

Eine Vergleichung der Formel dieses Körpers mit derjenigen des Acetophenonnitranilids lässt ihn unter Berücksichtigung seiner Unfähigkeit, die Liebermann'sche Reaktion einzugehen, als ein zweifach nitriertes Acetophenonanilid erscheinen. Es war zu untersuchen, welche Stellung die beiden Nitrogruppen im Molekül einnehmen.

Die Oxydations- und Reduktionsversuche haben darüber Klarheit verschafft.

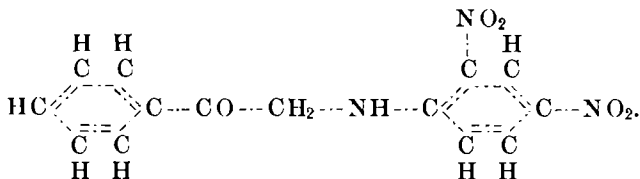
Oxydation. Die Oxydation, in derselben Weise wie beim Acetophenonnitranilid beschrieben, ausgeführt, ergab als Resultat Benzoesäure.

Reduktion. Die auf zweierlei Weise wie ebendasselbst bewirkte Reduktion lieferte ein aromatisch riechendes Oel, nämlich Acetophenon, und eine ausserordentlich unbeständige Base, die eben deshalb nicht isolirt werden konnte, die aber ihren Reaktionen nach identisch ist mit dem Triamidobenzol, welches O. N. Witt<sup>1)</sup> bei der Reduktion des Chrysoïdins erhielt.

Folgende Gleichung versinnlicht den Spaltungsverlauf:



Es unterliegt somit keinem Zweifel mehr, dass der Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$  ein Acetophenondinitranilid (Benzoylmethyldinitranilin) ist, und in Folge des Umstandes, dass das Witt'sche Triamidobenzol die Amidogruppen in der Stellung 1.2.4 enthält, erscheint für das Acetophenondinitranilid folgende Strukturformel sehr wahrscheinlich:



Alle Bemühungen, eine Nitroverbindung darzustellen, blieben erfolglos.

#### 468. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindol.

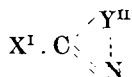
(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich auf die Gleichartigkeit hingewiesen, welche im Allgemeinen in der Wirkungsweise des Bromacetophenons auf das Ammoniak und das Anilin zu erwarten war. Dass dieselbe jedoch keine durchgreifende sein würde, lehrte schon die einfache Ueberlegung,

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 658.

dass das Ammoniak drei substituierbare Wasserstoffatome besitzt, während das Anilin deren nur noch zwei hat.

Ein nach dem Schema  $X^I \cdot CO \cdot Y^{II} \cdot NH_2$  zusammengesetzter Körper, wie das (hypothetische) Acetophenonamid und das Benzoanilin, liess allerdings die Möglichkeit eines Condensationsvorganges voraussehen, dessen Resultat eine nach dem Schema



constituirte Verbindung war. In Verfolgung dieses Calcüls gelangte bekanntlich O. Doebner von seinem Benzoanilin zum Benzophenyl-nitril. Die Bildung des Staedel'schen Isoindols, welches mit letzterer Substanz eine Körpergruppe vertritt, die O. Wallach<sup>1)</sup> im Jahre 1877 prognosticirte und mit dem Namen Metanitrile belegt hat, kann analog interpretirt werden.

Aber mit einer gewissen Berechtigung zu vermuthen, in welcher Weise sich ein Körper vom Schema



wie das Acetophenonamid, condensiren würde, dafür fehlte thatsächlich jedes Analogon, wenn auch dem theoretischen Blicke sich manche Aussichten eröffneten.

Einzig und allein das Experiment konnte hier entscheiden.

