

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.

wird bald klar, sie färbt sich roth und scheidet sich in zwei Schichten. Sollte die untere Schicht nicht roth bis rothbraun sein, so ist dieses ein Zeichen, dass die Reaction noch nicht vollends beendet ist; man giebt deshalb, um gute Ausbeute zu erhalten, noch einige Gramm Aluminiumchlorid dazu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach mehrstündigem Stehen giesst man die obere Schicht, den Schwefelkohlenstoff, ab und giesst die dickflüssige, rothbraune Masse in Eiswasser. Die hellgraue, bröcklige Masse wird abfiltrirt und das nicht angegriffene Acetanilid mit Alkohol entfernt. Das in Alkohol schwer lösliche Acetamidochloracetophenon krystallisirt man aus Chloroform-Alkohol; es bildet weisse, kleine Nadeln, die bei 212° schmelzen, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und sehr wenig in siedendem Wasser löslich sind. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.2927 g Sbst.: 0.6095 g CO_2 , 0.1250 g H_2O . — 0.3009 g Sbst.: 0.2004 g AgCl . — 0.2515 g Sbst.: 14.6 ccm N (13° , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 56.74, H 4.72, Cl 16.78, N 6.62.
Gef. » 56.78, » 4.74, » 16.46, » 6.80.

Durch Oxydation mit Permanganat wurde *p*-Acetaminobenzoësäure, Schmp. 250° , erhalten.

Kocht man dieses Product ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde mit 15–20-procentiger Salzsäure, so wird die Acetylgruppe des Acetanilids quantitativ abgespalten, und man erhält eine wenig gelbbraun gefärbte Lösung des salzsauren *p*-Amidochloracetophenons. Macht man diese Lösung mit Soda schwach alkalisch, so scheidet sich das

p-Amidochloracetophenon, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})$,
in gelben Flocken aus. Dieses Amidochlorketon löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Base in gelben bis gelbrothen Blättchen, die bei 147° schmelzen.

0.1311 g Sbst.: 0.2736 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.2127 g Sbst.: 15.0 ccm N (13° , 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}$. Ber. C 56.64, H 4.7, N 8.26.
Gef. » 56.98, » 5.5, » 8.30.

Sowohl die Dämpfe des acetylirten Ketons als auch die der freien Base greifen die Schleimhäute heftig an.

Kocht man *p*-Acetamidochloracetophenon mit Kaliumsalzen organischer Säuren in Alkohol am Rückflusskühler, so nimmt das Kalium das Chlor an sich und der Säurerest tritt an Stelle des Chlors. Wir erhielten so dem Essigsäure-*p*-Acetamidobenzoylmethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 162° , aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt:

0.2077 g Sbst.: 10.5 ccm N (10° , 763 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.03.

und den Benzoësäure-*p*-acetamidobenzoylmethylester, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Schmp. 200—201°. Dieser Ester bildet weisse, filzige Nadeln, die leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich sind.

0.3180 g Sbst.: 14.8 ccm N.

$C_{17}H_{15}NO_4$. Ber. N 4.72. Gef. N 5.12.

Durch längeres Kochen von *p*-Amidochloracetophenon mit essigsaurem Kalium erhielten wir den Essigsäure-*p*-Amidobenzoylmethylester, $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, in gelben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol weiss wurden. Schmp. 135°. Dieser Amidoester löst sich leicht in Säuren, Alkohol, Wasser, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

0.3013 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.70.

Das

p-Acetamidobenzoyl-carbinol,
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$,

lässt sich leicht aus oben angeführtem Essigsäureester herstellen. Löst man nämlich unter vorsichtigem Erwärmen den Essigsäure-*p*-Acetamidobenzoylmethylester in 15-procentiger Sodalösung auf, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse Blättchen aus, und diese sind das reine Carbinol. Schmp. 176—177°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

0.3389 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.33.

Erwärmt man das Keto-Carbinol mit Phenylhydrazin, so erfolgt bald Lösung. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse; entfernt man nun mit Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin, so bleibt das Phenylhydrazon in gelben Flocken zurück, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 223°.

