

Aethylsaccharin und Phenylmagnesiumbromid.

Der beim Zusammengeben der Componenten erhaltene Niederschlag wird in üblicher Weise zersetzt. Die durch Säuren abgeschiedene Verbindung ist weiss, in Wasser unlöslich, aus Alkohol gut umkrystallisirbar. Schmp. 184—185°. Ausbeute quantitativ. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, rothgelber Farbe, wie es ein Triphenylcarbinol der angenommenen Constitution thun müsste.

0.1766 g Sbst.: 0.4429 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 766 mm).

C₂₁H₂₁O₃NS $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2.\text{OH} \\ \text{SO}_2.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \end{array} \right]$. Ber. C 68.66, H 5.72, N 3.81.
Gef. » 68.40, » 5.73, » 4.14.

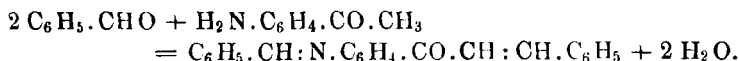
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

65. M. Scholtz und L. Huber: Das Verhalten des *p*-Aminoacetophenons gegen Aldehyde.

[Aus dem chem. Institut der Universität Greifswald, pharmaceut. Abtheilung.]

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

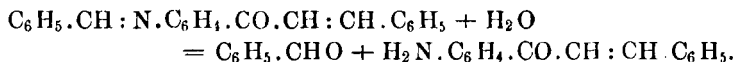
Wir untersuchten die Einwirkung des *p*-Aminoacetophenons auf Aldehyde und schreiten zur Veröffentlichung der Resultate, da wir an der gemeinsamen Fortsetzung der Arbeit verhindert sind. Das *p*-Aminoacetophenon besitzt zwei, Aldehyden gegenüber reactionsfähige Gruppen, die Aminogruppe und die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe. Während primäre aromatische Amine in alkoholischer Lösung ohne Condensationsmittel mit Aldehyden zu reagiren pflegen, erfolgt die Reaction zwischen Aldehyden und der Methylgruppe des Acetophenons bei Gegenwart von Alkalien¹⁾. Es zeigte sich nun, dass die meisten aromatischen Aldehyde mit *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung nach Zufügung von alkoholischer Kalilösung nach folgendem Schema reagiren:



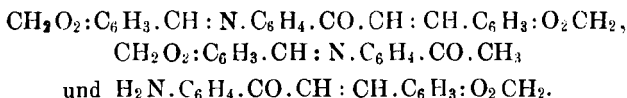
Dieser Verlauf der Reaction wurde beobachtet beim Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Cuminol, Zimmtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, *m*- und

¹⁾ Claisen, diese Berichte 20, 657 [1887]. Kostanecki u. Rossbach, diese Berichte 29, 1492 [1896]. M. Scholtz, diese Berichte 28, 1730 [1895] und 32, 1938 [1899].

p-Nitrobenzaldehyd. Hingegen erwies sich beim Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin die Gegenwart von Kali wirkungslos, indem hier dieselben Verbindungen entstanden wie ohne Kali, und zwar Condensationsproducte aus je einem Molekül Aldehyd und Aminoacetophenon, z. B.: $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Diese drei Aldehyde enthalten je eine Phenolhydroxylgruppe, und darin mag die Uebereinstimmung ihres Verhaltens begründet sein. Dass die Oxybenzaldehyde auch mit Acetophenon schwieriger reagiren als Benzaldehyd, haben Bablich und Kostanecki¹⁾ festgestellt. Ob auch bei der von uns untersuchten Verbindung die Methylgruppe durch Anwendung stärker alkalischer Lösungen und höherer Temperatur zur Condensation veranlasst werden kann, haben wir nicht erprobt. Die Condensation zwischen der Aminogruppe und der Aldehydgruppe kann durch Behandlung mit Säuren leicht wieder rückgängig gemacht werden, sodass dadurch Verbindungen entstehen, die den in neutraler Lösung gebildeten Condensationsproducten isomer sind:



So gewannen wir aus Piperonal und Aminoacetophenon drei Condensationsproducte:



Aus Furfurol erhielten wir nur die Verbindung: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, die, da sie ölig ist, in Form ihres schwefelsauren Salzes analysirt wurde, doch entsteht vermuthlich auch hier zuerst das Condensationsproduct aus zwei Molekülen Aldehyd, das durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Spaltung erfährt. Ganz anders verhält sich Formaldehyd, der die gut krystallisirende Verbindung $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ liefert, während andere aliphatische Aldehyde ölige Producte geben, die wir nicht weiter untersuchten. Die meisten Condensationsproducte des *p*-Aminoacetophenons geben mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen.

Benzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

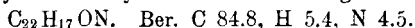
7 g Aminoacetophenon (1 Mol.) wurden in 25 g Alkohol gelöst, 11 g Benzaldehyd (2 Mol.) zugefügt und mit 5 g zehnpromcentiger alkoholischer Kalilösung versetzt. Nach kurzer Zeit tritt mässige Erwär-

¹⁾ Diese Berichte 29, 233 [1896].

mung und Rothfärbung ein, und es scheidet sich allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es zeigte sich hierbei, ebenso wie bei den anderen Aldehyden, dass das Mengenverhältniss der Reagentien ohne Einfluss auf das Reactionsproduct ist. Auch wenn nur 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Aminoacetophenon angewandt wird, bildet sich bei Gegenwart von Kali doch stets das Condensationsproduct aus 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. des Aminoketons. Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, ebenso wie in den anderen, üblichen, organischen Lösungsmitteln; leicht löst sie sich hingegen in heissem Pyridin, aus dem sie sich sehr gut umkrystallisiren lässt. Sie bildet dann gelbe Nadeln, die durch concentrirte Schwefelsäure feurig roth gefärbt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144°. Auch aus Eisessig lässt sich das Präparat umkrystallisiren und bildet dann nicht mehr gelbe, sondern rothe Nadeln, die aber denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Auch eine Mischung der gelben und rothen Modification bringt keine Aenderung des Schmelzpunktes hervor. Wie die Analyse zeigt, sind 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Aminoacetophenon unter Austritt von 2 Mol. Wasser in Reaction getreten; die Verbindung besitzt daher die Formel:



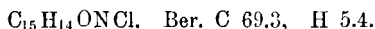
Gelbe, aus Pyridin umkrystallisirte Verbindung:



Gef. » 84.5, » 5.5, » 4.7.

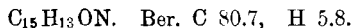
Rothe, aus Eisessig umkrystallisirte Modification: Gef. N 4.6.

In sehr viel heisser, verdünnter Salzsäure ist die Verbindung löslich. Beim Erkalten fallen farblose Nadeln aus, die, mit Wasser gewaschen, gelb und amorph werden. Es liegt hier das salzsaure Salz des ω -Benzal- p -aminoacetophenons $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vor, das durch Wasser augenscheinlich zerlegt wird. Vermeidet man das Waschen, so kann man die Substanz durch Trocknen im Exsiccator analysenrein erhalten. Auch beim Erhitzen auf 100° tritt schon Zeretzung sein, das Salz hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt.



Gef. » 69.2, » 5.8.

Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird erhalten, wenn molekulare Mengen Benzaldehyd und Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung bei Abwesenheit von Kali bei Zimmertemperatur auf einander einwirken. Nach 24 Stunden haben sich grosse, farblose Nadeln ausgeschieden, die in Alkohol leicht löslich sind und den Schmp. 96° zeigen. Im feuchten Zustande färbt sich die Verbindung an der Luft roth.



Gef. » 80.4, » 6.1.

p-Toluylaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

Lässt man *p*-Toluylaldehyd auf *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kali auf einander einwirken, so beginnt schon nach wenigen Minuten die Krystallausscheidung. Das Reactionsproduct ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus Pyridin erhält man es in gelben Nadeln, die bei 188^o schmelzen. Es ist die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 84.9, H 6.2, N 4.1.

Gef. » 85.0, » 6.3, » 4.3.

Gegen heisse Salzsäure verhält sich die Verbindung ebenso wie die entsprechende Verbindung aus Benzaldehyd. Man erhält das Chlorhydrat von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONCl}$. Ber. C 70.2, H 5.9.

Gef. » 70.6, » 6.3.

Piperonal und *p*-Amidoacetophenon

reagiren bei Gegenwart von alkoholischem Kali unter Bildung der Verbindung $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{O}_2\text{CH}_2$. Schmp. 189^o. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, am besten lässt es sich ebenfalls aus Pyridin umkrystallisiren. Gelbe Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure färbt tief violett.

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 72.1, H 4.2, N 3.5.

Gef. » 71.9, » 4.6, » 3.8.

Löst man die Verbindung in starker Essigsäure, so wird 1 Mol. Aldehyd abgespalten, und es krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{O}_2\text{CH}_2$ in rothen Nadeln vom Schmp. 198—200^o aus. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine orange-rothe Färbung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 71.9, H 4.8, N 5.2.

Gef. » 71.7, » 5.0, » 5.2.

