

Ein Pentaphenylpyrrol darzustellen gelang mir nicht. Bei 250° (im Rohr) ergab Anilin noch keine Einwirkung und bei höherem Erhitzen resultirte ein harziges, dunkelgefärbtes Product, aus dem durch sorgfältiges Reinigen nur unverändertes Bidesyl wieder gewonnen werden konnte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

116. Erich Braun: Zur Kenntniss der Aldinbildung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschlusse an die Arbeiten, welche V. Meyer und ich¹⁾ unternommen haben, um die Bildung des Isoindols (Diphenylaldins) aufzuklären — bei seiner Entstehung bleibt das Verschwinden von zwei Atomen Wasserstoff noch immer unverständlich — habe ich einige Versuche ausgeführt, welche schon in unserer letzten Abhandlung²⁾ angedeutet sind und die in Folgendem näher beschrieben werden sollen.

Die Beobachtung, dass bei der Reduction des Isonitrosoacetophenons in saurer Lösung nicht ein aldinartiger Körper, sondern das Salz eines α -Amidoketons entsteht, welches erst unter gewissen Bedingungen in das Diphenylaldin übergeht, liess die Frage aufkommen, wie sich das Monoxim des Benzils, aus welchem V. Meyer und ich mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung direct das Tetraphenylaldin erhalten hatten, gegen Reductionsmittel in saurer Lösung verhalten würde.

Schon H. Goldschmidt und N. Polonowska³⁾ haben bei der Reduction des Benzilmonoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure eine Base erhalten, welcher sie die Formel



zuschreiben, und zwar aus dem Grunde, weil sie aus Benzoinoxim durch analoge Behandlung denselben Körper erhielten⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 19, 1269 und 1947.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1947.

³⁾ Diese Berichte XXI, 488.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 492.

Reduction von Benzilmonoxim.

Ich unterwarf nun das Monoxim des Benzils der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ganz in derselben Weise wie früher das Isonitrosoacetophenon. Nach dem völligen Ausfällen des Zinns aus dem Reactionsproducte erhielt ich das Chlorhydrat einer Base. Der so erhaltene Körper liess sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen. Nach mehrmaligem Lösen desselben in kaltem Wasser und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung wurde von dem Rückstande eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche ergab, dass noch ein unreines Product vorlag.

0.1999 g Substanz lieferten 0.1224 g Chlorsilber, entsprechend 15.14 pCt. Chlor.

Berechnet ist

für $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5)HCl$ 14.34 pCt. Chlor.

für $(C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5)HCl$ 14.23 pCt. Chlor.

Die einzige Methode, nach welcher der Körper gereinigt werden konnte, beruht darauf, dass das Chlorhydrat in concentrirter Salzsäure fast unlöslich ist. Es wurde daher in möglichst wenig Wasser gelöst und in die filtrirte klare Flüssigkeit ein langsamer Strom von Salzsäuregas geleitet. Allmählich schied sich das salzsaure Salz als flockiger, rein weisser Niederschlag aus, welcher abgeseugt, auf Thonplatten getrocknet und zur völligen Entfernung der anhaftenden Salzsäure mehrere Tage über Aetzkali stehen gelassen wurde. Der so erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 207 bis 209°. Die Analyse desselben ergab folgendes:

0.1594 g Substanz lieferten 0.0918 g Chlorsilber entsprechend 14.24 pCt. Chlor.

Diese Analyse konnte natürlich nicht entscheiden, welcher der beiden vorher angeführten Körper vorlag; das Chlorhydrat des Amidoketons



oder des Goldschmidt'schen Diphenyloxäthylamins.

Es wurde daher jetzt aus dem Chlorhydrat die Base frei gemacht und zwar zeigte sich, dass sie — verschieden vom Esoamidoacetophenon — durch Natronlauge und durch Ammoniak in gleicher Weise abgeschieden wird. In beiden Fällen erhält man einen weissen Krystallbrei, welcher abgeseugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der so erhaltene weisse pulverige Körper zeigt keinen glatten Schmelzpunkt; derselbe liegt zwischen 60 und 70°. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln dagegen löslich. Aus denselben kann er aber nicht krystallisirt erhalten werden, da er stets als gelbe amorphe Masse zurückbleibt. Nur einmal erhielt ich aus Aether eine winzige Menge feiner, filziger

Krystalle, welche jedoch auch noch nicht constant schmolzen, nämlich zwischen 105 und 109°.

