

Meine neueren quantitativen Bestimmungen des Ozons bestätigen die früher aufgestellte Ansicht, dass die Activirung des Sauerstoffs der Luft durch die Wirkung der Lichtstrahlen auf aufgelösten oder verdichteten Sauerstoff erfolgt.

Berlin, den 4. März 1888.

164. Max Lewy: Ueber die Basen aus Bromacetophenon und Säureamiden.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor nicht langer Zeit¹⁾ theilte ich mit, dass den obigen, zuerst von Blümlein²⁾ dargestellten Basen in der That diejenigen empirischen Formeln zukommen, auf welche seine Untersuchung noch am ehesten schliessen lässt.

Sie entstehen aus Säureamiden (Acetamid, Formamid, Benzamid) durch den Austritt von Wasserstoff als Bromwasserstoff gegen Phenacyl und unter Abspaltung von Wasser.

Diese Basen können etwa als säureradikalsubstituirte Isindole aufgefasst werden, aber die eigentliche Constitution ist im Grunde doch unbekannt und war also die Aufgabe gegeben, sie zu ermitteln.

Ich bespreche zunächst in der Hauptsache ohne weiteres die empirischen Versuchsergebnisse.

Oxydation der Base aus Bromacetophenon und Acetamid.

Es wurde 1 g Acetamidbase in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit 1.6 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser allmählich versetzt. Die Oxydation ging rasch vor sich. Nachdem totale Entfärbung eingetreten war, wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden, filtrirt, das Filtrat stark eingeeengt, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der abgehobene Aether liess in reichlicher Menge eine ölige, bald krystallinisch erstarrte, sauer reagirende Substanz zurück, welche ich mit Wasserdampf überdestillirt, dann, wie üblich, wieder gesondert, und schliesslich sublimirt habe. Ich erhielt hiebei verflachte, glänzende Nadeln, welche nach ihrem Schmelzpunkt zu 120°, ihrem Husten er-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2576.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2578.

regenden Dampf und überhaupt allen Eigenschaften Benzoësäure sein mussten. Das Analysenergebniss brachte die erwartete Bestätigung.

| | Ber. für $C_7H_6O_2$ | Gefunden |
|-------------|----------------------|------------|
| Kohlenstoff | 68.85 | 69.32 pCt. |
| Wasserstoff | 4.92 | 5.26 » |

Da bei der Oxydation der Acetamidbase also Benzoësäure und zwar ganz ausgiebig entsteht, so ist mit Sicherheit der Schluss zu ziehen, dass der Benzolkern im Molekül jener Base und der übrige Molecularrest durch nicht mehr als nur einfache Bindung verknüpft sind.

Nitroderivat der Acetamidbase.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf die Acetamidbase leicht ein.

Die Base wurde nach und nach zu rauchender Salpetersäure gesetzt; sie löste sich in dieser beim Umschütteln mit Braunfärbung und geringer Erwärmung. Auf Zusatz von viel Wasser schieden sich gelbe voluminöse Flocken aus. Der durch Waschen gereinigte und dann aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag bildet lange hellgelb gefärbte Nadeln, welche bei $156-157^{\circ}$ unter vorangehender Dunkel-färbung schmelzen.

Die Elementaranalyse stimmte auf eine mononitrirte Acetamidbase $C_{10}H_8(NO_2)NO$.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 58.82 | 58.74 pCt. |
| Wasserstoff | 3.92 | 4.33 » |
| Stickstoff | 13.72 | 13.66 » |

Die Mononitroverbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und auch nicht in verdünnten Säuren, dagegen in concentrirten Säuren, wird aber auf Zusatz von viel Wasser zu solchen Lösungen unverbunden wieder ausgeschieden.

Oxydation der nitrirten Acetamidbase.

Bei geeigneter Oxydation der muthmasslich im Benzolkern nitrirten Base liess sich eine Nitrobenzoësäure erwarten, womit dann auch die relative Stellung der Nitrogruppe im Kern bestimmt war.

