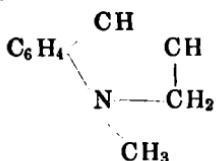


Es siedet bei 287—288° (Quecksilbersaden ganz im Dampf, Barometerstand 752 mm), färbt den Fichtenspan roth, giebt ein dunkelrothea Pikrat und löst sich nicht in verdünnten Säuren.

Benzylchlorid erzeugt ebenfalls aus dem Methylketol eine Cholinbase, aber in viel geringerer Menge als die zuvor erwähnten Alkyljodide. Ganz anders verhalten sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid; das erstere wirkt wie Bittermandelöl¹⁾, das zweite wie Benzoylchlorid²⁾.

Bei den Isomeren des Methylketols ist für die Chinolinbildung eine höhere Temperatur nötig. So wird das Pr-1-Methylindol von Jodmethyl bei 100° kaum angegriffen; beim 12 stündigen Erhitzen auf 120° liefert es dagegen in reichlicher Menge eine Base, welche wahrscheinlich das Methyldihydrochinolin

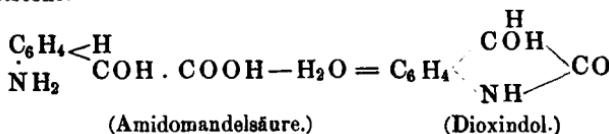


ist. Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

465. C. Engler und E. Wöhrle: Eine neue Methode zur Darstellung der Mandelsäure und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In der Absicht, vom Acetophenon zum Dioxindol zu gelangen, haben wir das Verhalten des Acetophenondibromides und dessen Nitro-derivate gegen kaustische Alkalien einer Untersuchung unterworfen, denn es darf erwartet werden, dass Orthonitroacetophenondibromid mit Kalilauge Orthonitromandelsäure und diese durch Reduction eine Amidosäure liefert, aus welcher durch Wasserabspaltung leicht Dioxindol entsteht:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 29ss.

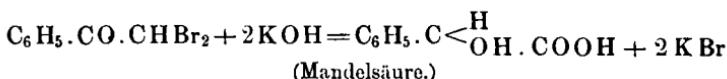
²⁾ Diese Berichte XX, 815.

Um die Bedingungen des Ueberganges vom Acetophenon zur Mandelsäure kennen zu lernen, haben wir zunächst das Acetophenondibromid der Einwirkung von Kalilauge unterworfen und sind dabei unter Einhaltung des unten beschriebenen Verfahrens ziemlich glatt zur Mandelsäure gelangt. Schon Hunnius¹⁾ hat die Einwirkung der Kalilauge auf Acetophenondibromid versucht, dabei aber nur einen harzartigen, aromatisch riechenden Körper erhalten, der bei der Sublimation Benzoësäure lieferte.

Trägt man gepulvertes Acetophenondibromid in verdünnte Kalilauge (1 : 20) ein, so löst es sich nach längerem Stehen grösstenteils schon in der Kälte, rasch und vollständig dagegen erst bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade auf. Aus der braungefärbten, mittelst Thierkohle leicht zu entfärbenden Flüssigkeit lässt sich nach Ansäuern mit Salzsäure mittelst Aether ein gelbes Oel extrahiren, welches nach einigem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die feste Masse lässt sich aus Aether oder Wasser leicht umkrystallisiren, ist auch in Alkohol löslich und zeigt in reinem Zustand den Schmelzpunkt 118°. Die Analyse ergab:

		Gefunden	Ber. auf C ₈ H ₈ O ₃
	I.	II.	
C	63.08	62.82	63.16 pCt.
H	5.64	5.42	5.26 ,

Demnach verläuft die Reaction bei Einwirkung von Kalilauge auf Acetophenondibromid nach der Gleichung:



Zunächst sollte das Dioxyacetophenon C₆H₅ · CO · CH(OH)₂ erwartet werden, welches sich jedoch, als nicht existenzfähig, sofort in die isomere Mandelsäure umsetzt.

Die Ausbeute an Mandelsäure ist eine sehr gute, beträgt nach einem Versuch im Kleinen mindestens 75 pCt. der theoretischen und es ist damit bei der leichten Gewinnung des Acetophenondibromids eine bequeme Methode zur Darstellung von Mandelsäure gegeben.

Wendet man statt Kalilauge Sodalösung an, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Einwirkung statt und erst beim Kochen tritt Lösung und Umsetzung ein. Benzoylameisensäure jedoch, deren Bildung Hunnius vermutet, konnten wir bei unserer Arbeitsweise nicht wahrnehmen. Dagegen gab das Product, welches aus der angesäuerten Flüssigkeit mittelst Aether extrahirt wurde, durch Umkrystallisiren aus Wasser grosse Mengen von Benzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte X, 2011.