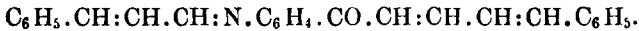
Die isomere Verbindung $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ scheidet sich in schwach gelb gefärbten Tafeln aus, wenn Piperonal und Aminoacetophenon ohne Condensationsmittel in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Aus Alkohol, in welchem die Verbindung leicht löslich ist, erhält man sie in beinahe farblosen Blättchen vom Schmp. 147^o.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

Zimmtaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

geben unter denselben Bedingungen, wie beim Benzaldehyd beschrieben, schon nach wenigen Minuten eine Krystallausscheidung. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt.

In Alkohol schwer löslich. Aus heissem Pyridin fällt die Verbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 191° aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt violetroth. Die Verbindung besitzt die Formel:

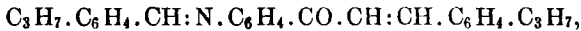


$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}$. Ber. C 85.9, H 5.7, N 3.8.

Gef. » 85.5, » 6.0, » 4.2.

Cuminol und *p*-Aminoacetophenon

reagiren unter denselben Bedingungen unter Selbsterwärmung auf $40-50^{\circ}$, wobei die Mischung dunkelrothe Farbe annimmt. Das Condensationsproduct,



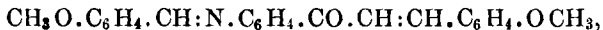
aus Alkohol umkrystallisirt, bildet gelbe Nadeln, die bei 128° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure färbt blutroth.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ON}$. Ber. C 85.0, H 7.4.

Gef. » 84.7, » 7.8.

Anisaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

bilden unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge die Verbindung



die, in Alkohol schwer löslich, hieraus in gelben Blättchen vom Schmp. 191° erhalten wird, welche durch Schwefelsäure purpurroth gefärbt werden.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 77.6, H 5.6.

Gef. » 77.5, » 5.7.

m-Nitrobenzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

reagiren sehr schnell bei Gegenwart alkoholischen Kalis. Es findet mässige Erwärmung und schon nach wenigen Minuten Krystallabscheidung statt. Die entstandene Verbindung



ist in Alkohol unlöslich, leicht löslich in heissem Pyridin, aus dem sie in sehr feinen, verfilzten, gelben Nadeln vom Schmp. 195° ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv gelber Farbe.

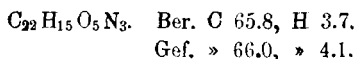
$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 65.8, H 3.7.

Gef. » 65.9, » 4.1.

p-Nitrobenzaldehyd und *p*-Aminoacetphenon

geben in alkalisch-alkoholischer Lösung zunächst eine harzartige, dann krystallinisch werdende, rothbraune Fällung, die sich nur in

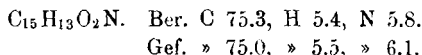
heissem Pyridin löst. Hieraus scheidet sie sie als ziegelrothes Pulver, das aus mikroskopischen, warzenförmig zusammenstehenden Nadelchen besteht, ab. Schmp. 191—193°.



Salicylaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

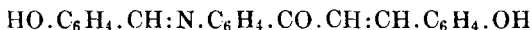
geben, in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, allmählich eine Ausscheidung glänzender, orangegeletter Nadeln, die sich in heissem Alkohol sehr leicht lösen, bei 116° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegeletter Farbe lösen.

Es zeigte sich indessen, dass die Reaction hier anders verläuft wie in den bisher beschriebenen Fällen, indem nur ein Molekül Salicylaldehyd mit einem Molekül Aminoacetophenon in Reaction getreten ist.



Hiernach könnten die beiden Verbindungen

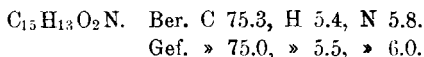
$\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.C}_6\text{H}_4.\text{CO.CH}_3$ und $\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CO.CH:CH.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ entstanden sein. Dass die erstere vorliegt, ergibt sich daraus, dass sich aus einer Lösung von Aminoacetophenon und Salicylaldehyd in Alkohol auch ohne Zufügung von Kali allmählich dieselbe Verbindung ausscheidet. Ein Versuch, durch einen Ueberschuss von Aldehyd und Erwärmen der alkalischen Lösung zu der Verbindung



zu gelangen, führte nur zur schnelleren Bildung des einfachen Condensationsproductes. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird es unter Ausscheidung von Salicylaldehyd zerlegt.

p-Oxybenzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

reagiren ebenfalls, auch bei Gegenwart alkoholischen Kalis, nur unter Bildung des einfachen Condensationsproductes. Nach 24 Stunden hat sich in der alkoholischen Lösung nur eine geringe Ausscheidung gebildet, die durch Zusatz von Wasser bedeutend vermehrt wird. Die Verbindung fällt aus heissem Alkohol in feinen, gelben, glänzenden, sternförmig zusammenstehenden Nadeln vom Schmp. 209° aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls mit orangegeletter Farbe.