3 g der Nitroverbindung wurden in derselben Weise oxydirt, wie vordem die Acetamidbase selbst.

Ich erhielt eine auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Säure, welche in langen farblosen Nadeln sublimirte und den Schmelzpunkt 237° zeigte. Paranitrobenzoësäure soll bei 240° schmelzen. (Schmelzpunkt der isomeren Ortho- und Metanitrobenzoësäure 147° und 142° .)

Dass sich diese Säure gebildet hatte, bestätigte die Untersuchung des wenig löslichen Silbersalzes.

Silberbestimmung:

| | |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_7H_4AgNO_4$ | Gefunden |
| Silber 41.22 | 40.94 pCt. |

Die mononitrierte Acetamidbase gehört also den Paraverbindungen an; ihre Nitrogruppe befindet sich am Benzolkern in Parastellung zur Seitenkette.

Hier gelegentlich einige Worte über das:

Paraamidoderivat der Acetamidbase.

Zinnsalz und Salzsäure wirken auf die mononitrierte Acetamidbase beim Erwärmen leicht ein. Ich habe das krystallinisch ausgeschiedene Zinndoppelsalz der Amidobase vom Zinn durch Zink befreit und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt; die ausgefallene Base wurde mit Anwendung von Aether isolirt und dann aus warmem Wasser wiederholt umkrystallisirt.

So gereinigt bildet sie bis zolllange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $114-115^{\circ}$. Sie löst sich nur mässig in kaltem, aber reichlich in heissem Wasser und ebenso in Alkohol und Aether.

Ich erhielt bei ihrer Analyse auf die erwartete Formel $C_{10}H_8(NH_2)NO$ stimmende Werthe:

| | | |
|-------------|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| Kohlenstoff | 68.96 | 69.18 pCt. |
| Wasserstoff | 5.74 | 6.13 » |

Die amidirte Base lässt sich in salzsaurer Lösung, nach üblichem Verfahren, leicht diazotiren und entsteht bei der Einwirkung des Diazosalzes auf Dimethylanilin ein hübsch violetter, auf Resorcin ein gelber und auf β -Naphthol ein rother Farbkörper.

Tetrahydrirte Acetamidbase.

Die Acetamidbase muss, auch abgesehen von ihrem Benzolkern, also in der Seitenkette, eine oder zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten und war daher von Interesse, ihr Verhalten zu nascirendem Wasserstoff kennen zu lernen.

Wie ich nun fand, wirkt Zinkstaub auf eine Lösung der Base in heissem Eisessig oder Natriumamalgam auf ihre Lösung in kochendem Weingeist so gut wie nicht ein, selbst nicht bei vielständiger Operationsdauer.

Ich setzte schliesslich zu der in kochendem Alkohol gelösten Base nach und nach bis fünfmal soviel metallisches Natrium als für die Erzeugung eines Tetrahydrürs theoretisch verlangt wird. Die beim Erkalten durch auskrystallisirtes Natriumalkoholat fast erstarrte Lösung wurde mit Wasser vermischt und mit Aether geschüttelt. Der Aether und von ihm aufgenommener Weingeist liessen ein gelbes

öliges Liquidum zurück, welches abgewaschen, wieder in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, neuerdings isolirt und dann abgestuft destillirt wurde. Durch wiederholte Fractionirung erhielt ich ein zwischen 248—251° siedendes, farbloses und widerwärtig riechendes Oel.

Die Analyse stimmte auf eine tetrahydrierte Acetamidbase: $C_{10}H_{13}NO$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|-------------|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 73.62 | 73.75 | 73.80 pCt. |
| Wasserstoff | 7.95 | 7.82 | 7.73 » |

Die Tetrahydroverbindung ist in Alkohol und Aether, auch in concentrirten Säuren leicht löslich, wird aber durch Wasser aus allen Lösungen gefällt. Sie erstarrt nicht in einer Mischung von Eis und Kochsalz.

