

Geringe Verunreinigungen eines Bleiglanzes mit Kupfer, Nickel, Zink oder Arsen befinden sich bei der Wasserstoffsperoxydmethode im ammoniakalischen Filtrat und können hier nach der Abscheidung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid für sich bestimmt werden.

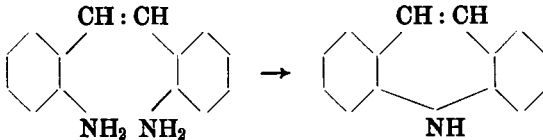
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

287. Johannes Thiele und Otto Dimroth: Indol aus *o*-Diamidostilben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

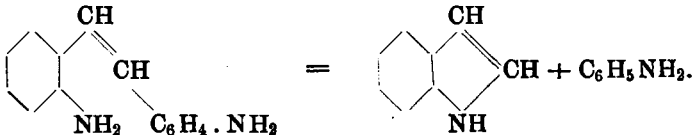
(Eingegangen am 12. Juni.)

Aehnlich wie aus *o*-Diamidodiphenyl beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck sich Carbazol unter Abspaltung von Ammoniak bildet¹⁾ könnte man erwarten, dass *o*-Diamidostilben unter geeigneten Umständen einen siebengliedrigen Ring liefern wird:



Aehnliche Siebenringe sind ja auch schon vereinzelt dargestellt worden.

Das Experiment ergab ein sehr unerwartetes Resultat. Mit wässriger Salzsäure im Rohr liefert das *o*-Diamidostilben nur unerquickliche Producte, erhitzt man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrates in trockenem Zustand, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten unter Bildung von Indol:

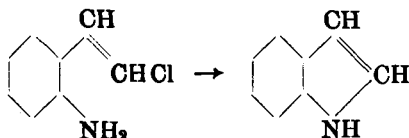


Die Reaction geht sowohl mit dem von Bischoff²⁾ beschriebenen *trans*-*o*-Diamidostilben als auch mit dem bisher unbekanntem *cis*-Derivat von statten. So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaction auch erscheint, so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quantitativ vor sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, welche alle sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher den Vorzug verdienen.

¹⁾ Täuber, diese Berichte 24, 200.

²⁾ Diese Berichte 21, 2072.

Die dabei auch aus dem *trans*-*o*-Diamidostilben so glatt stattfindende Ablösung des einen Benzolrestes wird um so auffallender, wenn man die Indolsynthese aus *o*-Amidochlorstyrol damit vergleicht,



zu deren Ausführung Lipp¹⁾ mit Natriumäthylat auf 160—170° erhitzen musste.

Darstellung der beiden *o*-Diamidostilbene.

Das *o*-Dinitrostilben wurde nach Bischoff²⁾ aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Kali dargestellt. Als Nebenproduct entstehen dabei der mit Dampf destillirbare *o*-Nitrobenzyläthyläther, über den später berichtet werden soll, und eine harzige, nicht näher untersuchte Masse.

Bischoff's Verfahren, die beiden Stereoformen des Dinitrostilbens zu trennen, ist mühsam und mit Verlusten verbunden. Sehr geeignet hat sich Krystallisation aus Epichlorhydrin erwiesen. Hierin ist das in weitaus überwiegender Menge entstehende höher schmelzende, nach Bischoff »*trans*« Dinitrostilben in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich, und schon durch einmalige Krystallisation rein vom Schmelzpunkt 191—192° zu erhalten, der sich beim Umkrystallisiren aus beliebigen Lösungsmitteln nicht ändert. Bischoff giebt 196° an. Aus der Mutterlauge wird das Epichlorhydrin abdestillirt, der Rückstand in heissem Essigester aufgenommen. Durch Zufügen eines Krystals reinen *trans*-Dinitrostilbens lässt es sich leicht erreichen, dass dieses auskrystallisirt, während die Lösung für das andere Isomere übersättigt bleibt. Beginnt die Krystallisation des letzteren, so wird rasch abgegossen. Die Lösung erstarrt dann zu einem Krystallbrei von *cis*-Dinitrostilben, welches constant bei 126° schmilzt.

Die Reduction des *trans*-Dinitrostilbens mit Zinn und Salzsäure giebt nach Bischoff nur 50 pCt. der Theorie an Diamidostilben. Weit besser ist folgendes Verfahren: 120 g Zinnchlorür werden mit 250 ccm Eisessig übergossen und durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas in Lösung gebracht³⁾. Man giesst von geringen ungelösten Antheilen ab, trägt 15 g fein gepulvertes *trans*-Dinitrostilben ein, lässt über Nacht stehen und erwärmt zum Schluss eine Stunde

¹⁾ Diese Berichte 17, 1067.

²⁾ Diese Berichte 21, 2072.

