

71. F. P. Treadwell und Victor Meyer: Ueber die Molekulargrösse des Isoindols.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Amidoacetone der Formel  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$  sind nicht bekannt, und man nimmt an, dass solche, falls sie überhaupt existiren, jedenfalls wenig beständig seien, da dieselben, wenn gebildet, sogleich Wasser abspalten und in innere Anhydride übergehen können. Die Untersuchungen über die Ketine haben indessen gelehrt, dass der Vorgang keineswegs allgemein in diesem Sinne statt hat. Durch Reduktion des Isonitrosoacetons entsteht weder Amidoaceton,  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$ , noch dessen Anhydrid,  $\text{CH}_3\text{---C---CH}_2$ , sondern, durch Zusammentritt zweier Moleküle,



eine Base mit 6 Atomen Kohlenstoff, das Ketin  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ . Deutet nun diese Reaktion, die sich bei den homologen Isonitrosoketonen als eine ganz allgemeine erweist, darauf hin, dass derartige Moleküle als solche unbeständig sind<sup>1)</sup> und sich daher alsbald zu Doppelmolekülen condensiren, so erscheint es auffallend, dass das Einwirkungsprodukt des Ammoniaks auf gebromtes Acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{Br}$  (nach Städels Phenacylbromid), das Isoindol, die einfache Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CH}_2$  haben solle. Zweifel an dieser müssen aber



ausserdem die Eigenschaften des Isoindols erregen. Bedenkt man, dass das demselben isomere Indol intensiv riecht, schon bei Zimmertemperatur äusserst leicht flüchtig und in Lösungsmitteln leicht löslich ist, so drängt sich die Vermuthung auf, dass das geruchlose, in den üblichen Lösungsmitteln so äusserst schwer lösliche und sehr hoch siedende Isoindol ein höheres Molekulargewicht habe. Nencki fand den Siedepunkt des Indols bei 245—246° und er vermochte die Dampfdichte desselben im Naphtalindampfe zu bestimmen<sup>2)</sup>, Städels aber erhitzte das Isoindol bis auf 500° und doch erhielt er Zahlen, die für die von ihm angedeutete Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  viel zu hoch sind (6.1 bis 6.5 statt 4.05).

Diese Erwägungen veranlassten uns zu dem Versuche, die Molekulargrösse des Isoindols neu zu ermitteln. Die Substanz, durch Um-

<sup>1)</sup> Diese Bemerkung bezieht sich selbstredend nur auf solche Körper, bei welchen der Stickstoff sich an einem, dem Kotoncarbonyl benachbarten Kohlenstoffatom befindet. Die Existenz der aromatischen Amidoketone, des Methylketols und analoger Verbindungen beweist, dass derartige Atombindungen zwischen nicht benachbarten Atomen sehr wohl möglich sind.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1517.

krystallisiren aus Eisessig gereinigt, besass die von Städel angegebenen Eigenschaften. Bezüglich ihrer Flüchtigkeit bemerken wir, dass sie im Dampfe siedenden Quecksilbers noch nicht kocht, obwohl sie sich in demselben schon erheblich verflüchtigt, dass sie aber im Schwefeldampf lebhaft siedet. Erhitzt man sie in diesem längere Zeit, so destillirt sie rasch, aber zugleich unter einer ganz geringen Zersetzung, wenn das Gefäss mit Luft gefüllt ist. In einer Stickstoffatmosphäre aber bleibt jede Zersetzung aus. Diese Beobachtungen geben den Schlüssel zum Verständniss der eigenthümlichen, auf keine Formel stimmenden Zahlen, die Städel bei seinen Dampfdichtebestimmungen erhielt. Er wandte Luftverdrängung an<sup>1)</sup>; Stickstoff, an Stelle der Luft benutzt, liess normale Resultate erwarten<sup>2)</sup>.

Bei der Wahl der Dichtebestimmungsmethode entschieden wir uns ohne Weiteres für das Gasverdrängungsverfahren, da bei der Neigung des Isoindoldampfes, sich zu zersetzen, jenes gegenüber dem Legirungsverfahren naturgemäss den Vorzug verdiente. Wir operirten im Schwefeldampfe und in einer Stickgasatmosphäre und fanden, dass die Substanz sehr rasch und vollständig verdampfte und dass die Bestimmungen überhaupt in durchaus normaler Weise verliefen.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_8H_7N$	$C_{16}H_{14}N_2$	I.	II.
Dampfdichte	4.045	8.09	7.99	7.91 pCt.

