

In dem Oxydationsproduct waren ungefähr 30 pCt. vom Gewicht des angewandten Oeles an *o*-Nitrobenzoesäure enthalten. Ich vermute jedoch, dass das Oel selbst weit mehr des *o*-Nitroacetophenons enthält, dass jedoch bei der Oxydation ein erheblicher Theil der Orthoverbindung zerstört wird oder doch in Säure anderer Stellung übergeht. Jedenfalls ist durch die obigen Versuche ausser Zweifel gestellt, dass beim directen Nitriren des Acetophenons erhebliche Mengen von *o*-Nitroacetophenon gebildet werden können.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

443. C. Engler und E. Hassenkamp: Ueber einige Derivate des Dibromacetophenons.

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dibromacetophenon erhält man am bequemsten durch allmähigen Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten Acetophenon, Erwärmen der vorher kalt gestandenen Mischung auf 65—70° und Einguss in kaltes Wasser. Die zuerst als ölige Masse sich ausscheidende Bromverbindung erstarrt nach kurzer Zeit zu krystallinischen Kuchen und kann durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther leicht rein erhalten werden. Ausbeute ca. 80 pCt. der berechneten.

Das Dibrommetanitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$, stellt man durch Eintragen der Dibromverbindung in Salpetersäure von mindestens 1.4 spezifisches Gewicht dar, und da die Reaction sehr leicht weiter geht, namentlich sehr leicht Nitrobenzoesäure gebildet wird, nimmt man die Einwirkung am Besten in kleinen Portionen vor. Das Product wird in kaltes Wasser gegossen und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen; gelblich gefärbten, tafelförmigen bei 59° schmelzenden Krystallen resultirt. Eine Brombestimmung ergab 49.22 pCt. (berechnet 49.53 pCt.)

Ausser in Alkohol löst sich die neue Verbindung in Aether und Benzol leicht auf, sie kann auch durch Lösen von einem Molekül Monobrommetanitroacetophenon in Eisessig und Zusatz von einem Molekül Brom unter Erhitzung im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° C. erhalten werden, wodurch zugleich, da die Metastellung der Nitrogruppe in der Monobromverbindung feststeht, nachgewiesen ist,

dass auch die neue Dibromverbindung die Nitrogruppe in der Metastellung enthält. Ueber einige Derivate dieser neuen Verbindung hoffen wir demnächst berichten zu können.

Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon. Trägt man Dibromacetophenon in concentrirtes alkoholisches Ammoniak ein und überlässt die Mischung einige Tage sich selbst, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth, dann dunkelbraun und scheidet eine bedeutende Menge roth gefärbter Krystalle von Bromammonium ab. Da die Lösung stark nach Bromoform roch und wir eine Mitwirkung des Alkohols befürchteten, wurde wässriges Ammoniak direct auf das feste Dibromacetophenon zur Einwirkung gebracht, wobei sich jedoch zeigte, dass in Folge Ueberlagerung einer neuen festen Verbindung die inneren Theile des Dibromids der Einwirkung entgingen. Deshalb wurde dann schliesslich das Dibromacetophenon in Benzol gelöst und mit starkem wässrigem Ammoniak unter oft wiederholtem Schütteln in emulsionsartiger Mischung erhalten. Unter Gelbfärbung schieden sich aus der Flüssigkeit allmählich goldgelbe Blättchen aus, die nach Trennung der beiden Schichten in dem Benzol suspendirt blieben und in diesem von der wässrigen Schicht mittelst Scheidetrichter getrennt werden konnten.

In dem von den gelben Blättchen abfiltrirten Benzol, das ebenfalls einen stark an Bromoform erinnernden Geruch besitzt, ist eine harzartige Substanz gelöst, aus der wir bis jetzt keinen einheitlichen Körper isoliren konnten. Die wässrige Flüssigkeit enthält einen durch Eindampfen in schönen Krystallen zu erhaltenden Körper, der sich nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten, auch nach ausgeführter Analyse (gefunden 69.32 pCt. Kohlenstoff, 6.05 pCt. Wasserstoff und 11.5 pCt. Stickstoff) als Benzamid erwies. Die Bildung dieses Körpers verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach nach der Gleichung:



Jene nach Bromoform riechende Substanz wäre demnach Methylbromid. Haben wir diesen Körper wegen seines dem Benzol so nahe kommenden Siedepunktes auch nicht vollkommen rein darstellen können, so spricht doch der hohe Bromgehalt in Verbindung mit dem eigenthümlichen Geruch und die Entstehung grosser Mengen Benzamid für den theilweisen Verlauf der Reaction in angedeuteter Richtung.

Die in kaltem Benzol und in Wasser unlöslichen gelben Blättchen, sind auch in Aether, Chloroform und anderen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich, lassen sich jedoch aus heissem Alkohol umkrystallisiren und zeigen dann schliesslich einen Schmelzpunkt von 191—192°.

