

in der That verläuft, und ob die Base $C_{28}H_{24}N_4$ ein Diamidodiphenyldiisindol ist.

Noch bleibt zu bemerken, dass dieselbe mit dem Reduktionsprodukt des Dinitrosodiphenyldiisindols ein durchaus gleiches Verhalten und dieselben Eigenschaften zeigt.

Der Einführung dieser Azofarbstoffe in die Technik bereitet die Kostspieligkeit des Acetophenons, bezüglich des Bromacetophenons, ein wesentliches Hinderniss.

470. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung des Bromacetophenons auf Phenole.

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge des Eintrittes des Benzoylradikals in das Molekül des Methylbromids, als dessen Resultat das Benzoylmethylbromid oder Bromacetophenon betrachtet werden kann, trägt dasselbe den Charakter eines Säurebromids zur Schau.

Durchaus im Einklang mit dieser Anschauung steht die Leichtigkeit, mit welcher das Bromacetophenon auf primäre Amine einwirkt und, das Anilin als Typus genommen, die Art und Weise, in welcher diese Einwirkung sich — in erster Phase wenigstens — vollzieht.

Es konnte indessen zweifelhaft erscheinen, ob dieser säurebromidartige Charakter auch solchen Verbindungen gegenüber zum Ausdruck gelangen würde, welche, wie die Phenole, den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Säurerest etwas schwerer zulassen.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche war die Entscheidung dieser Frage der leitende Gedanke.

Es hat sich dabei gezeigt, dass das Phenol die Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch den Acetophenon- (Benzoylmethyl-) Rest nicht gestattet, wenn es mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterworfen wird, welche zu den Säureestern des Phenols zu führen pflegt und die in dem Erhitzen des molekularen Gemenges der beiden Bestandtheile (Phenol und Säurechloridbromid) bis zum Aufhören der Halogenwasserstoffentwicklung besteht; dass diese Substitution indessen mit bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich geht, wenn das betreffende Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall vertreten ist, und das Phenol in dieser Form gemeinschaftlich mit dem Bromacetophenon einer Reaktion unterzogen wird, welche die Synthese der Phenolalkyl-derivate zur Folge hat.

Wird ein molekulares Gemenge von Phenol und Bromacetophenon bis zum Sieden erhitzt, so bemerkt man nicht die geringste Reaktion,

und nach dem Erkalten lässt sich das unveränderte Phenol durch Natronlauge in Lösung bringen, wobei das Bromacetophenon gleichfalls unverändert zurückbleibt. Es findet also unter diesen Umständen gar keine Einwirkung der beiden Substanzen auf einander statt.

Ganz anders stellt sich die Sache, wenn das Phenol in der Form von Phenolnatrium der Einwirkung des Bromacetophenons überlassen wird.

Alsdann entsteht der

Acetophenonphenyläther, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$.

Darstellung: 100 ccm einer 20procentigen, alkalischen Phenollösung werden mit 40 g Bromacetophenon versetzt und in einem Kolben am Rückflusskühler so lange gekocht, bis der specifische Geruch des Bromacetophenons verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt das den Boden bedeckende, gelbbraune Oel krystallinisch. Es hat sich der Benzoylmethyläther des Phenols gebildet.

Derselbe wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so in farblosen Prismen erhalten.

Eigenschaften: Der Acetophenonphenyläther ist in Alkohol leicht löslich. In kaltem Wasser löst er sich nicht, in heissem etwas und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er schmilzt bei $72^{\circ} C$. und ist unter geringer Zersetzung destillirbar.

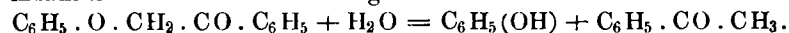
Elementaranalyse:

0.188 g ergaben 0.54575 g CO_2 , entsprechend 79.16 pCt. C, und 0.1015 g H_2O , entsprechend 5.99 pCt. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	79.25	79.16 pCt.
H_{14}	12	5.66	5.99 »
O_2	32	15.09	— »
	212	100.00.	

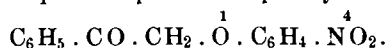
Gegen Natronlauge zeigt sich die Verbindung sehr stabil.

Beim Eintragen in schmelzendes Aetzkali zersetzt sie sich, vermuthlich im Sinne der Gleichung



Es wurde Benzoëssäure als weiteres Zersetzungsprodukt des Acetophenons aufgefunden.

Acetophenonparanitrophenyläther,



Die Umwandlung der Nitrophenole in Aether des Acetophenons bot ein gewisses Interesse dar.