Bei der Darstellung des Acetophenonamids machte ich, als ich einmal statt 5g 20g Bromacetophenon und die entsprechende Quantität Anilin in Arbeit nahm, die sehr unliebsame Beobachtung, dass sich die Masse stark und unter Entwicklung von Wasserdämpfen erhitzte, und aus dem rothbraunen Produkt kein Acetophenonamid mehr gewonnen werden konnte. Offenbar war eine andere Reaction vor sich gegangen, und ich zögerte nicht, zu versuchen, was entstehen würde, wenn man das Bromacetophenon in siedendes Anilin eintrug.

In der That waren damit die Bedingungen zur Erzielung einer neuen und interessanten Verbindung erfüllt.

Beim Versetzen von 20 g siedenden Anilins mit 10 g Bromacetophenon in kleinen Portionen fand jedesmal eine lebhafte Reaction statt, die sich durch ein zischendes Geräusch und gleichzeitige Entwicklung von Wasserdämpfen äusserte.

Schon ehe alles Bromacetophenon eingetragen war, schieden sich blättrige Krystalle von bromwasserstoffsauerm Anilin ab, und nach dem Erkalten war das überschüssige Anilin mit diesen Krystallen durchsetzt. Zur Gewinnung des in ersterem gelösten neuen Körpers wurde nun einfach in der Weise verfahren, dass man das Anilin durch verdünnte Salzsäure in Lösung brachte, wobei die Verbindung als

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 120.

unlöslich zurückblieb. Sie wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser völlig vom Anilinsalz befreit und getrocknet. In diesem Zustande erschien sie als eine hellgelb gefärbte krystallinische Masse, welche sich in Alkohol und Aether gänzlich löste, aber auch selbst durch vielfaches Umkrystallisiren aus diesen Mitteln nicht absolut analysenrein erhalten wurde. Stets haftete den Krystallen eine gelbe Farbe an, die augenscheinlich geringen Beimengungen eines anderen Körpers zuzuschreiben war.

Die Destillation der Substanz führte endlich zu einer Reinigungsmethode.

Es ist zweckmässig, diese Destillation in mit freier Flamme erhitzten kleinen Glasretorten und in luftverdünntem Raume vorzunehmen. Da der Siedepunkt der Substanz bei normalem Druck über  $360^{\circ}$  C. liegt, so condensiren sich die Dämpfe schon im obern Theile der Retorte zu einer gelben Flüssigkeit, die im Halse strahlig krystallisirt.

Aus 10g Bromacetophenon gewinnt man, in dieser Weise operirend, durchschnittlich 8g des Körpers, d. i. eine Ausbeute von 80 pCt.

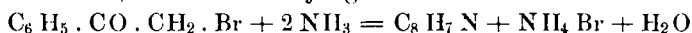
Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich das Produkt nunmehr im Zustande vollkommener Reinheit in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $181^{\circ}$  C.

Das Auftreten von bromwasserstoffsaurem Anilin, verbunden mit der Entwicklung von Wasserdämpfen bei seiner Bildung, machte es wahrscheinlich, dass letztere sich durch die Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$$

ausdrücken liess.

Man sieht, dieselbe ist derjenigen



vollkommen analog, welche die Entstehung des Isoindols aus Bromacetophenon und Ammoniak versinnlicht.

In der That schien die Analyse diese Auffassung durchaus zu bestätigen, indem sie die von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$  angezeigten Procentzahlen ergab<sup>1)</sup>.

Ein Körper dieser Zusammensetzung konnte durch eine intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Acetophenonanilid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entstanden sein.

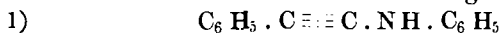


Und zwar konnte diese in doppelter Weise stattgefunden haben.

Nämlich einerseits dadurch, dass sich der Sauerstoff des Carbonyls mit den beiden Wasserstoffen des Methylens vereinigte und ablöste.

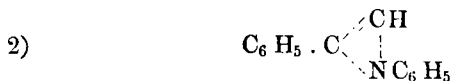
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 174. Die Verbrennung dieser Substanz und der nachstehend beschriebenen Verbindungen wurde wegen deren Schwerverbrennlichkeit mittelst Bleichromat ausgeführt und im Sauerstoffstrom beendigt.

