Acetophenon-Derivate

Edler, Robert

1884

urn:nbn:de:bsz:31-273626

Acetophenon-Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des naturwissenschaftlichen

Diploms für Techniker

an der

Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Robert Edler

aus Zeuthern

im Jahre 1884.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1884.

Acetophenon-Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des naturwissenschaftlichen

Diploms für Techniker

an der

Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Robert Edler

aus Zeuthern

im Jahre 1884.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1884.

Seinen innigstgeliebten Eltern

gewidmet von

ihrem dankbaren Sohne.

Nachstehende Abhandlung wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Engler durchgeführt.

Es gereicht mir zu besonderer Freude, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen für das geneigte Wohlwollen, mit welchem mich derselbe während meiner Studienzeit unausgesetzt beehrt hat.

Einleitung.

Einer unserer wichtigsten Farbstoffe ist das nicht nur wegen seiner schönen blauen Farbe, sondern insbesondere auch wegen seiner Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Atmosphäre und des Lichtes so hoch geschätzte und in diesen seinen vorzüglichen Eigenschaften bis jetzt noch von keinem anderen Farbstoff erreichte Indigoblau. Der Indigo ist ein Pflanzenfarbstoff, der jedoch in der Pflanze selbst nicht fertig gebildet vorkommt, sondern erst durch eine Art Gährungsprozess aus dem in den Indigopflanzen enthaltenen Indican, welches dabei in Indigoblau und eine Zuckerart, das Indiglycin, zerfällt, entsteht, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{62}N_2O_{34}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 6\,\underset{\text{Indiglycin}}{C_6H_{10}O_6}$$

Der Indigo wurde bis vor Kurzem ausschliesslich auf Grund dieses Bildungsprozesses aus der Indigopflanze gewonnen und von Indien, Central- und Süd-Amerika aus in den Handel gebracht.

Bei der schon erwähnten grossen praktischen Wichtigkeit dieses Farbstoffes für die Färberei lag es im Hinblick auf die so bedeutenden Errungenschaften der modernen Chemie während der letzten

Dezennien auf dem Gebiete der Theerfarbstoffe, sowie in der Erkenntniss der chemischen Constitution einer Reihe von natürlichen Pflanzenfarbstoffen nahe, dass auch dieser wichtige Farbstoff zum Gegenstand experimenteller Untersuchungen, sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung, als auch in Bezug auf seinen synthetischen Aufbau behufs künstlicher Darstellung gemacht wurde.

Hauptsächlich in letzterwähnter Richtung wurden eingehende Forschungen unternommen. Nachdem es schon früher Baeyer u. Emmerling [1] gelungen war, aus dem Isatin zu dem Indigblau zu gelangen, erhielten Emmerling und Engler [2] das Indigblau, wenn auch nur in ganz geringer Menge aus dem durch direktes Nitriren des Acetophenons erhaltenen Nitroacetophenon, insbesondere aus dem dabei resultirenden syrupartigen Theile desselben. Das von dem krystallisirten Meta-Nitroacetophenon getrennte syrupartige Nitroacetophenon wurde mit Zinkstaub als Reductionsmittel und mit Natriumhydrat oder Natronkalk erhitzt, wobei sich Dämpfe und geringe Sublimate von Indigblau zeigten. Leider war jedoch die Ausbeute so gering, dass für Analyse des Produktes nicht genügend Material beschafft werden konnte und die Genannten sich zur Identificirung der Substanz als Indigblau mit Durchführung des sogenannten Küpe-Versuchs (Reduction des Blau zu Indigweiss und Wiederbildung des Blau durch bloses Stehen an der Luft) begnügen mussten.

Immerhin glaubten Emmerling und Engler schon damals aus der Bildungsweise des Indigblau aus

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, pag. 514.
[2] cf. Ber. d deutsch. chem. Ges. III, pag. 886.

Acetophenon auf den ketonartigen Charakter dieses Farbstoffes, insbesondere bezüglich der Art und Weise der Bindung des Sauerstoffs, schliessen zu dürfen, und legten demselben die folgende Constitutionsformel bei:

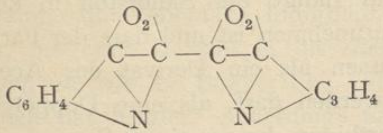
$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO-CH=CH-CO \\ N \qquad\qquad\qquad N \end{matrix} > C_6H_4$$

In der Folge waren es aber hauptsächlich die eingehenden und ergebnissreichen Arbeiten Adolf Baeyer's und seiner Schüler, welche endgiltigen Aufschluss über die chemische Constitution und vor Allem auch über die Art und Weise des Aufbaues des Indigblaufarbstoffes aus seinen Elementen und damit auch über die künstliche Bereitungsweise gegeben haben.

