

- Neues Repertorium für Pharmacie Bd. 22. 4.  
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique* 1873. 4.  
*Revue scientifique* No. 45. 46.  
 Archiv für Pharmacie Bd. 202. 4.  
 Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 167. 1.  
 Sitzungsberichte der Kgl. Baiersch. Acad. zu München 1873. 3.  
*Journal of the Chemical Society* 1873. Januar — Mai.  
 Chemisches Centralblatt 1873. 15.  
*Revue hebdomadaire* 1873. 19.  
*Comptes rendus* 1873. No. 13. 14. 15.

## Mittheilungen.

### 183. C. Engler und H. Heine: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge auf die Ketone bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen.

(Vorgetragen von Hrn. Engler in der Sitzung vom 12. Mai.)

#### I. Die Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure.

Mit einer eingehenden Untersuchung gewisser stickstoffhaltiger Ketonderivate beschäftigt, haben wir in letzter Zeit auch Ammoniak bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure auf siedendes Acetophenon einwirken lassen und haben dabei der Hauptsache nach zwei Produkte erhalten, eine stickstoffhaltige basische Verbindung und einen neuen Kohlenwasserstoff.

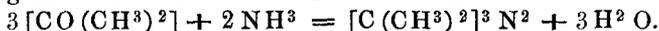
Da die Art und Weise, wie man die Einwirkung vor sich gehen lässt, sehr wesentlich auf die Ausbeute influirt, sei zunächst die Methode, nach welcher wir verfahren, kurz beschrieben.

10 Grm. reines Acetophenon wurden in einer kleinen tubulirten Retorte am Rückflusskühler kalt mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit einer kleinen Portion wasserfreier Phosphorsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Minuten lang unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniak im Kochen erhalten. Nachdem die Masse wieder erkaltet war, wurde von Neuem mit Ammoniak gesättigt, Phosphorsäure eingetragen und in dieser Weise fortgefahren, bis auf 1 Mol. Acetophenon etwas mehr als 1 Mol.  $P^2O^5$  in etwa zehn Portionen zugesetzt war. Zwischen jeder zugesetzten Partie Phosphorsäure und der folgenden wurde die erkaltete Flüssigkeit immer wieder mit Ammoniak gesättigt. Nach beendeter Einwirkung destillirt man die noch heisse Masse rasch ab und erhält dabei ein anfänglich dickflüssiges, später krystallinisch erstarrendes Destillationsprodukt. Durch Behandlung dieses letzteren mit starker Salzsäure in der Wärme geht ein Theil desselben in Lösung, während ein anderer ungelöst zurückbleibt. Von diesem unlöslichen Theil soll weiter unten noch die Rede sein.

Die durch Glassplitter und Asbest filtrirten salzsauren Auszüge enthalten eine basische Substanz gelöst, die sich aus der concentrirten Lösung als salzsaures Salz ausscheidet. Um die freie Base mit diesem Salz nicht zu verunreinigen, giesst man die noch warme salzsaure Flüssigkeit in einen Ueberschuss verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Die schon hierbei krystallinisch ausfallende Base wird abfiltrirt, getrocknet und so oft aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis sie vollkommen weiss erscheint.

Die reine Base, die nach Analogie mit dem Acetonin, welches Städeler aus Aceton mit Ammoniak erhielt, Acetophenin genannt sein mag, krystallisirt aus heissem Alkohol in Form von feinen ineinander verfilzten Nadeln, sie schmilzt bei  $130^{\circ}$ , stärker erhitzt sublimirt sie vollkommen unzersetzt. Sie ist von grosser Beständigkeit und im Allgemeinen wenig reactionsfähig. Ueber eine mehrere Zoll lange Schicht von glühendem Natronkalk lässt sie sich ohne wesentliche Zersetzung destilliren, auch wird sie beim Kochen mit einem Gemisch von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, oder auch in Eisessig gelöst, von freier Chromsäure nicht merklich angegriffen.

