

Aethylphtalimid, $C_8H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rightarrow NC_2H_5$; nadelförmige, oder prismatische Krystalle, Schmlzp. 78.5° , Siedep. $276-278^{\circ}$.¹⁾

Allylphtalimid, $C_8H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rightarrow NC_3H_5$; tafelförmige Krystalle. Schmlzp. $70-71^{\circ}$.

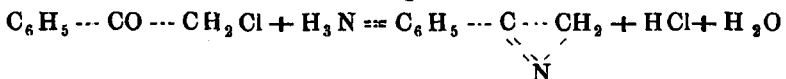
39. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor mehreren Jahren²⁾ haben die Herren W. Staedel und L. Rügheimer die Darstellung eines in mehrfacher Hinsicht interessanten Körpers kennen gelehrt, welchem sie wegen seiner isomerischen Beziehung zu dem Indol Baeyer's und dem Pseudoindol Kühne's den Namen Isoindol beilegten.

Die genannten Herren erhielten diese ausgezeichnete Substanz bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Acetophenonchlorid und erklärten ihre Entstehung und Constitution im Sinne der Gleichung



Neben dem Isoindol fand sich ein anderer Körper gleichzeitig gebildet vor, dem mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel des Acetophenonamids zukam.

Die genauere Untersuchung³⁾ identificirte ihn jedoch mit einem Chlorid von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}ClO_2$.

Auch bei Anwendung von Acetophenonbromid wurde immer nur Isoindol, nie das erwähnte intermediäre Produkt erhalten. Es scheint demnach letzteres ungemein wenig Beständigkeit zu besitzen.

Dieses merkwürdige Resultat gab zu dem Wunsche Veranlassung, das Verhalten primärer aromatischer Aminbasen gegenüber Acetophenonbromid, dessen Darstellung aus Acetophenon sich nach der Hunnius'schen, von Staedel modificirten Methode, zu einer der einfachsten Arbeiten gestaltet, zu studiren. Denn diese monosubstituirten Ammoniake stellten nicht nur nach dem Schema der

¹⁾ Diese Berichte X, 1645.

²⁾ Diese Berichte IX, 568; vergl. auch X, 1832; XI, 1744; XIII, 836.

³⁾ Diese Berichte IX, 1758.

Isindolbildung überhaupt verlaufende Reactionen in Aussicht; sie liessen auch mit Rücksicht auf ihre in gewissem Sinne weit grössere Stabilität hoffen, dass es gelingen würde, die dem nicht darstellbaren Acetophenonamid entsprechenden Zwischenkörper, welche auf dem Wege einfachster Synthese entstehen, zu isoliren, und eröffneten endlich die Perspektive auf eine bisher unbekannte Gruppe aromatischer, ungesättigter Stickstoffverbindungen, in welchen der Stickstoff zwei seiner Affinitäten gegen diejenigen zweier, durch mehrfache Bindung aneinander geketteter Kohlenstoffatome austauscht, während die dritte durch ein einwerthiges aromatisches Radical gesättigt ist.

Der Versuch hat diese Erwartungen erfüllt.

Ich erlaube mir, der Gesellschaft die Resultate mitzutheilen, welche das Anilin, als Prototyp eines primären aromatischen Amins, der Untersuchung nach den angedeuteten Richtungen unterworfen, ergeben hat, und möchte hier gleich die Bemerkung anfügen, dass, so weit meine Erfahrungen reichen, sich viele andere Monamine der aromatischen Reihe, mit besonderer Leichtigkeit die bei gewöhnlicher Temperatur und unter 100° flüssigen, in gleichem Sinne reaktionsfähig zu erweisen scheinen.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Acetophenonbromid liegt eine Notiz des Herrn C. Engler vor, welcher in einem Aufsatz¹⁾ „Ueber einige Derivate des Acetophenons“ wörtlich sagt: „Eine alkoholische Lösung von Acetophenonbromür mit Ammoniak in der Kälte gesättigt, kalt stehen gelassen, bildet leicht und glatt das Staedel'sche Isindol. Auch Anilin wirkt unter den gleichen Umständen und scheint die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$ zu bilden.“ Die Existenz dieser Bemerkung ist mir leider erst ganz kürzlich bekannt geworden. Ich glaube mich jedoch durch Veröffentlichung der von mir gewonnenen Resultate keines Eingriffes in ein fremdes Arbeitsgebiet schuldig zu machen, zumal ich, wie man aus dem Folgenden ersehen wird, ganz andere Bedingungen innehielt, und Herr Engler seine Beobachtung seit dem Jahre 1878 durch keine weitere Publication bestätigt hat.

