

521. H. Rupe, A. Braun und K. von Zembruski, Notizen:
Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons.

(Eingegangen am 21. October 1901.)

Vor Jahresfrist wurden von Majewski und dem Einen von uns einige noch nicht bekannte Abkömmlinge des Acetophenons bei Gelegenheit der Studien über osmophore Gruppen beschrieben¹⁾. Wir haben diese Arbeiten weiter ausgeführt und möchten unsere Ergebnisse hier kurz mittheilen, im Hinblick auch auf die unten folgende erste Notiz über chromophore Gruppierungen.

m-Nitroacetophenon. Da es in der Literatur an einer guten Vorschrift zur Darstellung von *m*-Nitroacetophenon fehlt, so möge hier eine solche mitgetheilt werden²⁾.

1 Mol.-Gew. Acetophenon wird in 5—6 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst; man stellt in ein Kältegemisch und lässt nun unter gutem Rühren (Rührwerk) 1 Mol.-Gew. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42, gelöst in 3 Theilen Schwefelsäure, langsam zutropfen, wobei man das Einfließen so regulirt, dass die Temperatur nicht über 5° steigt. Es wird noch eine Stunde in der Kälte fortgerührt, dann auf Eis gegossen und abgesogen. Die Ausbeute an Rohproduct ist die theoretische, diejenige an einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtem Körper beträgt 80—90 pCt. Durch Verdunstenlassen seiner ätherischen Lösung erhält man das *m*-Nitroacetophenon in grossen, centimeterlangen, prismatischen Krystallen.

m-Amidoacetophenon. Engler³⁾ reducirte das *m*-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure⁴⁾ in alkoholischer Lösung; noch besser geht die Reduction nach unserer Erfahrung mit Zinnchlorür; ausserdem hatten wir auch mit Eisen und Essigsäure sowohl wie mit Schwefelammonium Erfolg.

1. 25 g Eisen wurden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure zur Einleitung der Reaction auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Schäumen im Kolben vorüber war. In dieses Reductionsgemisch trägt man 15 g des mit Wasser angeschlemmten Nitroproductes allmählich ein und hält die Reaction durch kräftiges Schütteln und zeitweises. nicht zu schnelles Hinzufügen des Nitrokörpers im Gange. Nach beendeter Operation erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt. Die Lösung wird längere Zeit mit 20-pro-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3406 [1900].

²⁾ Vergl. Kostanecki und Tambor, Diese Berichte 34, 1691 [1901]. Diese Vorschrift — wir haben sie selbst nicht erprobt — mag eben so gut sein wie unsere.

³⁾ Diese Berichte 11, 932 [1878].

⁴⁾ Vergl. Kostanecki und Tambor l. c.

centiger Essigsäure gekocht, dann filtrirt und zu dem eisenfreien Filtrat concentrirte Natronlauge hinzugegeben. Es scheiden sich gelbbraune Oeltröpfchen aus, die bald zu kugeligen Aggregaten erstarren, von denen leicht abgesaugt werden kann. Das rohe, gewaschene Product hat eine gelbe bis braune Farbe. Ausbeute 11 g.

2. 15 g *m*-Nitroacetophenon werden in 60 g Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt (wobei sich der Nitrokörper zum Theil ausscheidet) und dann mit 8 g concentrirtem Ammoniak versetzt. Man sättigt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff und erhitzt nachher eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Man verdünnt mit Wasser und lässt die Base auskrystallisiren. Ausbeute 10 g.

Zur Reinigung wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und Alkohol bis zur Lösung zugegossen, dann kocht man mit Thierkohle auf und filtrirt. Gelblich-weiße, schuppige Blättchen, Schmp. 99.5°. Zur Reduction, die in allen Fällen sehr glatt verläuft, kann das rohe Nitroproduct verwendet werden.

Acetyl-*m*-Amidoacetophenon. Das Amin wird, in Eisessig gelöst, 1/2 Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht, Eisessig und Anhydrid werden unter vermindertem Druck abdestillirt; den Rückstand krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. Weiße Prismen oder Nadeln, Schmp. 128—129°.

0.1180 g Subst.: 8.25 ccm N (22.5°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.90. Gef. N 7.75.