Bei der Analyse wurde

	Gefunden			Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{12}N_2O$
	I.	II.	III.	
C	77.58	77.71	—	77.41 pCt.
H	5.09	5.04	—	4.83 »
N	—	—	10.84	11.29 »

Forer¹⁾ hat Anfangs dieses Jahres durch Reduction aus dem Indirubin eine Substanz der gleichen Zusammensetzung, das Indileucin, dargestellt. Diese gleiche Zusammensetzung und auch das ähnliche Verhalten gegen verschiedene Reagentien, besonders aber der Umstand, dass das Indileucin vom Indol abgeleitet werden kann, während der neue Körper in naher Beziehung zum Isoindol steht, veranlassten uns demselben vorerst den Namen Isoindileucin bei zu legen.

Das Isoindileucin besitzt nur schwach basischen Charakter, wird von verdünnten Säuren kaum angegriffen, löst sich dagegen in concentrirten in der Wärme mit gelber Farbe auf und scheidet sich dann beim Erkalten meist in Form salzartiger durch Wasser leicht zersetzbarer Verbindungen wieder aus. Eine charakteristische Reaction besteht in der prachtvoll carminrothen Färbung, welche durch Zusatz von Phenol zu seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Pikrinsaures Isoindileucin, $C_{16}H_{12}N_2O[C_6H_2(NO_2)_3OH] + H_2O$, entsteht durch Vermischen gleicher Theile Isoindileucin und Pikrinsäure in Eisessig, Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Wiederauflösung durch Erhitzen; nach einigen Tagen scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus, die bei 150^0 schmelzen. Bei $110-115^0$ getrocknet, ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	55.27	55.34 pCt.
H	3.39	3.14 »

Beim Trocknen über 110^0 ergaben drei Proben einen Verlust von 3.8 pCt., 3.75 pCt. 3.57 pCt., was einem Molekül Wasser (berechnet 3.75 pCt.) entspricht.

Methylisoindileucin erhält man durch Erhitzen von Isoindileucin im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Jodmethyl unter Zusatz von alkoholischer Kalilauge auf $100-110^0$. Nach dem Ausschütteln mit Wasser und Verjagen des überschüssigen Jodmethyls bleibt eine krystallinische Masse, aus der man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen erhält. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. nach d. Formel $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$
C	77.43	77.86 pCt.
H	5.46	5.34 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 977.

Die neue Monomethylverbindung schmilzt bei 115°, ist leicht löslich in Aether, verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigt die oben erwähnte Phenolreaction nicht mehr. Jodmethyl wirkt nicht weiter darauf ein.

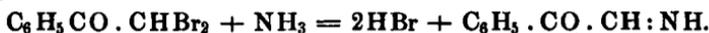
Hydroisindileucin. Um einen weiteren Anhaltspunkt für die Constitution des Isoindileucins zu gewinnen wurde dasselbe in alkoholischer Lösung einer Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Aus der mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung erhielten wir durch Fällung mit Kalilauge einen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in nicht ganz weissen krystallinischen Blättchen erhalten wurde.

Die Analyse derselben ergab:

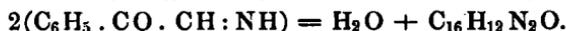
	Gefunden	Ber. nach d. Formel $C_{16}H_{14}N_2O$
C	76.50	76.80 pCt.
H	5.72	5.60 »

Dieses Hydroisindileucin löst sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform u. s. w., schmilzt bei 160° unter beginnender Zersetzung und entwickelt beim weiteren Erhitzen einen auffallenden Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe, in verdünnten Säuren nur schwer auf und bildet überhaupt keine krystallisirenden Salze. Durch Oxydation mit Chromsäure geht es wieder in das Isoindileucin über.

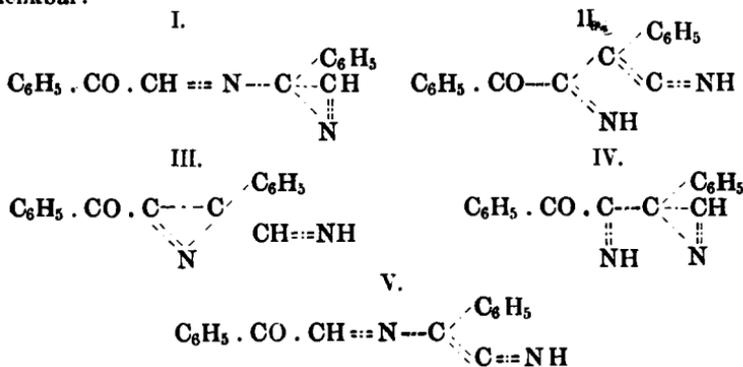
Bei Bestimmung der Constitution des Isoindileucins gehen wir von der zunächst liegenden Annahme aus, dass sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon zuerst ein Imidkörper bildet:



Durch Condensation zweier Moleküle dieses Imidkörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser bildet sich dann das Isoindileucin.

