

26. Richard Möhlau: Zur Kenntniss des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]
(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren ¹⁾ habe ich eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_2$ unter dem Namen Diphenyldiisoindol beschrieben, welche sich durch Condensation des Acetophenonanilids oder Phenacylanilids (Staedel) unter dem Einflusse des siedenden Anilins bildet. Ich betrachtete dieses Diphenyldiisoindol als den ersten Repräsentanten der von Wallach prognosticirten Paranitrile, ohne zu ahnen, dass ein solcher in dem Staedel'schen Isoindol schon vorhanden war.

In der That hat es der Wiederholung der Dampfdichtebestimmung des Isoindols seitens F. P. Treadwell und V. Meyer ²⁾ im folgenden Jahre bedurft, um diese überraschende Thatsache zu constatiren.

Das Isoindol besitzt demnach die durch die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ sich ergebende Molekulargrösse; sein Phenylsubstitutionsprodukt ist nach Ansicht dieser Forscher das Diphenyldiisoindol $C_{28}H_{22}N_2$.

Für das Isoindol empfiehlt Staedel die Benennung α -Phenylamphinitril.

Wenn ich nun einerseits nicht umhin kann, den Gedanken Staedel's, die durch Substitution eines Wasserstoffes des Methyls durch eine einwerthige Gruppe hervorgehenden Derivate des Acetophenons als Phenacylderivate zu bezeichnen, als einen in jeder Beziehung glücklichen hinzustellen, so möchte ich mir andererseits erlauben, in consequenter Befolgung dieses Nomenklaturprincipes für das Isoindol die Benennung Amphiphenacylnitril in Vorschlag zu bringen.

Dasselbe lässt sich nämlich nunmehr als durch Condensation zweier Moleküle des (hypothetischen) Phenacylamids entstehend betrachten.

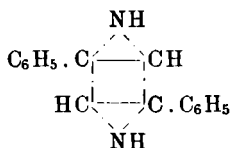
Diese Condensation kann, wie ich dies in ähnlicher Weise schon bei Besprechung der Constitution des Diphenyldiisoindols ausführte, theoretisch einen doppelten Verlauf nehmen.

Man kann sich nämlich einerseits denken, dass sich der Keton-sauerstoff eines Phenacylamidmoleküls mit je einem Wasserstoffatom der Methylengruppe und der Amidgruppe eines zweiten Phenacylamid-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2480.

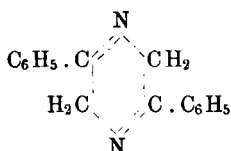
²⁾ Diese Berichte XVI, 342.

moleküls zu Wasser vereinigt, und umgekehrt, so dass der Atomcomplex



resultirt.

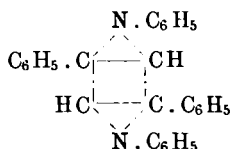
Man kann sich andererseits vorstellen, dass die Methylengruppe intakt bleibt, und der Ketonsauerstoff eines Phenacylamidmoleküls mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidgruppe eines zweiten Phenacylamidmoleküls in Verbindung tritt, und umgekehrt, so dass der Atomcomplex



zu Stande kommt.

Die bis jetzt bekannten Eigenschaften des Amphiphenacylnitrils scheinen mir die letztere Auffassung zu stützen.

Ist aber die Struktur dieses Körpers so beschaffen, so kann im Sinne der Substitutionstheorie und Strukturchemie das Diphenyldiisöndol:



nicht als das Phenylsubstitutionsprodukt desselben betrachtet werden, vielmehr muss man es als dasjenige des (hypothetischen) Isomeren dieser Substanz bezeichnen.

Das Diphenyldiisöndol würde alsdann den Namen Diphenylpseudoamphiphenacylnitril erhalten.

Beide Körper aber, das Amphiphenacylnitril wie das Diphenylpseudoamphiphenacylnitril, würden der Gruppe der Amphinitrile, wie der Cardinalname für dieselbe nach Staedel's, wenn auch in etwas anderem Sinne gemachtem Vorschlage, zu lauten hätte, angehören.

Die folgenden Mittheilungen bitte ich als Ergänzungen zu meinen früheren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand aufzunehmen.

Zunächst sei einiger neuer

Bildungsweisen des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils gedacht.

Trockene Destillation des Phenacylanilids.

Das Phenacylanilid, welches, wie noch nicht erwähnt wurde, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, documentirt seine Neigung, in einen anderen Körper überzugehen, unter anderem dadurch, dass es nach jahrelangem Liegen im verschlossenen Raum zu einer braunen dickflüssigen Masse zusammengeschmolzen ist. Dieser Vorgang vollzieht sich in kürzerer Zeit, wenn die Substanz über Schwefelsäure aufgehoben wird, in wenigen Minuten beim Erhitzen auf und über 100°.

