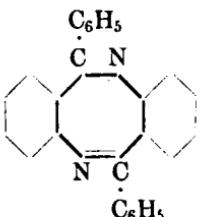


228. A. Sondheimer: Zur Kenntniss eines Körpers
mit achtgliedrigem Ringe.

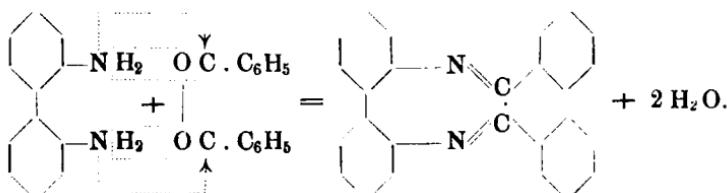
(Eingegangen am 29. April.)

Körper mit achtgliedrigen Ringen sind bis jetzt nur wenig bekannt. Stickstoff im Kern enthaltend, wurden derartige Verbindungen von Täuber¹⁾²⁾ dargestellt.

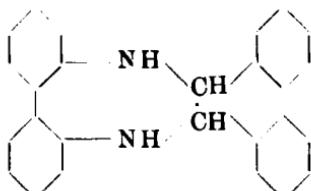
Beim Trocknen von salzaurem *o*-Amidobenzophenon auf dem Wasserbade beobachtete ich gelegentlich eine Zersetzung und hierauf folgend eine Sublimation. Das Endproduct war halogenfrei und im Gegensatz zum Keton in Salzsäure unlöslich. Aus diesem ist der neue Körper durch Zusammentritt von 2 Mol. unter gleichzeitigem Austreten von 2 Mol. Wasser entstanden. Demnach käme ihm eine Structurformel zu wie:



Einen diesem der Zusammensetzung nach isomeren Körper hat Täuber¹⁾ bei der Einwirkung von Di-*o*-diamidodiphenyl auf Benzil erhalten.



Durch Hydrirung konnten die doppelten Bindungen des Täuber-schen Körpers gelöst werden und es entstand die Verbindung



Bei dem aus *o*-Amidobenzophenon erhaltenen Ring gelang es nicht, die doppelten Bindungen durch Einführen von Wasserstoff zu

¹⁾ Diese Berichte 25, 3287.

²⁾ Diese Berichte 26, 1704.

beseitigen, da der Körper bis jetzt aus diesem und jedem anderen Angriff unverändert hervorging.

Experimentelles.

Das Condensationsproduct konnte nicht direct aus dem Keton erhalten werden; man muss den Umweg über das salzaure Salz einschlagen. Dieses wird quantitativ durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amidoketons als weisse Masse ausgefällt und ist zur Weiterverarbeitung genügend rein.

Es erwies sich als vortheilhaft, das auf dem Wasserbad schwach getrocknete Salz zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade langsam zu erhitzen. Bei etwas gesteigerter Temperatur, ca. 130° , bläht sich die Masse auf, wird bräunlich, und man bemerkt am oberen Uhrglas dicke Wassertropfen, während reichlich Salzsäure ausströmt. Wenn die Substanz wieder in gleichmässigem Fluss ist, kann die Reaction als vollendet abgebrochen werden. Inzwischen ist eine beträchtliche Menge hinaufsublimirt und bedeckt in Form weisser und gelber starrender Spiesse die obere Fläche. Die nach dem Erkalten zu einem braunen Kuchen erstarrte Hauptmenge wird mit dem Sublimat zusammen in einem Glasmörser¹⁾ sehr fein zerrieben. Das Pulver, in Aether aufgenommen, wird zur Befreiung von beigemengtem *o*-Amidobenzophenon mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Das Behandeln mit Salzsäure im Scheide-trichter muss lange fortgesetzt und so oft wiederholt werden, bis durch Alkali nur noch geringe Quantitäten Keton daraus gefällt werden. Der ätherische Auszug wird mit Wasser zur Entfernung anhaftender Salzsäure behandelt und dann über Glaubersalz getrocknet. Beim Eindunsten scheiden sich derbe gelbe Kryställchen aus, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin constant bei 190° gefunden wurde. Der neue Körper ist halogenfrei.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N$.

Procente: C 87.15, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 86.61, 87.71, » 4.98, » 7.93, 7.88.

Vom *o*-Amidobenzophenon unterscheidet sich der vorliegende Körper durch den Mindergehalt von 1 Mol. H_2O : $C_{13}H_{11}NO = C_{13}H_9N + H_2O$. Der hohe Schmelzpunkt deutete auf einen dimolekularen Körper; eine kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab nachfolgende Zahlen.

