

Allerdings ist der Beweis der Gleichheit hier nicht so scharf zu führen, wie bei Verbindungen mit festem Schmelzpunkt und deutlicher Krystallform. Trotzdem halte ich die Uebereinstimmung beider Producte in einer ganzen Reihe von Merkmalen für so vollkommen, dass man ihre Identität behaupten kann.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. L. Beensch und Dr. G. Pinkus und ganz besonders von Herrn Dr. P. Hunsalz aufs Eifrigste unterstützt worden. Ich sage denselben für die werthvolle Hülfe auch hier besten Dank.

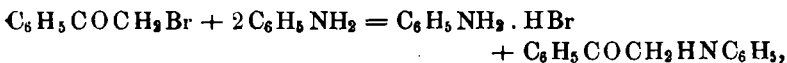
## 102. Franz Kunckell: Ueber einige Phenacylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universisät Rostock.]

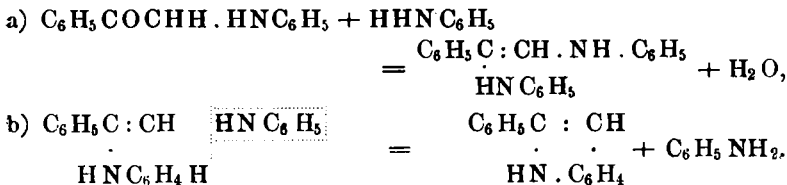
(Eingegangen am 9. März.)

Möhlau<sup>1)</sup>, Donner<sup>2)</sup>, Bischler<sup>3)</sup> und einige andere Chemiker berichten sehr eingehend über die Reactionsfähigkeit von Bromacetophenon. Alle diese fanden, dass das Bromatom leicht, sowohl durch Einwirken primärer, wie secundärer Amine der aromatischen Reihe den Phenacylrest verlässt unter Bildung eines Moleküls bromwasserstoffsäuren Salzes und eines Phenacylamins. Weiter theilen Möhlau und Bischler mit, dass beim Eintragen von Bromacetophenon in siedende, primäre aromatische Amine nicht nur das Brom, sondern auch der Ketonsauerstoff, unter Bildung von Phenylindolen, in die Reaction eingreift.

Den ersten Vorgang erklärt die Formel:



den zweiten zeigt folgendes Schema:



Ich habe die erste Reaction noch auf einige Amine ausgedehnt und berichte hierüber kurz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 171 und 15, 2464.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2860.

Phenacyl-*m*-Bromanilin:  $C_6H_5COCH_2HNBrC_6H_4$ .

Bringt man 2 Moleküle *m*-Bromanilin und 1 Molekül Bromacetophenon in einer Schale durch Umrühren zusammen, so verflüssigt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung, die durch Kühlen gemässigt wird, die ganze Masse. Nach kurzer Zeit erstarrt alles krystallinisch. Mit Wasser und wenig Salzsäure entfernt man das bromwasserstoffsäure Salz und das intactgebliebene Amin. Der Rückstand besteht aus Phenacyl-*m*-bromanilin, welches durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol in weissen Blättchen erhalten wird.

Dieses *m*-Bromanilinderivat löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und schmilzt bei 137°.

Analyse: Ber. Procente: N 4.83, Br. 27.58,

Gef. » » 4.96, » 26.93.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung vorgenannter Verbindung, so scheidet sich das salzsaure Salz



in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Schmp. 163°.

Ebenso leicht, wie mit *m*-Bromanilin reagirt Phenacylbromid mit *p*-Chloranilin unter Bildung eines

Phenacyl-*p*-Chloranilins  $C_6H_5COCH_2HNClC_6H_4$ .

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Phenacylbromid und 2 Molekülen *p*-Chloranilin einige Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Krystallmenge aus. Diese Krystalle wäscht man mit Alkohol ab und krystallisirt aus Chloroform-Alkohol um. Das Phenacyl-*p*-Chloranilin bildet weisse Blätter, schmilzt bei 167° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 5.73,

Gef. » » 5.76.