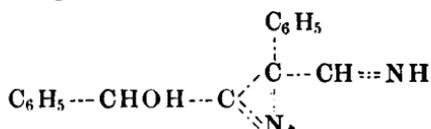


Für dieses letztere sind nun aber die folgenden 5 Structuren denkbar:

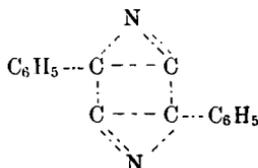


Dafür, dass noch ein Ketonsauerstoff vorhanden ist, sprechen Bildungsweise und Zusammensetzung des Hydroisindileucins, sowie die leichte Rückbildung des Isoindileucins aus demselben durch Oxydationsmittel.

Gegen Formel I. sprechen die salzartigen Verbindungen, die das Isoindileucin noch bildet, sowie der Eintritt von CH_3 beim Behandeln mit Jodmethyl. Gegen Formel II. und V. mit doppelter Kohlenstoffbindung spricht das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff und insbesondere die Rückbildung des Isoindileucins aus dem erhaltenen Reduktionsprodukt durch Chromsäure. Welche der beiden noch verbleibenden Formeln III. und IV. dem Isoindileucin zukommt, können wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Die Bildungsweise des Möhlau'schen Diphenyldisindols spricht immerhin dafür, dass auch bei der Bildung des Isoindileucins die Condensation unter Zutritt des Sauerstoffs des einen mit dem Imidwasserstoff des anderen Ketonimids vor sich gegangen ist, und dass demselben also die Formel III zukommt. In dieser letzteren findet das ganze chemische Verhalten des Isoindileucins — Verhalten gegen Säuren, Bildung des Monomethylderivats, der Pikrinsäureverbindung — seine Erklärung. Die Constitution des Hydroisindileucins wäre dann folgerichtig durch die folgende Formel ausgedrückt:



Unsere Versuche, durch weitere Abspaltung von einem Molekül Wasser von dem Isoindileucin zu der dem »Isoindol« entsprechenden Verbindung



zu gelangen, hatten bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg. Bei Behandlung mit Chlorzink, mit Phosphorsäureanhydrid, auch mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei über 200° wurde neben harzigen Producten immer wieder unzersetztes Isoindileucin erhalten. Dagegen erhält man bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Dibromacetophenon im zugeschmolzenen Rohr und bei höherer Temperatur neben viel Benzamid hauptsächlich die harzigen Nebenproducte, aber nicht den gesuchten Körper.

Da wir im hiesigen Laboratorium mit weiteren Arbeiten über Derivate des Dibromacetophenons beschäftigt sind, insbesondere auch beabsichtigen demnächst über Derivate des Nitrobromacetophenons Mittheilung zu machen, bitten wir uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu reserviren.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

444. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge einer im Journ. f. prakt. Chem. (1885, p. 48) erschienenen vorläufigen Notiz C. Beyer's »über ein Homologes des Chinolins« und einer erst kürzlich erfolgten Patentanmeldung betreffend »die Darstellung blauer Farbstoffe durch Oxydation der Condensationsproducte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin« sehen wir uns veranlasst, die Resultate in der Kürze mitzuthemen, welche wir in weiterer Verfolgung einer schon früher in Gemeinschaft mit H. Heine¹⁾ von dem einen von uns sowie auf Veranlassung des letzteren von M. Pauly²⁾ ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Aceton auf Anilin erhalten haben. Es war zunächst unsere Absicht, über die damals aufgefunden Base uns näheren Aufschluss zu verschaffen. Trotzdem wir aber bei unseren neuerdings ausgeführten Versuchen eine auf die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gut stimmende Analyse eines schwefelsauren Salzes erhalten haben, glauben wir doch mit Aufstellung einer definitiven Constitutionsformel für die Base noch zurückhalten zu sollen und bringen die folgenden Resultate über die Bildung von Chinolinkörpern, ohne damit die wohlberechtigten Prioritätsansprüche C. Beyer's beeinträchtigen zu wollen, insbesondere deshalb gerade jetzt, weil der Eine von uns durch eine über $\frac{1}{4}$ Jahr sich erstreckende Studienreise daran verhindert sein wird, diesen Gegenstand mit wünschenswerther Raschheit verfolgen zu können.

1 Mol. salzsaures Anilin wurde mit 2 Mol. Aceton mit oder ohne Condensationsmittel, als welche wir Aluminiumchlorid, Phosphorchlorür etc. zur Anwendung brachten, ca. 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Die

¹⁾ Diese Berichte VI, 642.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 220.