

Bei diesem Anlasse gestatte ich mir, zu bemerken, dass auf Seite 802 der citirten Abhandlung von K. Auwers und mir »Untersuchungen über die zweite van t'Hoff'sche Hypothese«, in der vorletzten Zeile der Anmerkung zu lesen ist: »mit fünfwerthigen Stickstoffatomen« anstatt »mit Stickstoffatomen«. Ich füge die Correctur an dieser Stelle ein, da ohne sie der Sinn der betreffenden Stelle völlig unverständlich ist.

232. Erich Braun und Victor Meyer: Ueber die Aldine.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor Kurzem haben wir an dieser Stelle eine Notiz über die Aldine und α -Amidoketone mitgetheilt¹⁾; im Folgenden möge über die Resultate dieser Untersuchungen weiter berichtet werden.

Schon vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns durch Reduction der Isonitrosoketone der Fettreihe nicht die erwarteten α -Amidoketone, sondern eine Reihe basischer Körper erhalten, welchen er den Namen »Ketine« beilegte, die aber jetzt die passendere Bezeichnung »Aldine« führen sollen, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist.

Es war zu vermuthen, dass auch die aromatischen Isonitrosoketone sich ähnlich verhalten würden.

Wir unterwarfen daher das Monooxim des Benzils der Reduction, in der Hoffnung, auf diese Weise ein tetraphenylirtes Aldin zu erhalten.

Tetraphenylaldin²⁾.

Das Oxim des Benzils wurde in Natron gelöst und zu der gelben Lösung nach und nach 5procentiges Natriumamalgam gegeben. Bei der eintretenden Reaction erwärmte sich die Flüssigkeit etwas, und es schied sich ein gelber, fester Körper ab; zugleich war Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Das Reactionsproduct wurde vom Quecksilber getrennt, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und scharf abgesaugt. Um den entstandenen Körper von den in erheblicher Menge gebildeten Nebenproducten zu befreien, wurde die Masse über Schwefelsäure gut getrocknet und mit kaltem Alkohol verrieben, der Rückstand abfiltrirt und noch tüchtig mit kaltem Alkohol ausgewaschen, in dem der Körper

¹⁾ Diese Berichte XXI, 19.

²⁾ Vgl. auch Polonowska, diese Berichte XXI, 490.

fast unlöslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in möglichst wenig Chloroform, worin er schon in der Kälte leicht löslich ist, aufgelöst und mit viel Alkohol wieder ausgefällt. Die so erhaltene Krystallmasse war aber, wie einige Analysen zeigten, noch nicht völlig rein. Die Substanz wurde daher schliesslich in sehr viel kochendem Alkohol gelöst, aus dem der Körper beim Erkalten in feinen, farblosen, filzigen Nadeln krystallisirte. Die so erhaltene Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 245—246°. Da dieselbe sehr schwer verbrennlich ist, so wurden die Analysen mit Bleichromat ausgeführt und bei der Kohlenstoffwasserstoffbestimmung mehrere Stunden im Sauerstoffstrome geglüht.

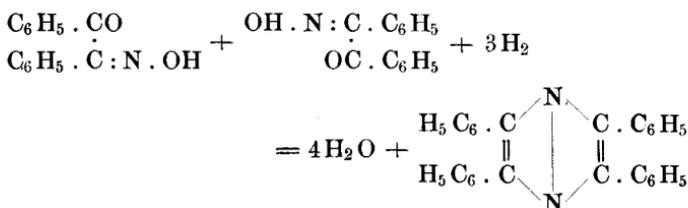
I. 0.0948 g Substanz lieferten 0.3044 g Kohlensäure und 0.0528 g Wasser.

II. 0.1415 g Substanz lieferten 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 753 mm Druck.

| Ber. für C ₂₈ H ₂₀ N ₂ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 87.50 | 87.55 | — pCt. |
| H | 5.21 | 6.19 | — » |
| N | 7.29 | — | 7.49 » |

Es lag mithin das erwartete Tetraphenylaldin vor.

