch verdünnte Salzsäure leicht gelöst wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Körpers aus Nitrobenzol wurde derselbe, wie sich aus folgenden analytischen Daten ergibt, vollständig rein erhalten.

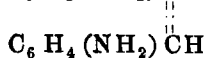
	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₄	168	70.00	69.88	69.79
H ₁₂	12	5.00	5.35	5.26
N ₂	28	11.67	—	—
O ₂	32	13.33	—	—
	240	100.00		

Das Nitroamidostilben krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in purpurrothen Krystallblättchen, welche sich nur in dem angeführten Lösungsmittel leicht, sehr schwer dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, gar nicht in Wasser löslich zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 229—230°. Bei höherer Temperatur sublimirt der Körper in rothen Blättchen. Die basischen Eigenschaften sind, wie wohl nicht anders zu erwarten war, sehr wenig ausgeprägt. Heisse Salzsäure löst zwar das Nitroamidostilben auf, unter Bildung eines beim Erkalten in seidglänzenden gelblichen Nadeln auskrystallisirenden Salzes, letzteres zersetzt sich jedoch schon beim Erwärmen oder bei Berührung mit Wasser in die Base und Salzsäure, ein Uebergang, welcher sich sofort durch den Wechsel der gelben Farbe des Salzes in die rothe der Base zu erkennen giebt. Aus Alkohol, welchem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, krystallisirt das Salz unverändert. Die Darstellung eines Platinsalzes konnte nicht bewerkstelligt werden. Behufs der Analyse wurde das salzsaure Salz seiner Leichtzersetzbarkeit wegen im Vacuum getrocknet; die Analyse der so vorbereiteten Substanz führte zu der Formel



	Theorie.	Versuch.
Chlor	12.83	12.58

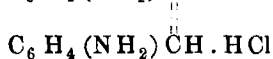
Führt man die Digestion des Dinitrostilbens mit alkoholischem Schwefelammonium statt in offenen Gefässen im zugeschmolzenen Rohr bei 100° aus, so bleibt die Reduction nicht bei dem eben besprochenen intermediären Producte stehen, sondern es vollzieht sich sogleich die Bildung des Diamidostilbens



Eine halbstündige Digestion reicht hin, die Reaction zu beendigen. Man gewinnt die Base aus dem Röhreninhalt nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure, Fällen mit Alkali und Umkrystallisiren des Präcipitats aus verdünntem heissen Alkohol. So dargestellt bildet die Base glänzende Blättchen, welche sich an der Luft leicht bräunen, schwer löslich in Benzol, Aether und Wasser sind, von Alkohol dagegen leicht aufgenommen werden. Auf die Schmelztemperatur 170° erhitzt, bräunt sich die Base stark und sublimirt bei höherer Temperatur in weissen Blättchen unter theilweiser Zersetzung. Die eben gegebene Zusammensetzung der Base wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes derselben ermittelt. Dasselbe krystallisirt in grossen weissen Blättchen, welche sich leicht in Wasser und heisser Salzsäure, schwer dagegen in Alkohol lösen. Bei seiner Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	59.37	59.52	59.18	—
N_{16}	16	5.65	5.86	5.91	—
N_2	28	9.89	—	—	—
Cl_2	71	25.09	—	—	24.82
	<hr/>	<hr/>			
	283	100.00			

der Formel $\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{NH}_2) \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{H} \cdot \text{HCl}$



entsprechend.

Ausser dem Chlorhydrat wurden noch einige Salze dargestellt, aber nicht analysirt.

Das Sulfat zeigt nadelförmige Krystalle, welche in Wasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich sind.

Das Nitrat krystallisirt in gelben körnigen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Auch ein Platindoppelsalz von dunkelrother Farbe wurde, obwohl nicht krystallisirt, erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, leichter dagegen in heissem Alkohol.

Die Base Diamidostilben ist dem Aethenyldiphenyldiamin isomer.

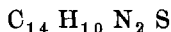
Weiter beabsichtige ich nun, vom Dinitrostilben ausgehend, durch Behandlung desselben mit Jodwasserstoff ein Dinitrodibenzyl oder, da es wohl wahrscheinlich ist, dass sich hier die Reduction auch auf die Nitrogruppe erstrecken wird, Diamidodibenzyl darzustellen. Auch

denke ich im Anschluss an die beobachtete Wirkungsweise des Kalihydrats auf Nitrochlorbenzyl die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich das Benzylchlorid unter Anwendung der Kalilauge in Stilben überführen lässt.

105. Richard Wanstrat: Beitrag zur Kenntniss der Thioamide.

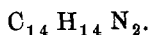
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXL.)

Die Halogene, das Chlor, Brom und Jod, sowie auch verdünnte Salpetersäure wirken, nach den Versuchen des Hrn. Prof. Hofmann¹⁾, auf Lösungen von Thiobenzamid in Alkohol in der Weise ein, dass sie zwei benachbarten Moleculen dieses Körpers ein Schwefelatom und vier Wasserstoffatome entziehen. Gleichzeitig lagern sich die freien Molecularfragmente zu einer Verbindung von der Zusammensetzung



aneinander.

Durch nascenten Wasserstoff wird dieselbe ihres Schwefels völlig beraubt und es treten dafür vier Wasserstoffatome in das Molecul ein. Das erhaltene Product ist eine Base und wird durch folgende Formel repräsentirt:



Da höher gegliederte Thioamide noch nicht in dieser Richtung untersucht worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann dieselben einem genaueren Studium unterworfen. Wegen der Neigung des Chlor's, Brom's und der Salpetersäure, Substitutionsproducte zu liefern, bediente ich mich in der Regel des Jod's.

Einwirkung des Jods auf das Thiocuminamid.

Wird eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein, indem gleichzeitig Schwefel ausgeschieden und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Fährt man mit dem Jodzusatz fort, bis Stärkelösung das Vorhandensein von freiem Jod anzeigt und unterwirft die Flüssigkeit darauf der Destillation, so bleibt nach Verflüchtigung des Alkohols ein bräunliches Oel zurück, welches mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und von letzterem abgossen, nach längerem Umrühren mit einem Glasstabe zu einer weissen, amorphen Masse erstarrt. Sie ist durch Schwefel stark verunreinigt, welcher sich, selbst durch häufiges Umkrystallisiren, nicht ganz davon trennen lässt. Nach einem ziemlich umständlichen Reinigungsverfahren erhielt ich die neue Substanz in Form mehrere Linien langer, durchsichtiger, farbloser Pris-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte II, 645.