Acetophenonanilid.

Werden 5 g (1 Molecül) Acetophenonbromid (Schmp. 50°) mit 2.4 g (1 Molecül) Anilin übergossen, so tritt unter ziemlich bedeutender Abkühlung völlige Lösung ein. Alsbald jedoch erwärmt sich die Flüssigkeit und es dauert nicht lange, so ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Der gelb gefärbte Kuchen wurde gepulvert, zur Entfernung bromwasserstoffsaurer Anilins mit Wasser behandelt und dann mit mässig concentrirter Salzsäure erwärmt. Der grössere Theil ging in

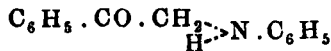
¹⁾ Diese Berichte XI, 932.

Lösung, ein anderer blieb zurück. Ich habe diesen Rückstand noch nicht näher untersucht; vielleicht enthält derselbe die isomeren Bromide von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{13}BrO_2$, welche Herr Staedel aus Acetophenonbromid mittelst ätherischen Ammoniaks vergeblich darzustellen versuchte.

Aus der salzsauren Lösung krystallisirte während des Abkühlens ein wenig beständiges salzsaures Salz in farblosen Prismen. Alkalien fällen aus der noch warmen Lösung sofort die Base in schwach gelb gefärbten Prismen, welche aus 95 pCt. Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln oder auch in ausgebildeteren Säulen krystallisiren.

Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser schmelzen sie zu einem gelben Oel, welches sich partiell löst. Während des Erkaltes schiessen feine Nadeln an. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen die neue Verbindung leicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 93° . Ueber 100° erhitzt, zersetzt sie sich unter Wasserabspaltung. Sie erleidet gleichfalls Veränderung bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Alkalilauge. Als Zersetzungsprodukte konnten in beiden Fällen mit Leichtigkeit Anilin und Phenylcarbylamin nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung nach der Formel:



	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	79.62	79.83 pCt.
H_{13}	13	6.16	6.30 -
N_1	14	6.64	6.80 -
O	16	7.58	—
	<hr/> 211		100.00

Ein gewisses Interesse scheinen mir die Nitroderivate dieser Verbindung zu beanspruchen, welche verschieden zusammengesetzt sind, je nachdem sie mittelst concentrirter rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 oder mittelst durch Eisessig verdünnter, je nachdem sie ferner bei niedriger oder erhöhter Temperatur erhalten werden. Die Untersuchung dieser Körper, deren ich bis jetzt drei isoliren konnte, ist zwar noch nicht zum Abschluss gelangt; die Möglichkeit ist jedoch vorhanden, dass sich unter ihnen ein Orthonitroacetophenonanilid befindet, aus welchem ein Isooxindol von der Zusammensetzung



gewonnen werden dürfte.

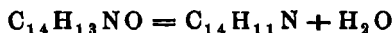
Phenylisindol.

Wird Acetophenonanilid mit Anilin übergossen und zum Sieden erwärmt, oder wird Acetophenonbromid mit überschüssigem Anilin

bis zum Siedepunct des letzteren erhitzt, so bemerkt man reichliche Entwicklung von Wasserdämpfen. Als dieselbe zu Ende war, wurde erkalten gelassen und das krystallinische Reactionsproduct erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gereinigt. In diesem Zustande stellte es eine dunkel gefärbte Masse dar, welche sich in Alkohol leicht und vollständig auflöste. Es gelang indessen selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Mittel nicht, beigemengte Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Da lehrte mich die Beobachtung, dass sich die Substanz unverändert destilliren lässt, eine willkommene Reinigungsmethode kennen.