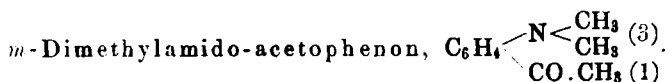
Oxim des *m*-Acetylamido-acetophenons.

Man versetzt eine Lösung von 5 g reinem Acetylamidoacetophenon mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, lässt zuerst einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schliesslich eine Stunde am Rückflusskühler. Verjagt man den Alkohol in einer Schale auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein weißes Oel aus, das, wenn es krystallinisch erstarrt ist, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Weiße Nadeln vom Schmp. 192—194°.

0.1566 g Subst.: 20.4 ccm N (20.5°, 749 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.64.

Ein isomeres Oxim liess sich nicht auffinden.



Salzsaures *m*-Amidoacetophenon (durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung dargestellt) wurde mit Methylalkohol im Rohr 4 Stunden auf 170—200° erhitzt. Der Röhreninhalt

wird mit Wasser verdünnt, zur Verjagung des Alkohols erwärmt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die trockne Aetherlösung fällt dann das Chlorhydrat der Base in Form weisser Nadeln aus.

Besser arbeitet man nach dem Methylierungsverfahren von Noelting und Skawinski¹⁾.

14 g Amidoacetophenon wurden mit 36 g Jodmethyl, 35 g Soda und 350 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht, dann wurde nach Zusatz von starker Natronlauge ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Es krystallisirt, oft bevor man die Lösung alkalisch macht, das in kaltem Wasser schwer lösliche Dimethyl-*m*-Acetophenyl-Ammoniumjodid, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{J}$, aus.

0.1570 g Sbst.: 0.3455 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.2390 g Sbst.: 15.4 ccm N (16°, 736 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.1110 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Ber. C 60.15, H 7.01, N 7.01, Cl 17.79.

Gef. » 60.01, » 7.11, » 7.22, » 17.94.

Die freie Base kochte zuerst unter 15 mm Druck bei 151—152°; sie war eine hellgelbe Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruch. Nochmals destillirt, ging sie unter 13 mm Druck bei 148° über und erstarrte nach einigen Tagen zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche, durch Abpressen von Oel befreit, den Schmp. 42—43° zeigte.

0.2910 g Sbst.: 22.5 ccm N (21°, 747 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.64.

Trimethyl-*m*-Acetophenyl-Ammoniumjodid, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$.

Entsteht sowohl nach der Methode von Noelting und Skawinski als auch beim Erhitzen von Amidoacetophenon mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei 150°. Breite weisse Krystalltafeln (aus Wasser), Schmp. 200—201°.

0.2257 g Sbst.: 9.15 ccm N (21.5°, 747 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NOJ}$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.52.

Oxim des *m*-Dimethylamido-acetophenons.

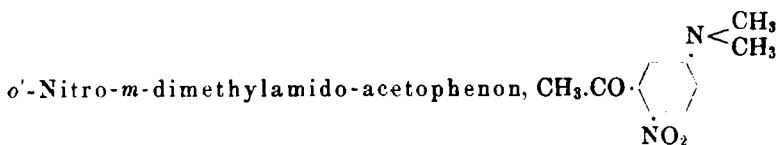
Das Oxim der Dimethylverbindung wurde gerade so dargestellt wie dasjenige des Acetylderivates. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne weisse Nadeln vom Schmp. 78—79°.

0.1821 g Sbst.: 25.7 ccm N (21.5°, 749 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.79.

Auch hier konnte ein zweites Oxim nicht gefunden werden.

¹⁾ Diese Berichte 24, 563 [1891].



Behandelt man ein Salz des obigen Dimethylderivates mit Natriumnitrit, so entsteht nicht ein Nitroso- sondern ein Nitro-Körper.