Die Bildung des Körpers lässt sich folgendermassen veranschaulichen:



Das Tetraphenylaldin ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Chloroform schwer löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt es eine schöne Farbenreaction. Es löst sich in derselben mit intensiv orangerother Farbe, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Der Körper ist also nicht basisch. Dies wurde dadurch bestätigt, dass es nicht gelang, ein salzsaures oder pikrinsaures Salz von demselben darzustellen. Der Körper wurde in wenig Chloroform gelöst und ein langsamer Strom von trockenem Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung blieb hierbei völlig klar, und nach Verdunsten des Chloroforms schied sich das Tetraphenylaldin unverändert wieder ab. Auch als man eine Lösung des Körpers in Chloroform mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Chloroform wochenlang zusammen im verschlossenen Kölbchen stehen liess, blieb die Flüssigkeit unverändert.

Ebensowenig reactionsfähig zeigte sich das Tetraphenylaldin bei der Reduction, durch welche es in ein Hexahydroproduct übergeführt werden sollte. Kochender Aethyl- und Amylalkohol mit Natrium, Zinkstaub und Eisessig und andere Reductionsmittel erwiesen sich, wenigstens unter den innegehaltenen Bedingungen, wirkungslos.

Um das Tetraphenylaldin näher zu charakterisiren, stellten wir ein Nitroderivat desselben dar. Das Tetraphenylaldin wurde in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure eingetragen, in der es sich leicht unter geringer Wärmeentwicklung löste. Die klare Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein voluminöser, gelblich weisser Körper ausschied, welcher abgesaugt und getrocknet wurde; derselbe zeigte nicht mehr die für das Tetraphenylaldin charakteristische Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure. Der so erhaltene Nitrokörper ist in Alkohol, Aether und Ligroin unlöslich, leichter löslich dagegen in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Aus diesen Lösungsmitteln konnte die Verbindung jedoch nicht krystallisirt erhalten werden.

Der Körper zeigte keinen glatten Schmelzpunkt; derselbe lag zwischen 130 und 140°. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers ergab folgendes Resultat:

0.1154 g Substanz lieferten 15.03 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 755 mm Druck.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{28}H_{16}N_6O_3$ | Gefunden |
| N 14.89 | 14.43 pCt. |

Die Substanz ist also Tetranitrotetraphenylaldin.

In analoger Weise, wie das Tetraphenylaldin, versuchten wir das

Diphenylaldin

darzustellen. Wir hofften auf diesem Wege zum Isoindol zu gelangen. Wir gingen aus von dem Isonitrosoacetophenon, für welches Claisen¹⁾ vor kurzer Zeit eine äusserst bequeme Darstellungsmethode angegeben hat.

Das nach seiner Methode dargestellte Keton



versuchten wir nun zu reduciren; hierbei erwies sich als bestes Reductionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure, denn Natriumamalgam wirkte nicht in derselben Weise, wie bei dem Oxim des Benzils. Es wurde etwa die dreifache Menge des zur Reduction erforderlichen Zinnchlorürs mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, der Nitrosokörper hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade digerirt; es entstand alsbald eine vollkommen klare dunkelgelbe Lösung, welche mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis in

¹⁾ Diese Berichte XX, 2194.