Verwendet man anstatt des Phenacylbromides das *m*-Nitrophenacylbromid zu obiger Reaction, so erhält man leicht das

*m*-Nitrophenacyl-*p*-Chloranilin,  $C_6H_4(NO_2)COCH_2HNClC_6H_4$ ,

welches bei 197° schmilzt, in gelben Nadelchen krystallisirt und leicht in Chloroform löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 9.64,

Gef. » » 9.83.

Eine mit der letztgenannten isomere Verbindung erhält man, indem man zu fein zerriebenem Phenacyl-*p*-Chloranilin starke Salpetersäure (spec. Gew. 1.41) giebt. Die intensiv gelbgefärbte Lösung scheidet, in Wasser gegossen, nach mehrstündigem Stehen gelbrothe Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 181° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.64,  
Gef. » » 9.58.

Dieses Nitroderivat löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und krystallisirt in rothgelben Nadeln.

Phenacyl-*as-m*-Xylidin,  $C_6H_5COCH_2HN \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ .

Auch *as-m*-Xylidin wirkt, wie beim Phenacyl-*m*-Bromanilin angegeben, auf Phenacylbromid ein. Das erhaltene Product stellt gelbe Nadeln dar, schmilzt bei 98° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Analyse: Ber. Procente: N 5.85,  
Gef. » » 6.13.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung letzterer Verbindung scheidet sich das salzsaure Salz in weissen Blättern aus. Schmp. 147°. Wasser zerlegt dieses Salz vollkommen in seine Componenten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.88,  
Gef. » » 12.80.

*m*-Nitrophenacyl-*as-m*-Xylidin,

$C_6H_4(NO_2)COCH_2HN \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ .

2 Moleküle *as-m*-Xylidin mit 1 Molekül *m*-Nitrophenacylbromid in Alkohol erwärmt, liefern ein Nitroproduct, welches aus Alkohol umkrystallisirt ziegelrothe Nadelchen bildet und bei 153° schmilzt. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 9.86,  
Gef. » » 9.73.

Phenacyl- $\alpha$ -Naphthylamin,  $C_{10}H_7COCH_2HNC_{10}H_7(\alpha)$ .

Erwärmt man eine alkoholische (96-procentige) Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Phenacylbromid, in oben öfters angegebenen Mengenverhältnissen einige Stunden auf dem Wasserbad, so scheiden sich beim Erkalten kurze, kleine, büschelförmige Krystalle aus, die durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt werden. Das Phenacyl- $\alpha$ -Naphthylamin löst sich leicht in kaltem Chloroform und heissem Alkohol und schmilzt bei 125°.

Analyse: Ber. Procente: C 82.76, H 5.74,  
Gef. » » 82.43 » 5.54

Gerade so leicht, wie die  $\alpha$ -Verbindung entsteht die isomere, das Phenacyl- $\beta$ -Naphthylamin.

Diese Substanz bildet kurze, gelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen und leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 5.36,  
Gef. » » 5.34.

Verwendet man *m*-Nitrophenacylbromid, so bildet sich das *m*-Nitrophenacyl- $\beta$ -Naphthylamin,  $C_6H_4(NO_2)COCH_2HNC_{10}H_7(\beta)$  in Form goldgelber, in Chloroform und Alkohol leicht löslicher Blättchen, die bei 179° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.15.  
Gef. » » 9.35.

Phenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}NCH_2COC_6H_5$ .

Auch Tetrahydrochinolin wirkt energisch auf Phenacylbromid ein. Bringt man beide Ingredienzien zusammen, so bildet sich bald eine krystallinische Masse, die wie oben ausgewaschen wurde. Während der Reaction muss man kühlen. Das aus dem Rückstande gewonnene, aus Alkohol umkrystallisirte Phenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin bildet gelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen und bei  $104^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente C 81.27, H 6.77, N 5.57.  
Gef. » » 81.38, » 7.34, » 5.58.

