

Titration von Borax.

Die Resultate dieser Titration sollen im Einzelnen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, welche sich eingehender mit der maass-analytischen Bestimmung der Borsäure beschäftigen wird. Hier sei nur angeführt, dass sich das gesaunte Alkali des krystallisirten Borax mit Nitrophenol ebenso wie mit Methylorange als Indicator titriren lässt, ohne dass ein Einfluss der Borsäure zu Tage tritt, dass hingegen der geschmolzene Borax ein abweichendes, aber wiederum beiden Indicatoren gegenüber gleiches Verhalten zeigt.

Ich habe zu meinen Versuchen eine 2- bis 5-procentige alkoholische Lösung von reinem, aus Wasser umkrystallisirtem *p*-Nitrophenol benutzt.

Berlin N., Privatlaboratorium des Verfassers.

430. Franz Kunckell: Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die aromatischen Amidoketone sind, obgleich schon mehrere Darstellungsweisen bekannt geworden sind, bis jetzt noch schwer zugängliche Substanzen geblieben. Zuerst erhielt man die Amidoketone aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction. Diese Methode lieferte aber nur geringe Ausbeute. Später stellte Klinger¹⁾ durch Erhitzen aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink einige aromatische Amidoketone her. Aber auch diese Reaction liess viel zu wünschen übrig. Köhler²⁾ endlich bediente sich syrupöser Phosphorsäure als Condensationsmittel beim Erhitzen von Eisessig mit Acetanilid und Homologen; jedoch auch dieses Verfahren hat die aromatischen Amidoketone nicht leicht zugänglich gemacht.

Leicht und mit guter Ausbeute erhält man das *p*-Amidoacetophenon und dessen Homologe nach folgender, von mir gefundener Methode³⁾:

Zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Acetylbromid gibt man innerhalb 5–10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Sogleich tritt heftige Reaction ein und die Masse färbt sich unter starker Erwärmung roth bis rothbraun. Um die Reaction vollkommen zu machen, erwärmt man, am besten

¹⁾ Diese Berichte 17, 1613.

²⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 56971.

³⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 105199.

ohne Kühler und Steigrohr, noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten siebt man zwei Schichten, eine klare und eine rothbraune, dickflüssige. Letztere gießt man auf Eisstücke, um die Aluminiumdoppelverbindung zu zersetzen. Die nun bleibende, wenig roth gefärbte, bröcklige Masse wird in Wasser gelöst, mit Zuckerkohle entfärbt und liefert so das bei $166-167^{\circ}$ schmelzende *p*-Acetylamidoacetophenon, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, in kleinen Nadelchen. Um die Ausbeute zu erhöhen, löst man das Rohproduct in wenig Alkohol und scheidet durch Zusatz von Wasser das Keton aus. Ich erhielt so aus 20 g Acetanilid 15.5 g *p*-Acetylacetanilid.

Kocht man 10 g Acetylacetanilid mit 30 g 15-procentiger Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde, so wird der Acetylrest der Acetamidogruppe abgespalten und man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung von salzsaurem *p*-Amidoacetophenon. Macht man diese Lösung mit Soda alkalisch, so scheidet sich das *p*-Amidoacetophenon in gelben Blättchen aus. Da sich das Amidoketon in Wasser löst, muss man möglichst concentrirte Sodalösung verwenden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das bei $104-106^{\circ}$ schmelzende *p*-Amidoacetophenon in langen, gelben Nadeln.

Angeführte Reaction habe ich auf verschiedene Säurehalogenide und Acidylamine ausgedehnt und berichte vorläufig über einige derartige Verbindungen, die ich mit *Hrn. cand. chem. W. Herwig* dargestellt habe.

p-Acetylamidopropiophenon oder *p*-Propionyl-Acetanilid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$.

Diese Substanz bildet sich leicht und mit guter Ausbeute, wenn man ein Gemisch von 10 g Acetanilid, 15 g Propionylchlorid, 30 g Schwefelkohlenstoff und 25–30 g gepulvertes Aluminiumchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothbraune, zähflüssige Reactionsmasse wird mit Eis zersetzt und das entstandene Keton aus Wasser umkrystallisirt. Die blassgelben Nadeln schmelzen bei 161° .

0.1003 g Sbst.: 6.5 ccm N (16° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.4.

Das Keton löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser.

Durch Kochen mit Salzsäure, wie oben angegeben, erhielten wir das

p-Amido-Propiophenon, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$,

mit dem Schmp. 140° in langen, gelben Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser lösen.

0.1232 g Sbst.: 10.2 ccm N (16° , 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.6.

