

Wenn ich auch nicht der Ansicht bin, dass die vorstehenden Erörterungen jede Schwierigkeit bei Erwägung des »Für« und »Wider« aus dem Wege räumen, so glaube ich dadurch doch die grössere Berechtigung meiner Auffassung von Neuem dargethan zu haben.

358. Erich Braun und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Aldin-Bildung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass das salzsaure Esoamidoacetophenon bei der Behandlung mit Alkalien sehr eigenartige und verschieden verlaufende Umwandlungen erleidet: fällt man dasselbe mit Natronlauge, so entsteht die, in feuchtem Zustande beständige freie Base Esoamidoacetophenon, welche, ausgewaschen und feucht in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid das reine Platinsalz der ursprünglichen Base erzeugt. Wird der mit Natron gefällte Niederschlag getrocknet, so geht er, unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, in die Base $C_{16}H_{14}N_2O$ über. Dagegen erhielten wir bei Behandlung des salzsauren Esoamidoacetophenons mit Ammoniak (anstatt Natron) schliesslich Isoindol. Diese letztere Umwandlung haben wir noch etwas näher verfolgt. Wird das salzsaure Salz in luftfreiem Wasser gelöst, mit gleichfalls luftfreiem Ammoniak gefällt, der Niederschlag über Nacht stehen gelassen, im Wasserstoffstrom filtrirt, in diesem ausgewaschen und dann — ohne dass er jemals trocken geworden wäre — wieder in Salzsäure gelöst, so erhält man, neben etwas unlöslichem Rückstand, eine Auflösung, die wieder salzsaures Esoamidoacetophenon enthält. Das aus ihr dargestellte Platinsalz ergab bei der Analyse:

0.2081 g Substanz lieferten 0.0592 g Platin, entsprechend 28.45 pCt. Platin. $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ erfordert 28.89 pCt. Platin.

Wird der Niederschlag aber im Wasserstoffstrom bei 110° getrocknet, so geht er seiner Löslichkeit in Salzsäure zum erheblichen Theil verlustig, und nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liefert er wieder Isoindol in beträchtlicher Menge. — Wird der durch Fällung mit luftfreiem Ammoniak erhaltene und bei Ausschluss der Luft ausgewaschene Niederschlag feucht in den Exsiccator gebracht, und in diesem in Vacuo getrocknet, so resultirt ein Krystallpulver, welches noch zum Theil in Salzsäure löslich ist, und das — ohne jede Reinigung analysirt — einen Stickstoffgehalt von 11.9 pCt. ergab. Diese Zahl stimmt

annähernd mit dem procentischen Stickstoffgehalt der mittelst Natron ausgefällten Base $C_{16}H_{14}N_2O$ (11.2) und mit demjenigen des Isoindols (12.3).

Wir haben neulich auch hervorgehoben, dass die Bildung der aliphatischen Aldine (Ketone) aus den Isonitrosoketonen in mehreren Phasen verläuft. Reducirt man Isonitrosomethyläthylketon mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht eine Flüssigkeit, welche, nach dem Entzinnen, mit Alkali zwar Tetramethylaldin ergibt, welche aber doch ein Salz dieser Base noch nicht in Lösung enthält. Denn mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren, niemals alkalisch gemachten Lösung ein Platinsalz, das von demjenigen des Tetramethylaldins vollkommen verschieden ist. Die Isolirung desselben setzt zunächst die völlige Entfernung des gleichzeitig gebildeten Salmiaks aus dem salzsauren Salze voraus. Die zinnhaltige Lösung wird abwechselnd mit Schwefelwasserstoff behandelt, eingedampft, wieder aufgenommen, abtrmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis alles Zinn entfernt ist, was in der Regel oftmalige Behandlung erfordert. Das zinnfreie Chlorhydrat wird durch häufige Extraction mit Aetheralkohol von jeder Spur Salmiak befreit. Man erhält ein zerfliessliches Salz, welches von dem luftbeständigen Tetramethylaldinsalz durchaus verschieden ist, wengleich es, wie schon erwähnt, mit Alkali behandelt, Tetramethylaldin erzeugt. Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid behandelt, so krystallisirt ein Platinsalz, welches, bei 80° getrocknet, constantes Gewicht annimmt und nun einen Platingehalt von 41.3 pCt. zeigt, während das Platinsalz des Aldins (Dimethylketins) 35.8 pCt. Platin enthält. Die Untersuchung dieses interessanten Salzes ist noch nicht beendet.