Beim vorsichtigen Destilliren des Phenacylanilids aus einer Retorte geht zuerst Wasser mit etwas unverändertem Phenacylanilid, schliesslich Diphenylpseudoamphiphenacylnitril über, und zweimalige Wiederholung dieser Operation führt zu ganz reinem Condensationsprodukt.

Zur Analyse wurde dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 181° erhalten.

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2$

N 7.25

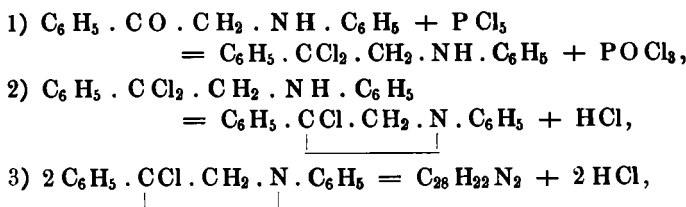
Gefunden

7.46 pCt.

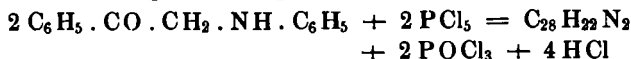
Phosphorpentachlorid und Phenacylanilid.

Die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids versprach, unter zwei Gesichtspunkten aufgefasst, denselben Enderfolg, nämlich die Entstehung des Diphenylpseudoamphiphenacylnitrils.

Während man aber in dem einen Falle, gemäss den Gleichungen:



den Wallach'schen Körpern entsprechende chlorhaltige Zwischenprodukte erwarten durfte, konnte sich im anderen Falle nur die wasserentziehende Wirkung des Phosphorpentachlorids nach der Gleichung:



äussern.

Letztere Ansicht hat das Experiment als zutreffend erwiesen, denn es ist mir trotz vieler Bemühung auf keine Weise gelungen, ein chlorhaltiges Zwischenprodukt zu isoliren.

Das Nitril bildet sich bei der Einwirkung molekularer Mengen von Phosphorpentachlorid und salzsaurem Phenacylanilid bei 100° unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Nach Beendigung derselben wurde

die wieder erkaltete Masse zur Entfernung vorhandenen Phosphor-
oxychlorids mit Petroleumäther gewaschen, und nach wiederholtem
Umkristallisiren aus Schwefelkohlenstoff das Nitril im Zustande der
Reinheit erhalten.

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2$	Gefunden
N 7.25	7.53 pCt.

Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril.

Durch allmähliche Vereinigung von 10 Theilen (1 Mol.) in con-
centrirter Essigsäure gelöstem Diphenylpseudoamphiphenacylnitril mit
3.6 Theilen (2 Mol.) gepulvertem Natriumnitrit habe ich schon früher
eine in gelben Prismen oder spitzen Blättchen krystallisirende Substanz
erhalten und unter dem Namen Dinitrosodiphenyldiisöindol näher be-
schrieben.

Die Wiederholung seiner Analyse bestätigte die damals gefundene
Zusammensetzung:

Ber. für $C_{28}H_{20}N_4O_2$	Gefunden
C 75.68	75.36 pCt.
H 4.50	4.74 »

Der Körper besitzt die Eigenschaft, mit Mineralsäuren wohl-
charakterisirte, zinnberrothe Salze zu bilden; das salzsaure Salz
beispielsweise hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}N_4O_2 \cdot (HCl)_2$. Er
zeigt aber nicht die dem Nitrosodimethylanilin, welchem er damals
nach seinem ganzen Verhalten am ehesten an die Seite gestellt werden
konnte, eigene Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenol und Schwefelsäure.

Dieser Umstand musste den Zweifel wachrufen, ob hier wirklich
ein Nitrosokörper vorliege, und ich habe damals nicht unterlassen,
der Möglichkeit zu gedenken, dass er vielleicht »zu derselben Gruppe
von Nitrosoverbindungen gehöre wie das Nitrosoindoxyl Baeyer's«,
welches dieser Forscher inzwischen bekanntlich als Isonitrosopseudo-
indoxyl und als zu den V. Meyer'schen Isonitrosoverbindungen
gehörig erkannt hat.

Dieser Zweifel gewann an Boden, als sich bei der Wiederaufnahme
der Untersuchung herausstellte, dass die Substanz nicht nur basische,
sondern auch saure Eigenschaften hat.

