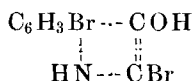


körper hinzu bis sich alles gelöst hat, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Bromkalium gelbroth. Wasser bewirkt in der so erhaltenen Lösung keine Fällung, auf Salzsäurezusatz scheidet sich jedoch ein Oel aus, welches leicht veränderlich ist und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemenge von gebromtem Indigo oder Indirubin liefert, mit Natroulauge dagegen nicht. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass das Oel ein gebromtes Indoxyl von folgender Constitution ist:



weitere Beweise dafür können wir aber nicht beibringen.

Endlich sei noch bemerkt, dass das *o*-Dichlor-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon sich genau ebenso verhält, wie das entsprechende Bromprodukt.

Hrn. L. Lehmann, welcher uns bei der Bearbeitung dieses Kapitels auf das erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

### 243. Adolf Baeyer: Ueber einige Derivate des Orthoamidoacetophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor es gelungen war, durch Ueberführung des Aethylspeudoisatins in Diäthylindigo den Nachweis zu führen, dass der Indigo die Imidogruppe enthält<sup>1)</sup>, habe ich mehrere Versuche angestellt, um aus Aethyl- und Benzylamidoacetophenon nach der Methode von Baeyer und Bloem Diäthyl- und Dibenzylindigo darzustellen.

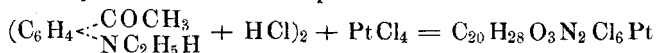
Wenn dies nun auch nicht geglückt ist, so wurden doch im Laufe der Untersuchung einige neue Derivate des Amidoacetophenons aufgefunden, welche ich im Folgenden kurz beschreiben will.

#### *o*-Aethylamidoacetophenon.

Die Aethylierung des Amidoacetophenons bietet einige Schwierigkeiten dar, da dabei leicht Verharzung eintritt. Am besten bewährte sich folgende Methode:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.

16 g Amidoacetophenon und 32 g Bromäthyl werden in einem zugeschmolzenen Rohr 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das aus einer rothen mit Nadeln durchsetzten Masse bestehende Produkt wird dann nach Entfernung des überschüssigen Bromäthyls in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Soda versetzt und im Dampfstrom destillirt. Hierbei geht das gebildete Aethylamidoacetophenon als ein Oel über, welches wegen seiner Löslichkeit in Wasser mit Aether extrahirt und dann zur Reinigung in die Nitrosoverbindung übergeführt wird. Die in verdünnter Schwefelsäure gelöste Base scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit letztere in Form eines Oeles ab, welches durch Behandeln mit Zinnchlorür leicht in Aethylamidoacetophenon verwandelt werden kann. Diese Substanz wird so als ein gelbliches Oel von charakteristischem, aber ganz von dem des Amidoacetophenons verschiedenen Geruch erhalten, welches ein aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat liefert. Die Formel



verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.66	26.47 pCt.

Die Acetylverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Beim Verweilen in Bromdämpfen nimmt sie Brom in der Seitenkette auf, wenigstens wurde bei der Behandlung des Produktes mit alkoholischem Kali das Auftreten von Bromkalium beobachtet, indessen gelang es nicht, daraus Indigo darzustellen. Ebenso wenig lieferte die mit Brom behandelte Nitrosoverbindung diesen Farbstoff.

#### *o*-Benzylamidoacetophenon.

Erhitzt man ein Gemenge von 2 Theilen Amidoacetophenon mit einem Theile Benzylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine krystallinische Masse, welche zur Reinigung in concentrirter Salzsäure gelöst und dann durch Wasser gefällt wurde. Nach dem Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus mit Ligroin versetztem Aether, erhält man das Benzylamidoacetophenon in Form wohlausgebildeter, grosser Prismen von gelblicher Farbe, welche bei 79—81° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol und Aether leicht und in Ligroin schwer löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

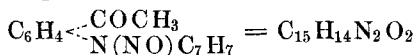
	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.0	79.85 pCt.
H	6.66	6.9 »

Der Körper ist eine schwache Base, welche aus ihrer Lösung in Säuren schon durch Wasser ausgefällt wird.