Es würde sich die Constitution der Verbindung alsdann in der Formel



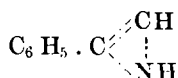
wiederspiegeln.

Andererseits konnte sich der Sauerstoff des Carbonyls mit einem Wasserstoff des Methylens und dem Imidwasserstoff des Anilids zu Wasser verbunden haben, um einen Körper von der Constitution



hervorzubringen.

Eine in dieser Weise zusammengesetzte Verbindung war als ein dem Staedel'schen Isoindol isomeres Isoindol



zu betrachten, in welchem das Radical Phenyl den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzte, und sie war demnach als Phenylisoindol anzusprechen, wie ich in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand schon ausführte.

Für diese Anschauung spricht ihre Beständigkeit gegen glühenden Aetzkalk und bis zu einem gewissen Grade auch gegen schmelzendes Aetzkali.

Aber weder mit Formel 1) noch mit Formel 2) ist die Unmöglichkeit in Einklang zu bringen, die dreifache, resp. doppelte Kettung der beiden Kohlenstoffatome zu sprengen, sei es durch nascirenden Wasserstoff, wie derselbe mittelst Natriumamalgam in alkoholischer und mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung entwickelt wird, sei es durch Erhitzen der Substanz im geschlossenen Rohre mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor mehrere Stunden hindurch auf 200° C., sei es durch Anlagern von Brom oder Bromwasserstoffsäure. Die Bestimmung der Dampfdichte sollte für diese sonderbaren Verhältnisse eine sehr einfache Erklärung geben.

Die Molekulargrösse des Körpers  $(\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{N})_x$ .

Angesichts des hohen Siedepunktes der in Rede stehenden Verbindung waren alle diejenigen Methoden der Volumgewichtsbestimmung ausgeschlossen, welche nicht die Anwendung einer hohen Vergasungstemperatur gestatteten.

Ein Versuch, die Molekulargrösse nach der von J. W. Brühl modificirten Hofmann'schen Methode festzustellen, ergab ein durchaus negatives Resultat. Die Substanz blieb bei der Temperatur des siedenden Anilins zum grössten Theil unvergast. Aber auch die V. Meyer'schen Methoden konnten keine zweckentsprechende Berücksichtigung finden,

da ich die Beobachtung machte, dass sich die Verbindung, wenn sie bei gewöhnlichem Druck destillirt wird, stets etwas zersetzt. Indessen belehrte mich ein aus diesem Grunde allerdings von Misserfolg begleiteter Versuch, den ich nach der sogenannten Luftverdrängungsmethode ausführte, indem ich als Vergasungsmittel den Dampf des siedenden Schwefels benutzte, dass dessen Temperatur hoch genug ist, um eine vollständige Verdampfung herbeizuführen.

Ich überzeugte mich bald, dass die Temperatur des siedenden Schwefels und Verminderung des Druckes die Bedingungen sind, welche erfüllt werden müssen, um eine normal verlaufende Dämpfdichtebestimmung des Körpers zu ermöglichen. Eine diesen Anforderungen genügende Methode besitzen wir in dem von Habermann<sup>1)</sup> modificirten Dumas'schen Verfahren, welches von Sommaruga<sup>2)</sup> für hochsiedende Substanzen noch weiter ausgebildet hat.

Da die Anordnung des von mir benutzten Apparates im wesentlichen diejenige war, welche Habermann und von Sommaruga beschreiben, so mag für diesen speciellen Fall nur Folgendes erwähnt werden.