Auf Grund der Beziehungen des Indigblau zu dem Orthodinitrodiphenylacetylen [1]

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C\equiv C - C\equiv C \\ NO_2 \qquad NO_2 \end{matrix} > C_6H_4$$

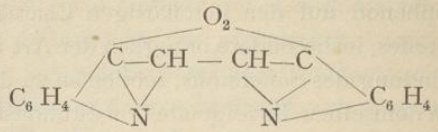
welches durch Lösen in rauchender Schwefelsäure und Eintropfen in kalten Alkohol das Diisatogen



bildet, aus dem man durch Zusammenreiben mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Ammoniak, auch mit Schwefelnatrium, direct Indigblau erhält, legte Baeyer dem Indigblau die folgende Constitutionsformel bei:

---

[1] Ad. Baeyer. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV, pag. 50.



Charakteristisch im Gegensatz zu der Emmerling-Engler'schen Formel ist bei dieser Auffassung, dass der Sauerstoff in chinon- und nicht ketonartiger Gruppirung angenommen wird.

Durch die neuesten Untersuchungen Baeyer's[2], welcher fand, dass das Indigblau nur aus solchen Verbindungen entsteht, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom mit Sauerstoff beladen ist, sowie auch, dass derselbe — was er durch Bildung des Diäthylindigos nachwies — den Stickstoff in Form der Imidgruppe (NH) enthält, hat dieser Forscher mit ziemlicher Bestimmtheit nachweisen können, dass dem Farbstoff die durch die folgende Formel ausgedrückte chemische Struktur zukommt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

Schon aus diesen Betrachtungen folgt, dass in der That im Indigo der Sauerstoff in ketonartiger Bindung anzunehmen ist und dass der Farbstoff also gewissermassen als ein Derivat des Acetophenons aufgefasst werden darf, als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen, ketonartigen Gruppe:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=$$

In neuerer Zeit ist es nun aber auch noch auf verschiedenen Wegen möglich geworden, die Beziehungen des Indigoblau's zum Acetophenon direct und zwar auf folgende Weise darzuthun.

---

[2] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. 2188.

Zunächst gelang es Baeyer[1], das Ortho-Amidoacetophenon, welches er sowohl aus Ortho-Amidophenylpropiolsäure, als auch aus Amidophenylacetylen erhalten hatte[2], in Indigblau umzuwandeln, und zwar verläuft dabei die Bildung des blauen Farbstoffs in glattester Weise mit nahezu theoretischer Ausbeute. Es ist nur nothwendig, in dem Methyl der Seitenkette ein Wasserstoffatom durch Brom und vortheilhaft in der Amidgruppe zuerst ein Wasserstoffatom durch ein Acetyl zu ersetzen. Der erhaltene Körper, das Acetylorthoamidobromacetophenon:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO\,CH_2\,Br. \ (1) \\ N < \begin{matrix} H \\ CO\,CH_3 \end{matrix} \ (2) \end{cases}$$

wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, das Product mit Wasser gefällt, in Natronlauge wieder gelöst und dann der Oxydation durch Luft ausgesetzt, wobei das Indigblau in Flocken ausfällt.

Gevekoht[3] fand ferner, dass Ortho-Nitroacetophenon bei Behandlung mit Brom und dann mit Schwefelammonium ebenfalls Indigblau liefert, eine Reaction, die ohne Zweifel in dieselben Vorgänge zu zerlegen ist, wie die Baeyer'sche Synthese.

Endlich hat Engler[4] neuerdings nachgewiesen,

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. 818. Deutsch. Reichs-Patent No. 21592.

[2] ibid. XV, pag. 2153.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. 254. Liebig's Annalen 221, pag. 330. } Deutsches Reichs-Patent No. 23,785.

[4] Amtl. Bericht d. 56. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Freiburg i. B. pag. 71.

Siehe auch:

Chemiker-Zeitung de 1883, No. 89, pag. 1441.

dass beim directen Nitriren des Acetophenons in der That nicht unerhebliche Mengen Orthonitroacetophenon entstehen, und dass dieses letztere gerade in dem syrupartigen Theil des Nitroacetophenons enthalten ist. Es ist dies derselbe Theil des Nitroacetophenongemisches, der seiner Zeit in Gemeinschaft mit Emmerling zum Auffinden geringer Mengen Indigblau's geführt hatte. Diese Reaction war insofern noch von Interesse, als dadurch die directe Ueberführbarkeit des Acetophenons in Indigblau zweifellos dargethan war, denn weder Baeyer noch Gevekoht waren bei ihren Synthesen von Acetophenon, der erstere vielmehr von der Phenylpropiolsäure und dem Phenylacetylen, der letztere vom Nitrobenzoylacetessigester, ausgegangen.