0.2222 g Sbst.: 29.5 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 14.84. Gef. N 15.05.

p-Amidobenzoyl-carbinol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$,

erhält man durch Kochen von Essigsäure-*p*-Amidobenzoylmethylester mit 20-procentiger Sodalösung. Die noch heisse Lösung wird filtrirt und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Amidocarbinol in gelben Blättchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man hellgelbe Nadeln, die bei 165° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und sehr leicht in Säuren.

0.2973 g Sbst.: 24.0 ccm N (15°, 755 mm).

$C_8H_9NO_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.39.

Löst man das Amidocarbinol in einem Gemisch von Alkohol und Aether und leitet hierin gasförmige Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$, in gelben Flocken aus. Das Salz schmilzt oberhalb 250° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber unlöslich in Aether. Die Chlorbestimmung wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge ausgeführt; als Indicator wurde Phenolphthaleïn gebraucht.

0.2555 g Subst. verbrauchten 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.9.

Das Amidocarbinol bildet ein bei 199° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes Phenylhydrazon.

0.1250 g Subst.: 19.0 ccm N (18° , 767 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 17.42. Gef. N 17.46.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Acettoluid.

15 g *p*-Acettoluid wurden mit 40 g getrocknetem Schwefelkohlenstoff gemischt und 20 g Chloracetylchlorid, also beinahe das Doppelte der theoretisch berechneten Menge, zugefügt und nun nach und nach, etwa innerhalb 10 Minuten, 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Einwirkung war deutlich an dem Aufsieden des Schwefelkohlenstoffs und der Entwicklung von Salzsäure zu bemerken. Es entstand zuerst eine klare Lösung, dann schied sich eine ölige, dicke Schicht ab, die aus der Aluminiumdoppelverbindung bestand. Zum Schluss erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Alsdann wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen und die Doppelverbindung mit Eiswasser zersetzt. Die gelbe, zähe Masse blieb einen Tag unter Wasser und erstarrte alsdann zu Krusten. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol schieden sich zuerst weisse Nadeln aus, die sich als die Orthoverbindung erwiesen, während die viel leichter in Alkohol lösliche Metaverbindung in derben Krystallen krystallisirte. Die Orthoverbindung hatte sich bei dieser Operation nur in geringer Menge gebildet. Um mehr von letztgenannter Substanz zu erhalten, modificirten wir die Darstellungsweise. Einmal nahmen wir mehr Aluminiumchlorid und setzten das Reaktionsgemisch dem hellen Sonnenlicht aus. Bei einem anderen Versuch nahmen wir für Schwefelkohlenstoff Nitrobenzol und erwärmten einige Zeit auf dem Wasserbad, um die Reaction energischer vor sich gehen zu lassen. Aber auch diese Versuche führten stets zu demselben Ausgang. Die sich aus Alkohol zuerst ausscheidenden Krystalle, weisse Nadeln, schmelzen bei $180 - 181^\circ$ und lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol, sind dagegen unlöslich in Wasser.

0.2302 g Subst.: 13.5 ccm N (16° , 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.21. Gef. N 6.69.

Dass in dieser Substanz die Chloracetylgruppe in *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe steht, also das *p*-Methyl-*o*-Acetylamido-Chloracetophenon, $(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})^2(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)^1$, vorliegt, bewiesen wir wie folgt:

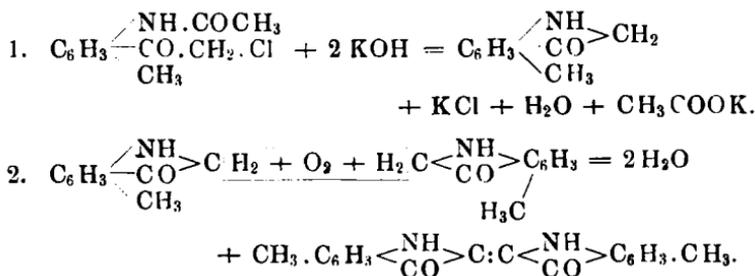
10 g dieser Substanz wurden mit ungefähr 50 g Kalilauge (40° B.) zu einem gleichmässigen Brei angerieben und diese Mischung zum Kochen erhitzt. Bis auf einen geringen Theil löste sich das Product, dann färbte sich die Flüssigkeit rothbraun und bald dunkelgrün. Beim Eingiessen in viel Wasser ging die Grünfärbung in Blau über und nach kurzer Zeit schieden sich blaue Flocken aus. Das Ausscheiden resp. die Bildung des Indigos kann man entweder durch öfteres Schütteln oder durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd beschleunigen. Die blauen Flocken wurden abfiltrirt und zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether mehrere Male ausgewaschen.