Bezüglich der Zusammensetzung dieses Körpers hatten wir erwartet, dass sie sich ableiten liesse durch einfachen Austritt von Wasser, welches aus dem Sauerstoff des Acetophenons und dem Wasserstoff des Ammoniaks gebildet wäre, ganz analog wie bei der Bildung des Acetonins aus Aceton mit Ammoniak:



Mit einer diesem Umsetzungsprozess entsprechenden Formel stimmen aber die gefundenen Zahlen ganz und gar nicht. Wir fanden nämlich bei der Analyse:

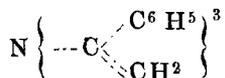
C = 89.3; 89.0; 89.0; 89.5; 89.2; 89.7; 89.7; 89.8; 89.5.

H = 5.8; 5.9; 5.9; 5.7; 5.7; 5.7; 5.8; 5.9; 5.9.

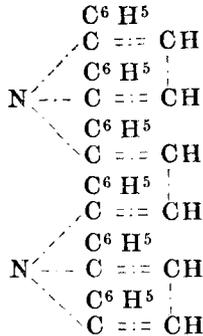
N = 4.2; 3.9; 4.3.

Auch mit dem Produkt, welches durch Einwirkung von 3 Mol. Acetophenin auf 1 Mol. Ammoniak nach der Gleichung

$3(\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3) + \text{NH}^3 = (\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}^2)^3 \text{N} + 3 \text{H}^2 \text{O}$  entstanden sein könnte, also einem Körper von der Zusammensetzung  $\text{NC}^24 \text{H}^21$ , stimmen die gefundenen Werthe nicht überein, indem dieser Körper 89.16 C; 6.50 H und 4.34 N verlangt. Da in unserem Acetophenin insbesondere der Wasserstoffgehalt weit niedriger ist, so muss auf irgend eine Weise bei der hohen Temperatur seiner Darstellung noch Wasserstoff-Abspaltung mittelst des Sauerstoffs der Phosphorsäure oder noch unzersetzten Acetophenons stattgefunden haben. So kann dann aus der zuerst gebildeten Verbindung

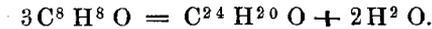


ein Körper von der folgenden Zusammensetzung entstanden sein:

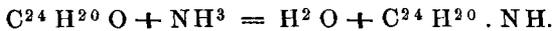


Dieser enthält 90.00 C; 5.63 H und 4.37 N.

Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass sich aus drei Molekülen Acetophenon durch Austritt von nur 2 Mol. Wasser zunächst eine Art von Phoron des Acetophenons gebildet hätte:



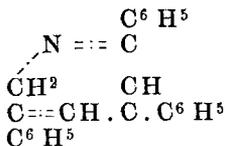
Durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Phoron des Acetophenons könnte unter Bildung von 1 Mol. Wasser folgende Reaction verlaufen:



Letztere imidartige Verbindung könnte schliesslich unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff den Körper  $\text{C}^{24} \text{H}^{19} \text{N}$  gebildet haben, welcher 89.72 C; 5.92 H und 4.36 N verlangt.

Allerdings stimmen die gefundenen Werthe, insbesondere die für den Wasserstoff, genauer auf die zuerst entwickelte Formel, für die letztere Formel spricht dagegen sowohl der niedrige Schmelzpunkt, als auch die ganz ungewöhnliche Beständigkeit der Verbindung gegenüber oxydirenden und anderen Agentien.

Die Constitution, welche dem Acetophenonin unter dieser letzteren Voraussetzung zukommt, ist durch die folgende Formel ausgedrückt:



Jedenfalls scheint uns festzustehen, dass der Stickstoff nicht an einen Benzolkern gebunden ist, denn sonst hätte beim Glühen mit basischen Substanzen (Natronkalk, Natronhydrat, kohlen. Kali) Anilin in den Destillationsprodukten auftreten müssen.

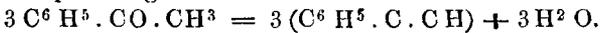
Ein Versuch, das Acetophenonin durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetophenon darzustellen, gab keine günstigen Resultate. Nach dreitägigem Erhitzen eines Gemisches von alkohol.

Ammoniak und Acetophenon im zugeschmolzenen Rohr auf 150—180° ergab sich beim Verdunsten des Alkohols eine zähe Masse, aus welcher sich mittelst Salzsäure nur geringe Mengen einer durch Ammoniak fällbaren basischen Substanz ausziehen liess.