Der Glasballon besass eine Capacität von circa 100 ccm und eine Wandstärke von 0.5 mm. Die Rohrfortsetzung wurde nach dem Einbringen der Substanz bis auf etwa 1.5 mm ausgezogen. Die Evacuation geschah mittelst einer Wasserstrahlpumpe, die Erhitzung des hessischen Tiegels durch einen grossen Neubrenner. Kurz bevor alle Substanz verdampft war, wurde die Manometerquecksilbersäule gemessen. Das Abschmelzen wurde mittelst einer kleinen Löthrohrgasflamme bewirkt. Noch ist zu bemerken, dass die in den Theil hinter der Verengung überdestillirende Substanz durch Annähern einer Flamme flüssig erhalten wurde, dass es ferner zweckmässig war, nicht zu viel Substanz (nicht mehr als 0.1 g) zu verwenden, möglichst schnell zu vergasen und den Ballon nicht länger als nothwendig im Schwefeldampf zu belassen. Die Erfüllung dieser Bedingungen, welche durch einige Uebung sich leicht erreichen liess, sicherte ein gutes Gelingen.

Bei dem Herausnehmen des Ballons aus dem Tiegel nach dem Abschmelzen war noch alle Substanz darin in Dampfform. Im nächsten Augenblick bedeckte sich die untere Hälfte der inneren Wandung mit den farblosen Krystallen. Das Abbrechen der Spitze wurde unter 40° C. warmem, vorher ausgekochtem, destillirtem Wasser vorgenommen und der bis auf eine sehr kleine Luftblase (deren Volumen vernachlässigt werden konnte) sich füllende Ballon in diesem Wasser so lange gelassen, bis dasselbe die Temperatur des Wagezimmers zeigte. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 341.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 302.

Temperatur des siedenden Schwefels habe ich der von Weinhold<sup>1)</sup> berechneten Tabelle entnommen.

#### Dampfdichte.

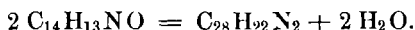
Angewandte Menge Substanz . . . . .	0.1 g
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons . . . . .	12.4370 g
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons . . . . .	12.3730 g
Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons . . . . .	114.3395 g
Temperatur des Schwefeldampfes . . . . .	447.64° C.
Manometerquecksilbersäule . . . . .	687 mm
Temperatur des Wageraums . . . . .	22° C.
Barometerstand während des Versuches . . . . .	751 mm
Barometerstand beim Wägen des Ballons mit Dampf . . . . .	748 mm
Dichte der Luft . . . . .	0.001178

Berechnet $C_{28}H_{22}N_2$	Gefunden
p 13.36	13.33 pCt.

Die Molekulargrösse ist demnach  $C_{28}H_{22}N_2$  und nicht  $C_{14}H_{11}N$ . Dieser Umstand mag auch in dem Namen Diphenyldiisindol seinen Ausdruck finden.

#### Ueberführung des Acetophenonanilids in Diphenyldiisindol.

Oben wurde der Möglichkeit gedacht, dass der Körper  $C_{14}H_{11}N$  durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Acetophenonanilid entstanden sei. Nach der jetzt gewonnenen Anschauung mussten sich in diesem Falle zwei Moleküle Acetophenonanilid zu einem Molekül Diphenyldiisindol condensiren.



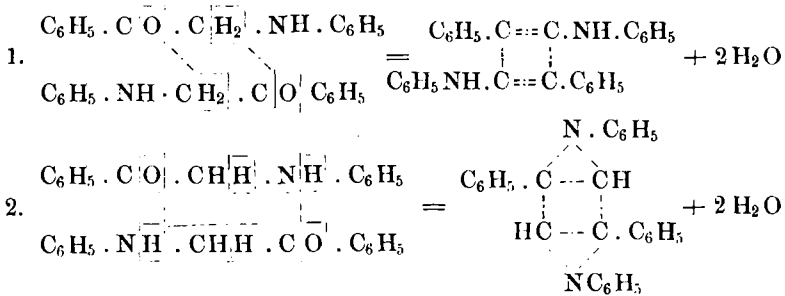
Dieser Gedanke hat durch das Experiment seine vollständige Bestätigung gefunden.

Die Condensation nimmt den glattesten Verlauf, wenn man 1 Theil Acetophenonanilid allmählich in 1 Theil siedenden Anilins einträgt, und im übrigen wie früher angegeben wurde, verfährt. Das Produkt ist in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnenes Diphenyldiisindol.