5 g bei 42 — 43° schmelzendes *m*-Dimethylamido-acetophenon werden in 10 g Salzsäure und 50 g Wasser gelöst und in einer Kältemischung gekühlt; dann lässt man unter Umrühren eine Lösung von 2.5 g (kleiner Ueberschuss) Natriumnitrit in 10 g Wasser eintropfen. Es bildet sich sofort eine gelbe Haut über der Flüssigkeit, welche nach und nach in einen voluminösen, gelben Schaum übergeht. Filtrirt man, nachdem alles Nitrit eingebracht ist, so überzieht sich das Filtrat sofort wieder mit einer gelben Haut, welche beim Durchsaugen von Luft wieder einem reichlichen Schaum Platz macht. Nach etwa 2 Stdn. filtrirt man nochmals, und jetzt trübt sich das Filtrat an der Luft nicht mehr.

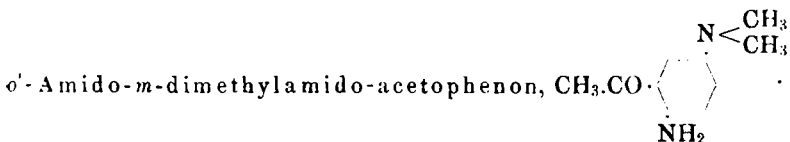
Man krystallisirt aus verdünntem Alkohol um; das Product schmilzt bei 149 — 150° und bildet schöne, centimeterlange, gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich sind.

Vortheilhafter ist es, in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Permanganat zu arbeiten.

18 g schwefelsaures *m*-Dimethylamido-acetophenon (dargestellt durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit reiner concentrirter Schwefelsäure) werden kalt in 26 g Schwefelsäure und 160 ccm Wasser gelöst. In die Lösung wird bei 0° portionsweise und unter Umrühren mit der Turbine eine Lösung von 6 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser eingetragen. Man fügt dann tropfenweise eine Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser hinzu.

0.1220 g Sbst.: 0.2595 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 17.4 ccm N (15°, 723 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.69, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 57.85, » 5.96, » 13.62.



21 g *o'*-Nitro-*m*-dimethylamido-acetophenon werden unter Eiskühlung portionsweise in eine Lösung von 68 g Zinnchlorür in 130 g Salzsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch in der Kälte einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich hier das Zinndoppel-

salz in feinen gelbbraunen Blättern aus, die bei nachherigem Erwärmen auf dem Wasserbade (zur Vervollständigung der Reaction) sich klar auflösen. Die Lösung wird mit 35 g Zinn versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, zum Syrup eingedampft, mit Wasser verdünnt und vom Zinn mittelst Schwefelwasserstoff befreit. Die eingeeengte wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit dem dreifachen Volumen Salzsäure versetzt und in den Exsiccator gestellt. Es krystallisiren nach einigen Tagen weisse Nadeln aus, die später eine gelbe Färbung annehmen. Ausbeute 14 g.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht, in Aether schwer löslich.

0.1020 g Sbst.: 0.1795 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 20.8 ccm N (15°, 738 mm). — 0.2810 g Sbst.: 0.3150 g AgCl.

C₁₀H₁₆ON₂Cl₂. Ber. C 47.81, H 6.37, N 11.11, Cl 28.29.
Gef. » 47.99, » 6.20, » 11.24, » 28.43.

Das Zinndoppelsalz, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde ebenfalls analysirt.

0.2355 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.2986 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₀H₁₆ON₂Cl₄Sn. Ber. C 27.22, H 3.63, N 6.35.
Gef. » 27.45, » 3.44, » 6.56.

Das Platindoppelsalz bildet braune Blättchen.

0.1645 g Sbst.: 0.0520 g Pt.

C₁₀H₁₆ON₂PtCl₆. Ber. Pt 31.96. Gef. Pt 31.61.

Zur Gewinnung der freien Base wurde die Lösung des Chlorhydrates mit Soda versetzt und ausgeäthert. Unter einem Druck von 52 — 53 mm destillirt sie bei 220° als gelbes Oel und erstarrt nicht beim Abkühlen. In der Luft wird sie sofort braun und verschmiert.

o'-Acetylamido-*m*-dimethylamido-acetophenon.

Die destillirte Base wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, worauf Essigsäure und Anhydrid unter vermindertem Druck bei Wasserbadtemperatur abdestillirt wurden. Der Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmp. 146—148°.

Mülhausen i./Els. (Chemie-Schule) und Basel.