Es ist mir gelungen, aus dem Paranitrophenol einen solchen Aether zu gewinnen, während alle Versuche, aus dem Orthonitrophenol eine analoge Verbindung zu erzeugen, erfolglos geblieben sind.

Zur Darstellung des Paranitroäthers wird eine concentrirte, wässrige Lösung von 1 Theil Paranitrophenolnatrium mit 10 Theilen Bromacetophenon so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Oel sich in eine krystallinische Masse verwandelt hat.

Zur Reinigung wird das Produkt mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften: Der Acetophenonparanitrophenyläther krystallisirt in schwach gelbgefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 144° C. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und lässt sich nicht destilliren.

Elementaranalyse:

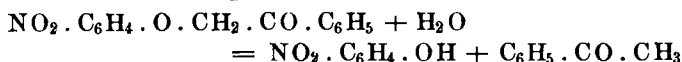
- I. 0.33475 g ergaben 0.8023 g CO₂, entsprechend 65,36 pCt. C, und 0.1365 g H₂O, entsprechend 4,53 pCt. H.
 II. 0.2525 g ergaben bei 16° C. und 749 mm: 12 ccm, entsprechend 5,56 pCt. N.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₄	168	65.37	65.36	—	
H ₁₁	11	4.28	4.53	—	»
N	14	5.45	—	5.56	»
O ₄	64	24.90	—	—	»
	257	100.00.			

Bei der Reduktion in essigsaurer Lösung verwandelt sich der Aether unter Spaltung des Moleküls theilweise in Paramidophenol und Acetophenon.

Trägt man ihn in schmelzendes Aetzkali ein, so färbt sich die Masse orangegelb und enthält dann Nitrophenolkalium und Benzoesäure, die offenbar ein weiteres Zersetzungsprodukt des Acetophenons ist. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass Acetophenon durch schmelzendes Kali in der That unter Bildung von Benzoesäure zersetzt wird.

Die Spaltung des Acetophenonparanitrophenyläthers kann demnach durch die Gleichung



wiedergegeben werden.

Wie schon erwähnt, lässt sich das Orthonitrophenol mit Erfolg nicht der gleichen Reaktion wie die Paraverbindung unterwerfen. Man erhält nur Verharzungen, aus welchen kein charakterisirtes, chemisches Individuum isolirt werden kann.

Aus diesen Versuchen, welche sich ohne Zweifel noch auf andere Phenole oder phenolartige Körper ausdehnen lassen werden, geht hervor, dass solchen Verbindungen gegenüber das Bromacetophenon mehr das Verhalten eines Alkylbromids zeigt, aber eines Alkylbromids, dessen chemischer Charakter durch den Eintritt eines Wasserstoffatoms in das Molekül eine entsprechende Aenderung erfahren hat. So erklärt sich die Leichtigkeit, mit welcher das Bromacetophenon mit alkalischen Lösungen von Phenol und Paranitrophenol reagirt. Denn auch bei Anwendung grösserer Substanzmengen genügt einstündiges Erhitzen, um die Bildung der Acetophenonäther zu vollenden.

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Schmitt, dessen Assistent zu sein ich die Ehre hatte, meinen herzlichen Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit welcher derselbe mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte.

Dresden, Organ.-Chem. Laboratorium des Polytechnikums.

471. Edv. Hjelt und Uno Collan: Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Ledumcamphers.

(Eingegangen am 15. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem ätherischen Oele aus russischem Sumpfporsch (*Ledum palustre*) erhielt Grassmann¹⁾ im Jahre 1831 einen krystallinischen Körper, den er unter dem Namen Porschcampher beschrieb. Fröhde²⁾ publicirte 1861 eine Arbeit über das ätherische Oel derselben Pflanze (aus Deutschland). Es gelang ihm aber kein Steacopten daraus zu bekommen. Dieser Ledumcampher ist indessen später von Trapp³⁾ und Ivanov⁴⁾ untersucht worden. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden von den beiden Verfassern übereinstimmend beschrieben, aber die Angaben über ihre Zusammensetzung sind von einander sehr abweichend. Trapp schreibt ihr die Formel $C_{28}H_{48}O$ zu⁵⁾, Ivanov dagegen $C_5H_8O_2$.

Um diesen noch wenig untersuchten »Campher« näher kennen zu lernen, haben wir nicht unbedeutende Mengen von *Ledum palustre*,

¹⁾ Repert. f. Pharm. v. Buehmer 38, 53.

²⁾ Journ. pr. Chem. LXXXII, 181.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 350 und diese Berichte VIII, 542.

⁴⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 577 (Jahresb. 1876).

⁵⁾ Trapp hat drei Analysen gemacht. Von diesen stimmen zwei ungefähr mit obiger Formel, die dritte aber gar nicht.