#### Constitution des Diphenyldiisindols.

Ueberlegt man, in welcher Weise zwei Moleküle Acetophenonanilid unter Bildung eines Körpers  $C_{28}H_{22}N_2$  zweimal die Elemente des Wassers verlieren können, so eröffnen sich alsbald zwei Aussichten, die in den beiden nachstehenden Schematen wiedergegeben sind.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 149, 231.



Die Erfolglosigkeit der Bemühungen, die mehrfache Kohlenstoffbindung zu lösen, und die Beständigkeit der Substanz sprechen offenbar für die zweite Formel.

Dann aber ist das Diphenyldiisindol der erste Repräsentant einer neuen Gruppe stickstoffhaltiger Körper, in welchen der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten an drei verschiedene Kohlenstoffsphären gekettet ist, zugleich der erste Repräsentant der Paranitrile, deren Existenzfähigkeit (O. Wallach<sup>1)</sup>) vorhersagte.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht angestellt worden, für diese Auffassung weitere Belege beizubringen.

#### Das Diphenyldiisindol und seine Derivate.

Das Diphenyldiisindol stellt, aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert, in dem es am schwierigsten löslich ist, farblose, glänzende Schüppchen dar, welche bei 181° C. schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur theilweise sublimiren. Es siedet über 360° C. und ist bei einem Druck von 64 mm Quecksilbersäule unzersetzt destillirbar. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Eisessig und unlöslich in Wasser. Von ganz concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird es in der Siedehitze aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte schon. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken der unveränderten Substanz ab.

Das Diphenyldiisindol hat den Charakter einer tertiären Base und zeigt in seinem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Dimethylanilin. So beobachtet man beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink das Auftreten eines blaugrünen, beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit derjenigen von Chinonchlorimiden die Bildung violetter Farbstoffe, und beim Erwärmen der angesäuerten alkoholischen Lösung mit Diazokörpern die Bildung von Azofarbstoffen. Das Produkt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 119.

der Oxydation mittelst Chromsäure in heisser eisessigsaurer Lösung ist Benzoësäure.

Diphenyldiisindolpikrat,  $C_{28}H_{22}N_2 + 2 C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ .

Dasselbe krystallisirt aus einer heissen alkoholischen Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Diphenyldiisindol und 1.2 Theilen (2 Mol.) Pikrinsäure in Form mennigrother Prismen vom Schmelzpunkt  $127^{\circ} C$ . Dieselben sind in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich und werden durch Wasser in ihre Componenten gespalten.

Elementaranalyse.

0.173 g ergaben 0.359 g  $CO_2$  entsprechend 56.59 pCt. C und  
0.058 g  $H_2O$  entsprechend 3.72 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
$C_{40}$	480	56.87	56.59 pCt.
$H_{28}$	28	3.32	3.72 »
$N_8$	112	13.27	—
$O_{14}$	224	26.54	—
	844	100.00.	

Nitrosoderivat des Diphenyldiisindols  $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2$ .

Die Aehnlichkeit, welche das Diphenyldiisindol bis zu einem gewissen, durch seine eigenthümliche Constitution begrenzten Grade mit dem Dimethylanilin in seinem ganzen Verhalten zur Schau trägt, tritt in den folgenden Reaktionen ganz besonders deutlich hervor.

Werden 10 Theile (1 Mol.) in concentrirter Essigsäure gelösten Diphenyldiisindols allmählich mit 3.6 Theilen (1 Mol.) gepulverten Natriumnitrits versetzt, so scheiden sich alsbald gelbe, prismatische Kryställchen aus, welche durch grosse Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln charakterisirt sind.

Indessen gelang es, dieselben aus einem Gemisch von 1 Theil Anilin und 2 Theilen Eisessig umzukrystallisiren. So wurden sie in Form gelber, spitzer, rhombischer Blättchen gewonnen, welche bis  $230^{\circ} C$ . stabil waren, darüber erhitzt sich jedoch dunkler färbten und gegen  $244^{\circ} C$ . schmolzen.