Der so erhaltene *p*-Dimethylindigo zeigt ganz das Verhalten des gewöhnlichen Indigos. Er ist von schöner blauer Farbe, die beim Reiben den bekannten Kupferglanz zeigt. Er löst sich in Anilin, Paraffin und Chloroform. Trocken im Reagensglas erhitzt, sublimirt er unter Bildung violet-rother Dämpfe. Schüttelt man ihn mit dem Achtfachen seines Gewichtes rauchender Schwefelsäure, bis das Gemisch olivengrün geworden ist, und verdünnt mit viel Wasser, so fällt die Monosulfosäure aus, die durch Salpetersäure entfärbt wird. Ebenso wird der Indigo durch verdünnte Salpetersäure entfärbt.

0.1350 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 763 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.24.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



Das intermediär entstandene *p*-Methylindoxyl haben wir vorläufig noch nicht isolirt.

Eckenroth¹⁾ beschreibt die Darstellung des Dimethylindigos aus *p*-Chloracetoluid und *p*-Tolylglykocoll, ausgeführt nach den Angaben von Flimm und Heumann. Heumann²⁾ aber sagt, *p*-Tolylglyko-

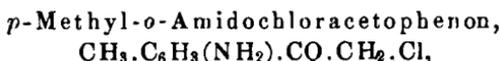
¹⁾ Diese Berichte 24, 693.

²⁾ Diese Berichte 24, 1346.

coll, welches aus reinem (von *o*-Toluidin und Anilin freiem) *p*-Toluidin dargestellt wurde, liefert, analog behandelt, wie er es für die Indigo-darstellung aus Phenylglykocoll vorgeschrieben hat, keinen »Indigo-körper« und bildet also eine Ausnahme unter den aromatischen Glycinen.

Ich habe die Bezeichnung Dimethylindigo gewählt, trotzdem für diese Substanz der Name Methylindigo in der Literatur schon angegeben war, weil A. von Baeyer¹⁾ und E. Wirth diese Titulatur bei dem Dibrom- resp. Dichlor-Indigo gebraucht haben.

Das

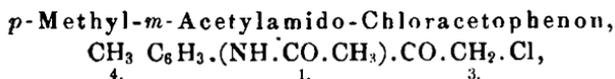


bildet sich durch Abspaltung der Acetylgruppe mit kochender Salzsäure aus dem *p*-Methyl-*o*-Acetylamidochloracetophenon. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Alkohol und schmilzt bei 136°.

0.0990 g Sbst.: 6.4 ccm N (13°, 774 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.72.

Das bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Acettoluid, wie oben beschrieben, in grosser Menge sich bildende

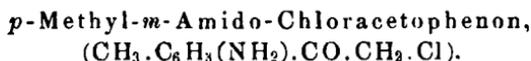


krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, würfelförmigen Krystallen. In Alkohol, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, nur wenig in Aether und Ligroin. Schmp. 120°.

0.2254 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.21. Gef. N 6.57.

Diese Substanz, mit 40-procentiger Salzsäure gekocht, liefert nach Uebersättigen mit Sodalösung das



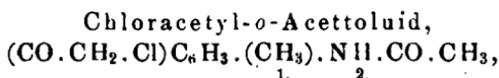
welches bei 75° schmilzt und sich leicht in Alkohol und Aether löst.

0.1586 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 771 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.78.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *o*-Acettoluid, *as*-*m*-Acetylidin und *s*-Acetpseudocumidin.

(Im Verein mit Hrn. cand. chem. G. Hecker.)



wurde nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, feinen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0.2724 g Sbst.: 0.1325 g Ag Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.4.

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 155.

