krystallinische Masse ab, die aber beim weiteren Eintrocknen zu einem amorphen, gelblich gefärbten Pulver zerfällt, das an der Luft wieder rasch zerfließt.

Aus der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ein Phenol. Dasselbe fällt beim Verdünnen der gelösten Schmelze mit Wasser in Form brauner Flocken, die nach Entfärben mit Thierkohle aus einer mit Wasser bis zum eintretenden Opalisiren versetzten alkoholischen Lösung und bei ganz langsamem Verdunsten in fast farblosen, schuppenförmigen Blättchen erhalten wurden. Diese ergaben $C = 78.92$ und 78.38 , $H = 5.52$ und 5.56 , wonach also, entsprechend der Zusammensetzung der Sulfosäure sich hier ein Tetrahydroxyl-Tetraphenyläthan, welches 78.39 C und 5.53 pCt. H verlangt, gebildet hat. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, konnte jedoch nur auf oben beschriebene Art krystallisirt erhalten werden. Die übrigens immer noch schwach gefärbten, Krystallblättchen schmelzen bei 248° .

Auch ein Nitroprodukt lässt sich nach der gewöhnlichen Methode des Nitrirens in der Kälte leicht darstellen. Dasselbe kann aus Anilin in Krystallnadelchen erhalten werden und ergab: $C = 60.29$, 60.64 , 60.61 ; $H = 3.67$, 3.96 , 3.47 . Das Tetranitroprodukt $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$ enthält 60.70 pCt. C und 3.50 pCt. H . Mit Zinn und Salzsäure bildet sich daraus ein Amidoderivat, das mit Salzsäure ein aus wässriger Lösung in hygroskopischen Krystallen zu erhaltendes Salz bildet. Mit Chlorzinn bildet dieses Salz eine gut krystallisirende Doppelverbindung.

Bei der Einwirkung von Brom ergaben sich noch keine glatten Resultate.

235. C. Engler: Ueber einige Derivate des Acetophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Auf analoge Weise wie in einer der vorhergehenden Mittheilungen gezeigt worden ist, lässt sich auch in das Acetophenon Schwefel einführen, nur geht dieser Eintritt etwas langsamer und schwieriger von statten.

Acetophenon und Schwefelammonium. Zu 250 Gr. Acetophenon wurde die 15 -fache Menge einer gesättigten alkoholischen Lösung von NH_4SH gesetzt und die Mischung 6 Wochen unter zeitweisem Nachleiten von Schwefelwasserstoff stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle von Schwefel ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen, alsdann mit viel Wasser vermischt wurde. Das abgeschiedene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt, ergab jedoch über 200° , nachdem vorher beträchtliche Mengen Acetophenon und anderer penetrant riechender Flüssigkeiten übergegangen waren, ein Destillat,

das beim Erkalten zu amorphen Krusten erstarrte. Letztere am aufrecht stehenden Kühler längere Zeit mit 80-procentigem Alkohol gekocht, geben an diesen einen Theil ab, während der grössere Theil in Form einer schmierigen, nicht in reinem Zustand zu erhaltenden Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos wurden. Bei der Analyse ergaben sie $C = 69.21, 62.82, 69.49, 70.02, 69.10$; $H = 4.95, 4.43, 4.45, 5.06, 5.07$; $S = 24.15$ und 24.39 .

Unter der Annahme, dass das NH_4SH auf Acetophenon in gleicher Weise gewirkt habe wie auf Benzophenon, müsste der analysirte Körper als $(C_6H_5 \cdot (CH_3)CH \cdot S_2 \cdot CH(C_6H_5 \cdot CH_3))$ betrachtet werden. Diese Verbindung verlangt jedoch $C=70.08, H=6.57, S=23.35$ zeigt also einen entschieden höheren Wasserstoff —, einen niedrigeren Schwefelgehalt als die oben analysirte Verbindung und ich halte es deshalb für wahrscheinlicher, dass hier das eigentliche Thiacetophenon oder ein Polymeres davon vorliegt. Eine solche Verbindung enthält 70.59 pCt. C, 5.88 pCt. H, 23.53 pCt. S. Auch der Umstand, dass die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Kupfer gekocht, sich nicht zersetzt und sich demnach ebenso verhält wie das Thiobenzophenon spricht dafür, dass sie als ein Thiacetophenon aufzufassen ist. Sie bildet, aus Alkohol ausgeschieden, farblose bis schwachgelbliche Blättchen oder Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Aether, in Chloroform und in Benzol lösen. Sie sind sublimirbar und bilden dann leichte, bläulich schimmernde Krystallfederchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119.5.