Die bereits von C. Beyer¹⁾ dargestellte Metanitromandel-
H
säure, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COH \cdot CO_2H$, erhält man leicht, wenn man Kalilauge in oben beschriebener Weise auf das Metanitroacetophenondibromid einwirken lässt. Die Säure bildet kleine farblose körnige Krystallchen, welche sich in Alkohol, Aether oder Wasser leicht lösen und am besten aus einem der beiden letzteren Lösungsmittel umkristallisieren lassen. Schmelzpunkt 120° . Resultate der Analyse:

	Gefunden				Ber. auf
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_7NO_5$
C	49.08	49.01	—	—	48.73 pCt.
H	3.85	3.89	—	—	3.55 >
N	—	—	6.99	7.39	7.11 >

Das Silbersalz obiger Säure stellt man dar durch Erwärmung ihrer concentrirten wässrigen Lösung mit frischgefalltem Silberoxyd. Aus der heissfiltrirten Lösung scheidet es sich in Form glänzender weisser Krystallnadeln ab. Eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. auf $C_6H_6NO_5Ag$
Ag	35.73	35.53 pCt.

Orthonitromandelsäure. Die Einwirkung der Kalilauge auf Orthonitroacetophenondibromid geht besonders leicht und rasch von statten. Schon in der Kälte tritt vollständige Lösung und Zersetzung ein, wenn das Dibromid mit ganz verdünnter Kalilauge (1 : 40) übergossen wird. Durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man ein gelbes Öl, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Chloroform umkristallisiert, erhält man das Product, welches sich auch leicht in Wasser, Alkohol, Aether auflöst, in Form kleiner Krystallchen, die bei 140° schmelzen, doch schon bei längerem Erhitzen auf wenig über 100° sich zersetzen; und die folgende Zusammensetzung zeigen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	48.43	—	48.73 pCt.
H	3.99	—	3.55 >
N	—	7.46	7.11 >

Durch Reduction dieser Orthonitromandelsäure in wässriger Lösung mit Zinn und Salzsäure lässt sich nach dem üblichen Verfahren das salzaure Salz einer Amidooverbindung darstellen, welches sowohl in Wasser und Säuren, als auch in Alkalien löslich ist. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Aether erhält man es zwar in Gestalt eines aus deutlichen Krystallconglomeraten bestehenden Nieder-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 438.

schlages, es ist jedoch in trocknem Zustande nur wenig beständig und wird in Wasser theilweise unlöslich. Wir halten dasselbe für das salzaure Salz der Orthoamidomandelsäure, wenngleich die Chlorbestimmung, jedenfalls in Folge der Unbeständigkeit des Salzes, nur 16.7 statt 17.4 pCt. (auf $C_8H_9NO_3 \cdot HCl$ berechnet) ergab. Die bisher behauptete Unbeständigkeit der Orthoamidomandelsäure erscheint hierdurch theilweise bestätigt, doch halten wir diese Unbeständigkeit nicht für so bedeutend, dass es nicht gelingen sollte, Salze der Säure darzustellen.

Die Producte, welche sich bei der Umsetzung des salzauren Salzes der *o*-Amidomandelsäure bilden, haben wir noch nicht genügend von einander trennen und näher untersuchen können, doch scheint unter denselben zweifellos das Dioxindol vertreten zu sein, da die Reactionen dieses Körpers (Violettfärbung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak, Bittermandelölgeruch beim Erhitzen des Silbersalzes) deutlich auftreten.

Karlsruhe, im Juli 1887.

466. C. Hoffmann: Notiz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetamid.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Das Aethenylamidoxim, welches bisher durch Einwirkung von Acetonitril auf Hydroxylamin dargestellt worden ist¹⁾, bildet sich auch, sobald eine wässrige Lösung von Acetamid und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen bleibt; ja selbst salzaures Hydroxylamin reagirt schon unter den genannten Bedingungen auf Acetamid. Die Ansicht Janny's und V. Meyer's²⁾, welche annehmen, dass nur dann ein Sauerstoffatom durch Hydroxylamin angreifbar sei, sobald es mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gekettet ist, findet dadurch eine weitere Bestätigung, und es ist vorauszusehen, dass auch andere Säureamide mit Hydroxylamin unter Bildung von Amidoximen reagiren werden.

Eine wässrige Lösung, die man mit den äquivalenten Mengen von salzaurem Hydroxylamin und Acetamid bereitet hat, zeigt bereits nach mehreren Stunden eine tiefrothe Färbung, sobald man sie

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2746.

²⁾ Diese Berichte XV, 2783; XVI, 167.