Aus der Analyse geht hervor, dass dieselben die Zusammensetzung des Dinitrosodiphenyldiisindols besitzen.

Elementaranalyse:

- I. 0.39 g ergaben 1.08 g  $CO_2$  entsprechend 75.52 pCt. C und 0.1705 g  $H_2O$  entsprechend 4.86 pCt. H.
- II. 0.239 g ergaben bei  $18^{\circ} C$ . und 759 mm, 25.5 ccm entsprechend 12.55 pCt. N.



	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>28</sub>	336	75.68	75.52	—
H <sub>20</sub>	20	4.50	4.06	—
N <sub>4</sub>	56	12.61	—	12.55
O <sub>2</sub>	32	7.21	—	—
	444	100.00.		

Sehr charakteristisch ist dessen Verhalten gegen Mineralsäuren.

#### Salzsaures Dinitrosodiphenyldiisoidol,



Beim Uebergiessen mit concentrirter rauchender Salzsäure färbt sich die Verbindung prächtig mennig- bis zinnberroth, ohne sich jedoch zu lösen. Es hat sich ein salzsaures Salz gebildet, welches prismatisch krystallisirt. Dasselbe ist an der Luft beständig, wird aber beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure und Dinitrosodiphenyldiisoidol gespalten.

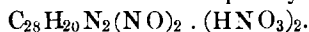
Nach dem Trocknen über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsikator wurde es analysirt.

#### Chlorbestimmung:

0.1282 g ergaben 0.0706 g AgCl entsprechend 14.01 pCt. HCl.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	444	85.88	— pCt.
2 HCl	73	14.12	14.01 »
	517	100.00	

#### Salpetersaures Dinitrosodiphenyldiisoidol,



Dieses Salz entsteht wie das vorige, wenn die Nitroverbindung mit einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.18 übergossen wird. Gegen Wasser verhält es sich gleichfalls dem salzsauren Salze analog. Wird es mit dieser Salpetersäure erwärmt, so löst es sich auf; aber im nächsten Moment erfolgt eine Krystallisation von gelben gekrümmten Nadelchen, welche ein Mono- oder Dinitroprodukt repräsentiren dürften, ein Vorgang, welcher der Umwandlung des Nitrosodimethylanilinnitrates in Dinitrodimethylanilin<sup>1)</sup> entsprechen würde.

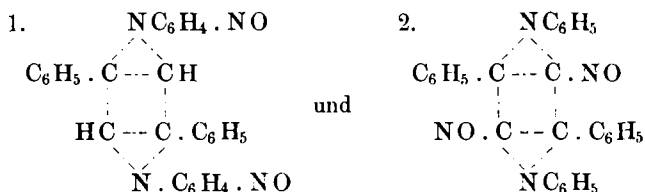
In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Nitroverbindung mit orange gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich unverändert ab; gegenüber verdünnter Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten wie gegen Salzsäure und Salpetersäure.

<sup>1)</sup> C. Schraube, diese Berichte VIII, 621.

Mit Kalilauge erwärmt, zersetzt sie sich.

Bei der Reduktion mit Zinn und concentrirter Salzsäure bildet sich eine Base, welche das Diamidodiphenyliisindol zu sein scheint.