Das salzsaure *p*-Amidopropiophenon bildet sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Benzollösung vorgenannter Base in weissen Nadeln, die bei 198° schmelzen und leicht löslich sind in Wasser.

0.2400 g Sbst.: 0.1874 g AgCl.

$C_9H_{12}NOCl$. Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 19.29.

Das schwefelsaure Salz bildet weisse Blättchen und schmilzt bei 225°.

Das Homologe, das *p*-Acetylamido-*n*-Butyrophenon oder *p*-*n*-Butyryl-Acetanilid, $(CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_3)$, entsteht durch 1½–2-stündiges Erhitzen von 10 g Acetanilid, 20 g *n*-Butyrylchlorid, 40 g Schwefelkohlenstoff und 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad. Mit dem Reaktionsgemisch verfährt man wie oben beschrieben. Die aus Wasser auskristallisirten weissen Nadeln schmelzen bei 142°.

0.1642 g Sbst.: 9.5 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{12}H_{15}NO_2$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.7.

p-Amido-*n*-Butyrophenon, $(NH_2.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3)$, krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 84°. Dieses Keton löst sich leicht in Alkohol und Wasser¹⁾.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 178° und bildet weisse Nadeln.

0.1123 g Sbst.: 0.0803 g AgCl.

$C_{10}H_{14}NOCl$. Ber. Cl 17.8. Gef. Cl 17.6.

Das schwefelsaure Amidoketon schmilzt bei 216°.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *p* Amidopropiophenon mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester, so scheidet sich der

p-Propionylphenyl-Carbaminsäureäthylester,

$C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$,

in schönen, weissen Nadeln ab. Dieses Urethan schmilzt bei 154° und löst sich in Alkohol und Wasser.

0.2788 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{12}H_{15}NO_3$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.3.

Der

p-Propionylphenyl-Harnstoff,

$(NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3)$,

wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung von cyansaurem Kalium mit der molekularen Menge salzsauren Amidopropiophenons erhalten. Schmp. 218°.

0.1812 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 14.5. Gef. N 14.8.

¹⁾ Die Analysendaten sind leider abhanden gekommen.

Phosgen, in ätherischer Lösung mit Amidopropiophenon zusammengebracht, erzeugt den Di-Propionyl-Harnstoff, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$.

Ferner haben wir versucht, Acetyl- resp. Propionyl-Chinolin darzustellen. Bis jetzt ist es uns aber noch nicht gelungen, weder nach der Skraup'schen, noch nach irgend einer anderen Synthese die gewünschten Chinoline oder Chinaldine zu erhalten.

Weitere diesbezügliche Versuche sind noch angestellt.

431. Franz Kunckell: Ueber einige halogenisirte, aromatische Amidoketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Schon einige Male habe ich an dieser Stelle über aromatische Halogenketone berichtet. Ich habe nun mein Augenmerk nicht nur auf die Einwirkung von Halogensäurehalogeniden auf aromatische Kohlenwasserstoffe gerichtet, sondern auch die Reaction von Halogensäure-Chloriden und -Bromiden auf Acidylamine studirt. Wie die vorstehende Abhandlung zeigt, wirkt Acetylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in indifferenten Lösungsmitteln leicht auf Acetanilid unter Bildung von *p*-Acetylacetanilid ein. Noch viel leichter als die reinen Säure-Chloride, resp. -Bromide wirken bei dieser Reaction deren Halogenderivate. Von besonderem Interesse sind die entstehenden Verbindungen ihrer leichten Reactionsfähigkeit wegen, denn einmal ist das betreffende Halogenatom leicht ersetzlich und zweitens bildet sich substituirtes Indigo, wenn der Chloracetylrest in die *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe tritt, beim Erhitzen mit concentrirter Natron-, resp. Kali-Lauge.

Im Verein mit Hrn. Dr. G. Treutler¹⁾ und Hrn. cand. chem. G. Hecker habe ich diese Reaction auf verschiedene Acidylamine und mehrere Halogensäurehalogenide ausgedehnt und berichte hierüber Folgendes:

p-Chloracetyl-Acetanilid, $(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3)$,
oder *p*-Acetamido-Chloracetophenon.

Giebt man zu einem Gemisch von 70 g trockenem Schwefelkohlenstoff, 10 g Acetanilid, 15 g Chloracetylchlorid im Verlauf von einigen Minuten 35 g gepulvertes Aluminiumchlorid, so findet unter starker Erwärmung stürmische Reaction statt. Die aufangs trübe Flüssigkeit

¹⁾ G. Treutler, Dissertation, Rostock 1900.