*o*-Nitrosobenzylamidoacetophenon.

Versetzt man eine bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnte Lösung des Benzylamidoacetophenons in concentrirter Schwefelsäure nach dem Abkühlen mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach mehrstündigem Stehen krystallisirt. Zur Reinigung wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit Thierkohle behandelt, oder die Flüssigkeit nach Zusatz von Ligroïn zum Verdunsten hingestellt.

Das Nitrosobenzylamidoacetophenon scheidet sich hierbei in langen, farblosen, bei 54—55° schmelzenden Nadeln ab, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die nicht nitrosirte Substanz. Die Formel



verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70.86	70.45 pCt.
H	5.51	5.87 »

Die Darstellung von Benzylindigo durch Bromirung des Benzylamidoacetophenons gelang nicht. Dagegen konnte aus dem Nitrosoderivat desselben durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemenge von indigoähnlichen Farbstoffen erhalten werden, welches wegen seiner theilweisen Löslichkeit in Alkohol wahrscheinlich aus Indigo und Benzylindigo besteht. Die Isolirung des letzteren war indessen trotz aller Bemühungen unmöglich.

Bringt man Nitrosobenzylamidoacetophenon mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich unter Gasentwicklung mit orangegelber Farbe, die schnell hellgelb wird. Erhitzt man nun die Flüssigkeit 30 Sekunden im Wasserbade, so wird sie dunkelroth und endlich blaugrün. Wird in diesem Moment kalte, verdünnte Schwefelsäure in reichlicher Menge zugesetzt, so scheiden sich blaue Flocken ab, die durch Waschen mit heissem Wasser von Sulfosäuren befreit werden.

Der Rückstand löst sich zum Theil in Alkohol, nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt aber eine schmierige Masse, aus der nichts isolirt werden konnte.

Der nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Filter zurückbleibende Theil wurde mit heissem Aceton und Chloroform extrahirt, wobei sich aus der Flüssigkeit eine dunkelblaue, amorphe Masse ausschied, die dem Verhalten und der Analyse nach wahrscheinlich grösstentheils aus gewöhnlichem Indigo bestand.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für Indigo	für Benzylindigo
C	75.97	75.88	73.28	81.44 pCt.
H	4.75	4.78	3.81	4.97 »

Die Bildung von Indigo erklärt sich durch die Abspaltung der Benzylgruppe, da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrosoverbindung ein sehr starker Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

#### 244. Adolf Baeyer und Paul Fritsch: Ueber die *o*-Oxyphenylelessigsäure und ihre Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

H. Salkowski hat in einer im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung »über die isomeren Oxyphenylelessigsäuren« die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, ob die *o*-Oxyphenylelessigsäure im Stande ist ein inneres Anhydrid zu geben. Seine Versuche haben zwar bisher kein positives Resultat ergeben, indessen bittet er doch, ihm das weitere Studium der Oxyphenylelessigsäuren zu überlassen.

Wir bedauern nun sehr, diesem Wunsche nicht willfahren zu können, weil wir schon vor einiger Zeit und zwar auf einem ganz anderen Wege die *o*-Oxyphenylelessigsäure und das innere Anhydrid derselben dargestellt haben. Die Untersuchung ist zwar noch nicht abgeschlossen, indessen zwingt uns die erwähnte Publikation schon jetzt eine vorläufige Mittheilung darüber zu machen.

Um zur *o*-Oxyphenylelessigsäure zu gelangen, haben wir die Isatinsäure durch die Diazoverbindung in die *o*-Oxyphenylglyoxylsäure verwandelt, und diese zuerst mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoff reducirt. Es bildet sich hierbei in der ersten Operation die *o*-Oxymandelsäure und in der zweiten die *o*-Oxyphenylelessigsäure.

#### *o*-Oxyphenylglyoxylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von Isatin in etwas überschüssiger verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen mit Eiswasser in überschüssige stark erkältete verdünnte Schwefelsäure langsam ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 504.