einer kleinen Probe auf Zusatz von kaltem Wasser sich kein fester Körper — unangegriffenes Isonitrosoacetophenon — mehr ausschied! Darauf wurde die Flüssigkeit stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff das Zinn vollständig ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der noch nicht zinnfreie Rückstand musste wiederholt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden und wurde dann mit Wasser, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen, die Lösung filtrirt und dann mit Ammoniak übersättigt. Es schied sich ein voluminöser rothgelb gefärbter Niederschlag aus, welcher abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so erhaltene rothgelbe Pulver war ziemlich leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol und noch weniger in Aether; aus heissem Alkohol krystallisirte es beim Erkalten in langen, orangefarbenen Nadeln. Als wir nun das Verhalten dieses Körpers gegen Salzsäure prüften, um seine basischen Eigenschaften noch einmal festzustellen, fanden wir zu unserem Erstaunen, dass sich in verdünnter Salzsäure auch nicht eine Spur von demselben mehr löste; nur in heisser concentrirter Salzsäure löste er sich auf, fiel aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Der Körper zeigte also in dieser Beziehung jetzt eine merkwürdige Aehnlichkeit mit dem Isoindol, dessen Bildung wir ja ursprünglich bei der Reduction des Isonitrosoacetophenons erwartet hatten; auch der Schmelzpunkt war nahezu derselbe. Worin konnte nun diese eigenthümliche Umwandlung ihren Grund haben, welche veranlasste, dass eine klare, salzsaure Lösung des Körpers bei der Fällung mit Ammoniak eine Substanz liefert, welche die Fähigkeit, sich in verdünnten Säuren zu lösen, gänzlich verloren hat? Offenbar musste eine im freien Zustande wenig stabile Base vorliegen, welche leicht unter Verlust ihres basischen Charakters in einen stabileren Körper übergeht, deren Salze aber in sauren oder neutralen Lösungen völlig beständig sind. Der Gedanke drängte sich auf, es könne diese Base vielleicht ein α -Amidoketon sein, dessen geringe Stabilität nicht überraschen konnte, da ein solches Amidoketon bisher überhaupt nie hat isolirt werden können und bisher für nicht existenzfähig gehalten worden ist.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, beschlossen wir, die vermeintliche Base zunächst überhaupt nicht in Freiheit zu setzen, sondern sie vorerst als Chlorhydrat zu untersuchen. Es wurde daher eine neue Menge Isonitrosoacetophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und der schliesslich erhaltene zinnfreie Rückstand aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheiden sich über Schwefelsäure derbe, farblose Krystalle ab. Das so erhaltene salzsaure Salz ist ein sehr beständiger Körper und kann beliebig oft aus Wasser umkrystallisirt werden; selbst durch Erwärmen auf 110° verändert es sich nicht. Die Krystalle schmelzen bei 183

bis 184° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Eine Eigenthümlichkeit dieses Körpers mag hier noch erwähnt werden: beim Abfiltriren und Abpressen desselben zwischen Fliesspapier wird das letztere schön rosa gefärbt.

Die fein gepulverten Krystalle wurden einer vollständigen Analyse unterworfen.

I. 0.2050 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.4240 g Kohlen- säure und 0.1208 g Wasser.

II. 0.1634 g Substanz gaben 11.85 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 754 mm Druck.

III. 0.1158 g Substanz gaben 8.65 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 743 mm Druck.

IV. 0.1734 g Substanz gaben 0.1426 g Chlorsilber.

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|--------------------------|-------|----------|------|------|---------|
| für $C_8H_9NO \cdot HCl$ | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 55.98 | 56.38 | — | — | — pCt. |
| H | 5.83 | 6.53 | — | — | — » |
| N | 8.17 | — | 8.50 | 8.62 | — » |
| Cl | 20.69 | — | — | — | 20.36 » |

Diese Analysen bestätigen die oben ausgesprochene Vermuthung, dass sich durch Reduction von Isonitrosoacetophenon mit Zinnchlorür in saurer Lösung das salzsaure Salz eines α -Amidoketons



des

Esoamidoacetophenons

bildet.

Zum Beweise dafür, dass in der That das salzsaure Salz einer primären Base vorlag, mag noch angeführt werden, dass die Substanz mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt deutlich die Carbyl- aminreaction zeigte.

Was die Ausbeute bei der Reaction betrifft, so erhält man aus dem rohen Isonitrosoacetophenon 70 pCt. der theoretischen Menge an salzsaurem Salz.

Das salzsaure Esoamidoacetophenon liefert mit Platin- und Gold- chlorid schön krystallisirende Doppelverbindungen.

Zur Darstellung des

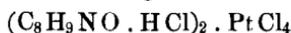
Platindoppelsalzes

wurde die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, worauf sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausschied. Dieser ist in Wasser löslich, wenig dagegen in Alkohol und Aether. Er wurde daher abgesaugt, mit Alkohol-Aether ausgewaschen und aus wenig verdünntem Alkohol

umkrystallisirt. Man erhält ihn so in feinen, langen, gelben Nadeln, welche über 200° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Analyse hinterliessen:

0.0708 g Substanz 0.0206 g Platin, entsprechend 29,09 pCt. Platin.

Die zu erwartende Verbindung



fordert 28.89 pCt. Platin.

Die

Goldverbindung

fällt als dicker, eigelber Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit kaltem Wasser, in dem er fast unlöslich ist, ausgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen des Salzes über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht hinterliessen:

0.1670 g Substanz beim Glühen 0.0696 g Gold, entsprechend 41.67 pCt. Gold.