Der flüssige Theil, der bei Einwirkung des NH_4SH neben dem eben beschriebenen krystallisirten Körper in relativ grosser Menge entstand, wurde noch nicht näher untersucht, scheint aber seinem Verhalten nach theilweise aus einem Mercaptan zu bestehen.

Bei der Einwirkung von K_2S und KSH auf Acetophenonchlorid, welches letzteres bekanntlich immer gemischt mit $C_6H_5 \cdot CCl \cdot CH_2$ erhalten wird, konnte wohl eine ganz geringe Menge des Thiacetophenons nachgewiesen werden, doch verläuft die Reaction durchaus nicht glatt und bilden sich sehr viel andere Produkte.

Brom und Acetophenon. Ueber die Einwirkung von Brom auf Acetophenon habe ich in Gemeinschaft mit Emmerling¹⁾ eine Notiz veröffentlicht, in welcher die in der Kälte erhaltene, bei 50° schmelzende Bromverbindung als der Körper $C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_3$ beschrieben worden ist, Hunnius²⁾, der die Versuche wiederholte, fand jedoch, dass in diesem Bromderivat das Brom im Methyl steht,

¹⁾ Diese Berichte IV, 148.

²⁾ Ebendasselbst X, 2006.

dass ihm demnach die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$ zukomme. Ich habe die Oxydation mit noch vorhandenem, bei 50° schmelzendem Bromacetophenon ebenfalls wiederholt und dabei in der That nur Benzoësäure gefunden, so dass also die Berichtigung von Hunnius als berechtigt anerkannt werden muss. Da damals neben dem einen Oxydationsversuch gleichzeitig auch der andere mit dem beim Einleiten von Bromdämpfen in kochendes Acetophenon erhaltenen Produkt ausgeführt wurde, muss leider eine Verwechslung der beiden Oxydationsprodukte vorgekommen sein. Dass übrigens die nun als $C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_3$ aufzufassende Verbindung nicht rein zu erhalten ist, habe ich wie schon damals, so auch neuerdings wieder bestätigt gefunden.

Eine alkoholische Lösung von Acetophenonbromür mit Ammoniak in der Kälte gesättigt, kalt stehen gelassen, bildet leicht und glatt das Städelsche Isoindol. Auch Anilin wirkt unter den gleichen Umständen ein und scheint die Verbindung

zu bilden. Hr. Baumert ist zur Zeit im hiesigen Laboratorium mit Ausführung dieser Untersuchung beschäftigt.

Amidoacetophenon. Diese Verbindung von Hunnius¹⁾ bei Reduction von Nitroacetophenonbromür erhalten, wurde auf meine Veranlassung schon vor längerer Zeit durch Hrn. Rummel²⁾ dargestellt und untersucht; später hat Buchka³⁾ die gleiche Verbindung dargestellt und das salzsaure Salz beschrieben. — Man erhält die Verbindung am leichtesten durch Behandlung des krystallisirten Nitroacetophenons in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Beim Eindampfen der mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit schießt das salzsaure Amidoacetophenon in langen, spiessigen Krystallen an von der Zusammensetzung $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, HCl (gefunden $Cl = 20.17$, berechnet 20.70). Dieselben zersetzen sich mit viel Wasser theilweise unter Abscheidung freier Base und empfiehlt es sich deshalb die Lösung mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen. Die freie Base wurde dargestellt durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der erhaltenen Lösung. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Krystalle ergab $C = 70.89$ und 70.58 , $H = 6.72$ und 6.64 . Die Rechnung für $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ verlangt $C = 71.11$, $H = 5.66$. Das Amidoacetophenon bildet kurze, pyramidale, gelb gefärbte Kryställchen, die sich bei stärkerem Erwärmen zersetzen. Es löst sich in Alkohol und in Aether, schmilzt

¹⁾ Diese Berichte X, 2009.

²⁾ Siehe dessen Inaugural-Dissertation. Halle bei Schwenske 1873,

³⁾ Diese Berichte X, 1714.

zwischen 92 und 93° und ist eine nur schwache Base. Auch mit dem syrupösen Nitroacetophenon, welches beim Nitriren bei 45 — 50° erhalten werden kann, sind Reductionsversuche ausgeführt. Da jedoch die Trennung der beiden Nitroacetophenone und in Folge dessen dann auch die Trennung der respectiven Amidoderivate bis jetzt nicht möglich ist, haben Angaben über seine Eigenschaften wenig oder keinen Werth.

