

Das  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin, welches noch nicht beschrieben worden ist, krystallisirt aus Aether-Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt  $110-111^{\circ}$ . Es schliesst sich im Gesamtcharakter den beiden ungemischten Dinaphtylaminen an.

Die drei secundären Amine liefern mit Pikrinsäure insgesamt wenig lösliche und gut krystallisirte Verbindungen, welchen die Collectivformel:



zukommt.

Der Schmelzpunkt des Pikrats vom  $\alpha$ -,  $\beta$ -, ferner  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin liegt bei  $168-169^{\circ}$ ,  $164-165^{\circ}$  und  $172-173^{\circ}$ .

Durch Chloracetyl werden die drei secundären Amine in Acetyldinaphtylamine:



übergeführt, welche unschwer krystallisiren und bei  $217^{\circ}$  ( $2\alpha$ -),  $114-115^{\circ}$  ( $2\beta$ -), sowie  $124-125^{\circ}$  ( $\alpha$ - $\beta$ -Verbindung) schmelzen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

### 3. W. Staedel: Bromacetophenon- und Acetophenonabkömmlinge.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen über das Bromacetophenon habe ich das Folgende nachzutragen: Die Bromirung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gelöst verläuft unter Beobachtung der von mir näher bezeichneten Vorsichtsmaassregeln<sup>1)</sup> dann sehr glatt, wenn das Brom rein ist. Aus meinen Notizen ersehe ich, dass ich bei verschiedenen Versuchen der Darstellung des Bromacetophenons Ausbeuten bis zu 94 pCt. der Berechnung erhielt. Ganz constant sind die Resultate nicht, was wohl darin seinen Grund hat, dass es sehr schwierig ist, die für die Reingewinnung des Bromacetophenons höchst lästige Bromwasserstoffsäure aus der Reaktionsmasse vollkommen zu entfernen, ehe man zum Verjagen des Schwefelkohlenstoffs schreitet. Das neuerdings von R. Möhla<sup>2)</sup> beschriebene Verfahren zur Darstellung des Bromacetophenons ist ein sehr eleganter Versuch, der sich in Vorlesungen zur Demonstration des Substitutionsvorgangs anstellen lässt; es ist einfach und ohne grosse Mühe auszuführen. Dass dieses Verfahren jedoch eine bessere Ausbeute gäbe als die von Hunnius zuerst empfohlene und von mir später modificirte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 837.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2464.

Methode möchte ich bestreiten. Bei einer kürzlich im hiesigen Laboratorium nach R. Möhlau's Vorschrift ausgeführten Darstellung des Bromacetophenons wurden nur 60 pCt der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Schuld an diesem Resultate möchte ich der unvollkommenen Reinheit des angewandten Broms zuschreiben, welches kleine Mengen von Jod enthielt. Andererseits möchte ich doch darauf hinweisen, dass es wichtig ist bei der Bromirung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff das Brom nicht in Tropfen, sondern dampfförmig in die Lösung treten zu lassen, wie das bei der von mir seiner Zeit empfohlenen Anordnung des Versuchs auch geschieht.

In Betreff der Eigenschaften des Bromacetophenons habe ich anzuführen, dass dasselbe aus ätherischer Lösung in prachtvollen, grossen rhombischen Krystallen leicht erhalten werden kann. Hr. Bertram, der im Institute des Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen die Untersuchung dieser Krystalle durchführte<sup>1)</sup>, fand, dass das Bromacetophenon anscheinend isomorph mit Chloracetophenon<sup>2)</sup> ist.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Bromacetophenons dem Ammoniak und den Ammoniakbasen gegenüber ist durch meine Untersuchungen über das Isoindol und über die Einwirkung des Bromacetophenons auf Dimethylanilin<sup>3)</sup> festgestellt. Diese letztere Reaktion führte zur Auffindung einer interessanten Verbindung, eines Anilides, in welchem der Stickstoff nicht direkt mit dem Kohlenstoff einer Carboxylgruppe verbunden ist, wie das bei den eigentlichen Aniliden der Fall ist. Die erwähnte Verbindung  $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} C_6H_5$  entstand nicht allein bei Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylanilin, sondern auch aus Monomethylanilin und Bromacetophenon, weiter wird sie sich bilden lassen durch Einwirkung von Methylbromid auf das von Engler<sup>4)</sup> und später von Möhlau<sup>5)</sup> beschriebene »Acetophenonanilid«<sup>6)</sup>. Dass die Reaktion des Bromacetophenons auf primäre, secundäre und tertiäre Basen sich mannigfaltig variiren lässt, liegt auf der Hand, es wird sich eine Anzahl neuer interessanter Verbindungen darstellen lassen. So lieferten beispielsweise Diäthylanilin und Monoäthylanilin sehr leicht und unter analogen Erscheinungen, wie die entsprechenden Methylverbindungen neue Basen. Ich habe Hrn. Dr. A. Weller veranlasst, diese

<sup>1)</sup> Rud. Bertram, Krystallographische Untersuchungen; Inauguraldissertation, Göttingen 1882; siehe auch Beibl. z. d. Annalen d. Physik u. Chemie 1882, 779.