Bei der Einwirkung von *m*-Nitrophenacylbromid auf Tetrahydrochinolin (in Alkohol) entsteht das

*m*-Nitrophenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin,  
 $C_6H_4(NO_2)COCH_2NC_9H_{10}$ ,

welches in goldgelben Blättchen krystallisirt, bei  $145^{\circ}$  schmilzt und leicht in Alkohol und Chloroform löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 9.46.  
Gef. » » 9.61.

Phenacyl-*p*-Phenetidin,  $C_6H_5COCH_2HNC_6H_4OC_2H_5$ .

2 Moleküle *p*-Phenetidin lösen 1 Molekül Phenacylbromid unter Wärmeentwicklung auf; bald erstarrt die ganze Masse. Auch hier muss man, um die Reaction zu mässigen, kühlen. Aus der gelbgrauen Masse erhält man, nach Auswaschen mit Wasser und Salzsäure, durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol die *p*-Phenetidinverbindung in gelben, langen Nadeln, die bei  $102^{\circ}$  schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 5.49.  
Gef. » » 5.86.

Im Anschluss hieran stellte ich einige Benzoylmethyläther her. Zuerst berichtet Möhlau über die Einwirkung von Phenolnatrium auf Bromacetophenon. Auf diese Weise gelangte genannter Chemiker zu dem Benzoylmethylphenyläther,  $C_6H_5OCH_2COC_6H_5$ . Später stellte Donner<sup>1)</sup> den *o*-Nitrophenylbenzoylmethyläther her, durch Einwirkung von *o*-Nitrophenolkalium auf Bromacetophenon. Fritz<sup>2)</sup> erhielt vor ungefähr Jahresfrist den Benzoylmethyl- $\beta$ -Naphtyläther und stellte durch Hydrazon und Oxim den Ketoucharakter genannten Aethers fest.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 169.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3033.

Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther,  $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$ .

Löst man *p*-Kresol in Alkohol und giebt die molekulare Menge Aetzkali und dann die berechnete Menge Bromacetophenon hinzu, so scheidet sich nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad etwas Bromkalium aus. Giesst man nun die intensiv roth gefärbte Alkohol-lösung in viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen aus der milchig-gelben Flüssigkeit eine zähe, rothgelbe Masse aus, die nach öfterem Lösen in Alkohol und Klären mit Zuckerkohle kleine, weisse Nadelchen darstellt. Der Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt bei  $68^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.46, 6.22, » 79.46, 6.30.

Auf dieselbe Weise gelangt man auch zu dem

Benzoylmethyl-*m*-Kresyläther,  $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$ .

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Aether in Form weisser, langer Nadeln, die bei  $84^\circ$  schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.32, « 6.40.

Die Ausbeute an beiden genannten Aethern war gering. Weder der *p*- noch der *m*-Aether reducirt Fehling'sche Lösung; dasselbe hat auch Fritz von dem Phenyl- und Naphtyl-Aether mitgetheilt.

## 103. Franz Kunckell: Ueber einige halogenisirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 9. März.)

Michaelis<sup>1)</sup> und Gleichmann erhielten bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Methyltolylketon stets ein zweifach substituirtes Bromproduct, in welchem beide Bromatome in die Seitenketten eingetreten waren. Dasselbe bestätigen Widman<sup>2)</sup> und Bladin. Ich habe diesen Versuch wiederholt und bekam zuerst ebenfalls ein Dibromid und später auch ein Monobromid.

Brommethyl-*p*-Tolylketon.

Ein Molekül *p*-Tolylmethylketon in der fünffachen Menge Eisessig gelöst entwickelt auf tropfenweisen Zusatz von 1 Mol. Brom reichlich Bromwasserstoffsäure. Die rothe Flüssigkeit liess ich eine Nacht stehen, erwärmte dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad und goss nun

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 186.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 587.