Es musste daher die gefällte Base im rohen Zustande nach dem Trocknen direct der Analyse unterworfen werden:

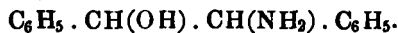
- I. 0.1897 g Substanz ergaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.
 II. 0.1886 g Substanz ergaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.1009 g Wasser.
 III. 0.1363 g Substanz ergaben 0.3894 g Kohlensäure und 0.0738 g Wasser.
 IV. 0.1464 g Substanz lieferten 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C und 751 mm Druck.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	78.33	78.79	77.92	— pCt.
H	5.32	5.94	6.02	— >
N	—	—	—	6.46 >

	Berechnet	
	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$	für $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$
C	79.62	78.87 pCt.
H	6.16	7.05 >
N	6.64	6.57 >

Diese Analysen geben leider ebenfalls keinen sicheren Aufschluss darüber, welche der beiden oben genannten Basen vorlag; es konnte dies nicht überraschen, da der Körper eben auf keine Weise völlig rein erhalten werden konnte.

Um jedoch über die Identität beziehungsweise Verschiedenheit der von mir erhaltenen Base mit dem Diphenyloxäthylamin einigermaßen urtheilen zu können, stellte ich mir das letztere nach der Vorschrift von Polonowska dar, indem ich Benzilmonoxim in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure behandelte. Ich erhielt auf diese Weise äusserst leicht und schön krystallisirt den betreffenden Körper:



Alle Eigenschaften desselben fand ich mit den von Goldschmidt und Polonowska angeführten in völliger Uebereinstimmung.

Ein Vergleich der beiden Körper, einerseits der freien Basen in Bezug auf ihre Schmelzpunkte, Krystallisationsfähigkeit und Löslichkeitsverhältnisse, andererseits ihrer salzsauren Salze und der aus denselben entstehenden Platinchloriddoppelsalze, veranlasst mich zu dem Schlusse, dass die von mir erhaltene Base mit der von Polonowska dargestellten nicht identisch ist.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dass ich es mit dem α -Amidoketon



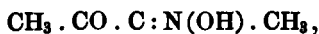
zu thun habe.

Gleichviel nun, ob die eine oder die andere Base vorlag, es ist bewiesen, dass bei der Reduction des Benzilmonoxims in saurer Lösung kein aldinartiger Körper entsteht, während bei der Reduction in alkalischer Lösung Tetraphenylaldin gebildet wird.

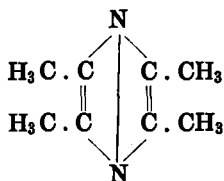
Reduction des Isonitrosoäthylmethylketons.

Nach den Resultaten, welche bei meinen Untersuchungen über die Reduction der Isonitrosoketone der aromatischen Reihe erhalten wurden, war es von grossem Interesse zu erfahren, ob die Reduction der Isonitrosoketone der Fettreihe ebenfalls in verschiedenen Phasen verläuft.

Zur Prüfung dieser Frage wählte ich das Isonitrosomethyläthylketon von V. Meyer und J. Züblin



aus welchem bekanntlich durch Reduction das Tetramethylaldin (Dimethylketin)



erhalten worden ist.¹⁾

Dasselbe wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure in derselben Weise wie das Isonitrosoacetophenon reducirt und das Reductionsproduct mit Schwefelwasserstoff völlig entzinnt²⁾. Aus dem erhaltenen salzsauren Salze wird durch Alkali sofort das Tetramethylaldin abgeschieden.

Wenn man jedoch die saure, niemals alkalisch gemachte Lösung untersucht, so findet man, dass dieselbe ein Salz dieser Base noch nicht in Lösung enthält.

Zu diesem Zwecke muss man zunächst aus dem zinnfreien Rückstande durch häufige Extraction mit Aetheralkohol den zugleich gebildeten Salmiak völlig entfernen.

Es bleibt dann ein Chlorhydrat zurück, welches im Vacuum krystallisirt erhalten werden kann, welches an der Luft äusserst zer-

¹⁾ Gutknecht, diese Berichte XIII, 1116.