Das Salz $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ erfordert 41.41 pCt. Gold.

Dieses Goldsalz kann auch aus Wasser, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt werden; man erhält es dann in feinen, goldgelben Nadeln. Es scheidet sich aber leicht beim Auskrystallisiren etwas metallisches Gold ab, namentlich wenn man die Lösung erwärmt.

Endlich wurde auch noch das

Schwefelsaure Salz

des Esoamidoacetophenons — durch Erwärmen des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure — dargestellt. — Die concentrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das Sulfat schoss in langen, spiessigen Krystallen an, welche zur Analyse noch einmal aus möglichst wenig kaltem Wasser umkrystallisirt wurden.

Eine Schwefelsäurebestimmung lieferte Zahlen, welche auf ein saures schwefelsaures Salz stimmen.

0.1286 g Substanz gaben 0.1292 g Baryumsulfat.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ | Gefunden |
| SO_3 34.33 | 34.52 pCt. |

Es kam nun darauf an, die freie Base, das Esoamidoacetophenon, zu isoliren. Da die Vermuthung nahe lag, dass bei dem früheren Versuche die Gegenwart der Luft schädlich gewirkt habe, so wurde jetzt beim Abscheiden der Base die Luft vollkommen ausgeschlossen. Zu dem Zweck wurde das salzsaure Salz in einem Kölbchen in kaltem, ausgekochtem, luftfreiem Wasser gelöst und fortdauernd Wasserstoff in den Kolben geleitet. Sodann wurde die berechnete Menge Aetznatron, ebenfalls in luftfreiem Wasser gelöst, hinzugesetzt; die Flüssigkeit blieb anfangs klar, färbte sich aber bald röthlich und es schied

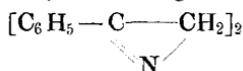
sich allmählich ein schwach röthlich gefärbter Niederschlag ab. Nach einigen Stunden war die Ausscheidung vollendet. Der Niederschlag wurde darauf im Wasserstoffstrome abfiltrirt. Das Auswaschen des Körpers geschah ebenfalls mit kaltem, ausgekochtem, luftfreiem Wasser. Der feuchte Niederschlag wurde dann mit dem Filter auf eine Thonplatte gelegt und sofort über Schwefelsäure in einen Exsiccator gebracht, welcher evacuirt wurde. Wir erhielten auf diese Weise ein schwach röthliches Pulver, welches sich leicht in Salzsäure löste, also ein basischer Körper war. Sein Schmelzpunkt lag bei 95—96°, bei höherem Erhitzen wurde er schwarz und theilweise zersetzt. Der Körper giebt eine schwache Carbylaminreaction. — Seine Analyse ergab:

- I. 0.1302 g Substanz gaben 0.3636 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
 II. 0.2132 g Substanz gaben 0.5934 g Kohlensäure und 0.1174 g Wasser.
 III. 0.0910 g Substanz lieferten 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762 mm Druck.
 IV. 0.1330 g Substanz lieferten 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck.

| | Berechnet | |
|---|--|---|
| | für C ₈ H ₉ NO (Freie Base) | für C ₈ H ₇ N (Freie Base — 1 Mol. H ₂ O) |
| C | 71.11 | 82.05 pCt. |
| H | 6.67 | 5.98 » |
| N | 10.37 | 11.96 » |

| | C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O (2 Mol. freie Base — 1 Mol. H ₂ O) | C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O (2 Mol. freie Base — 1 Mol. H ₂ O — 2H) | Gefunden | | | |
|---|--|---|----------|-------|-------|---------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 76.19 | 76.18 | 76.16 | 75.89 | — | — pCt. |
| H | 6.35 | 5.60 | 6.14 | 6.12 | — | — » |
| N | 11.11 | 11.20 | — | — | 11.67 | 11.76 » |

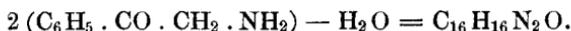
Diese Analysen überraschten uns allerdings anfangs, jedoch konnten wir wegen ihrer guten Uebereinstimmung an der Richtigkeit nicht zweifeln. Wenn wir auch kaum erwarteten, das freie Isoamidoacetophenon unter den Händen zu haben, so hatten wir doch die Vermuthung gehegt, dass dasselbe beim Abscheiden aus seinem salzsauren Salze unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln und durch nachheriges Trocknen durch innere Anhydridbildung in den Körper



übergehen würde.

