

#### 419. Heinrich Gevekoht: Darstellung der drei isomeren Nitroacetophenone.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 7. August.)

Vor längerer Zeit stellte *Bonné*<sup>1)</sup> durch Verseifen von Benzoylacetessigäther Acetophenon dar; es liess sich erwarten, dass man in gleicher Weise die drei Nitroacetophenone gewinnen könne. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Volhard habe ich den Versuch mit dem gewünschten Erfolge ausgeführt. Bringt man die ätherische Lösung der drei Nitrobenzoylchloride, welche nach dem von Claisen und Shadwell<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt sind, zu der berechneten Menge von Natracetessigäther, der ebenfalls in trockenem Aether suspendirt ist, so tritt sofort eine lebhafte Reaction ein, welche nach kurzem Kochen am Rückflusskühler beendet ist.

Die vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirte, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen in allen drei Fällen den entsprechenden Nitrobenzoylacetessigäther als dunkelroth gefärbtes, stechend riechendes Oel.

Die Meta- und Paraverbindung wurden durch 12—18stündiges Kochen mit dem mehrfachen Volumen Wasser verseift, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wurde dann das entstandene Nitroacetophenon durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem Destillat mit Aether extrahirt. Die so gewonnenen Produkte sind identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Meta-<sup>3)</sup> und Paranitroacetophenon<sup>4)</sup>.

Interessanter wegen der Beziehungen zum Indigo ist die bisher im reinen Zustande noch unbekannt Orthoverbindung.

#### Orthonitroacetophenon.

Zur Darstellung desselben benutze ich folgendes Verfahren. Acetessigäther wird in der fünffachen Menge trockenen Aethers gelöst und die berechnete Menge fein zerschnittenes Natrium zugefügt. Nach mehreren Stunden ist das Metall fast vollständig in eine breiartige Masse von Natracetessigäther verwandelt.

Fügt man jetzt die berechnete Menge möglichst reinen Orthonitrobenzoylchlorids zu, welches mit der doppelten Menge reinen Aethers verdünnt ist, und erwärmt zuletzt einige Zeit zum Sieden, so findet

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 351.

<sup>3)</sup> Engler u. Emmerling, diese Berichte III, 886 und Buchka, X, 1714.

<sup>4)</sup> Drewsen, Ann. Chem. Pharm. 212, 159.

eine glatte Umsetzung statt, wobei alles Natrium als Kochsalz ausgeschieden wird. Beim Abdampfen der filtrirten, ätherischen Lösung bleibt der Orthonitrobenzoylacetessigäther als dunkelrothes, stechend riechendes Oel zurück, welches selbst in einem Gemisch von Eis und Salz nicht erstarrt.

Um daraus das Nitroacetophenon zu gewinnen, ist es nach vielen Versuchen am besten, den Aether direkt in Mengen von 25 g mit dem fünffachen Volumen einer Mischung von 1 Theil englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser 8—10 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Anfangs findet eine starke Entwicklung von Kohlensäure statt, welche allmählich nachlässt und deren Aufhören die Beendigung der Verseifung anzeigt. Die Flüssigkeit wird nun mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbraun gefärbtes Oel, welches mit Chlorcalcium scharf getrocknet und im luftleeren Raum destillirt wird.

Man erhält so das Orthonitroacetophenon als schwach gelbes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO \cdot CH_3$
C	58.0	58.18 pCt.
H	4.5	4.24 »
N	8.8	8.48 »

Die Verbindung besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, erstarrt bei  $-20^\circ$  nicht, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Durch reducirende Agentien wird sie leicht in die entsprechende Amidobase verwandelt.

#### Orthoamidoacetophenon.

Bringt man die Nitroverbindung mit Zinnfeile und 20 procentiger Salzsäure zusammen, so verschwindet das Oel sehr rasch, während die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erwärmt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz der Amidobase in Nadeln ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl + SnCl_2$
C	27.1	26.6 pCt.
H	3.2	2.8 »

Wird das Zinnsalz in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats das Hydrochlorat des Orthoamidoacetophenons in farblosen, leicht löslichen Nadeln zurück.

Mit Alkali zersetzt, liefert dasselbe die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel, welches im luftleeren Raum unzersetzt destillirt, in einer Kältemischung nicht erstarrt und einen charakteristischen, stechenden Geruch besitzt.

Löst man die Base in wenig Alkohol und fügt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu, so scheidet sich auf vorsichtigem Zusatz von Aether das saure Sulfat in farblosen Nadeln ab.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$
S	13.4	13.7 pCt.

Beim Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid liefert die Base eine Acetylverbindung, welche beim Abdampfen der Lösung mit Alkohol als fast farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel zurückbleibt. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt bildet dieselbe seideglänzende Nadeln, welche bei 76—77° schmelzen.

Dieses Acetylorthoamidoacetophenon ist nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. A. Baeyer an Hrn. Emil Fischer identisch mit einer Verbindung, welche die HHrn. Baeyer und Bloem schon früher aus Orthoamidoacetylen dargestellt, aber noch nicht beschrieben haben.

Die Untersuchung des Orthonitroacetophenons wird fortgesetzt.

#### 420. Conrad Laar: Ueber die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die Farbenercheinungen, welche eine Reihe organischer Basen unter dem Einfluss oxydirender Agentien zeigen, sind zur Erkennung der ersteren bekanntlich ein wichtiges Hilfsmittel; dagegen pflegt man denselben zum Nachweis der anorganischen, oxydirenden Substanzen andererseits nur in denjenigen Fällen einen grösseren Werth beizumessen, in welchen keine direkten Fällungsmittel zur Verfügung stehen. Derartigen Verhältnissen begegnen wir in erster Linie bei der Salpetersäure und der Chlorsäure.

So sind für die Nitrate (und Nitrite) das Brucin, Diphenylamin und Anilin als Reagentien eingeführt. Hofmann<sup>1)</sup>, der Entdecker des Diphenylamins, beobachtete zuerst die Farbenreaktion, welche diese Base mit Salpetersäure giebt, und E. Kopp<sup>2)</sup>, dann

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 160.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 284.