

550. F. O. Blümlein: Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide.

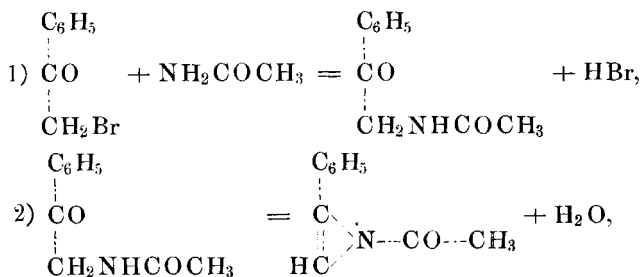
(Eingegangen am 27. October; mitgetheilt in der Sitzung vom 27. October von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich die Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide studirt.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche führten zu einer eigenthümlichen Reihe von Basen, über deren Constitution aber noch kein Aufschluss erlangt worden ist.

Ich beschränke mich deshalb auf die Angabe der Darstellung und Eigenschaften dieser Körper, die weitere Untersuchung einer späteren Zeit vorbehaltend.

Bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Säureamide entstehen scheinbar nicht, wie zu erwarten war, Säureamide des Acetophenons oder aus diesen durch Wasserabspaltung Derivate des wirklichen Isoindols,



sondern Körper, welche sich von den zuletzt genannten Verbindungen dadurch unterscheiden, dass die Analysen einen um etwa 2 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt ergeben.

Alle bis jetzt untersuchten Basen zeigen ganz ähnliche Eigenschaften.

Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich, destilliren unzersetzt und charakterisiren sich durch hohe Beständigkeit; so können sie über eine Schicht glühenden Aetzkalk oder Natronkalk verflüchtigt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Ihre Basicität ist gering.

Acetamidbase.

Diese Base entsteht beim Zusammenschmelzen von Bromacetophenon mit Acetamid bei 120—130° C.

Schon nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Schmelze in körnigen Krystallen Bromammonium aus und ist die Reaktion nach einer

Stunde beendet. Wie ein quantitativer Versuch bewiesen hat, tritt alles Brom in Form obiger Verbindung aus. Die Reindarstellung der neuen Base gelingt unschwer. Entweder laugt man das Bromammonium und das überschüssige Acetamid mit Wasser aus und destillirt die zurückgebliebene Base mit Wasserdampf, oder man kocht das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure. Das salzsaure Salz der Base krystallisirt beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadelchen und wird die Base daraus durch Lauge abgeschieden. Durch Destillation erhält man sie vollständig rein.

Die Acetamidbase krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, schmilzt vollkommen glatt bei 45° , destillirt unzersetzt bei $241-242^{\circ}$ und ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Mit Wasserdampf geht sie in Form eines farblosen Oeles über, welches jedoch bald zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Reihe von Analysen stimmen gut mit einander überein und habe ich zu denselben die Base auf die mannigfaltigste Weise gereinigt und krystallisirt.

Analysenergebnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	77.83	77.84	77.53	—	— pCt.
Wasserstoff	6.12	6.07	5.86	—	— »
Stickstoff	—	—	—	8.48	8.67 »

Diese Zahlen lassen sich mit der Formel des Acetisindols (Kohlenstoff 75.47, Wasserstoff 6.03, Stickstoff 8.80 pCt.) nicht vereinbaren und berechnet sich aus ihnen ein höchst complicirter Ausdruck.

Zwei nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmungen beweisen jedoch, dass der neuen Base ein weit niedrigeres Molekulargewicht zukommt, als dieser Ausdruck verlangen würde, — sie stimmen auf die Formel des normalen Acetisindols.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6H_5C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}$		I.	II.
	$N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}$			
Dampfdichte	5.5		5.45	5.50

Die Salzsäureverbindung der Base erhält man am besten, indem man die Lösung dieser in Benzol mit Salzsäuregas sättigt, wobei jenes Salz als ein weisses Krystallmehl sich abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in heisser, concentrirter Salzsäure, wird aber dagegen durch Wasser vollkommen in seine Componenten gespalten. Die Base tritt dabei zuerst in Form kleiner Oeltröpfchen auf, die jedoch bald erstarren.