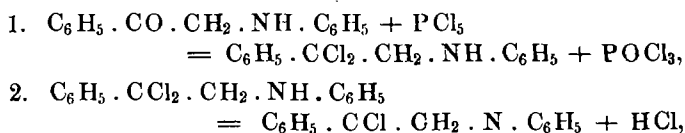
Hinsichtlich der Constitution des Nitrosokörpers kann man, da er auf keine Weise die Liebermann'sche Reaction zeigt, im Zweifel darüber sein, welche von den beiden Formeln



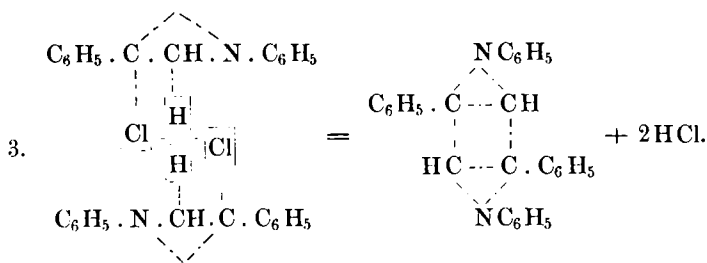
ihm zukommt. Im letzteren Falle würde das Dinitrosodiphenyliisindol zu derselben Gruppe von Nitrosoverbindungen gehören wie das Nitrosoindoxyl Baeyer's <sup>1)</sup>; im ersteren würde es mit dem Nitrosodimethylanilin in Analogie zu stellen sein. Ich glaube nun, dass die eigenthümliche Constitution des Diphenyliisindols das Ausbleiben der Liebermann'schen Reaction bei dem Nitrosoderivat, welche das Nitrosodimethylanilin bekanntlich sehr schön zeigt, wenn man es vorher mit Phenol erhitzt, einigermaassen erklärlich machen kann, und neige einstweilen auch deshalb mehr zur Formel 1, weil das Diphenyliisindol, wie das Dimethylanilin, zur Bildung von Azofarbstoffen Veranlassung giebt.

Es wurde somit der Nachweis dafür erbracht, dass das Acetophenonanilid unter gewissen Bedingungen eine eigenthümliche Condensation erleidet, als deren Produkt das Diphenyliisindol resultirt.

Die für letzteres wahrscheinlich gemachte Constitution lässt in ihm den ersten Vertreter einer neuen Körpergruppe, der Paranitrile, erkennen. Es muss indessen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, für diese Ansicht ein sichereres Fundament zu schaffen. In dieser Beziehung dürfte besonders die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Acetophenonanilid einiges Interesse beanspruchen; denn es steht zu erwarten, dass es gelingen wird, folgende Reactionen zu verwirklichen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 782.



Ein Vorversuch, welchen ich mit einem Rest noch vorhandenen Acetophenonanilids unternehmen konnte, hat mich in meinen Erwartungen bestärkt. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, über Resultate berichten zu können, welche obige Betrachtungen verwirklicht zeigen.

Auch das Studium des Verhaltens des Bromacetophenons gegenüber anderen primären Aminen wird vermuthlich ein helleres Licht auf den Mechanismus der Anilinreaktion in ihrer zweiten Phase zu werfen, und weitere Glieder der Paranitrile zu Tage zu fördern, geeignet sein.

#### 469. Richard Möhlau: Ueber Diphenyldiisindolazofarbstoffe.

(Eingegangen am 18. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 hat zuerst P. Griess <sup>1)</sup> zwei Glieder einer Gruppe von Azofarbstoffen beschrieben, welche einer von R. Meyer <sup>2)</sup> angewendeten Nomenklatur gemäss als tertiäre Monamidoazokörper bezeichnet werden können.

Diese beiden Glieder sind das aus Dimethylanilin und Diazobenzolnitrat entstehende Dimethylamidobenzol



und die aus Dimethylanilin und Diazosulfanilsäure entstehende Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure



Der tertiär-basische Charakter, welchen das Diphenyldiisindol besitzt, liess mich hoffen, dass dasselbe, ebenso wie das Dimethylanilin, der Synthese neuer Azofarbstoffe zngänglich gemacht werden könnte.

Ich habe mich in dieser Erwartung nicht getäuscht.

Aus der grossen Zahl darstellbarer Azofarbstoffe sind drei ausgewählt worden, welche als Typen betrachtet werden mögen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 528.

<sup>2)</sup> Bolley's Handb. d. chem. Techn. Bd. V, Lfg. 4, 728.