Das destillirte Product krystallisirt aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, die es mit grosser Leichtigkeit aufnehmen, in farblosen, glänzenden Blättchen; besonders schön aus heissem Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser sind dieselben nicht, in siedendem ausserordentlich wenig löslich. Sie schmelzen bei 185°, und fangen bei dieser Temperatur an zu sublimiren. Wie schon erwähnt, lässt sich die Substanz, bei schnellem Erhitzen, auch destilliren.

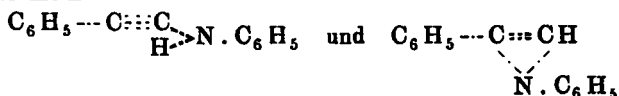
Ihre Bildung aus dem Acetophenonanilid war offenbar durch die Gleichung



wiederzugeben, und in der That lieferte die Elementaranalyse auf die Formel $C_{14}H_{11}N$ stimmende Zahlen.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	87.05	86.93 pCt.
H_{11}	11	5.70	5.73 -
N	14	7.25	7.44 -
	193	100.00.	

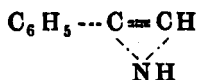
Welches nun ist die Constitution dieser Verbindung? Kommt ihr die der einfachen Formel $C_{14}H_{11}N$ entsprechende Molekulargrösse zu, was durch die Bestimmung der Dampfdichte noch zu bestätigen ist, so deutet die Theorie zwei Möglichkeiten an, welche sich in den Strukturformeln



wiederspiegeln.

Meine bisherigen Erfahrungen gestatten mir nicht, mich für eine von beiden zu entscheiden, jedoch glaube ich die letztere Formel für die wahrscheinlichere halten zu dürfen.

Ein in dieser Weise zusammengesetzter Körper kann als ein Isoindol



betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff der Imidgruppe durch Phenyl ersetzt ist und würde demnach als Phenylisindol anzusprechen sein.

Ich habe constatirt, dass die in Rede stehende Verbindung sich gegen glühenden Aetzkalk und schmelzendes Aetznatron sehr beständig zeigt. Bringt man sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom im Verhältniss molekularer Mengen zusammen, so verharzt ein grosser Theil, während sich gleichzeitig Bromwasserstoffsäure entwickelt. Wendet man dagegen einen grösseren Ueberschuss von Brom an, so fällt ein krystallinischer Körper aus, welcher aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 96° unter Abscheidung von Brom und zersetzt sich bei gesteigertem Erhitzen weiter unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Dieser Umstand weist deutlich auf das Vorhandensein mehrfacher Kohlenstoffbindung im Phenylisindol hin.

Ich bin gegenwärtig mit dem eingehenderen Studium dieses Körpers beschäftigt und gedenke in einer nächsten Mittheilung auch über die Resultate zu berichten, welche andere aromatische Amide in ihrer Wechselwirkung mit Acetophenonbromid ergeben haben.

40. C. Graebe und J. Walter: Ueber Picen.
(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. O. Burg ¹⁾ über den von ihm aus dem Braunkohlentheer erhaltenen neuen Kohlenwasserstoff theilen wir einige Beobachtungen über denselben Körper mit.

Das zu unseren Versuchen benutzte Material stammt aus Californien und verdanken wir es der Freundlichkeit des Hrn. O. Witt, der uns über seine Gewinnung folgendes mittheilt. Das erwähnte Produkt wird erhalten, wenn der bei der Rektifikation des californischen Petroleums in der Blase bleibende Rückstand bei starker Gluth der trockenen Destillation unterworfen wird. Es könnte, wenn sich eine Verwendung für dasselbe finden würde, in grosser Menge gewonnen werden.

Die so erhaltene Substanz ist krystallinisch, schmilzt nicht ganz gleichmässig, aber im Durchschnitt etwa bei 250°. Sie besitzt eine grüngelbe Farbe. Die Krystallblättchen sind oft intensiv grün; das Pulver mehr gelblich. Beim Destilliren geht der grösste Theil unverändert über und bildet nach dem Erstarren eine feste Masse von schwefelgelber Farbe. Durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und hochsiedendem Benzol und Krystallisation aus

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1884.