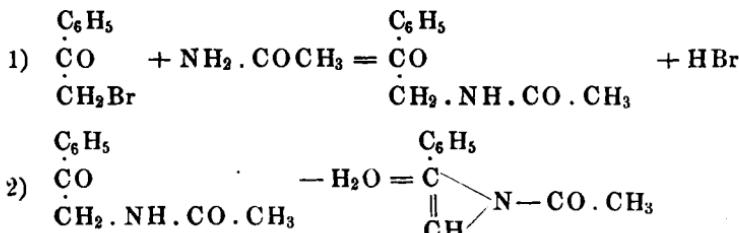


538. Max Lewy: Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1884 veröffentlichte O. F. Blümlein¹⁾ eine kurze Mittheilung über die Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon. Er liess z. B. Acetamid auf Bromacetophenon einwirken, wobei die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen soll:



Der Versuch wurde also in der Absicht angestellt, auf diesem Wege zum Acetisoindol zu gelangen.

Auch brachte Blümlein im Sinne der oberen Gleichung statt Acetamid, Formamid und Benzamid in Reaction mit Bromacetophenon.

Die Analyse der entstandenen Körper lieferte jedoch Resultate, die namentlich in Bezug auf den Kohlenstoff von den theoretisch verlangten Werthen um 2—2½ pCt. abwichen.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor V. Merz habe ich versucht, diese Differenzen aufzuklären und Einsicht in die Constitution der erwähnten Substanzen zu erhalten.

Acetamidbase, C₁₀H₉NO.

Zur Darstellung der Acetamidbase wird Bromacetophenon mit der doppelten Gewichtsmenge Acetamid ca. eine Stunde auf 120—130° im Oelbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit tritt unter Braunsfärbung der Schmelze eine Ausscheidung von Bromammonium ein, welche die Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Aus dem erkalteten Reactionsproduct treibt man die Base mit Wasserdampf über, die sich im Destillat und Kühlerrohr in Form farbloser Oeltröpfchen abscheidet und bald zu einer langnadeligen Krystallmasse erstarrt. Durch mehrmalige fractionirte Destillation wird die Base analysenrein erhalten.

	Gefunden		Ber. für C ₁₀ H ₉ NO
	I.	II.	
Kohlenstoff	75.89	75.41	75.47 pCt.
Wasserstoff	6.25	6.20	5.67 >

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2578.

Die Analyse hat also im Unterschied zu früheren Resultaten Werthe geliefert, welche auf das einfache Condensationsderivat, $C_{10}H_9NO$, eines monoacetylierten Amidoacetophenons hinlänglich stimmen. Und die obige Formel wird auch durch das Ergebniss von Dampfdichtebestimmungen bestätigt.

Berechnet	Gefunden		
	a	b	c ¹⁾
Dampfdichte 5.50	5.50	5.45	5.31 pCt.

Die Acetamidbase (möge dieser Name vor der Hand statthaft sein) krystallisiert aus Aether ebenso aus Alkohol in langen farblosen Nadeln und schmilzt, wie auch Blümlein angiebt, bei 45° . Sie destillirt unzersetzt bei $241 - 242^{\circ}$ (uncorr.), ist in Alkohol, Aether etc. leicht löslich und besitzt schwach basische Eigenschaften. Ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Salzaures Salz, $C_{10}H_9NO \cdot HCl$.

Schüttelt man die in Benzol gelöste Base mit Salzsäure, so scheidet sich das salzaure Salz in kleinen Nadelchen aus. Gleiche Nadelchen entstehen auch beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Benzollösung der Base; bei etwas längerem Durchleiten lösen sich die Krystalle wieder unter Abscheidung eines schweren, stark rauchenden Oeles, welches vielleicht ein saures Salz ist.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO \cdot HCl$
Chlor 18.12	18.18 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$.

Das Platindoppelsalz fällt beim Vermischen der salzauren Lösung der Base mit Platinchlorid in dichten gelben Flocken nieder. Abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, bildet es feine orangefarbne Nadelchen, welche bei $130 - 140^{\circ}$ unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$
Platin 25.45 25.25 25.41	25.47 pCt.

Schwefelsaures Salz $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$.

Löst man die Base in heißer verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine weisse, dichte, krystallinische Substanz aus. Dieselbe wird auf unglasirtem Porzellan von anhängender Säure befreit und schliesslich bei 100° getrocknet.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$
Schwefel 7.31	7.60 pCt.

¹⁾ a u. b sind schon von Blümlein ermittelte Dampfdichten.

Das schwefelsaure Salz bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche sich beim Contact mit kaltem Wasser unter Rotation in Säure und Base zersetzen.

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base und Pikrinsäure mit Wasser bis zur Trübung, so scheidet sich nach einiger Zeit die obige Verbindung krystallinisch aus. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus warmem Alkohol wird sie rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
Kohlenstoff	49.65	49.48 pCt.
Wasserstoff	3.51	3.09 »

Das pikrinsaure Salz krystallisiert in schönen citronengelben Nadeln, die bei $133 - 134^\circ$ schmelzen. Es ist außer in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. auch in viel kaltem Wasser löslich.

Formamidbase, C_9H_7NO .