Der Ketoncharakter des Indigoblau's ist somit ausser allen Zweifel gestellt und seine Synthese aus Acetophenon (Methyl-Phenyl-Keton) zerfällt in folgende Stadien:

$$\underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5COCH_3} + HNO_3 = \underset{\text{O-Nitroacetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 & (1.) \\ NO_2 & (2.) \end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Nitroacetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 \\ NO_2 \end{matrix}} + 3\,H_2 = \underset{\text{Amidoacetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}} + 2\,H_2O$$

$$\underset{\text{Amido-Acetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \underset{\text{Acetyl-Amidoacetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 \\ N < \begin{matrix} H \\ COCH_3 \end{matrix} \end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Acetyl-Amidoacetophenon}}{C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_3 \\ N < \begin{matrix} H \\ COCH_3 \end{matrix} \end{matrix}} + Br_2 = HBr +$$

$$+ C_6H_4 \begin{cases} COCH_2Br \\ N < \begin{matrix} H \\ COCH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

Acetyl-Amido-Bromacetophenon

$$C_6H_4 \begin{cases} COCH_2Br. \\ N < \begin{matrix} H \\ COCH_3 \end{matrix} \end{cases} + 2H_2O =$$

Acetyl-Amido-Bromacetophenon

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_2OH \\ NH_2 \end{matrix} + C_2H_4O_2 + HBr.$$

Amido-Acetophenon-Alkohol

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_2OH \\ NH_2 \end{matrix} + H_2SO_4 =$$

Amido-Acetophenon-Alkohol

$$C_6H_4 \begin{cases} COCH_2 \\ NH \end{cases} + H_2SO_4, H_2O.$$

$$2\left(C_6H_4 \begin{cases} COCH_2 \\ NH \end{cases}\right) + 2O = 2H_2O +$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$$

Indigblau

oder statt der letzten beiden Umsetzungsgleichungen:

$$2\left(C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_2OH \\ NH_2 \end{matrix}\right) + H_2SO_4 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCH-CHCO \\ NH_2 \qquad NH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCH-CHCO \\ NH_2 \qquad NH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + 2O =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} < C_6H_4 + 2H_2O$$

Indigblau.

Ob die Schluss-Reactionen nach den letzten beiden Gleichungen, oder nach den vorhergehenden verlaufen, mag dahin gestellt bleiben; der Umstand, dass erfahrungsgemäss Condensationen zweier zu

einem Molekül sehr oft unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure vor sich gehen, spricht am meisten zu Gunsten der durch die letzteren Gleichungen ausgedrückten Auffassung.

Eine dritte Auffassung über die letzteren Vorgänge gibt Baeyer[1] in seiner neuesten Abhandlung über die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon, indem er als intermediäres Produkt die Bildung von Indoxyl annimmt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,CH_2\,Br. \\ NH_2 \end{matrix} =$$

Amido-Bromacetophenon

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) = CH \\ NH \end{matrix} + H\,Br.$$

Indoxyl

$$2\left(C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) = CH \\ NH \end{matrix}\right) + 2\,O = 2\,H_2O +$$

Indoxyl

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C_6H_4$$

Indigo.

Nachdem auf diese Weise eine Reihe wichtiger Umsetzungen, welche in folgerichtiger Weise von dem Acetophenon aus durch das Ortho-Nitroacetophenon hindurch zu dem Indigblau führen, erkannt waren, erschien es immerhin von Interesse, zu untersuchen, inwieweit diese Prozesse in analoger Weise verlaufen würden, wenn man von dem Meta-Nitroacetophenon ausgeht und vor Allem, ob es möglich wäre, eine Verbindung in der Metareihe zu erhalten, die ihrer Konstitution nach ein Analogon zum Indigblau bildet.

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, pag. 963.

In dem folgenden Theil meiner Abhandlung sind die Resultate der von mir in der angedeuteten Richtung ausgeführten Versuche niedergelegt, die, wenn sie auch nicht zu dem zuerst erhofften Ziel geführt haben, immerhin doch Resultate ergaben, welche zur Ergänzung unserer Kenntnisse über das Verhalten des Nitroacetophenon der Metareihe Einiges beitragen dürften.

