

205. S. Gabriel und G. Eschenbach: Zur Kenntniss der
Derivate des Acetophenons.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

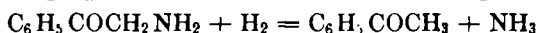
(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei Versuchen, welche darauf abzielten, phenylirte Derivate des Oxäthylamins $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ resp. seiner Homologen darzustellen, haben wir einerseits das Verhalten bekannter Acetophenon-abkömmlinge geprüft, andererseits einige neue Verbindungen dieser Reihe dargestellt.

Wir theilen im Folgenden die bisher gewonnenen Ergebnisse kurz mit.

1. *Reduction von ω -Amidoacetophenon.*

Versetzt man eine schwach angesäuerte Lösung von salzsaurem ω -Amidoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ allmählich und Natriumamalgam ($2\frac{1}{2}$ -procentig), so tritt sofort der Geruch nach Acetophenon auf und lässt sich aus der Lösung nach Zusatz von Alkali Ammoniak abblasen; somit wird die Amidoverbindung unter den gegebenen Bedingungen zum Theile nach der Gleichung



zerlegt.

Die Reduction in alkalischer Lösung vorzunehmen, schien unzweckmässig, da das freie Amidoketon bekanntlich unbeständig ist.

Auch bei dem Versuche, das Ketoncarbonyl der Phenacylphtalaminsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ zu $\text{CH}(\text{OH})$ zu reduciren, hatten wir keinen Erfolg.

2. *Reduction des Oxims des Benzoylmethylphenyläthers*



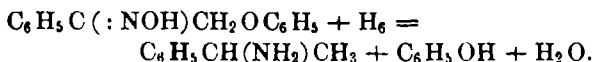
Der genannte Körper, den man auch als Oxim des ω -Phenoxyacetophenons bezeichnen kann, lässt sich nach Victor Fritz ¹⁾ darstellen.

2 g dieses Oxims wurden in 40 ccm 96-procentigem warmem Alkohol mit 40 g $2\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam allmählich versetzt und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang durchgeschüttelt. Man verjagte nun den Alkohol auf dem Wasserbade, vermischte den Rückstand mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an, wobei sich Phenolgeruch bemerkbar machte, und unverändertes Oxim vom Schmp. 114° ausfiel. Die davon abfiltrirte saure Mutterlauge gab nach Zusatz von Kali bei der Destillation ein alkalisch reagirendes Destillat, in welchem

¹⁾ Diese Berichte 28, 3030.

α -Phenyläthylamin $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ durch das Oxalat vom Schmp. 238° und das Pikrat vom Schmp. 188° nachgewiesen werden konnte.

Somit ist das Oxim und zwar anscheinend grösstentheils im Sinne folgender Gleichung reducirt bzw. gespalten worden:



3. Oxim des ω -Amidoacetophenons.

Man löst 5.7 g ω -Amidoacetophenonchlorhydrat und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser auf und fügt 13 ccm 33-procentige Kalilauge hinzu; nach kurzer Zeit beginnen gelbliche Krystalle auszufallen, deren Menge sich erheblich vermehrt, wenn man Kohlensäure hindurchleitet. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt der neue Körper schwach bräunliche oder röthlich-gelbe flache Nadelchen vom Schmp. 140° dar, welche der Analyse des Hrn. Dr. R. Stelzner zufolge bestehen aus dem

ω -Amidoacetophenonoxim $C_6H_5C(:NOH)CH_2NH_2$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O$.

Procente: C 64.0, H 6.7, N 18.7.

Gef. » » 64.4, » 6.8, » 18.4.

4. Ueber ω -Cyanacetophenon $C_6H_5COCH_2CN$.

Für die Darstellung dieses Cyanketons sind bereits mehrere Verfahren und zwar von A. Haller¹⁾, E. v. Meyer¹⁾, L. Claisen und R. Stock¹⁾, S. Salvatori¹⁾, L. Barthe²⁾ und F. Garelli³⁾ vorgeschlagen worden.

Uns scheint die nachstehende Methode am bequemsten zum Ziele zu führen, welche auf der Wechselwirkung zwischen

ω -Bromacetophenon und Cyankalium

beruht.

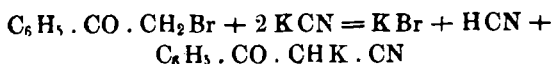
Man löst 10 g Cyankalium in 30 ccm Wasser, fügt 10 g gepulvertes ω -Bromacetophenon und 30 ccm 96-procentigen Alkohol hinzu und erwärmt unter Umschwenken gelinde (bis auf etwa 30°), bis das Bromid in Lösung gegangen ist; jetzt nimmt man den Kolben vom Wasserbade. Die Reaction vollzieht sich nun, wobei die Temperatur von selbst auf etwa 50° steigt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehenlassen verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser; so lange noch Trübung eintritt, versetzt sie mit etwas Thierkohle und filtrirt. Das

¹⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., II., 1645.

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 529.

³⁾ Diese Berichte 25, Ref. 428.

Filtrat enthält das Kaliumsalz des Cyanketons, welches nach der Gleichung



entstanden ist. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Cyanacetophenon als Krystallbrei ab, den man absaugt und zur Entfernung geringer Verunreinigungen mit eiskaltem Alkohol anrührt und auswäscht.