<sup>2)</sup> Friedländer, Zeitschrift für Krystallographie III, 179.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 983.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 932.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIV, 171; XV, 2466.

<sup>6)</sup> Methyljodid wird voraussichtlich leicht weiter zersetzen (siehe meine frühere Publikation.)

Verbindungen zu untersuchen; dieselbe theilt in der folgenden Notiz Einiges darüber mit.

Die eigenthümliche Wirkung des Bromacetophenons auf Dimethylanilin legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie sich Bromacetophenon gegen solche tertiäre Basen verhalte, bei welchen nicht, wie beim Dimethylanilin, eine Methylgruppe abgespalten werden kann. Darum wurde die Einwirkung des Bromacetophenons auf Chinolin untersucht. Chinolin löst Bromacetophenon unter starker Abkühlung auf; ganz gelindes Erwärmen der klaren Lösung führt zum Eintritt einer Reaction, die man am besten durch nachherige Abkühlung von aussen zu mässigen sucht. Der Geruch nach Bromacetophenon verschwindet bald nahezu vollständig; das Produkt erstarrt nach einiger Zeit zu einer braunen, amorphen Masse. Diese löst sich zum grössten Theil in kaltem Wasser und aus dieser Lösung erhält man dann zuerst prachtvolle, lange und dicke Säulen und später kurze, dicke Prismen, welche letztere an der Luft rasch verwittern. Beide Arten von Krystallen sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen geben mit Ammoniak prachtvolle, carminrothe Niederschläge, die sich unmittelbar nach der Fällung in Salzsäure wieder lösen, nach einigem Stehen aber mehr und mehr verblassen und in verdünnter Salzsäure unlöslich werden. Ich behalte mir vor, über diese Verbindungen eingehender zu berichten.

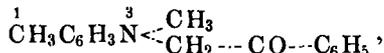
Um die Reaction, welche mich zur Gewinnung des Isoindols und damit zur Entdeckung des Vertreters einer neuen Körpergruppe geführt hat, weiter zu verfolgen, habe ich einige Homologe des Acetophenons als Ausgangspunkte genommen, aus diesen durch Bromiren Bromsubstitutionsprodukte dargestellt und diese Substanzen alsdann zunächst der Einwirkung von Ammoniak unterworfen. Die Arbeit, welche ich aus vielfachen äusseren Gründen häufig unterbrechen musste, ist auch heute noch nicht beendet; ich möchte mir aber durch diese vorläufige Anzeige das Untersuchungsgebiet reserviren. Ich darf wohl darauf ein Recht beanspruchen, weil ich zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Einwirkung des Ammoniaks auf die Halogensubstitutionsprodukte der Ketone gelenkt habe. Vorerst habe ich folgende Ketone in Angriff genommen: Phenylaceton,  $C_6H_5CH_2COCH_3$ ; Bromprodukt reagirt heftig mit Ammoniak; es entsteht eine in schönen, dicken Säulen krystallisirende Substanz. Desoxybenzoin,  $C_6H_5CH_2CO C_6H_5$ ; Dibromprodukt giebt mit Ammoniak feine lange Nadeln, in Alkohol sehr schwer löslich. Dibenzylketon,  $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ ; Bromprodukt (schöne Nadeln, Schmp. 47°) giebt mit Ammoniak zwei Verbindungen, lange, seidenglänzende Nadeln, in Alkohol nicht allzuschwer löslich, und schöne sechseckige Täfelchen, in Alkohol schwer löslich. Isopropylphenylketon,  $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ ; aus dem Bromprodukt liess sich auf

einem Umwege durch Vermittelung des Ammoniak eine in prachtvollen wohl ausgebildeten rhombischen Prismen krystallisirende Substanz erhalten, welche stickstofffrei ist<sup>1)</sup>.

Zum Schluss möchte ich mir einen Vorschlag zur Nomenclatur der oben erwähnten Acetophenonderivate erlauben.

