

204. Paul Friedlaender und J. Mähly: Zur Kenntniss des Isoindols (Phenylamphinitrils.)

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

(Eingegangen am 25. April.)

Vor Kurzem haben F. P. Treadwell und Victor Meyer¹⁾ gezeigt, dass die Formel des Isoindols, C_8H_7N , infolge seiner Dampfdichte zu verdoppeln sei. Der einfachste aromatische Repräsentant der viel besprochenen Gruppe der Metanitrile ist infolge dessen zur Zeit noch unbekannt, und angesichts der Condensationsvorgänge bei fetten Amidoketonen²⁾ konnte es sogar zweifelhaft erscheinen, ob eine derartige Verbindung überhaupt existenzfähig sei.

Es scheint uns deshalb von Interesse, auf eine Substanz aufmerksam zu machen, welche höchst wahrscheinlich dieser Körperklasse angehört, wengleich die nicht abgeschlossene Untersuchung noch keine endgültige Entscheidung über ihre Constitution gestattet.

Bei sehr vorsichtiger Reduktion des von uns beschriebenen Dinitrozimmtsäureäthers, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH::C(NO_2) \cdot COO \cdot C_2H_5$, mit Zinn und Salzsäure in ätherischer Lösung in der Kälte bildet sich als Hauptprodukt der Reaktion in normaler Weise Diamidohydrozimtsäure (Paraamidophenylalanin), $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$. Daneben entsteht jedoch in geringerer Menge (10—15 pCt. des angewandten Dinitroäthers) eine Base, welche sich nach Uebersättigen der entzintten Reduktionsflüssigkeit mit Natronlauge durch Aether extrahiren lässt. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt sie als hellgelbes Oel, das nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heissem Wasser, aus dem sie bei langsamem Abkühlen in grossen, atlasglänzenden Blättchen auskrystallisirt. Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_8N_2$ schliessen lassen.

	Berechnet für $C_8H_8N_2$	I.	Gefunden		
			II.	III.	
C	72.72	72.67	—	—	pCt.
H	6.06	6.30	—	—	»
N	21.21	20.88	20.70	21.02	»

Die Base schmilzt bei 46° und destillirt unzersetzt bei 312°; sie besitzt einen sehr schwachen an Anilin erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig. Eine Bestimmung der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 342.

²⁾ Diese Berichte XV, 1047 ff.

Dampfdichte (nach V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt) ergab die einfache Molekulargrösse $C_8H_8N_2$.

Berechnet für $C_8H_8N_2$	Gefunden
C 4.56	4.78 pCt.

Für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2$ sind mehrere Strukturformeln denkbar. War es schon der Bildung aus Dinitrozinmmtsäureäther wegen sehr unwahrscheinlich, dass die Base als

Diamidophenylacetylen, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \equiv C \cdot NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, aufzufassen sei, so ergab

auch eine Untersuchung der Salze, dass die Verbindung stets einbasisch auftritt, mithin nur eine (para)-Amidogruppe enthält.

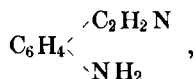
Das salpetersaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, bräunlichen Blättern. Die in Wasser ebenfalls leicht lösliche Salzsäureverbindung krystallisirt in feinen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz $(C_8H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28.93	28.86	28.96 pCt.

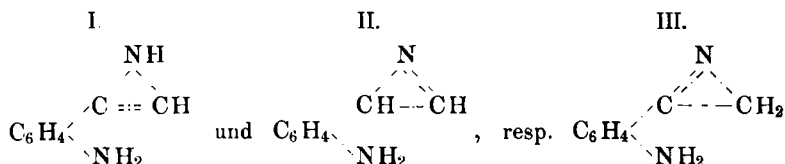
Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwerer löslich als die freie Base und krystallisirt in langen, glänzenden, weissen Nadeln.

Ber. für $(C_8H_8N_2)_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 27.07	26.92 pCt.

Da ferner das ganze Verhalten der Verbindung die Auffassung derselben als Paraamidoindol ausschliesst, scheint die Formel



die sich weiter in



a auflösen lässt, die wahrscheinlichste. — Essigsäureanhydrid wirkt auf die Base schon beim gelinden Erwärmen ein; man erhält ein beständiges Acetylprodukt, das aus Benzol in prächtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 97^0 schmilzt und bei höherem Erhitzen unzer setzt destillirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	Berechnet
	für $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$		für $C_8H_6N_2(C_2H_3O)_2$
C	68.96	68.46	66.67 pCt.
H	5.74	5.80	5.56 »
N	16.09	16.12	12.96 »

Die Verbindung repräsentirt daher ein Monoacetylderivat der Base, was im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass dieses Acetylprodukt von salpetriger Säure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, die Existenz einer NH-Gruppe in der Base (Formel I) wenig wahrscheinlich macht.

Unter Beibehaltung der von Städel¹⁾ für die Strukturformeln II und III (früher Isoindol) vorgeschlagenen Bezeichnung wäre daher unsere Verbindung als Paraamido- α - oder β -phenylamphinitril aufzufassen.

Trockenes Brom verursacht die Bildung eines leicht zersetzlichen Bromadditionsproduktes, während Bromwasser aus der stark salzsauren Lösung der Base weisse, voluminöse Nadeln eines Substitutionsproduktes ausfällt, welchem nach einer Brombestimmung

	Ber. für $C_8H_6Br_2N_2$	Gefunden
Br	55.17	54.41 pCt.

die Formel eines Disubstitutionsproduktes zuzukommen scheint.

Besonderes Interesse verdient die Einwirkung salpetriger Säure auf die Base; durch Zersetzung der zuerst gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser erhielten wir eine in rothen Nadelchen krystallisierende Oxyverbindung, durch Kochen mit Alkohol ein fast farbloses Oel von charakteristischem Geruch, in welchem vermuthlich das freie Amphinitril vorliegt.

Wir hoffen über diese Verbindung, welche vielleicht auch in den bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetophenon neben dem Städel'schen Isoindol stets in reichlicher Menge entstehenden Oelen enthalten ist, bald Näheres mittheilen zu können.

205. A. Bernthsen: Ueber das Methylenblau.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]
(Eingegangen am 6. März.)

Unter den im Laufe der letzten Jahre entdeckten und technisch verwertheten künstlichen organischen Farbstoffen verdient das von Herrn Caro im Jahre 1876 entdeckte Methylenblau ein hervorragendes Interesse, sowohl wegen seiner grossen Verwendbarkeit in

¹⁾ Diese Berichte XVI, 26.