Es gelingt nämlich mit Leichtigkeit, ein Natriumsalz darzu-
stellen, indem man den Körper in der Wärme in verdünnter Natron-
lauge löst — er löst sich darin mit orange-gelber Farbe — und heisse
concentrirte Lauge bis zur beginnenden Trübung hinzufügt. Beim
Erkalten scheiden sich alsdann lange goldgelbe prismatische Nadeln
aus, welche auf dem Platinfilter möglichst schnell abgesaugt, zwischen

unglasirten Porzellanplatten abgepresst und, im Exsiccator getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{28}H_{18}N_4(O Na)_2$		I.	II.
C	68.85		69.24	— pCt.
H	3.69		4.20	— „
Na	9.43		—	9.66 „

Aus alledem geht hervor, dass in dem Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril ein wahrer Nitrosokörper jedenfalls nicht vorliegt; eher dürfte man vermuthen, es gehöre in die Klasse der V. Meyerschen Isonitrosoverbindungen und enthalte zwei zweiwerthige Gruppen = N(OH), die in diesem Falle je an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein würden.

Gleichwohl haben vorläufig in diesem Sinne aufzustellende Formeln nur einen problematischen Werth.

Uebrigens habe ich nicht nachzuweisen vermocht, dass die Substanz beim Erhitzen mit Salzsäure, ohne oder mit Druck, Hydroxylamin abspaltet.

Mono- und Dinitrodiphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril.

Das zinnoberrothe salpetersaure Salz des Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitrils löst sich beim Erwärmen mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.18 darin zunächst auf, alsbald aber scheiden sich gelbe Nadelchen ab, die, ohne die geringsten basischen Eigenschaften zu besitzen, sich in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe lösen.

Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erweisen sie sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemenge zweier Substanzen; neben kugelartigen, aus concentrisch gruppirten Blättchen bestehenden Gebilden, befinden sich prismatische Nadelchen.

Eine Trennung zu versuchen, musste bisher wegen Materialmangels unterbleiben.

Die Analyse des bei 203° schmelzenden Produktes deutet auf ein Gemenge von Mono- und Dinitrodiphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril hin.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{28}H_{19}N_5O_4$	$C_{28}H_{18}N_6O_6$	
C	68.71	62.92	65.38 pCt.
H	3.89	3.37	4.04 „

Ich beabsichtige, die Untersuchung dieser Körper weiter zu verfolgen, und hoffe durch Einwirkung des Anilins auf die drei theoretisch möglichen und jetzt sämtlich zugänglichen Mononitrophenacylbromide zweckentsprechende Ergebnisse zu sammeln, die ich nicht verfehlen werde, seiner Zeit der Gesellschaft mitzuthemen.

27. Alex. Classen: Bemerkungen zu der Antwort des Herrn Wieland.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Nachdem ich in meiner Entgegnung auf die Kritik des Hrn. Wieland betont habe, dass in letzterer nicht einmal das Princip der elektrolytischen Trennung des Eisens von Mangan richtig wiedergegeben ist, bringt Hr. Wieland in einer »Antwort«, im Interesse seiner Fachgenossen, ein halbes Dutzend Zahlenbelege zur Begründung seiner Kritik. Diese Belege sind für mich besonders interessant und auffallend, als gerade bei den Mengenverhältnissen, bei welchen die Trennung des Eisens von Mangan ohne nochmalige Lösung des Manganniederschlags gelingt, Hr. Wieland die grössten Differenzen aufzuweisen hat. Indem nun Hr. Wieland die gefundene Menge von Eisen auf 100 Theile des eingewogenen Eisenmetalls, und nicht auf die eingewogene Mischung von Eisen und Mangan berechnet, erhält er, da nur 0.1 bis 0.14 g Eisen angewendet werden, Differenzen von 1 bis 2 mg, entsprechend ebensoviele Procente. Hr. Wieland beurtheilt in gleicher Weise auch die in meiner Entgegnung erbrachten neuen Zahlenbelege und meint, ich hütete mich wohl, meine Zahlenbelege in Procenten anzugeben, wobei die Fehler in die Augen seiner Fachgenossen springen würden. Diese, sowie auch eine zweite Insinuation, dass ich gerade nicht die schlechtesten Beleganalysen angegeben habe, weise ich entschieden zurück und bemerke, dass es Jedem unbenommen bleibt die Zahlen in Procenten umzurechnen. Diese Umrechnung haben meine Beleganalysen auch keineswegs zu fürchten, nur beziehe ich, wie jeder Analytiker, die Procente von Eisen auf die künstlich hergestellte Eisenmanganverbindung. Wenn Hr. Wieland die Zahlenbelege anerkannter Methoden in seiner Weise interpretiren will, so wird schliesslich keine Trennungsmethode existiren, welche Gnade vor seinem Auge findet.