Der Name Monobromacetophenon ist nicht unmissverständlich, indem derselbe uns im Zweifel lässt darüber, ob das Brom an Kohlenstoff des Phenyls oder des Methyls gebunden ist; besser ist schon der Name Bromacetylbenzol analog Chloracetylbenzol, welchen Namen Graebe vorgeschlagen hat. Acetophenonbromid ist jedenfalls eine ungenügende Bezeichnung. Wenn der Graebe'sche Vorschlag nun auch für das Chlor- und Bromderivat des Acetophenons passend ist, so können wir doch auf Grund desselben die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Acetophenons nicht unmissverständlich bezeichnen. Ich schlage daher für das Bromacetophenon den Namen Phenacylbromid vor und empfehle die bis jetzt bekannten Abkömmlinge des Acetophenons mit folgenden Namen zu belegen:

Phenacylanilid,  $C_6H_5NH(CH_2CO C_6H_5)$ , (Acetophenonanilid von Engler und Möhla u); Phenacylmethylanilid,  $C_6H_5N \leftarrow \begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2CO C_6H_5) \end{matrix}$ , (Base aus Phenacylbromid und Dimethyl- resp. Monomethylanilin); Phenacylmethyl-*m*-toluid,



(Base aus Phenacylbromid und Dimethyl-*m*-toluidin); Phenacyläthylanilid,  $C_6H_5N \leftarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ (CH_2CO C_6H_5) \end{matrix}$ , (siehe die folgende Mittheilung).

Als »Phenacyl« ist in diesen Verbindungen die Gruppe  $C_6H_5COCH_2$  bezeichnet. Es ist einleuchtend, dass man in ähnlicher Weise auch für die Abkömmlinge der Homologen des Acetophenons entsprechende Namen bilden kann, wie beispielsweise die folgenden:

Tolacylbromid für  $C_6H_4 \leftarrow \begin{matrix} CH_3 \\ COCH_2Br \end{matrix}$ .

Benzacylbromid für  $C_6H_5CH_2COCH_2Br$ .

Methacylbromid für  $CH_3COCH_2Br$ .

Phenylmethacylbromid für  $CH_3COCHBrC_6H_5$ .

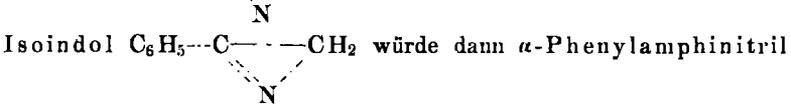
Phenylphenacylbromid für  $C_6H_5COCHBrC_6H_5$ .

Homophenacylbromid für  $C_6H_5COCH_2CH_2Br$ .

Methylphenacylbromid für  $C_6H_5COCHBrCH_3$ .

<sup>1)</sup> Diese Substanz habe ich in einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. D. A. Einhorn dargestellt.

Die Nomenclatur der durch Wasseraustritt aus den, diesen Bromiden entsprechenden primären Aminbasen entstehenden Stickstoffverbindungen macht auch keine Schwierigkeit, wenn man die bis jetzt noch unbekannte Substanz  $\text{CH}_2\text{---CH}$  als Amphinitril<sup>1)</sup> bezeichnet. Das



und die dem Isoindol isomere, bis jetzt noch unbekannte Substanz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH}$   $\beta$ -Phenylamphinitril zu nennen sein. Die

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{---} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$$

consequente Anwendung dieser Nomenclatur führt zu durchaus unmissverständlichen Namen.

Darmstadt, 4. Januar 1883.    Chemisches Laboratorium der  
technischen Hochschule.

#### 4. A. Weller: Ueber Phenacyläthylanilid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Staedel habe ich das Studium der durch Einwirkung von Phenacylbromid (Bromacetophenon<sup>2)</sup>) auf Diäthylanilin entstehenden Base begonnen. Die Reaktion dieser beiden Stoffe aufeinander verläuft fast ganz analog der von Staedel und Siepermann<sup>3)</sup> beschriebenen Reaktion von Bromacetophenon auf Dimethylanilin. Phenacylbromid mit Diäthylanilin, im Verhältniss von 1 Molekulargewicht des ersteren auf 2 Molekulargewichte des letzteren, zusammengebracht, löst sich unter Abkühlung auf. Man unterstützt die Reaktion durch längeres, gelindes Erwärmen und lässt dann erkalten, wobei die zähe Flüssigkeit völlig zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Diese behandelt man zunächst mit Wasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure, um das gebildete Triäthylphenylammoniumbromid, sowie etwa unangegriffenes Diäthylanilin zu entfernen, und krystallisirt den Rückstand aus kockendem Alkohol um. Bei dem Lösen in Alkohol bleibt, ganz wie Staedel und Siepermann bei der ent-

<sup>1)</sup> Ich ziehe den Namen Amphinitril dem von Wallach empfohlenen Namen »Metanitril« deshalb vor, weil der Gebrauch des Praefixes »Meta«, wegen dessen Verwendung zur Bezeichnung der Isomeren unter den Benzolderivaten, zu Verwechslungen führen könnte.

<sup>2)</sup> Siehe vorherige Abhandl.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 842.