Die Ausbeute beträgt 4.4 g, d. h. etwa 60 pCt. der Theorie.

5. Reduction des ω -Cyanacetophenons.

Dass die Reduction des Cyanketons mit Natrium in Alkohol zum Phenylpropylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ führt, hat bereits F. Garelli¹⁾ gefunden.

Anders verläuft die Reaction, wenn man Natriumamalgam anwendet.

Wir lösten 10 g ω -Cyanacetophenon in etwa 150 ccm $\frac{1}{2}$ -normal-Kalilauge auf und schüttelten die Lösung mit 200 g $2\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam etwa 1 Stunde lang durch; dann wurde die alkalische Flüssigkeit abgesehen, mit Salzsäure übersättigt und 3 Mal mit Aether ausgezogen. Die Extracte hinterliessen beim Verdunsten ein zähflüssiges farbloses Oel (ca. 6.3 g), welches, nach 2-stündigem Trocknen bei 100° und 2-tägigem Verweilen im Vacuumexsiccator der Analyse unterworfen, sich erwies als

β -Phenyl- β -milchsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$.

Procente: C 73.5, H 6.1, N 9.5.

Gef. » » 73.9, » 6.4, » 10.3.

Unterwirft man dies Oxynitril nunmehr in alkoholischer Lösung der Reduction mit metallischem Natrium, leitet al-dann durch die Flüssigkeit einen Dampfstrom und dampft das alkalisch reagirende Destillat, nachdem man es mit Salzsäure neutralisirt hat, ein, so bleibt eine wasserlösliche kry-tallinische Kruste zurück; letztere giebt mit Kali eine ölige, benzylaminähnlich riechende Base und liefert mit Pikrinsäure ein Pikrat in Rhomben vom Schmp. 151° : demnach scheint Phenylpropylaminpikrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ vorzuliegen, welches nach F. Garelli bei $152-153^\circ$ schmilzt.

Die nämliche Base liess sich auf gleichem Wege nachweisen, als man Zimmtsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CN}$ in Alkohol mit Natrium reducirt hatte: das dabei erhaltene Pikrat schmolz bei 152° ; wäre Styrylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ entstanden, so hätte das Pikrat bei 173° schmelzen müssen.

¹⁾ Gazz. chim. 22, (I), 142. Diese Berichte 25, Ref. 428.

Als äquimolekulare Meugen Phenylmilchsäurenitril und Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform zusammengebracht wurden, ergab sich nach dem Verjagen des Chloroforms und Phosphoroxychlorids ein chlorhaltiges Oel, aus welchem sich ein nach Zimmtsäurenitril riechendes, schwach gelbes Oel vom Sdp. 165° bei 24 mm Druck isoliren liess; das erwartete Phenylchlormilchsäurenitril lag aber jedenfalls nicht in reinem Zustande vor, da der Chlorgehalt erheblich hinter dem berechneten zurückblieb (Ber. f. C_9H_8ClN : 21.5, gef. 15.8 pCt. Cl).

In rauchender Bromwasserstoffsäure (15 ccm) löst sich das Oxynitril (3.5 g) zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach etwa 2 Stunden zu einem Brei farbloser rhombischer Blätter erstarrt. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigester und nehmen nach dem Trocknen auf Thon beim Verweilen über Schwefelsäure und Kalk sehr langsam, aber stetig an Gewicht ab. Sie schmelzen nach vorangegangener Sinterung bei 116° . Ihre Analyse stimmte annähernd auf ein Additionsproduct der Formel $C_9H_9NO \cdot 2 HBr$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NOBr_2$.

Procente: C 35.0, H 3.6, Br 51.8.

Gef. » » 36.8, » 4.0, » 52.0.

Auch von rauchender Salzsäure (10 ccm) wird das Phenylmilchsäurenitril mit Leichtigkeit gelöst, und auch diese Lösung erstarrt beim Stehen zu einem Krystallbrei (flache Nadeln), aus dem nach Aufstreichen auf Thon ein für die Analyse geeignetes Präparat sich nicht gewinnen liess, da die Substanz über Kalk und Schwefelsäure nicht constant wurde. Als 1.5 g der Krystalle schnell in 10 ccm lauwarmem Wasser gelöst und die schwach getrübte Flüssigkeit filtrirt wurde, schied sie beim Erkalten farblose, vierseitige Schuppen vom Schmp. ca. $119-120^{\circ}$ ab. Diese enthielten unwägbare Mengen Chlor und erwiesen sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure als

β -Phenyl- β -milchsäureamid $C_6H_5CH(OH)CH_2CONH_2$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$:

Procente: C 65.5, H 6.7, N 8.5.

Gef. » » 65.2, » 7.0, » 8.4.

Wird das Amid (0.5 g) mit 15-procentiger Salzsäure (15 ccm) gekocht, so tritt zunächst Lösung ein, und dann bildet sich eine Emulsion, die nach ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen in Krystallkörner übergeht; letztere bestehen aus Zimmtsäure.

Versuche, das vorliegende Amid mittels Hypobromit nach A. W. Hofmann's Verfahren in das Oxyamin $C_6H_5CH(OH)CH_2NH_2$ zu verwandeln, haben bisher nicht zum Ziel geführt.