Die Analysen schliessen diese Annahme aus; aber es lag die Möglichkeit vor, in Betracht zu ziehen, dass beim Abscheiden aus

dem salzsauren Salze 2 Moleküle des Esoamidoacetophenons unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammengetreten seien zu einer Verbindung von der Formel:



Auf einen solchen Körper stimmen in der That, wie ein Blick auf die oben gegebene Zusammenstellung lehrt, die bei den Analysen gefundenen Zahlen annähernd, doch musste es auffallen, dass in beiden Fällen der gefundene Wasserstoffgehalt nicht unerheblich hinter dem von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ geforderten zurückblieb. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass ein Theil der Substanz bereits in den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ übergegangen war.

Nachdem der Körper einmal in trockenem Zustande erhalten worden war, konnte er dem Einflusse der Luft ausgesetzt werden, ohne seine basische Natur zu verlieren, ja er liess sich sogar recht gut aus mässig erwärmtem Alkohol umkrystallisiren. Beim Erkalten krystallisiren feine, sternförmig gruppirte Nadeln aus, welche mit wenig Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält die Base auf diese Weise als schwach rosa gefärbte Krystalle, welche sich leicht in Salzsäure lösen. Der Schmelzpunkt des Körpers war jetzt erheblich gestiegen; er lag bei $118 - 119^\circ$. Eine nochmalige vollständige Analyse des umkrystallisirten Körpers zeigte, dass nunmehr die reine, wasserstoffärmere Base, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ vorlag.

I. 0.1395 g Substanz gaben 0.3916 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

II. 0.1121 g Substanz lieferten 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ | Gefunden | |
|---|---|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 76.81 | 76.56 | — pCt. |
| H | 5.60 | 5.99 | — » |
| N | 11.20 | — | 11.59 » |

Es war von Interesse, zu erfahren, ob die Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Esoamidoacetophenon sofort beim Abscheiden des letzteren aus seinem salzsauren Salze erfolgt, oder ob vielleicht im frisch gefällten Zustande das Esoamidoacetophenon existirt, und erst beim Trocknen desselben allmählicher Verlust von Wasser und Wasserstoff eintritt. Die Untersuchung hat die Richtigkeit der letzteren Annahme ergeben.

Das salzsaure Esoamidoacetophenon wurde unter genauer Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit verdünnter Natronlauge gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde alsdann direct vom Filter in ein Schälchen gespült und Salzsäure hinzugefügt: Es entstand eine rothgelb gefärbte Lösung, welche vorsichtig auf dem

Wasserbade etwas concentrirt wurde, wobei sie sich allmählich fast vollkommen entfärbte. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel dann ein Platindoppelsalz als krystallinischer Niederschlag aus. Da das Salz in viel Wasser löslich, in Alkohol dagegen weniger löslich war, so wurde es nach dem Absaugen mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

0.0836 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0240 g Platin.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $[C_8H_9NO \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 28.89 | 28.71 pCt. |

Es zeigte sich also, dass auf diesem Wege dasselbe Platindoppelsalz erhalten wurde, welches, wie oben erwähnt, direct aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon dargestellt worden war. Auch darin trat die Identität beider Salze zu Tage, dass das neue Salz wie das frühere gegen 200° unter Zersetzung schmolz.

Es ist somit erwiesen, dass das Esoamidoacetophenon, $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, frisch gefällt, im feuchten Zustande wirklich existirt, dass aber beim Trocknen aus 2 Molekülen desselben 1 Molekül Wasser und 2 Atome Wasserstoff austreten und der Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ entsteht.

Wir erwähnten schon oben, dass die trockene Base $C_{16}H_{14}N_2O$ — welche, abweichend vom Esoamidoacetophenon, kein krystallisirendes Platinsalz giebt — beim Liegen an der Luft ihren basischen Charakter beibehält. Dies legte die Frage nahe, ob es denn überhaupt nöthig sei, aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit so peinlichem Ausschluss der Luft auszufällen, und ob nicht vielleicht irgend eine andere Ursache als die Gegenwart der Luft bei dem ersten Versuche die Umwandlung der Base in einen nichtbasischen Körper bewirkt habe. Wir schieden daher noch einmal aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit Natronlauge ab, indem wir alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht liessen. Trotzdem schied sich die Base in derselben Weise aus, nur war sie vielleicht etwas mehr röthlich gefärbt. Die Löslichkeit in Salzsäure und die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen der früher gewonnenen Base genau überein.