Wird eine Probe dieser Substanz mit starker Kalilauge gekocht oder mit trockenem Aetzkali zusammengeschmolzen, so tritt keine Blaufärbung (Indigo) ein, auch wenn das Gemisch, mit Wasser verdünnt, mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt wird. Es ist demnach die Chloracetylgruppe auf keinen Fall orthoständig zum Acetamidorest. Für die Constitution des Ketons bleiben also nur folgende zwei Möglichkeiten: entweder steht die Chloracetylgruppe in Meta- oder Para-Stellung zur Acetylamidogruppe. Zum Beweis der Constitution wurden 5 g des Productes in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Hierbei bildete sich eine Säure, die aus Aether krystallisirt bei 270° noch nicht schmilz. Zur Neutralisation von 0.7320 g dieser Säure waren 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge erforderlich.

$C_{10}H_7O_5NNa_2$. Ber. Na 17.22. Gef. Na 17.7.

Es hatte sich also eine Dicarbonsäure gebildet. Zu weiteren Versuchen reichte leider das Material nicht aus. Es ist demnach die Constitution noch fraglich.

Durch 5—6-stündiges Kochen des Chloracetyl-*o*-Acetoluids mit essigsäurem Kalium in alkoholischer Lösung bildet sich der Essigsäure-Acetylamidotoluyll-Methylester, $CH_3.COO.CH_2.CO.C_6H_5(CH_3).NH.CO.CH_3$, der aus Alkohol in gelblich-weißen Nadelchen krystallisirt und bei 90° schmilzt.

0.1656 g Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$C_{13}H_{15}NO_4$. Ber. C 62.65, H 6.02.

Gef. » 62.5, » 5.97.

Der Benzoesäure-Acetylamidotoluyll-Methylester schmilzt bei 130° und krystallisirt aus Alkohol in weißen Nadeln.

0.1505 g Sbst.: 0.3905 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$C_{18}H_{17}NO_4$. Ber. C 69.45, H 5.46.

Gef. » 69.37, » 5.16.

Chloracetylacetyluid, mit Salzsäure 20 Minuten gekocht, liefert das Chloracetyl-*o*-Amidotoluol. Dieses Amidoketon schmilzt bei 75° und löst sich leicht in Alkohol, aus dem es in Form weißer Blättchen erhalten wurde.

0.3731 g Sbst.: 0.2884 g AgCl.

$C_9H_{10}ONCl$. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.11.

Das salzsaure Salz dieser Base hatte keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei ungefähr 170°.

$C_9H_{11}NOCl_2$. Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.09.

Es wurde nur das als Salzsäure vorhandene Chlor bestimmt.

Chloracetyl-Nitroacetyluid,
 $CH.Cl.CO.C_6H_2(NO_2)(CH_3).NH.CO.CH_3$.

2 g Chloracetylacetyluid wurden allmählich in 10 ccm gut gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach kurzem Stehen

wurde diese Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich das Nitroderivat in weissen Flocken ausschied. Das in Alkohol leicht, in Aether aber unlösliche Product krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether und schmilzt bei 205°.

$C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$. Ber. N 10.35. Gef. N 10.65.

Auch *as-m*-Acetylidin reagirt leicht mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid. Zur Vervollständigung der Reaction muss man das Reaktionsgemisch noch 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzen. Chloracetyl-*as-m*-Acetylidin löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus diesem in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 150°.

0.2629 g Sbst.: 0.1596 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_2NCl$. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.98.

Das Chloracetyl-*as-m*-Xylidin, $CH_2Cl.CO.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$, wurde, wie schon öfters beschrieben, aus dem Acetderivat hergestellt. Es löst sich als Base leicht in verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 126°. In Alkohol ist diese Substanz ebenfalls leicht löslich.

0.2100 g Sbst.: 0.1562 g AgCl.

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 18.38.

Das salzsaure Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 150° und scheidet sich in langen, weissen Nadeln aus einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure aus.

Leicht erhielten wir das Nitro-Chloracetylacetylidin, $NO_2.C_6H_2(CH_3)_2(CO.CH_2.Cl).NH.COCH_3$, durch Eintragen von 2 g Chloracetylacetylidin in 5 ccm abgekühlte rauchende Salpetersäure. Das Nitroderivat scheidet sich beim Verdünnen dieser Lösung mit Eiswasser in gelben Flocken aus, die aus Alkohol krystallinisch werden. Schmp. 202°.