Benzoylderivat der Tetrahydroacetamidbase,
 $C_{10}H_{12}(C_7H_5O)NO$.

Während Benzoylchlorid auf die Acetamidbase selbst nicht einwirkt, entwickelt es mit dem Hydroderivat, wie zu erwarten, reichlich Chlorwasserstoff. Doch daneben erhielt ich bei wiederholten Versuchen nur Harze oder im besten Falle geringe Mengen krystallisirter Substanz.

Bessere Resultate brachte die Anwendung von Benzoësäureanhydrid. 1 g der Hydrobase wurde mit 1.5 g Benzoësäureanhydrid etwa 3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das hellgelbe, krystallinisch erstarrte Reactionsproduct ist, um noch etwa unverändertes Säureanhydrid zu beseitigen, mit warmer Sodalösung extrahirt und dann aus kleinen Mengen von warmem Alkohol krystallisirt worden. Ich erhielt concentrisch gruppirte, zuerst hellbraune, aber schliesslich fast rein weisse und zwar asbestartig aussehende Nadelchen.

Ihre Analyse entsprach der erwarteten Formel $C_{10}H_{12}(C_7H_5O)NO$.

| | Berechnet | Gefunden |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 76.40 | 76.20 pCt. |
| Wasserstoff | 6.33 | 6.24 » |

Die Benzoylverbindung ist in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Sie schmilzt bei 140° und scheint unzersetzt destillirbar zu sein.

Acetamidbase und concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Diese Körper wirken beim Erhitzen sehr energisch auf einander ein.

Ich arbeitete nach den Angaben Gräbe's über die Reduction von Ketonen mit Jodwasserstoffsäure¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1623.

Je 5 g der Base wurden mit 9 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1.8 g rotem Phosphor im Rohr ca. 12 Stunden auf 210° erhitzt, d. h. bis zum vollständigen Verschwinden des Phosphors. Druck im Versuchsrohr natürlich bedeutend. Der rothbraune breiige Inhalt wurde in einen Kolben übergefüllt und nach Zusatz von Wasser und überschüssiger Lauge mit Dampf destillirt. Es ging nicht grade reichlich ein auf Wasser schwimmendes gelbes Oel über. Dasselbe wurde abgehoben, getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge siedete zwischen 270 — 280° und besteht, nach Analysenergebniss, aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{18}$.

| | Gefunden | Berechnet | |
|-------------|----------|-----------|------------|
| | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 91.43 | 91.38 | 91.55 pCt. |
| Wasserstoff | 8.60 | 9.23 | 9.19 » |

Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ bildet ein fast farbloses nur schwach riechendes Oel. Seiner Siedepunktverhältnisse ist schon gedacht worden. Mit Wasserdampf destillirt er nur langsam. Er erstarrt noch nicht bei -15° .

Concentrirte Salpetersäure führt den Kohlenwasserstoff in einen festen krystallinischen Nitrokörper über.

Nach den wesentlichsten Eigenschaften scheint die Verbindung $C_{16}H_{18}$ identisch zu sein mit einem Kohlenwasserstoff, welchen Gräbe¹⁾ aus Acetophenon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt hat und für den er die obige Formel annimmt.

Nicht unwahrscheinlich entsteht mit Jodwasserstoffsäure aus der Acetamidbase zunächst Acetophenon und aus diesem die Verbindung $C_{16}H_{18}$. Neben dem Kohlenwasserstoff wird übrigens auch ein primäres Amin, vermuthlich Aethylamin, gebildet. Der wässrige Theil vom Destillat des rohen Kohlenwasserstoffs mit Dampf hinterlässt nämlich auf dem Wasserbade, bei vorausgegangenem Zusatz von Salzsäure, etwas salzartige Substanz, welche die Carbylaminreaction ausgesprochen giebt. Zu einlässlicher Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Variirte Versuche mit der Acetamidbase.