Wir haben zum Ueberfluss noch Bestimmungen im luftgefüllten Apparate, ebenfalls im Schwefeldampf, ausgeführt, und dabei, ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Städel's, zu niedrige, auf keine Formel stimmende Zahlen erhalten.

Versuche, die Dampfdichte bei noch höherer Temperatur zu bestimmen, unterliessen wir, da wir fanden, dass das Isoindol beim Erhitzen im Dampfe von Schwefelphosphor (518<sup>0</sup>) auch in einer Stickstoffatmosphäre geringe Zersetzung erleidet.

Bei den mitgetheilten Dampfdichtebestimmungen haben wir eine Modifikation angewandt, welche mit Nutzen bei allen Körpern gebraucht werden kann, deren Dämpfe Neigung haben, sich in der Hitze zu zersetzen. Wir lassen in solchen Fällen das Eimerchen ganz weg und wenden die Substanz in kompakten, gegossenen Stäbchen an. Leicht veränderliche, hoch siedende Körper erleiden nämlich oft gerade dann, wenn sie gezwungen sind, durch Verdampfung aus dem engen Eimerchen hinaus zu treten — zuweilen eine lang andauernde Prozedur — partielle Zersetzung; fallen sie aber direkt auf den heissen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 837.

<sup>2)</sup> Es kann nicht genug empfohlen werden, bei hochsiedenden Substanzen immer Stickgas an Stelle der Luft zu verwenden.

Boden des Apparates, so breiten sie sich dort momentan zu einem flachen Tropfen aus, der seinen Dampf rasch in die Stickstoffatmosphäre des Apparates haucht. Solche Stäbchen, die allerdings nur bei schmelzbaren Körpern herstellbar sind, bereitet man sich, indem man die Substanz schmilzt und in ein dünnes, conisches Glasröhrchen saugt. Nach dem Erstarren lässt sich das Stäbchen leicht aus der Glashülle hinausstossen. Die Kanten des Stäbchens müssen dann noch an einer warmen Glasplatte rund geschmolzen werden. Vor dem Abwägen überzeugt man sich, dass von dem Stäbchen, wenn man es aus einiger Höhe auf eine Glasplatte fallen lässt, keine Theilchen abspringen, was auf das leichteste erreicht wird.

Wir haben zur Prüfung dieser kleinen Modifikation die Dampfdichte des Naphtalins im Diphenylamindampfe ohne Anwendung von Eimerchen bestimmt, indem wir das Naphtalin in Form solcher Stäbchen anwandten. Um bei der Ablesung des Gasvolumens jeden Meneiscusfehler zu vermeiden, wird stets unmittelbar vor dem Versuch ein kleines Quantum Luft in's Messrohr gebracht und der untere, scharfe Grenzstrich desselben in einem geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder bei aussen und innen gleichem Niveau abgelesen. Das bei der Dichtebestimmung entwickelte Gasvolumen lässt man dann in das gleiche Rohr treten und bestimmt die Volumzunahme wiederum durch Ablesen des unteren scharfen Grenzstriches.

Die Bestimmungen der Naphtalindichte ergaben:

Dampfdichte	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
	4.43	4.42	4.54	4.51

Das in dieser Notiz mitgetheilte beweist, dass das Isoindol nicht 8, sondern 16 Atome Kohlenstoff enthält. Der Körper steht also mit dem Indol und Methylketol in keiner Beziehung, sondern erscheint eher den Ketinen analog. Seine Constitution bleibt vorläufig noch unentschieden; sicher aber ist R. Möhlau's »Diphenyldiisindol«, das Phenylsubstitutionsprodukt desselben.

Mit Bezug auf die jetzt so lebhaft discutierte Frage<sup>1)</sup>, wem die moralische Urheberschaft der Entdeckung, resp. Prognose des Isoindols  $C_6H_5-C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$  zukomme, ist es vielleicht von Interesse,



dass ein Körper von dieser Formel, falls er überhaupt existenzfähig sein sollte, jedenfalls noch zu entdecken bleibt.

Zürich, Februar 1883.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2864.