Nach dieser Beobachtung erschien es zunächst völlig räthselhaft, wie wir bei dem ersten Versuche zu jenem, dem Isoindol gleichenden Körper gekommen waren. Als wir jedoch zufällig einmal das salzsaure Esoamidoacetophenon wieder mit Ammoniak (anstatt mit Natronlauge) fällten, wurde uns der Grund dieser höchst auffallenden Erscheinungen klar. Es ist nämlich durchaus nicht gleichgültig, ob aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit Ammoniak oder mit Natronlauge frei gemacht wird. Im letzteren Falle erhält man jene ausführlich beschriebene weisse, bezw. schwach röthlich

gefärbte Base. Wendet man aber Ammoniak an, so scheidet sich allmählich ein gelber Niederschlag aus, welcher nur noch zum sehr geringen Theile in Salzsäure löslich ist. Jene Base hat sich also bei der Behandlung mit Ammoniak nur in sehr minimaler Menge gebildet, hauptsächlich dagegen ein Körper, welcher keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Derselbe ist auch in Alkohol bei weitem schwerer löslich als die Base. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir den Körper in schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 195—196° zeigten. Die vollständige Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_{16}H_{12}N_2$, und sie, sowie die Uebereinstimmung aller Eigenschaften, bewies das Vorliegen von

Isoindol.

I. 0.1824 g Substanz ergaben 0.5532 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

II. 0.1565 g Substanz lieferten 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 745 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------------------|----------|---------|
| | für $C_{16}H_{12}N_2$ | I. | II. |
| C | 82.76 | 82.71 | — pCt. |
| H | 5.17 | 5.14 | — » |
| N | 12.07 | — | 12.28 » |

Man muss daher annehmen, dass das Ammoniak auf das in Freiheit gesetzte Esoamidoacetophenon in der Weise condensirend einwirkt, dass zwei Moleküle desselben unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammentreten, und dass gleichzeitig zwei Wasserstoffatome entfernt werden.

Dass diese Umwandlung ausschliesslich durch das Ammoniak bewirkt wird und der Sauerstoff der Luft keine Rolle dabei spielt, wurde noch durch einen besonderen Versuch bewiesen. Wir bereiteten uns selbst wässriges Ammoniak, aus dem wir sorgfältig alle Luft entfernten, und fällten mit dieser Lösung genau in der oben angegebenen Weise die luftfreie Lösung des salzsauren Esoamidoacetophenons, indem wie damals sämtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurden. Doch auch bei dieser Art zu arbeiten wurde Isoindol, $C_{16}H_{12}N_2$, erhalten.

Gemäss seiner eben angeführten Structurformel muss der Körper $C_{16}H_{12}N_2$ als Diphenylaldin bezeichnet werden.

Als Diphenylaldin wird aber auch das Isoindol aufgefasst, für welches ja auch neuerdings von L. Wolff¹⁾ die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ anstatt der früher allgemein üblichen $C_{16}H_{14}N_2$ bewiesen worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 432.

In der That zeigte, wie schon erwähnt, der von uns aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon mittelst Ammoniak erhaltene Körper mit dem Isoindol völlige Uebereinstimmung.

Um die Identität beider Verbindungen mit völliger Sicherheit nachzuweisen, stellten wir uns das Isoindol nach der Vorschrift von Städel und Kleinschmidt¹⁾ dar, indem wir Bromacetophenon mit viel überschüssigem alkoholischem Ammoniak 24 Stunden lang im geschlossenen Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur stehen liessen. Die ausgeschiedene rothe Krystallmasse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser verrieben, um Bromammonium zu entfernen, und endlich mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, um alle basischen Bestandtheile herauszuschaffen. Der zurückbleibende Körper wurde scharf getrocknet und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so hellgelbe Blättchen, welche den Schmelzpunkt 194° zeigten, mithin Isoindol waren.

