

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Platinchlorid massenhaft kleine Krystalle aus. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, gelben flachen Prismen, welche unter Zersetzung bei 210—212° schmelzen.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$		
Platin	25,53	25,52 pCt.

Das Glyoxalin und seine Abkömmlinge scheinen nach den Untersuchungen wie von Wyss¹⁾ so von Wallach und von Radziszewsky keine Acetyl- und keine Benzoylderivate bilden zu können. Auch mir ist es nicht gelungen gut charakterisirte entsprechende Verbindungen des Methylphenyloxazols darzustellen, da Essigsäureanhydrid auf diesen Körper, soweit ersichtlich, gar nicht einwirkte, während Benzoësäureanhydrid ein zähes, anfangs gelbes Product lieferte, welches nicht krystallisirte und also auch nicht rein werden konnte.

Die Alkylierung des Methylphenyloxazols zu versuchen, sowie die Einwirkung substituirtter Ammoniake auf das Methylphenyloxazol²⁾ zu studiren, war mir in Folge Zeitmangels leider nicht möglich.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. O. Merz.

411. W. Staedel: Ueber Phenacylverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung].

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren³⁾ habe ich im Vereine mit O. Siepermann eine Base beschrieben, welche aus Dimethylanilin und Phenacylbromid entstehend, als Methylphenacylanilid bezeichnet werden konnte. Seitdem sind in meinem Laboratorium noch mehrere analoge Verbindungen aus anderen tertiären Basen dargestellt worden. Bei allen diesen Verbindungen konnte ich beobachten, dass sie sich nach

¹⁾ Diese Berichte X, 1367.

²⁾ Abgesehen von der Ueberführung noch anderer Oxazole in Imidazole, dürfte es jetzt Interesse haben, zu ermitteln: Ob sich solche Imidokörper nicht auch, namentlich bei Zuhülfenahme geeigneter Metallverbindungen, aus Thiazolen darstellen lassen.

³⁾ Diese Berichte XIV; ausführl.: O. Siepermann, Inauguraldissert., Tübingen 1881.

längerem Aufbewahren von selbst zersetzt und in halbflüssige, stark nach Bittermandelöl riechende Massen verwandelt hatten, aus welchen scharf definirbare Substanzen nur schwer abzuscheiden waren. Das Erwärmen dieser Basen mit Alkohol und Chlorzink oder Chlorzink allein führte jedoch zur Gewinnung schön krystallisirender Substanzen.

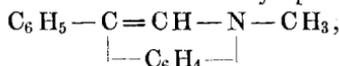
Die Untersuchung der hierbei stattfindenden Reaction konnte leider aus mancherlei Gründen nur sehr langsam und mit häufigen Unterbrechungen weiter geführt werden, wurde jedoch zu keiner Zeit aus dem Auge verloren.

L. Wolff's¹⁾ interessante Beobachtung, dass aus Bromlävulin-säure und Anilin eine zur Klasse der Indole gehörige Verbindung entstehe, rückte diese meinen früheren Wahrnehmungen bezüglich der Phenacylverbindungen in ein neues Licht. Die Untersuchung wurde von Neuem aufgenommen und hat denn auch bereits zur Feststellung der Thatsache geführt, dass sich aus Phenacylaniliden mit grösster Leichtigkeit Indole herstellen lassen.

Das aus Methylphenacylanilid erhältliche Product, nach der Analyse $C_{15}H_{13}N$, bildet schöne glänzende Prismen oder Tafeln vom Schmp. $101-102^{\circ}$, ist in Ligroin schwer, in Alkohol oder Benzol, aus denen es sich leicht umkrystallisiren lässt, reichlich löslich; es destillirt unzersetzt; seine alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn rasch dunkelroth.

Mit Pikrinsäure giebt es eine rothe, nadelförmig krystallisirte Verbindung. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol liefert es eine feste Substanz, welche das Verhalten der Dihydrochinoline zeigt.

Die Substanz ist voraussichtlich Methyl-phenyl-indol,



doch lässt die Beobachtung von E. Fischer und Th. Schmitt²⁾, dass das von Möhlau³⁾ aus Phenacylanilid beim Kochen mit Anilin entstehende Product Pr-2-Phenylindol nicht Pr-3-Phenylindol ist auch die Formel $C_6H_5 - C - N - CH_3$ zu. Obgleich nämlich die früher



von mir und Siepermann gemachten Beobachtungen kaum eine andere Annahme gestatteten, als dass das aus Phenacylbromid und Dimethylanilin entstehende Product noch eine wahre Phenacylverbindung, also Methylphenacylanilid sei, so dürfte doch nach dem

heutigen Stande unserer Erfahrungen auch die Formel

$$C_6H_5 - COH - CH_2$$

$$| \quad |$$

$$CH_3 - N - C_6H_4$$

¹⁾ Diese Berichte XXI, 123.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1071.