Die Erscheinung, dass α -Isonitrosoketone bei der Reduction in saurer Lösung ganz andere Producte liefern wie in alkalischer, ist eine allgemeine. Wir haben neulich mitgetheilt, dass das Monooxim des Benzils, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO) \cdot C_6H_5$, bei der Reduction mit Natriumamalgam Tetraphenylaldin liefert und haben über diese Substanz, welche zuerst von Japp im Jahre 1886 auf ganz andere Weise erhalten worden ist¹⁾, berichtet. Aber auch hier verläuft die Reaction total anders, wenn in saurer Lösung reducirt wird. Das bei alkalischer Reduction entstehende Tetraphenylaldin ist ein Körper, der, wie Isoindol, [Diphenylaldin] wenig basischen Charakter zeigt. Reducirt man aber das Monooxim des Benzils mit Zinnchlorür und Salzsäure, so resultirt, nach dem Ausfällen des Zinns, eine wohl characterisirte Base, deren salzsaures Salz ohne Veränderung eingedampft werden kann. Die mit Natronlange ausgefällte Base ist farblos, krystallinisch, in Aether u. s. w.

¹⁾ Journal of the chemical Society, Dec. 1886, 825 u. February 1887, 98.

löslich, und vom Tetraphenylaldin in jeder Hinsicht verschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht auf. Der Stickstoffgehalt beträgt 6.46 pCt., ein Werth, der ziemlich genau mit dem für die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, sowie dem für die Base $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ von Polonowska berechneten übereinstimmt; erstere Base erfordert 6.64 pCt., letztere 6.57 pCt. Stickstoff.

Eine nähere Untersuchung dieser Base haben wir zur Zeit noch nicht vorgenommen, uns lag zunächst nur daran zu constatiren, dass auch hier nicht, wie in alkalischer Lösung, Aldinbildung erfolgt, sondern in saurer Lösung ein ganz anders gearteter Körper erhalten wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

359. F. Herrmann: Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküles.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Verlauf eines Zeitraumes von beinahe 14 Jahren haben sich die von van't Hoff und Le Bel zuerst angestellten Betrachtungen über die Lage der Atome im Raume eine wohl ernstlich nicht mehr zu bestreitende Anerkennung erworben. Es dürfte nur wenige Chemiker geben, welche angesichts der mit jedem Jahre sich häufenden thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit dieser Anschauungen es leugnen, dass die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, die bei der sogenannten doppelten Bindung von Kohlenstoffatomen beobachteten Isomeriefälle auf etwas Anderes zurückzuführen sind, als auf die durch die Theorie vorgesehene Verschiedenartigkeit der relativen räumlichen Lage der Atome innerhalb des Moleküles.

Das eigentliche Wesen der van't Hoff'schen Anschauungen beruht auf der Identificirung des chemischen Atomes mit seinem Orte im Raume. Es ist dem Geiste dieser Hypothese fremd, irgend welche Voraussetzungen über die Natur des chemischen Atomes zu machen, es wird dasselbe, um einen zwar unlogischen, aber allgemein verständlichen Ausdruck zu gebrauchen, als materieller Punkt betrachtet. In der neuen Schrift von van't Hoff¹⁾ ist dieser Umstand mit viel grösserer Schärfe, als in der älteren »la chimie dans l'espace« hervorgehoben.

¹⁾ Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam, Bazendijk 1887.