

welche etwa bei 228° schmolz und beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr Phenol als Spaltungsproduct lieferte, wegen ihrer geringen Menge aber nicht rein erhalten werden konnte.

Stuttgart, Laborat. für allgem. Chemie, Techn. Hochschule,
Febr. 1904.

135. C. Hell und H. Bauer: Ueber indolartige Condensationsproducte des Aethylisoeugenols.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Mittheilung ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung des aus dem Anethol erhältlichen Anisylbromäthylketons auf primäre Amine, wurde die gleiche Einwirkung auch mit dem aus dem Aethylisoeugenol herstellbaren Aethyleugenyl-bromäthylketon ausgeführt, wobei sich volle Analogie zwischen den beiden Verbindungen zeigte.

Die Darstellung des gebromten Ketons wurde nach der Vorschrift von Hell und Portmann¹⁾ durch Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das Aethylisoeugenoldibromid und directes Bromiren des bei dieser Reaction erhaltenen Ketons hergestellt. Die Bromirung des Aethylisoeugenols wurde am vortheilhaftesten in Chloroformlösung, statt wie seither in ätherischer Lösung ausgeführt. Ausserdem ist für eine gute Ausbeute wesentlich von Bedeutung, dass das Aethylisoeugenol in absoluter Reinheit verwendet wird. Bei der Behandlung dieses Dibromids mit überschüssigem Natriumäthylat erhält man zuerst einen Propenyläther, welcher sich aber unter dem Einfluss von Säuren hydrolysiert und zugleich in ein Keton umwandelt. Behandelt man den Propenyläther mit Brom, so gewinnt man dasselbe gebromte Keton, welches sich auch bei der Einwirkung von Brom auf das als Umwandelungsproduct des Propenyläthers auftretende bromfreie Keton bildet. Es lässt sich der Vorgang folgendermaassen formuliren:



Das Aethyleugenyl- β -bromäthylketon bildet, aus Alkohol unkrySTALLISIRT, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 79°.

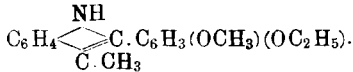
¹⁾ Diese Berichte 28, 2088 [1895].

Condensation des gebromten Ketons mit Anilin.

Eine Lösung von 10 g des gebromten Ketons in einer Mischung von 6.5 g Anilin und 20 g Alkohol wurde in einer Einschmelzröhre ca. 3 Stunden bei einer Temperatur von 125° gehalten. Nach dem Erkalten war in der Bombenröhre eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche — in einem Becherglas einige Zeit sich selbst überlassen — Krystalle abschied. Diese Krystalle wurden auf einem Saugtrichter gesammelt und mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Anilins gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden dieselben mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Der so erhaltene Körper bildet stark lichtbrechende, farblose Blättchen, welche in Aether, Benzol und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind; sie sind geruchlos. Schmp. 165°.

0.2071 g Sbst.: 0.5819 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.2984 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 736 mm).



Ber. C 76.87, H 6.76, N 4.98.
Gef. » 76.64, 76.61, » 6.22, 6.56, • 5.23.

Dass in der That ein Indolderivat vorliegt, wurde noch durch einige allgemeine Indolreactionen nachgewiesen. Mit salpetriger Säure entsteht sowohl in salzsaurer, wie auch in essigsaurer Lösung ein gelber Körper, welcher nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser die Liebermann'sche Nitrosaminreaction zeigte.

0.1901 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 748 mm) = 9.19 pCt.

Das Nitrosamin eines Indolderivates obiger Zusammensetzung verlangt 9.03 pCt. N.

Mit Pikrinsäure entsteht ein aus Benzol in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

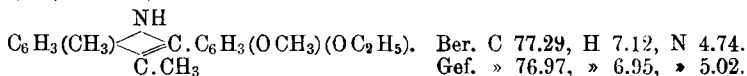
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erfolgte eine Aufspaltung des Pyrrolringes, und es konnte aus dem Oxydationsproduct Aethylvanillinsäure vom Schmp. 189° isolirt werden.

Condensation mit *p*-Toluidin.

5 g des gebromten Ketons wurden mit 3.72 g Paratoluidin, gelöst in 10 g Alkohol, in einer Einschmelzröhre im Bombenofen ca. 3 Stdn. auf 125° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das schwarzbraune, ölige Reactionsproduct mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wodurch es nach einiger Zeit erstarrte. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Masse mit Wasser wurde dieselbe aus Alkohol mehrmals

umkrystallisirt. Sie bildete dann in reinem Zustande weisse Nadelchen vom Schmp. 174°.

0.1854 g Sbst.: 0.5232 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.2841 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 748 mm).



Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allg. Chemie der königl. Techn. Hochschule.

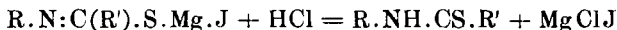
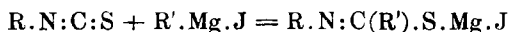
136. Franz Sachs und Hermann Loevy:

Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile. II.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

Wir geben im Folgenden die Ergänzungen zu unserer ersten Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle, die, wie wir bereits früher mitgetheilt hatten, nach den Gleichungen:



im Falle, dass das angewandte Senföl Phenylsenföl war, zu Thioacylanilinen führten.

Wir haben die Reaction weiter untersucht, erstens indem wir neue Magnesiumverbindungen zur Reaction brachten, und zweitens, indem wir andere Senföle zur Condensation benutzten.

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben wir alsdann die Einwirkung der Grignard'schen Verbindungen auf Isonitrile studirt. Diese letzteren Körper zeichnen sich ja bekanntlich durch ihr grosses Bestreben, noch zwei einwerthige oder einen zweiwerthigen Rest anzulagern, aus; es sei nur an die Addition von Chlor oder von Sauerstoff, z. B. beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, erinnert. Alle diese Reactionen lassen sich ja durch die Nef'schen Formel der Isonitrile R.N:C mit zweiwerthigem Kohlenstoff sehr gut erklären. Es war nun wahrscheinlich, dass auch magnesiumorganische Verbindungen sich an Isonitrile anlagern würden, und diese Vermuthung wurde durch das

¹⁾ Diese Berichte 36, 585 [1903].