²⁾ E. Braun und V. Meyer, diese Berichte XXI, 1948.

fließlich ist und sich dadurch wesentlich von dem salzsauren Tetramethylaldin unterscheidet, das schön krystallisiert und völlig luftbeständig ist.

Noch deutlicher tritt die Verschiedenheit in dem Platinchloriddoppelsalze hervor. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so scheiden sich im Vacuum über Schwefelsäure allmählich derbe, dunkelrothe Krystalle aus. Dieselben sind leicht in Wasser löslich. Sie wurden im Luftbade bei 70—80° bis zu constantem Gewicht getrocknet und darauf der Analyse unterworfen:

- I. 0.0849 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0354 g Platin, entsprechend 41.69 pCt. Platin.
- II. 0.1490 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0616 g Platin, entsprechend 41.34 pCt. Platin.
- III. 0.1794 g Substanz lieferten 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 24°C. und 746.5 mm Druck.
- IV. Eine Chlorbestimmung wurde durch Glühen des Salzes mit reinem Aetzkalk ausgeführt: 0.1433 g Substanz ergaben 0.1685 g Chlorsilber, entsprechend 29.10 pCt. Chlor.

Es wurden also folgende Procentzahlen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
Pt	41.69	43.34	—	—	pCt.
N	—	—	6.26	—	›
Cl	—	—	—	29.10	›

Berechnet

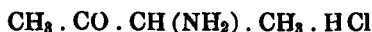
für $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ für $[CH_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$

Pt	35.95	33.62	pCt.
N	5.11	4.78	›
Cl	38.87	36.35	›

Aus den Analysen geht demnach hervor, dass weder das Platinchloriddoppelsalz des salzsauren Tetramethylaldins



noch dasjenige des zu erwartenden salzsauren α -Amidoketons



vorlag.

Ueberhaupt ergeben die Analysen das merkwürdige Resultat, dass auf 1 Atom Platin nur 4 Atome Chlor in dem Salze enthalten sind, während in den normalen Platinchloriddoppelsalzen auf 1 Atom Platin 6 Atome Chlor kommen.

Indem man nämlich den für Platin gefundenen Mittelwerth zu Grunde legt, erhält man zwischen 1 Atom Platin 4 Atomen Chlor und 2 Atomen Stickstoff folgendes berechnete Atomverhältniss:

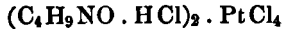
$$Pt : Cl_4 : N_2 = 41.51 : 29.92 : 5.90.$$

Gefunden wurde das Verhältniss:

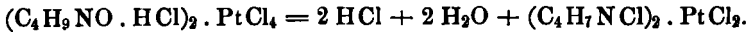
41.51 : 29.10 : 6.26.

Man könnte daher vermuthen, dass hier in analoger Weise, wie dies bei dem Platinchloriddoppelsalze des salzsauren Pyridius leicht geschieht, ein Platosochlorid gebildet sei.

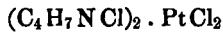
Aus dem ursprünglich entstandenen Doppelsalze des α -Amidoketons



würden demnach 2 Molekeln Salzsäure abgespalten, und weiter beim Trocknen über Schwefelsäure durch innere Anhydridbildung 2 Molekeln Wasser ausgetreten sein:



Die für die Verbindung



berechneten Procentzahlen sind folgende:

Pt	41.30 pCt.
N	5.87 »
Cl	29.77 »

In den oben angeführten Analysen wurde gefunden:

Pt	41.51 pCt.
N	6.26 »
Cl	29.10 »

Wenn auch wohl mit Sicherheit die Richtigkeit der im Vorhergehenden angenommenen Bildung des Platindoppelsalzes nicht behauptet werden kann, so ist doch die Verschiedenheit desselben von dem des Tetramethylaldins¹⁾ unzweifelhaft, und damit zugleich der Beweis erbracht, dass das Tetramethylaldin bei der Reduction des Isonitrosomethyläthylketons nicht sogleich gebildet wurde.

Es folgt also aus dieser Untersuchung, dass auch die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction der Isonitrosoketone entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Treadwell, diese Berichte XIV, 1469.