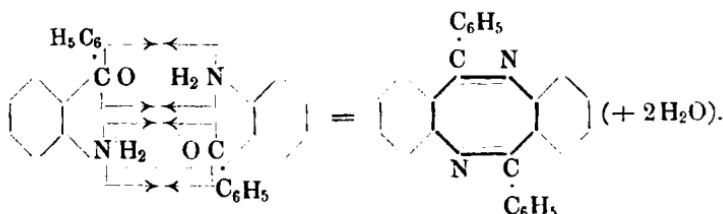
Molekulargewichts-Bestimmung:

Lösungs- mittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Substanz auf 100 g	Gefundenes Mol.-Gew.
g	g	g	g	
16.55	0.1450	0.127	0.876	338
16.55	0.2918	0.258	1.763	335

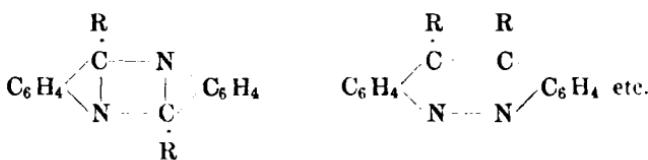
¹⁾ Bei der stark elektrischen Eigenschaft des Körpers wird zum Pulver Glas mit Vortheil angewendet.

Die gefundenen Werthe stimmen auf die verdoppelte Formel $C_{13}H_9N = 179 = C_{26}H_{18}N_2 = 358$; der Körper ist also unzweifelhaft dimolekular. Hiermit ist gleichzeitig das Bild der Reaction gegeben. Dieselbe verläuft natürlich nicht einheitlich; schon die schlechte Ausbeute — nur 30 pCt. der theoretischen — giebt davon Zeugniss. Nebenher wird Benzaldehyd, am Geruch erkennbar, etc. gebildet.

Der Hauptsache nach aber dürfte das salzsäure Salz bei erhöhter Temperatur Salzsäure abspalten; je 2 Mol. des hierdurch freigewordenen *o*-Amidobenzophenons in *stato nascendi* unter Austritt von 2 Mol. Wasser¹⁾ sich zu einem Ring zusammenschliessen.



Die doppelte Bindung im Achterring dürfte die wahrscheinlichste sei, nicht ausgeschlossen sind aber Bindungen wie in folgenden Structurformeln:



Der Constitutionsnachweis konnte sicher durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160° erbracht werden. Hierbei nimmt der Körper wieder Wasser auf und spaltet sich quantitativ in 2 Mol. *o*-Amidobenzophenon:



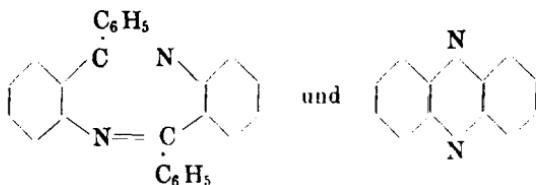
Soweit gelangt, wurden bei Umschau nach einer Benennung für den erhaltenen Körper die Täuber'schen Versuche aufgefunden, die, wie oben erwähnt, zu analogen Resultaten geführt haben. Gleicherweise wird auch jener Ring durch Erhitzen mit Salzsäure unter Wasseranlagerung aufgespalten. Jedoch hat Täuber unterlassen, dem erhaltenen Körper einen Namen beizulegen.

Hier dürfte die Entstehungsweise des Condensationsproductes am besten durch die Bezeichnung

¹⁾ *o*-Amidobenzophenon giebt mit Bleioxyd unter Bildung von Wasser und Blei Acridon, $CO < C_6H_4 > NH$. Diese Berichte 27, 3484.

Anhydro-di-*o*-amidobenzophenon

zum Ausdruck kommen. Der Kern selbst kommt eher zur Geltung, wenn man die Gruppe in Beziehung zum Phenazin betrachtet,



und dem Körper alsdann den Namen

Diphenyl-Phenomazin¹⁾

zulegt.

Der Körper selbst ist in Aether mässig leicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte schwer, in Ligroin sehr schwer löslich. Er krystallisiert aus Ligroin in derben Kryställchen, aus Eisessig und Alkohol in fettglänzenden Blättchen. Gegen Alkalien ist die Verbindung indifferent, von verdünnten Säuren wird sie nur sehr schwer aufgenommen. In concentrirter Salzsäure, auch in concentrirter Schwefelsäure, löst sie sich ziemlich leicht. Durch Reiben wird der Körper stark elektrisch. Er sublimirt bei höherer Temperatur, kann durch diese Eigenschaft aber nicht von event. beigemengtem *o*-Amidobenzophenon getrennt werden, da auch dieses sublimirt.

Im Uebrigen ist der Ring gegen jeden Angriff widerstandsfähig. Während bei dem Täuber'schen Körper eine Hydrirung schon mit Natriumamalgam glatt gelingt, ist mir bis jetzt, selbst durch Natrium in siedend alkoholischer Lösung, eine Wasserstoffaddition nicht gelückt. Die Versuche darüber werden fortgesetzt.

Dass Amidoketone unter Wasserverlust sich zu Ringen zusammenschliessen, ist eine öfter beobachtete Erscheinung. Nach einer ähnlichen Reaction sind z. B. die Pyrazine gewonnen worden. Ob der Weg über das Chlorhydrat stets einzuschlagen ist, darüber kann heute noch nichts gesagt werden. Die Methode selbst aber dürfte bei Anwendung gleicher und ungleicher Componenten eine bequeme Synthese stickstoffhaltiger Ringe bilden. Mit darauf bezüglichen Versuchen bin ich derzeit beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Beide Benennungen schulde ich freundlichen Rathschlägen.