

503. Konrad Friedländer:  
Ueber  $\gamma$ -Stilbazol und *m*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol.

[Aus dem landwirthsch.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Zur Fortsetzung der im 1. Heft dieses Jahrgangs auf Seite 159 erschienenen Mittheilung über das  $\gamma$ -Stilbazol soll nunmehr über die Reductionen des  $\gamma$ -Stilbazols, sowie über *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol und seine Reductionen berichtet werden.

Dihydro- $\gamma$ -stilbazol,  $C_9H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

3 g  $\gamma$ -Stilbazol wurden mit der ca. 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das braunrothe Reactionsproduct wurde mit Kali versetzt, leicht auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Phosphorwasserstoffs erwärmt und die abgeschiedene, freie Base abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Dihydrostilbazol weisse Nadelchen vom Schmp. 65°.

0.1120 g Sbst.: 0.3491 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{13}N$ . Ber. C 85.16, H 7.17.

Gef. » 85.01, » 7.30.

Salze des Dihydro- $\gamma$ -stilbazols.

Das salzsaure Salz wurde in bekannter Weise aus Alkohol mit Aether abgeschieden und bildet dann weisse Flocken, die (unscharf) bei 180° schmelzen.

0.1838 g Sbst.: 0.4780 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{13}N, HCl$ . Ber. C 71.03, H 6.44.

Gef. » 70.93, » 6.63.

Das jodwasserstoffsäure Salz schied sich nach längerem Stehen in Form braunrother, glänzender Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz zersetzt sich um 150°, ohne zu schmelzen.

0.1345 g Sbst.: 0.1028 g AgJ.

$C_{13}H_{13}N, HJ$ . Ber. J 40.78. Gef. J 41.30.

Das Golddoppelsalz bildet gelbe, bei 166° schmelzende Blättchen.

0.1265 g Sbst.: 0.0475 g Au.

$C_{13}H_{13}N, HAuCl_4$ . Ber. Au 37.69. Gef. Au 37.55.

Das Platindoppelsalz bildet braune Blättchen, die bei 214° langsam zu schmelzen beginnen.

0.1042 g Sbst.: 0.0259 g Pt.

$(C_{13}H_{13}N)_2 H_2 PtCl_6$ . Ber. Pt 25.11. Gef. Pt 24.85.

$\gamma$ -Stilbazolin,  $C_9H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

$\gamma$ -Stilbazol wurde mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge Natrium und absolutem Alkohol in bekannter Weise reducirt, nach der Re-

duction das Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei das  $\gamma$ -Stilbazolin bei 80 mm Druck zwischen 200° und 210° als helles, unangenehm riechendes Oel überging. Die Analyse zeigte stets einen unerklärlichen Mindergehalt an Wasserstoff.

0.1048 g Sbst.: 0.3159 g CO<sub>2</sub>, 0.0879 g H<sub>2</sub>O. — 0.1770 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 82.44, H 10.14, N 7.42.

Gef. » 82.21, » 9.38, » 7.56.

#### Salze des $\gamma$ -Stilbazolins.

Das salzsaure Salz konnte fest nicht erhalten werden.

Das Golddoppelsalz fällt aus alkoholischer Lösung in goldrothen Blättchen aus, die bei 204° schmelzen, nachdem schon vorher Zersetzung eingetreten ist.

0.1253 g Sbst.: 0.0468 g Au.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N, HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 37.26. Gef. Au 37.35.

Das Platindoppelsalz bildet gut charakterisirte, (unscharf) bei 210° schmelzende, braune Blättchen.

0.0793 g Sbst.: 0.0197 g Pt.

(C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 24.72. Gef. Pt 24.84.

#### *m*-Nitro- $\gamma$ -Stilbazol, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>.

Molekulare Mengen *m*-Nitrobenzaldehyd und  $\gamma$ -Picolin wurden im Bombenrohr 8 Stunden lang auf 180° bis höchstens 200° erhitzt, das feste, dunkel gefärbte Reactionsproduct in viel heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasserdampf von dem überschüssigen Aldehyd befreit. Die meist noch dunkel gefärbte, salzsaure Lösung wurde mit Kali versetzt, das überschüssige Picolin mit Wasserdämpfen übergetrieben und der braune, flockige Niederschlag des *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazols abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base braune Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1050 g Sbst.: 0.2663 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.97, H 4.46.

Gef. » 69.17, » 4.23.

#### Salze des *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazols.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt als Gallerte aus, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Zur Analyse wurde aus Alkohol mit Aether ausgefällte Substanz benutzt, die ein weisses, bei 221—222° schmelzendes Pulver bildet.

0.1730 g Sbst.: 0.0942 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl. Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.46.