Ich erhielt zunächst 1 g Bromacetophenon mit 2 g Formamid auf $130 - 140^\circ$. Nach etwa einer Stunde trat plötzlich Reaction beziehungsweise Ausscheidung von Bromammonium ein. Bei späteren Versuchen unter anscheinend durchaus analogen Verhältnissen unterblieb jede Einwirkung; sie liess sich zwar in ein paar Fällen durch eine Spur zur Schmelze gesetztes Acetamid einleiten, aber keineswegs immer. Merkwürdiger Weise wurde schliesslich gefunden, dass das Mischungsverhältniss des Bromacetophenons und Formamids auf deren Reactionsvermögen einen Einfluss haben muss. Nimmt man gleiche Gewichtsmengen der beiden Körper und erhitzt auf $130 - 140^\circ$, so stellt sich, wenigstens nach Massgabe durch bisherige Erfahrung, stets und bald die Bildung von Bromammonium ein.

Die Reactionsmasse wird ebenso, wie diejenige des Acetamids behandelt. Noch zuletzt mit der Base vorgenommene fractionirte Destillation lieferte unschwer ein constant siedendes Präparat.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für C_9H_7NO
Kohlenstoff	74.61	74.48 pCt.
Wasserstoff	5.45	4.83 »

Die Verbindung C_9H_7NO bildet ein farbloses, dickes, eigenthümlich riechendes Oel, welches sich an der Luft gelb färbt. In einer Kältemischung erstarrt es strahlig-krystallinisch, schmilzt wieder erst bei $+6^\circ$ und destillirt unverändert bei $220 - 222^\circ$ (uncorr.).

Die Dampfdichte stimmt auf die Formel C_9H_7NO .

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	5.02	5.02 pCt.

Salzaures Salz, C₉H₇NO . HCl.

Fügt man zur Formamidbase Salzsäure, so entsteht sofort ein festes salzaures Salz. Auf unglasirtem Porzellan und über Aetzkalk getrocknet, bildet dasselbe eine weisse blättrig-kristallinische Masse. Es schmilzt bei ca. 80° und verhält sich im Ganzen ebenso, wie das salzaure Salz der Acetamidbase.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	20.09	19.56 pCt.

Platindoppelsalz (C₉H₇NO . HCl)₂PtCl₄ + 2 H₂O.

Dasselbe scheidet sich aus einer salzsäurehaltigen Lösung der Formamidbase in wenig Alkohol auf Zusatz von Platinchlorid in feinen gelben Nadeln ab. In seinen Eigenschaften gleicht es dem Platindoppelsalz der Acetamidbase.

	Gefunden	Ber. für (C ₉ H ₇ NO . HCl) ₂ PtCl ₄ + 2 H ₂ O
Platin	26.23	26.44 pCt.

Benzamidbase, C₁₅H₁₁NO.

Bromacetophenon und Benzamid reagiren beim Zusammenschmelzen (Temperatur 140—150°) ganz ebenso wie jenes und das Acetamid.

Die Schmelze wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vom Bromammonium sowie von allem unveränderten Benzamid befreit, und die den Rückstand bildende Base ohne weiteres durch wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ NO
Kohlenstoff	81.41	81.44 pCt.
Wasserstoff	5.33	4.98 ,

Die Benzamidbase krystallisiert aus Weingeist in grossen farblosen Blättern. Sie schmilzt bei 102—103° und siedet bei 338—340°. Warmer Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. lösen die Base leicht.

Salzaures Salz C₁₅H₁₁NO . HCl.

Krystallisiert aus einer Lösung der Benzamidbase in warmer Salzsäure in feinen verfilzten Nadelchen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ NO Cl.
Chlor	13.51	13.78 pCt.

Auch heißes Wasser wirkt auf dieses Salz nur langsam zerstörend ein.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass bei der Einwirkung von Acetamid, Formamid und Benzamid auf Bromacetophenon in der

That Körper entstehen, welche nach ihrer procentischen Zusammensetzung und der Dampfdichte als die erwarteten säureradikalsubstituierten Isoindole aufgefasst werden können.

Ob nun aber wirklich diese Substanzen oder vielleicht nur isomere Körper vorliegen, ist noch zu entscheiden.

Schliesslich bleibe nicht unerwähnt, dass auch das Chloraceton auf Säureamide unschwer einwirkt. Vermuthlich zeigen andere halogenirte Ketone ein gleiches Reactionsvermögen.

Ich hoffe in nicht langer Zeit einlässliche Mittheilungen machen zu können.

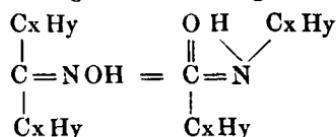
Universität Zürich; Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

539. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 1. October.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)
[Dritte Mittheilung.]

Umlagerung von Ketoximen.

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich bereits die naheliegende Vermuthung ausgesprochen, dass ebenso wie concentrirte Schwefelsäure auch andere Säuren unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen von Ketoximen im Sinne folgender Gleichung bewirken können.



Das hat sich besonders für die Salzsäure (einschliesslich Acetylchlorid) bestätigt, gilt aber auch für Essigsäureanhydrid und Essigsäurehydrat.

Die Anwendung dieser Agentien ermöglicht, eine Anzahl Körper in die Untersuchung hineinzuziehen, bei denen die Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder concentrirter Schwefelsäure sich verbietet.

Für die Beurtheilung der Constitution chemischer Verbindungen im Allgemeinen dürfte der Nachweis von Interesse sein, dass die hier in Betracht kommenden Atomverschiebungen unter so verschiedenen Umständen und bisweilen überraschend leicht stattfinden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1507.