Dass das so erhaltene Isoindol mit dem oben gewonnenen Körper $C_{16}H_{12}N_2$ identisch ist, geht aus Folgendem hervor:

Beide Körper sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und krystallisiren daraus in gelben, glänzenden Blättchen, welche nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen. (194° und $195-196^{\circ}$).

Wurden sie im Glasröhrchen erhitzt, so gaben beide gelbe, krystallinische Sublimate, welche nicht von einander zu unterscheiden waren.

In verdünnter Salzsäure sind beide Körper unlöslich; in concentrirter Salzsäure lösten sie sich beim Erhitzen auf, wurden aber beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Lässt man die heisse salzsaure Lösung erkalten, so krystallisiren beide Körper in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus.²⁾

Endlich sei noch erwähnt, dass sich beide Körper in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, rothgelber Farbe lösen, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder ausgefällt werden.

Die Identität dieser beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper und eine gleich zu besprechende, bei der Darstellung des Isoindols gemachte Beobachtung scheinen uns geeignet, zur Aufklärung der Bildung des Isoindols aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak beizutragen.

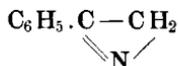
Schon Städel und Rügheimer³⁾ bemerkten, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol das Isoindol (C_8H_7N) immer nur in geringer Menge entstehe, gleichzeitig aber viele Nebenproducte, worunter sie auch einen Körper

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

²⁾ Vergl. Städel und Rügheimer, diese Berichte IX, 563.

³⁾ Diese Berichte IX, 563.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ vermutheten. Später sprach Städel die Ansicht aus¹⁾, dass die Reaction in zwei Phasen verlaufe, indem zunächst der Körper $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ sich bilde, welcher in zweiter Linie Wasser abspalte und das Isoindol liefere, welches er dementsprechend durch die Formel:



ausdrückte. Wenn auch diese Formel in Bezug auf den Wasserstoff-Gehalt (L. Wolff) und die Moleculargrösse (V. Meyer und Treadwell) unrichtig ist, so erwies sich doch die Auffassung von Städel in Bezug auf die Phasen der Reaction als gerechtfertigt. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetophenon entsteht, ausser anderen Nebenreactionen, zunächst das Esoamidoacetophenon, welches dann zum grössten Theile durch die Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak in der gleichen Weise, wie wir dies oben mitgetheilt haben, in Isoindol verwandelt wird. Es ist uns gelungen, das Esoamidoacetophenon in dem nach Städel gewonnenen Reactionsproducte nachzuweisen.

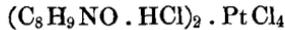
Esoamidoacetophenon aus Phenacylbromid und Ammoniak.

Als wir das Reactionsproduct aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak mit verdünnter Salzsäure verrieben, um alle basischen Bestandtheile daraus zu entfernen, fiel uns auf, dass die salzsaure Lösung röthlich gefärbt war, und dass beim Abfiltriren des zurückbleibenden Isoindols die Ränder des Filters rosa anliefen, eine Eigenthümlichkeit, welche wir stets beim Filtriren des salzsauren Esoamidoacetophenons beobachteten. Infolge dessen untersuchten wir die salzsaure Lösung näher. Dieselbe wurde zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei gerade wie beim salzsauren Esoamidoacetophenon die Rosafärbung allmählich verschwand. Von dem trocknen Rückstand wurde eine Probe mit Natronlauge versetzt; es schied sich ein schwach rosa gefärbter Körper ab und zugleich trat Ammoniakgeruch auf. Um das noch vorhandene Chlor- und Bromammonium zu entfernen, wurde der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol, dem ein wenig Aether zugesetzt war, verrieben, bis auf Zusatz von Natronlauge keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war. Alsdann wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, filtrirt und das klare Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein krystallisirtes Platinsalz ab, welches nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz der Analyse unterworfen wurde.

0.1496 g Substanz lieferten 0.0426 g Platin, entsprechend 28.48 pCt. Platin.

¹⁾ Diese Berichte X, 1832.

Das Platindoppelsalz des salzsauren Esoamidoacetophenons



erfordert aber 28.89 pCt. Platin.

Hierdurch ist die Existenz des Esoamidoacetophenons in dem Reactionsproducte von Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak sicher festgestellt.