Vanillin und *p*-Aminoacetophenon

geben ebenfalls sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit alkoholischen Kalis ein und dasselbe, und zwar das einfache Condensationsproduct:



Eigenthümlich ist das verschiedene Aussehen der nach den beiden Verfahren hergestellten Verbindungen. Wirken Vanillin und Aminoacetophenon in neutraler, alkoholischer Lösung auf einander ein, so erhält man rein gelbe Nadeln, während bei Gegenwart von Kali feurig rothe Nadeln gebildet werden. Beide Präparate behalten ihre Farbe beim Umkrystallisiren aus Alkohol bei, beide schmelzen bei 167° und ändern den Schmelzpunkt nicht, wenn sie gemischt werden. Durch Alkalien wird das gelbe Präparat sofort geröthet. In Schwefelsäure lösen sich beide mit blutrother Farbe.

Rothe Verbindung: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 71.3, H 5.5, N 5.2.

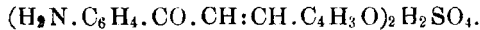
Gef. » 70.9, » 5.8, » 5.4.

Gelbe Verbindung:

» 5.1.

Furfurol und *p*-Aminoacetophenon

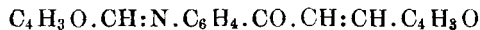
wirken in alkalisch-alkoholischer Lösung unter Bildung eines Oels auf einander ein. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure verrieben, wodurch es sich sofort in einen Krystallbrei verwandelte. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man gelbe Tafeln, die sich oberhalb 240° schwärzen und allmählich zersetzen. Wie die Analyse zeigt, liegt das neutrale schwefelsaure Salz des einfachen Condensationsproductes vor:



$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. C 59.5, H 4.6.

Gef. » 59.8, » 4.9.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so fällt wiederum ein Oel aus. Nach Analogie mit den bisher beschriebenen Reactionen, bei denen ausnahmslos die Aminogruppe in Reaction trat, ist anzunehmen, dass auch hier zunächst die Verbindung



entsteht, aber durch die Wirkung der verdünnten Säure gespalten wird.

Formaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Aminoketons mit 40-procentiger Formaldehydlösung, so beginnt nach wenigen Minuten eine Ausscheidung des unveränderten Aminoketons, sodass schliesslich die ganze Flüssigkeit mit einem Krystallbrei erfüllt ist. Allmählich

geht die Ausscheidung wieder in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt von neuem die Bildung eines weissen, krystallinischen Niederschlages. Dieser lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisiren: man erhält dann farblose Nadeln, die bei 188° schmelzen.

Die Verbindung ist aus einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen des Aminoketons unter Wasseraustritt entstanden:



$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 72.3, H 6.3, N 9.9.

Gef. » 71.9, » 6.4, » 10.0.

66. F. Mylius und A. Meusser: Ueber die Bestimmung der Borsäure als Phosphat.

(Mittheilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Die directe analytische Bestimmung der Borsäure gilt noch immer als schwierig; in der Technik wird sie nach Möglichkeit vermieden.

Seit man weiss, wie leicht sich die Borsäure mit Methylalkohol zu dem bei 65° siedenden Methylborat verbindet, bedient man sich gern dieses Mittels zur Verflüchtigung der Borsäure aus ihren Mischungen. Verwendet man dann einen gewogenen Ueberschuss von Kalk, Magnesia oder einer anderen glühbeständigen Base zur Verseifung des Methylesters und glüht die Masse, so ist die dabei beobachtete Gewichtsvermehrung durch den Gehalt an Borsäure veranlasst.

Diese Absorptionsmethode gilt mit Recht als die genaueste Art der directen Borsäurebestimmung¹⁾.

Da das zur Wägung bestimmte Product aber keine einheitliche Verbindung, sondern eine mechanische Mischung von Borat und Calcium-, Magnesium-Oxyd oder dergleichen darstellt, können Zweifel darüber entstehen, ob die Gewichtsvermehrung ausschliesslich durch Borsäure und nicht auch durch andere Stoffe bedingt war.

Dieser Gesichtspunkt macht es erklärlich, dass nach wie vor das Streben besteht, die Borsäure behufs der Analyse in wohldefinite einheitliche Verbindungen überzuführen, welche einer bequemen Prüfung zugänglich sind.

Die Metallsalze der Borsäure haben sich wegen ihrer Löslichkeit für diesen Zweck im ganzen schlecht bewährt, und nur das Borfluor-

¹⁾ Weitere bekannte Methoden der directen Borsäurebestimmung sollen an anderer Stelle besprochen werden.