0.1540 g Sbst.: 14.0 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. N 9.84. Gef. N 10.13.

Durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Chloracetyl-*as-m*-xylidin mit essigsaurem resp. benzoësaurem Kalium entstanden die betreffenden Ester.

Der Essigsäure-*p*-Amido-*m*-Dimethylbenzoyl-Methylester schmilzt bei 109° und krystallisirt in gelblichen Blättchen.

$C_{12}H_{15}O_3N$. Ber. C 65.15, H 6.78.

Gef. » 65.30, » 6.83.

Der entsprechende Benzoësäureester krystallisirt in Nadelchen und schmilzt bei 118—119°.

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.08, H 6.0.

Gef. » 72.24, » 5.82.

Das betreffende Carbinol herzustellen, ist uns nicht gelungen. Wir hofften, da *as-m*-Acetylidin durch Behandeln mit Salpetersäure leicht in das Nitroacetylidin übergeht und zwar dasjenige, welches die Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Acetylamidorest enthält, den Chloracetyl-

substituenten ebenfalls in *o*-Stellung zur Amidogruppe zu bekommen. Dies ist aber, selbst nach zahlreichen Versuchen, uns noch nicht gelungen. Wäre dies der Fall gewesen, so hätten wir durch Kochen von Chloracetyl-*as-m*-Acetylidin mit Kalilauge den Tetramethylindigo erhalten müssen.

Auch ein vierfach substituirtes Benzolderivat, das Pseudocumidin, lässt sich in Form seiner Acetverbindung mit Erfolg mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid behandeln. Die Reaction geht allerdings hier etwas träger vor sich, als bei den analogen, vorher beschriebenen Synthesen. Es ist, um eine gute Ausbeute zu erzielen, geboten, das Reactionsgemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Chloracetyl-Acetpseudocumidin,



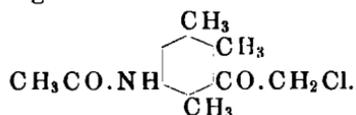
nach allgemein angegebener Vorschrift mit obiger Abänderung hergestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol (1:1) in weissen Nadeln, die bei 189° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen. Wir erhielten quantitative Ausbeute.

0.2168 g Sbst.: 0.1238 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 14.0. Gef. Cl 14.11.

Beim Kochen dieser Substanz sowohl mit essigsauerm, als auch benzoësaurem Kalium in alkoholischer Lösung erhielten wir nicht die gewünschten Ester. Stets bekamen wir die angewendeten Agentien zurück.

In der Kalischmelze und auch beim Kochen mit Kalilauge trat keine Indigobildung ein. Da sich kein Hexamethylindigo, der doch jedenfalls wie seine Homologen blau sein würde, bildete, ist nur folgende Constitution möglich:



Chloracetylpsudocumidin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2$, wie seine Homologen dargestellt, krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, welche jedoch am Licht bald gelb werden, und schmilzt bei 70°. Dieses Amidoketon löst sich leicht in Alkohol und Aether.

0.1881 g Sbst.: 0.1293 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOCl}$. Ber. Cl 16.77. Gef. Cl 16.91.

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Durch rauchende Salpetersäure wird leicht das letzte Wasserstoffatom des Kernes substituirt, sodass sich das Nitro-Chloracetylacetpseudocumidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bildet.

Diese Nitroverbindung, aus Alkohol krystallisirt, bildet weisse, filzige Nadeln, die in Aether ebenfalls löslich sind und bei 200° schmelzen.

0.1722 g Sbst.: 15.0 ccm N (29° , 750 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$. Ber. N 9.38. Gef. N 9.77.

Einwirkung von α -Brompropionylbromid auf einige Acidylamine.

Brompropionyl- σ -Acettoluid,
 $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$.

10 g Acettoluid wurden mit 18 g Brompropionylbromid und 40 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff versetzt und dieser Mischung 25 g Aluminiumchlorid zugefügt. Die Reaction verläuft im directen Sonnenlicht ganz glatt. Die weiteren Operationen wurden, wie schon oben angegeben, ausgeführt. Aus Alkohol krystallisirten zuerst weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die bei 158° schmolzen, während aus der Mutterlauge sich kleine, weisse Nadelchen ausschieden, die bei 138° schmolzen. Durch fractionirte Krystallisation wurden beide Verbindungen rein erhalten.