Ein salzsaures Acetophenonin scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in Form feiner tafelförmiger Kryställchen aus, die jedoch schon mit Wasser in die freie Base und Salzsäure zerfallen.

Das Nitro-Acetophenonin, welches bei Zugrundelegung der zuletzt entwickelten Formel die Zusammensetzung  $\text{NC}^{24}\text{H}^{16}(\text{NO}^2)^3$  hat, erhält man durch Eintragen kleiner Portionen feingepulverten Acetophenonins in rothe rauchende Salpetersäure unter stetiger Abkühlung. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich zunächst eine harzige Masse ab, aus welcher sich mit heissem Aether die in feinen schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirende Nitroverbindung ausziehen lässt.

Wie Eingangs dieser Mittheilung erwähnt wurde, bleibt, wenn man das durch Einwirkung von Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid auf Acetophenon und nachherige Destillation erhaltene Rohprodukt mit Salzsäure behandelt, eine unlösliche Masse zurück. Dieselbe wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel  $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{C}\cdot\text{CH}$  genau übereinstimmen. Wir glauben jedoch, dass unserem Kohlenwasserstoff die dreifache Molekularformel zukommt, da er sich höchst wahrscheinlich auf ganz analoge Weise wie das Mesitylen aus dem Aceton durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Acetophenon gebildet hat:



Demnach wäre er Triphenylbenzol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ . Ob nun allerdings die drei Phenylgruppen in diesem Kohlenwasserstoff gerade die Stellung 1.3.5 haben, wie man für die drei Methyle im Mesitylen ohne besonders triftige Gründe annimmt, wollen wir dahingestellt sein lassen. Wir sind der Ansicht, dass sich durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf 1 Mol. Acetophenon zunächst das Acetylenbenzol von Glaser gebildet hat. Dieses letztere, als Phenylacetylen aufgefasst, kann sich dann gerade so zu Triphenylbenzol polymerisirt haben, wie das Acetylen unter Umständen zu Benzol polymerisirt wird. Ein Grund aber, wesshalb sich die Phenylgruppen hierbei gerade in die Stellung 1.3.5 begeben müssen, ist nicht einzusehen; denn ebensogut kann die Stellung 1.2.4 entstehen. Dasselbe gilt auch natürlich für das Mesitylen.<sup>1)</sup>

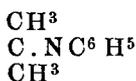
<sup>1)</sup> Demnach könnte die Isophtalsäure auch die Stellung 1.4 haben. Und selbst die Stellung 1.2 scheint uns unter den Möglichkeiten nicht ausgeschlossen,

Das Triphenylbenzol krystallisirt aus Aether in wohlausgebildeten kurzen prismatischen Krystallen, wie es scheint, des rhombischen Systems. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167—168°; erst bei sehr hoher Temperatur fängt die geschmolzene Masse an zu destilliren. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol, schwer löslich in kaltem Aether, leichter in kochendem. Von oxydirenden Agentien wird es nur sehr schwer angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure, auch Brom wirken darauf ein und bilden Substitutionsprodukte.

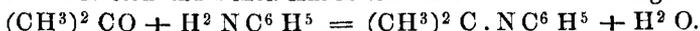
Durch einen directen Versuch haben wir uns endlich davon überzeugt, dass das Triphenylbenzol sich bloß durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Acetophenon bildet, dass also das Ammoniak bei seiner Entstehung nichts zu thun hat. Trägt man nämlich in Acetophenon wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen ein und kocht am Rückflusskühler, so entsteht eine schmierige Masse, aus welcher sich nach deren Destillation mittelst Aether ebenfalls Triphenylbenzol ausziehen und in schön krystallisirter Form darstellen lässt.