Das Pikrat bildet gelbgrüne Krystalle, erwies sich aber als für die nähere Untersuchung zu explosiv.

Das Platindoppelsalz bildet hochschmelzende, rothgelbe Blättchen und ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1484 g Sbst.: 0.0394 g Pt.

$(C_{13}H_{10}N_2O_2)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.5.

Das Golddoppelsalz ist noch schwerer löslich und bildet ein rothes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

Das Dibromid fällt in rothgelben Flocken aus, wenn man zu der in Chloroform gelösten Base gleichfalls in Chloroform gelöstes Brom giebt; aus Alkohol oder Aether krystallisirt es in gelben Blättchen, die bei  $190^0$  schmelzen.

0.1202 g Sbst.: 0.1165 g AgBr.

$C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$ . Ber. Br 41.42. Gef. Br 41.25.

### Reductionen des *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazols,

$C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH:CH.C_5H_4N$ .

#### Azo- $\gamma$ -stilbazol.

3 g *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol wurden 3 Stunden lang mit einer stark alkalischen Lösung von Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Beim Zusatz von Kali schied sich das Azostilbazol in rothgelben Flocken ab, die zur Oxydation etwa gebildeten Hydrazostilbazol; einige Zeit mit salpetriger Säure behandelt wurden; das nunmehr noch etwas dunkler gewordene Rohproduct wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildete dann kleine, rothe Krystalle vom Schmp.  $220 - 221^0$ .

0.1154 g Sbst.: 0.3386 g  $CO_2$ , 0.0527 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{20}N_4$ . Ber. C 80.34, H 5.20.

Gef. » 80.01, » 5.02.

#### 1-Amido-4-oxy- $\gamma$ -stilbazol,

$C_5H_4N.CH:CH.C_6H_3 \begin{matrix} \leftarrow NH_2 \\ \leftarrow OH \end{matrix}$ .

Analog wie Gattermann<sup>1)</sup> Nitrobenzol durch elektrische Reduction in *p*-Amidophenol übergeführt hatte, musste Nitrostilbazol in Amidooxystilbazol übergehen. 5 g *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol wurden in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst und 18 Stunden lang der Einwirkung eines Stromes von  $2\frac{1}{2} - 3$  Amp. und 4 Volt unterworfen. Der Inhalt der Thonzelle wurde hierauf über Glaswolle abfiltrirt, durch Spülen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und nun 2 Stunden mit mässig starker Kalilauge im Wasserbade digerirt, wodurch das

<sup>1)</sup> Gattermann, diese Berichte 26, 1846 [1893].

entstandene Phenol in Lösung ging und von dem unverändert gebliebenen Stilbazol getrennt werden konnte. Aus der Lösung schied sich beim Zusatz von wässriger Weinsäure das 1-Amido-4-oxy- $\gamma$ -stilbazol in gelben Körnchen ab, die, aus Aceton umkrystallisirt, kleine, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 123<sup>o</sup> bildeten.

0.1028 g Sbst.: 0.2780 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.51, H 5.71.

Gef. » 73.75, » 5.65.

*m*-Amido-dihydro- $\gamma$ -stilbazol,

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>.

5 g *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol wurden mit 25 g rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 135—150<sup>o</sup> erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Kali versetzt, der Phosphorwasserstoff durch Erwärmen vertrieben und das schneeweisse Reactionsproduct abgesaugt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es fast farblose Nadeln vom Schmp. 127—129<sup>o</sup>.

0.1336 g Sbst.: 0.3886 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.70, H 7.13.

Gef. » 78.96, » 7.40.

Denselben Körper kann man auch einfacher durch Reduction von *m*-Nitro- $\gamma$ -stilbazol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sämmtliche Salze fielen ölig aus und wurden nicht analysirt.

*m*-Amido- $\gamma$ -stilbazolin.

Diesen Körper gelang es nicht rein herzustellen, weil seine halbölige, halb feste Consistenz weder eine Destillation im Vacuum, noch ein Umkrystallisiren ermöglichte.

504. Konrad Friedländer: Ueber die Einwirkung von *ms*-Methyl-acridin auf Benzaldehyd und *m*-Nitro-benzaldehyd.

[Aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Acridyl-phenyl-äthanol, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Molekulare Mengen des nach Angaben von Beilstein hergestellten *ms*-Methylacridins (Schmp. 114<sup>o</sup>) und Benzaldehyd wurden 24 Stdn. im Wasserbombenofen erhitzt, Aldehyd und Acridin in bekannter Weise mit Wasserdampf entfernt und das röthliche Reactionsproduct abgesaugt. Der stark verschmierte Niederschlag wurde zunächst in Al-