In derselben Abhandlung ¹⁾ sind auch die Oxydationsversuche beschrieben, die wir mit den beiden in der Kälte und in der Wärme dargestellten Nitroacetophenonen ausführten. Das erstere, das feste Nitroprodukt, giebt beim Oxydiren mit Chromsäure nur die bei 140° schmelzende Metanitrobenzoesäure (wurde damals, wie üblich, noch Orthonitrobenzoesäure genannt). Aber auch bei Oxydation des flüssigen Nitroacetophenons war nur die bei 140° schmelzende Nitrobenzoesäure nachzuweisen. Mit Recht betrachten wir deshalb letzteres Nitroacetophenon als im Wesentlichen aus der Metanitroverbindung bestehend, die nur durch Beimischung einer geringen Menge der flüchtigen Modification, wahrscheinlich aus dem Orthoderivat bestehend, in syrupartigen Zustand erhalten wird.

Wenn trotzdem Reductionsversuche damit angestellt wurden, so geschah es in der Hoffnung, von der erhaltenen Amidoverbindung, aus welcher sich neue Quantitäten der Metaverbindung ausscheiden liessen, aus zu geringen Mengen von Indol zu gelangen, was unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen der beiden Körper und für den Fall, dass in der That die Orthostellung vorhanden ist, sowie insbesondere in Anbetracht der neuen Indolsynthese aus Aethylanilin von Baeyer und Caro und der Synthese des Oxyindols aus Amidophenyllessigsäure von Baeyer immer noch zu hoffen ist:

Nach den Untersuchungen Städels allerdings geht das Amidoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ in ein Isoindol der Zusammensetzung

über und müsste dem entsprechend aus obigem Amidoacetophenon ein isomeres Indol der Zusammensetzung

¹⁾ Rummel, Inaugural-Dissertation S. 31.

gebildet werden. In der That habe ich beim Behandeln des syrupösen Amidoacetophenons mit wasserentziehenden Mitteln das Auftreten von Indol bis jetzt nicht constatiren können; mit eingehenderen Versuchen in dieser Richtung jedoch bin ich zur Zeit im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Auch die weiteren Untersuchungen Städels über sein Isoindol, die ja noch nicht abgeschlossen sind, müssen abgewartet werden.

In seiner Mittheilung über einige Acetophenonderivate theilt Hr. K. Buchka ¹⁾ mit, dass er die Versuche von Emmerling und mir ²⁾ über die Reduction des Acetophenons mit Natriumamalgam wiederholt, ausser dem betreffenden Pinakon aber kein weiteres Reduktionsprodukt gefunden habe. Offenbar war ihm dabei unbekannt geblieben, dass wir später eine weitere Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht haben ³⁾, in welcher wir nachweisen, dass das feste Reduktionsprodukt, welches bei Behandlung von Acetophenon mit Natriumamalgam entsteht, allerdings das Pinakon ist, dass also neben diesem sehr beträchtliche Mengen des secundären Aethylbenzolalkohols gebildet werden. Buchka theilt die näheren Bedingungen, unter denen er die Einwirkung des Natriumamalgams vornahm, nicht mit, so dass ich eine Erklärung dafür, weshalb er jenen Alkohol unter den Reduktionsprodukten nicht gefunden hat, mir nicht bilden kann. Zwar habe ich bemerkt, dass bei verschiedenen Versuchen variable Quantitäten des einen und des andern Produktes entstanden, immer jedoch ging circa die Hälfte des Acetophenons in den Alkohol über. Letzterer bildet nach unseren damaligen Mittheilungen eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.013, dem Siedepunkt 202—203°. Und in einer späteren, in Gemeinschaft mit Hrn. Bethge gemachten Publikation ⁴⁾ sind verschiedene Derivate des secundären Aethylbenzolalkohols beschrieben, so dass seine chemische Structur ausser allem Zweifel steht.

Die in den obigen drei Mittheilungen enthaltenen Untersuchungen sind theilweise noch im Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführt, worden und bin ich bei meinen Versuchen von den in den Mittheilungen genannten Herren, sowie von Herrn Schröder auf's Werthvollste unterstützt worden.

Carlsruhe, im April.

Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Diese Berichte X, 1714.

²⁾ Ebendasselbst IV, 147.

³⁾ Ebendasselbst VI, 1005.

⁴⁾ Ebendasselbst VII, 1125.