## II. Die Einwirkung von Anilin auf Aceton bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure.

Vermischt man molekulare Mengen Aceton und Anilin, trägt in dieses Gemisch unter Abkühlung wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen ein und erhitzt dann im zugeschmolzenen Rohr etwa 2 Tage lang auf 180°, so entsteht eine dunkelgefärbte zähe Masse, aus der sich eine zwischen 200 und 220° siedende basische Flüssigkeit isoliren lässt. Die Analyse dieser Verbindung ergab bis jetzt Zahlen (C = 80.8; 81.03. H = 8.75; 9.01), die sehr annähernd auf die Formel



welche 81.2 C, 8.3 H und 10.5 N verlangt, stimmen. Hiernach wäre aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Anilin einfach 1 Mol. Wasser ausgetreten:



Wir theilen diese letzteren Resultate als vorläufige mit und behalten uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich unter gewissen Umständen neben der oben angeführten basischen Substanz ein schön blauer Farbstoff bildet, mit dessen Studium sowohl, als auch mit genauerer

---

denn die von dem Naphtalin bekannten Thatsachen inclusive der scharfsinnigen Speculation Gräbe's, wonach in dem Naphtalin zum mindesten zwei Benzolringe angenommen werden müssen, lassen sich auch erklären, wenn man im Naphtalin zwei in ihrer Diagonale sich schneidende Sechsecke (um uns dieses landläufigen Ausdrucks zu bedienen) annimmt. Alsdann kommt den Carboxylen in der gewöhnlichen Phtalsäure die Stellung 1.4 zu.

Untersuchung der übrigen Produkte, die bei Einwirkung von Anilin auf Aceton entstehen, Herr Barry im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist.

Halle a. S., Mai 1873.

#### 184. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei Untersuchung der Löslichkeit solcher Salzgemische, welche aus 2 Basen und 2 Säuren bestehen, bei welchen also eine chemische Umsetzung eintreten kann, interessirte mich zunächst die Frage, ob eine gesättigte Lösung eines Gemisches identisch ist mit der gesättigten Lösung eines Gemisches der beiden Salze, welche durch chemische Umsetzung aus jenen entstehen können, ob z. B. die gesättigte Lösung eines Gemisches von  $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4$  dieselbe Zusammensetzung zeigt wie des Gemisches von  $\text{KCl} + \text{NH}_4 \text{NO}_3$ .

Zur Herstellung der Lösungen wurde in derselben Weise wie früher (S. 482 dieser Ber.) verfahren. Es wurde stets eine solche Menge von den beiden Salzen mit Wasser erwärmt, dass nach dem Abkühlen von jedem der Salze sich ansehnliche Mengen ausgeschieden hatten.

- I. 22 Grm.  $\text{NH}_4 \text{Cl} + 22$  Grm.  $\text{KNO}_3$  in 50 CC. Wasser.
- II. 15 CC. der Lösung I. und 4 Grm.  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ .
- III. 15 CC. der Lösung I. und 4 Grm.  $\text{KNO}_3$ .

In 10 Grm. der auf  $14.^{\circ}8$  abgekühlten 3 Lösungen fand ich:

- I. 1.49 Grm. Cl. 0.75 Grm.  $\text{NH}_4$  und 0.76 K
- II. 1.48 - - 0.75 - - - 0.77
- III. 1.49 - - 0.76 - - - 0.77

Die Lösungen sind also identisch. Da Chlor und Ammonium in dem Verhältniss sich vorfinden, wie sie sich zu Salmiak verbinden, so lässt sich unter der Annahme, dass nur die beiden angewandten Salze in der Lösung vorhanden sind, berechnen, dass bei  $14.^{\circ}8$  sich in 100 Grm. Wasser lösen:

38.8 Grm. Salmiak und 34.2 Grm. Salpeter.

Versuche mit dem zugehörigen Salzgemisch von  $\text{KCl} + \text{NH}_4 \text{NO}_3$  ergaben:

- I. 250 Grm.  $\text{NH}_4 \text{NO}_3 + 80$  Grm.  $\text{KCl}$  in 130 CC. Wasser.
- II. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm.  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ .
- III. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm.  $\text{KCl}$ .

In 10 Grm. der auf  $13.^{\circ}0$  abgekühlten Lösungen fand ich:

- I. 0.676 Grm. Cl. 1.220 Grm.  $\text{NH}_4$  und 0.553 Grm. K.
- II. 0.613 - - 1.430 - - - 0.356 - -
- III. 1.275 - - 0.905 - - - 0.749 - -