³⁾ Zinnchlorür löst sich auch in anderen organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, wenn man mit Salzsäure sättigt. Derartige Lösungen eignen sich vorzüglich zu energischen Reductionen.

lang auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene gelbgrüne Zinndoppelsalz wird abfiltrirt, mit Eisessig gewaschen, in heissem Wasser gelöst und heiss mit Natronlauge übersättigt. Das ausfallende Diamidostilben wird aus Benzol umkrystallisirt. Ausbeute 86 pCt. der Theorie. Schmelzpunkt constant bei 168° , während Bischoff 176° angiebt.

Das in Wasser ziemlich schwer, in Salzsäure fast nicht lösliche Chlorhydrat enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° fortgehen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$.

Procente: H_2O 11.28, Cl 22.25.

Gef. » » 11.67, » 21.94.

Schmelzpunkt des entwässerten Salzes ca. 267° unter Entwicklung von Indolgeruch, nachdem es schon bei 260° erweicht ist.

Das cis-Diamidostilben ist von Bischoff nicht dargestellt worden. Nach dem eben geschilderten Verfahren aus cis-o-Dinitrostilben erhalten, bildet es rothe Nadelchen, deren Farbe vielleicht grösstentheils von einer geringen Verunreinigung herrührt. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt es bei 123° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: N 13.33.

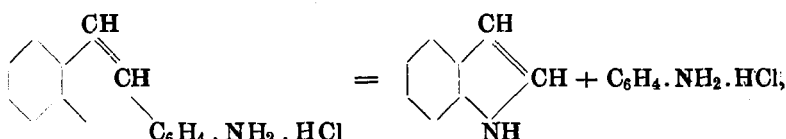
Gef. » » 13.05.

Das Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 230° wurde als grauweisses Pulver durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffgas erhalten.

Darstellung von Indol.

Werden Base und Chlorhydrat des allein in grösseren Mengen zugänglichen trans-Diamidostilbens in molecularen Mengen gemischt und im Oelbad auf $170-180^{\circ}$ erhitzt, so schmilzt die Masse zu einem braunen, stark nach Indol riechenden Oel. Durch Dampfdestillation der schwach angesäuerten Mischung lässt sich dieses in reinem Zustand isoliren; im Rückstand ist Anilin nachweisbar. Doch ist die Ausbeute schlecht in Folge der Einwirkung des Anilinchlorhydrats auf das säureempfindliche Indol. Lässt man dagegen die Reaction im Vacuum vor sich gehen, so dass das Indol sofort aus der Reactionsmasse abdestillirt, so sind die Ausbeuten bei Anwendung reiner Materialien quantitativ.

Ein Gemisch gleicher Moleküle des trans-Diamidostilbens und seines entwässerten Bichlorhydrates wird in einer Retorte im Paraffinbade im Vacuum erhitzt. Bei 170° verschwindet die gelbe Farbe des freien Diamidostilbens, indem sich ein Monochlorhydrat bildet, die Mischung wird weiss, sintert ohne zu schmelzen etwas zusammen, zugleich geht Indol mit Anilin gemischt als farbloses Oel über. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden, während deren die Temperatur auf 185° gesteigert wird, ist die Reaction beendet. Da im Vacuum das zuerst entstandene salzsaure Anilin,



sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in Anilin und Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Menge Bichlorhydrat in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne jede Spur eines Nebenproductes, während der als freie Base angewandte Antheil sich ganz glatt in Indol und Anilin zerlegt. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf destillirt, wobei das Indol rasch in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 52° übergeht, welche alle charakteristischen Indolreactionen zeigen. Ausbeute 96 pCt. der Theorie, ungerechnet den Antheil, welcher sich dem überdestillirten Wasser mit Aether entziehen lässt. Im Destillationsrückstand ist das Anilin leicht nachweisbar.

Die Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht molecular zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine geringe Quantität desselben zur Ueberführung grösserer Mengen Base in die Reactionsproducte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Uebelstand, dass die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Berührung mit dem Salz zum Theil verharzt wird.

Das cis-Diamidostilben liefert ebenfalls reichlich Indol, doch konnte wegen Materialmangel die Reaction nicht quantitativ verfolgt werden.

Wir beabsichtigen, die eben beschriebene Reaction auch auf analoge Verbindungen auszudehnen.

288. Carl Friedheim und Paul Michaelis: Ueber die Trennung des Arsens von anderen Elementen mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure¹⁾.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die von Schneider²⁾ und fast gleichzeitig von Fyfe³⁾ vorgeschlagene, vielfach geprüfte und abgeänderte⁴⁾ Methode, das Arsen von anderen Körpern mittels Chlorwasserstoffsäure oder Natriumchlorid und Schwefelsäure als flüchtiges Trichlorid zu scheiden, ist

¹⁾ Vergl. Paul Michaelis, Dissertation, Berlin 1894.

²⁾ Pogg. Ann. 85, 433. ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 55, 103.

⁴⁾ z. B. van Kerkhoff, Journ. f. prakt. Chem. 56, 395; Penny und Wallace, Journ. f. prakt. Chem. 58, 498.