Der Chlorgehalt des Salzes stimmt auf salzsaures Acetisindol.

	Ber. für $C_{10}H_9NO \cdot HCl$	Gefunden
Chlor	18.18	17.91 pCt.

Formamidbase.

Sie wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Formamid mit Bromacetophenon. Auch hier scheidet sich Bromammonium aus und kann die Reaktion nach etwa einstündigem Schmelzen bei 120° als beendigt angesehen werden. Die Schmelze habe ich genau so verarbeitet, wie bei Darstellung der Acetamidbase angegeben.

Die Formamidbase bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Oel, welches in einer Kältemischung zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse erstarrt.

Elementaranalyse:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_5C(=O)NH_2$		
N---COH		
Kohlenstoff	74.48	77.04 pCt.
Wasserstoff	4.82	5.20 »

Das salzsaure Salz der Formamidbase gleicht durchaus dem des Acetamidderivates.

Benzamidbase.

Schmilzt man 5 g Bromacetophenon mit 9 g Benzamid bei 140° bis 150° zusammen, so treten dieselben Erscheinungen auf, welche bei Darstellung der schon beschriebenen Basen beobachtet wurden. Die Schmelze wird hier am besten in folgender Weise verarbeitet:

Man behandelt sie mit Wasser und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers löst man den Rückstand in Benzol und schlägt durch eingeleiteten Chlorwasserstoff das salzsaure Salz nieder. Dieses wird durch Wasser zersetzt und die Base destillirt.

Das Benzamidderivat schmilzt bei 102.5—103.5°, siedet unzersetzt bei 338—340° und besitzt sonst die Eigenschaften der vorher angegebenen Körper. Glühendem Natronkalke gegenüber ist sie nicht so vollkommen beständig wie die Acetamidbase.

Elementaranalyse:

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_5C(=O)NH_2$		I.	II.
N---CO---C ₆ H ₅			
Kohlenstoff	81.44	83.57	83.91 pCt.
Wasserstoff	5.00	5.47	5.53 »

Die Analysenergebnisse mit den verschiedenen Säureamidbasen weichen von den Zahlen, welche die Berechnung für die theoretisch zu erwartenden Körper ergibt, um ein Bedeutendes ab. Es kann aber doch nach den physikalischen Eigenschaften der Basen nicht ge-

muthmaasst werden, dass hier wirklich Verbindungen von so hohem Molekulargewichte vorliegen, wie auf Grund der Analysenergebnisse anzunehmen wäre. Auch lassen sich für die unmittelbar abgeleiteten Formeln der Basen keine Reaktionsgleichungen entwickeln, welche die Entstehung solcher Körper erklären würden.

Obwohl es mir noch nicht gelungen ist, diese eigenthümlichen Verhältnisse aufzuklären, habe ich mir doch erlaubt, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuthellen, auf deren Erlangung die grösste Sorgfalt verwendet wurde.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

551. M. Ilinski: Ueber die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben.

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner früheren Mittheilung¹⁾ versprach ich das Nähere über die Reinigungsmethoden, Charakterisirung der Salze und Aether der Nitrosonaphtole, sowie über einige andere Derivate der drei bis jetzt bekannten Isomeren zu berichten. Die Untersuchung ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen und ich würde von der Veröffentlichung des von mir bis jetzt Festgestellten vorläufig Abstand nehmen, wenn dasselbe nicht bereits von anderer Seite gefährdet wäre. Die Untersuchungen von H. Goldschmidt²⁾, Goldschmidt und Schmid³⁾ über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinone ergaben das unerwartete Resultat, dass die bis jetzt als Nitrosophenole betrachteten Körper in die Klasse der Isonitrosoverbindungen zu verweisen sind. So bekamen die letzterwähnten Forscher u. A. das bis jetzt sehr wenig untersuchte α -Nitroso- α -naphtol (von ihnen α -Isonitroso- α -naphton genannt) und berichteten, dass die Verbindung ein rothbraunes Silbersalz zu liefern im Stande ist. Den Methyläther dieses Körpers konnten sie bis jetzt nicht erhalten. Nun habe ich bereits das Verhalten des α -Nitroso-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 391.

²⁾ Diese Berichte XVII, 213 und 801.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2060 und 2066.