Die Bildung des Isoindols, mag dasselbe nun aus Phenacylbromid oder Esonitrosoacetophenon entstehen — verläuft also in folgenden Phasen:

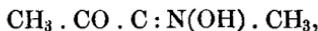
Zuerst entsteht Esoamidoacetophenon; 2 Moleküle dieser Base, die in saurer Lösung äusserst beständig ist, verlieren darauf zunächst 1 Molekül Wasser und geben die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, welche aber alsbald unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff in die Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ übergeht. Bei Gegenwart von Ammoniak (das hierbei nicht durch Natron ersetzt werden kann) verliert diese abermals 1 Molekül Wasser und liefert Isoindol (Diphenylaldin) $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

In wie weit die beiden Methylenwasserstoffatome des Esoamidoacetophenons an diesen merkwürdigen Umlagerungen theilnehmen, soll durch das Studium der entsprechenden Reactionen in der Reihe des Ketons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ geprüft werden.

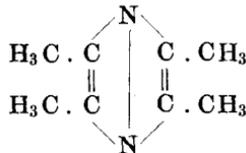
Entstehung der aliphatischen Aldine (Ketine).

Die Beobachtung, dass das Isonitrosoacetophenon durch Reduction in saurer Lösung in das salzsaure Salz eines α -Amidoketons übergeht, legte die Frage nahe, ob nicht die Nitrosoketone der Fettreihe sich ähnlich verhalten und auch zunächst α -Amidoketone ergeben möchten.

Wir wählten für die zur Prüfung der Frage vorzunehmenden Untersuchungen zunächst das Isonitrosomethyläthylketon



aus welchem bekanntlich durch Reduction das Tetramethylaldin (Dimethylketin)



erhalten worden ist. Dasselbe wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure, wie das Isonitrosoacetophenon reducirt und das Reductionsproduct mit Schwefelwasserstoff völlig entzint; aus dem erhaltenen salzsauren Salze wurde aber nicht, wie dies früher bei der Darstellung der Ketine geschah, die Base abgeschieden, sondern das Salz als solches untersucht. Dasselbe konnte im Vacuum krystallisirt erhalten werden,

ist an der Luft aber äusserst zerfliesslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem salzsauren Tetramethylaldin, das schön krystallisirt und völlig luftbeständig ist. Das Platindoppelsalz dieses salzsauren Salzes wurde in derben, dunkelrothen Krystallen gewonnen. Die Untersuchung dieser Körper ist noch im Gang, zeigt aber jetzt schon, dass auch die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction der Isonitrosoketone entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird. Hierbei entstehen vielmehr Salze, die von den Salzen der Aldine verschieden sind und erst durch Zersetzung mittelst Ammoniak die Aldine liefern.

Wir beabsichtigen unsere Versuche über die Reduction der Nitrosoketone der Fettreihe fortzusetzen und hoffen demnächst weiter über dieselben berichten zu können. Auch die Reduction des Benzilmonoxims, die, in alkalischer Lösung vorgenommen, uns das Tetraphenylaldin lieferte, soll in saurer Lösung wiederholt werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

233. Hercules Tornøe: Ueber das Trimethylen und die Bildung des Allylalkohols aus symmetrischem Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 3. April.)

Die von Hübner und Müller¹⁾ beobachtete Bildung des gewöhnlichen Allylalkohols aus symmetrischem Dichlorhydrin und Natrium in ätherischer Lösung hat sich von jeher nicht in einfacher Weise erklären lassen und kann sowohl mit mehreren anderen Thatsachen wie auch mit den herrschenden Anschauungen über die Constitution der Dichlorhydrine zur Zeit nicht in Einklang gebracht werden. Solange nur der misslungene Versuch Reboul's, das Trimethylen zu gewinnen, bekannt war, glaubte man die Ursache der von Hübner und Müller beobachteten Umlagerung in der Nichtexistenzfähigkeit der Isomeren des Propylens und des Allylalkohols erblicken zu können. Mit dieser Annahme hatte man allerdings eine Erklärung für die Unmöglichkeit, den isomeren Allylalkohol zu erhalten, die Bildung des gewöhnlichen Allylalkohols bedurfte aber immerhin einer weiteren Erklärung. Als nun das Trimethylen zuerst von Freund²⁾ und später von Gustavson³⁾ dargestellt wurde und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 168.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXVI, 367.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXXVI, 300.