³⁾ Diese Berichte XV, 2380.

für dasselbe zu berücksichtigen sein, wonach die Verbindung bereits den Indolring enthielte, bzw. ein Indol sei, aus dem nur Wasser auszutreten habe, um Pr-1, 2-Methylphenylindol zu liefern. Die Beobachtung, dass die alkoholische Lösung des Körpers einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn zuerst gelb, dann nach kurzer Zeit tief blauschwarz färbt, könnte als eine Stütze dieser Annahme gelten.

Eine andere Beobachtung jedoch, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. P. A. Roosen gemacht habe, dürfte für die früher angegebene Formel sprechen, und überhaupt für die Beurtheilung der Reaction des Phenacylbromids auf substituirte Ammoniak und der Zersetzung der hierbei entstehenden Verbindungen zu Indolen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Erhitzt man sog. Methylphenacylanilid mehrere Stunden lang mit Anilin bis zum Sieden des letzteren, so wird es vollständig zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich reichlich Monomethylanilin neben einem schön krystallisirenden Körper, dessen Eigenschaften mit denen des Pr-2-Phenylindols übereinstimmen. Die nähere Untersuchung wird ergeben, ob diese Verbindung hier vorliegt. Bestätigt sich diese Annahme, so lässt sich die Entstehung dieses Indols auch aus Phenacylanilid leicht verstehen; es wäre nur die Bildung von Zwischen-

producten, wie $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{NHC}_6\text{N}_5 \\ | \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, aus Phenacylanilid und

Anilin und $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{COH}-\text{CH}_2-\text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, aus Methylphenacylanilid

und Anilin entstehend, anzunehmen, aus denen Anilin bzw. Monomethylanilin unter Herstellung des Indolrings austreten müssten.

Der vermuthete Verlauf der Reaction lässt die Gewinnung zahlreicher neuer Indole aus Phenacylaniliden voraussehen. Hr. P. A. Roosen ist dermalen mit den einschlägigen Untersuchungen beschäftigt.

Zur vorläufigen Abgrenzung des in Angriff genommenen Arbeitsgebietes sei mir die Mittheilung gestattet, dass sich die Untersuchung zunächst beschränken soll auf die durch Einwirkung von Phenacylbromid auf secundäre und tertiäre Amine entstehenden Producte, die seither ausschliesslich von mir oder in meinem Laboratorium bearbeitet worden sind.

Im Anschluss an die Schlussbemerkung in der neuesten Mittheilung von E. Fischer und Th. Schmitt¹⁾ bemerke ich, dass bereits vor mehreren Jahren angegeben wurde²⁾, dass bei Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1811.

²⁾ O. Siepermann, Inauguraldissert.

Phenacylbromid auf Dimethylanilin neben dem in überwiegender Menge entstehenden sog. Methylphenacylanilid eine in Alkohol schwer lösliche, hochschmelzende Verbindung entsteht. Dieselbe giebt die Fichtenspahnreaction der Indole sehr deutlich. Von dem oben beschriebenen Methylphenylindol ist sie scharf unterschieden. Auch sie ist Gegenstand näherer Untersuchung.

412. Georg Staats: Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine Versuche, auf mit Eisenchlorid behandelten Silberplatten durch Sonnenlicht die Farben aufgelegter Gläser zu erzeugen¹⁾, versuchte ich zunächst zum Zweck des mikroskopischen Studiums der farbigen Substanz, diese isolirt zu erhalten, und erwartete nach der von Carey Lea²⁾ angegebenen Darstellungsweise des Photoroths auch die anderen Farben isoliren zu können. Als ich nach erwähnter Methode die ammoniakalische Lösung der Farben mit Eisenvitriollösung fällte, mit Schwefelsäure neutralisirte und (nach jedesmaligem Auswaschen mit destillirtem Wasser) zuerst mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure kochte, erhielt ich stets, also bei allen Farben, das von Carey Lea beschriebene Photoroth.

Da dieselbe Farbe auf der Silberplatte durch Erwärmen bei jeder Farbe entsteht, so erklärt sich die Gleichartigkeit des Resultats obiger Versuche durch die Wirkung der Wärme.

Die von der Silberplatte mit Ammoniakwasser abgelösten Farben wurden nach Abdunsten des Lösungsmittels bei den erhaltenen Kry- stallen nicht mehr wahrgenommen.

Auch die aus salzsaurer Lösung erhaltenen amorphen Massen zeigten keine den Farben specifischen Unterschiede.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Farben nur so lange erhalten bleiben, als die Oberflächenschicht, welche der Silberplatte auflagert, durch Lösungsmittel nicht zerstört ist.

Ich liess daher papierdünne chemisch reine Silberplatten auf Eisenchloridlösung 10—12 Secunden schwimmen, so dass eine freie

¹⁾ Diese Berichte XX, 2322.

²⁾ Americ. Journal of Science (3) XXXII, 349—364, sowie diese Berichte XX, 499 im Referat.