Die Isomerie wurde durch die Analyse bestätigt.

a) bei 158° schmelzend.

0.0965 g Sbst.: 0.0636 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.16. Gef. Br 27.97.

b) bei 138° schmelzend.

0.1816 g Sbst.: 0.1204 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.16. Gef. Br 28.19.

Die Constitution der Verbindungen ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

Wunderbarer Weise ist es uns nicht gelungen, weder durch Erhitzen mit Salzsäure noch mit Bromwasserstoffsäure reine Amidoketone zu erhalten. Während die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetylamidorest bei den Chloracetylverbindungen leicht vor sich geht, sogar so leicht, dass man quantitative Ausbeute erhält, scheint diese Reaction durch den α -Brompropionylsubstituenten fast unmöglich geworden zu sein.

Das α -Brompropionyl-Acetylidin, aus Acetylidin und α -Brompropionylbromid hergestellt, scheidet sich aus Alkohol in weissen Blättchen aus. Schmp. $115-116^{\circ}$.

0.2282 g Sbst.: 0.1458 g AgBr.

$C_{13}H_{16}O_2NBr$. Ber. Br 26.84. Gef. Br 27.16.

α -Brompropionyl-Acetpseudocumidin,

$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH \cdot COCH_3$,

wurde ebenfalls nach obiger Vorschrift leicht erhalten. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Schmp. 146° .

0.2026 g Sbst. : 0.1209 g AgBr.

$C_{14}H_{18}O_2NBr$. Ber. Br 25.64. Gef. Br 25.36.

Hr. Geheimrath Professor Ehrlich prüfte einige Amidohalogenketone auf Verwerthbarkeit für die Diazoreaction. Jener fand einige Präparate gänzlich ungeeignet, während das Amidochloracetophenon und Amidochlorpropiophenon ziemlich gute Resultate liefern, die aber nicht besser ausfallen, als beim *p*-Amidoacetophenon.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Rostock, den 11. August 1900.

492. Franz Kunckell und F. Gotsch: Ueber α - β -Dichlorstyrole und einige Acetylene.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.)

[I. Abhandlung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Dyckerhoff¹⁾ erhielt durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Chloracetophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$) und Destilliren das α - β -Dichlorstyrol. Der Eine von uns hat mehrere in der Seitenkette substituirte Chlorketone hergestellt. Wir dehnten die von Dyckerhoff angegebene Reaction auf diese Chlorketone aus und erhielten so leicht die entsprechenden Dichlorstyrole. Um von den Dichlorstyrolen zu Acetylderivaten zu kommen, sind in der Literatur schon mehrere Vorschriften verzeichnet. Dyckerhoff versuchte durch alkoholische Kalilauge dem α - β -Dichlorstyrol ein Molekül Salzsäure zu entziehen, um auf diese Weise zu dem Phenyl-Chloracetylen zu gelangen, jedoch erhielt jener so nicht das gewünschte Product in reinem Zustande. Glaser²⁾ erhielt das Phenylacetylen durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, sowie auch aus α - und β - (ω -) Bromstyrol mittels alkoholischem Kali. Friedel³⁾ erhielt es durch Behandlung des aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid entstandenen Chlorids mit Kali. Morgan⁴⁾ destillirte Acetophenonchlorid bei vermindertem Druck über stark erhitzten Aetzkalk und erhielt so das Phenylacetylen. Nef⁵⁾ berichtete kürzlich eingehend über die Darstellung dieser Substanz und beschreibt mehrere Verbindungen derselben. Letzterer erhitzt p (ω)-Bromstyrol in absolutem Alkohol mit Aetzkali unter Rückfluss 6—8 Stunden und destillirt, nach Zusatz von Wasser und

1) Diese Berichte 10, 120.

2) Ann. d. Chem. 154, 151, Diese Berichte 20, 3080.

3) Zeitschr. für Chem. 1869, 124. 4) Journ. Chem. Soc. 29, 164.

5) Ann. d. Chem. 308, 268.