Um über die Bindungsweise des Wasserstoffs im Molekül dieser Base vielleicht eine Andeutung zu erhalten, war u. a. von Interesse, ihr Verhalten zu Hydroxylamin und Phenylhydrazin festzustellen.

Wie ich nun fand, wirkt Hydroxylamin (salzsaures Salz und äquivalentes Aetznatron) auf die in kochendem gelöste Alkohol Base nicht ein; sie verändert sich auch nicht mit Phenylhydrazin, weder bei 100 noch bei 180° .

¹⁾ Diese Berichte VII, 1626.

Gleich indifferent verhält sich die Acetamidbase zu Phosphorpentachlorid allein und zu dessen Mischung mit Phosphoroxychlorid, selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 180°.

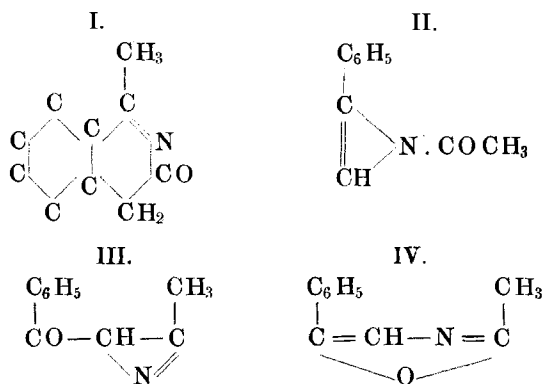
Die Verarbeitung des Rohrinhaltes ergab unveränderte Base. (Mit der Benzamidbase, unter sonst gleichen Umständen, war das Ergebniss auch kein anderes.)

Schon Blümlein theilt mit, dass die Acetamidbase über glühenden Natronkalk ohne Zersetzung destillirt. Ich habe den Versuch mehrfach wiederholt, aber mit dem gleichen negativen Resultat. Desgleichen stellte sich mit concentrirter alkoholischer Lauge bei 200° noch keine Reaction ein. Concentrirte Salzsäure verursachte bei dieser Temperatur eine gänzliche Verharzung der Base.

Noch habe ich die Acetamidbase über im Rohr glühenden Zinkstaub destillirt. Das ölige Destillat siedete der grossen Hauptmenge nach beim Kochpunkt der Acetamidbase (241—242°), erstarrte hinterdrein auch unschwer und war offenbar diese Substanz. Nur die allererste, unerhebliche Fraction enthielt ausserdem einen fremden Körper, der nach Pyrrol roch und sich zu einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn wie dieses verhielt.

Zur Constitution der sogenannten Säureamidbasen.

Berücksichtigt man zunächst die Bildung der Acetamidbase, $C_{10}H_9NO$, aus Bromacetophenon und Acetamid und ferner die Unlöslichkeit dieser Base in Lauge, dass also ihr Sauerstoff wohl schwerlich in phenolartiger Bindung vorhanden sein kann, so sind namentlich folgende Formeln in Erwägung zu ziehen:



Besonderes Gewicht haben folgende Thatsachen:

Die Acetamidbase und ihr leicht erhältliches Mononitroderivat liefern bei geeigneter Oxydation sehr viel Benzoësäure, beziehungsweise Paranitrobenzoësäure — und dadurch kommt die Formel I

eines vom Isochinolin derivirenden Körpers, welcher eine zweibasische Säure geben müsste, ganz ausser Betracht.

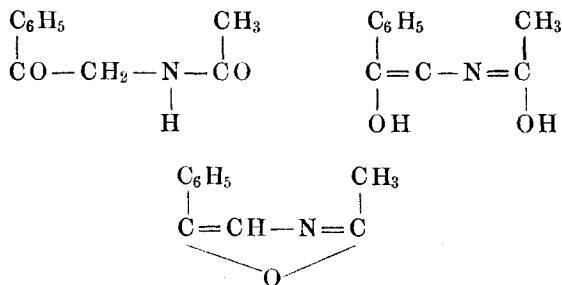
Glühender Natronkalk wirkt auf die Base nicht oder doch nur wenig ein; fast ebenso inactiv verhält sich glühender Zinkstaub — und nicht anders auch das Phosphorpentachlorid wie für sich allein, so zusammen mit Phosphoroxychlorid und wenn selbst hoch erhitzt wird.

Die Indifferenz zum Natronkalk spricht gegen das Vorkommen eines acetylrirten oder benzoylrirten Körpers, die Indifferenz zum Zinkstaub und Chlorphosphor überhaupt gegen dasjenige von Substanzen nach den Formeln I bis III. Hiernach muss ein nach Ausdruck IV constituirter Körper entstanden sein.

Die sog. Acetamidbase erscheint als Furfuran mit Stickstoff an Stelle des einen Ringkohlenstoffatoms und sie kann, nach der von Hantzsch¹⁾ befürworteten gefälligen Nomenclatur als *ms*-Methylphenyloxazol benannt werden.

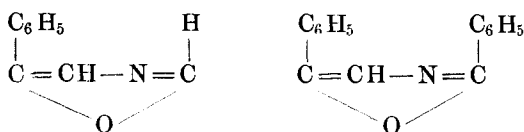
Die Bildung eines solchen Körpers erklärt sich unschwer auf Grund ähnlicher bekannter Vorgänge. Zunächst entsteht aus dem Bromacetophenon und Acetamid jedenfalls Phenacylacetamid, aus diesem eine isomere Dioxysubstanz, welche Wasser abspaltet und in das erwähnte Oxazol übergeht.

Zu wohl ausreichender Illustration des eben Gesagten führe ich die Formeln des hypothetischen Phenacylacetamids, der hypothetischen Dioxyverbindung, sowie des Methylphenyloxazols ohne weiteres neben einander auf.



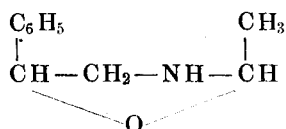
Ganz ebenso wie die Bildung des Methylphenyloxazols wird auch diejenige der sogen. Formamid und Benzamidbase, d. h. des Phenyl-oxazols und Diphenyloxazols zu erklären sein.

Strukturformeln dieser Körper:



¹⁾ Diese Berichte XX, 3118.

Das Methylphenyloxazol geht in kochendem Alkohol durch Natrium in ein öliges, kaum basisches Tetrahydroderivat über, welches mit Benzoësäureanhydrid (im Gegensatz zur nicht hydrierten und inactiven Base) eine krystallisirende Benzoylverbindung bildet und hiernach ein Imidokörper sein muss, dem nachstehende Formel zukommen wird:



Ueber weitere Reactionsverhältnisse der oben besprochenen Oxazole und über ähnliche neue Körper, sowie über das Verhalten des Chloracetons zu Säureamiden¹⁾, hoffe ich bald berichten zu können.

Auch wird von anderer Seite die Einwirkung halogenirter Ketone auf die Amide mehrwerthiger Säuren und auf säureradicals substituierter Hydrazine untersucht werden.

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

165. Martin Freund: Zur Kenntniss des Ferrocyanäthyls.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1854 beobachtete H. L. Buff²⁾, dass sich aus einer alkoholischen mit Salzsäure gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bei einigem Stehen weisse, leicht zersetzliche Krystalle abschieden, für welche er die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $6\text{H}_2\text{O}$ aufstellte. Nach Buff's Angaben verwandelt sich diese Verbindung, wenn man sie in Alkohol löst und alsdann mit Aether fällt, in einen neuen Körper von der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$, $6\text{H}_2\text{O}$, welcher, über Kalk stehend, unter Wasserverlust in den Ferrocyanäthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$, übergeht. Es ist dies die

¹⁾ Hr. Br. Pawlewski, behält sich, diese Berichte XXI, 402, obige Untersuchung vor und hat den von mir früher, diese Berichte XX, 2580, gemachten Vorbehalt vermuthlich übersehen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 253.