I. Acetophenon.

$$C_6 H_5 CO CH_3 = C_8 H_8 O.$$

Das Acetophenon, welches ich zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benützte, wurde nach der schon von Emmerling & Engler[1] angegebenen Methode, durch trockene Destillation von essigsaurem und benzoësaurem Kalk, dargestellt.

Obgleich beide Salze vor dem Beschicken der Retorte jeweils gut gemischt und pulverisirt wurden, verlief die Reaktion durchaus nicht glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 — CO \\ C_6 H_5 — CO \end{array} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \Big\rangle Ca + \begin{array}{l} CH_3 — COO \\ CH_3 — COO \end{array} \Big\rangle Ca =$$

$$2\, C_6 H_5 CO CH_3 + 2\, Ca CO_3$$

Es bildeten sich vielmehr nicht unbeträchtliche Quantitäten von Nebenprodukten. Am besten fiel die Ausbeute aus, wenn ein Ueberschuss an essigsaurem Kalk, und zwar etwa ein Drittel mehr, als

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. IV, pag. 147.

die theoretisch berechnete Menge angewendet wurde. Aus dem zunächst erhaltenen braunen, öligen Rohdestillat wurde vermittelst wiederholter fraktionirter Destillation das reine Acetophenon vom Siedepunkt 199—201° gewonnen. Etwa drei Fünftel des Rohdestillates bestand in reinem Acetophenon, was einer Ausbeute von 60 % der theoretischen entspricht.

Bei der soeben erwähnten fraktionirten Destillation des Rohdestillates fiel es mir auf, dass, abweichend von der gewöhnlichen Wahrnehmung, das Thermometer jeweils bei ein und demselben Punkte, nämlich bei 70°, besonders lang konstant stehen blieb. Da mir kein Körper, mit Ausnahme von vielleicht Aceton (Siedepunkt 56.3°), Methylalkohol (Siedepunkt 66—67°), von einem solchen, oder doch annähernd gleichen Siedepunkt bekannt war, der bei der Destillation neben Acetophenon sich gebildet haben konnte, so beschloss ich, diese Fraktion getrennt aufzufangen. In Anbetracht der Möglichkeit, dass die Flüssigkeit, trotz ihres scheinbar konstanten Siedepunktes aus einem Gemisch verschiedener Stoffe bestehen könnte, was mir im Hinblick auf die neuesten Untersuchungen von Dr. Konowalow[1] als sehr möglich erschien, suchte ich durch Ausschütteln mit Wasser die eventuell vorhandenen, darin löslichen Bestandtheile, wie z. B. Aceton oder Methylalkohol, zu entfernen. Die Fraktion 70° wurde also wiederholt mit destillirtem Wasser ausgeschüttelt, im Scheidetrichter vom Wasser wieder getrennt und schliesslich zur vollkommenen Entfernung des etwa noch suspendirten Wassers wiederholt mit

[1] cf. dessen Inaugural-Dissertation. Leipzig 1881, pag. 18.
ferner:
Poggendorff's Annalen. Neue Folge Bd. XIV, pag. 34.

frisch geglühtem Chlorcalcium behandelt und längere Zeit stehen gelassen. Nach dieser Behandlung war das ursprüngliche Volumen ganz bedeutend geringer geworden, so dass man daraus, sowie auch aus dem aromatischen Geruch des Waschwassers schliessen konnte, dass ein Theil der Flüssigkeit in Wasser gelöst worden war. Waren, wie ich voraussetze, Aceton, Methylalkohol und Benzol vorhanden, so mussten die ersteren Stoffe nunmehr in Wasser gelöst und mithin auch der Siedepunkt der restirenden Flüssigkeit gestiegen sein. Allein diese Voraussetzung bestätigte sich nicht, denn bei der hierauf vorgenommenen Destillation begann das Sieden schon bei 60° und bis 65° war der grösste Theil des Inhaltes des Destillirkölbchens übergegangen; auch hörte bei dieser Temperatur das Sieden vollständig auf und trat auch bei weiterem Erhitzen des Rückstandes bis 82° (Siedepunkt des Benzols) nicht wieder ein. Die nunmehr vorgenommenen Elementar-Analysen hatten folgendes Resultat. Die zu denselben verwendete Substanz wurde jeweils, wie oben angegeben, vorher mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und dann nochmals destillirt.

Elementar-Analysen.

I. Angewandt: 0.2447 g.

Erhalten: 0.6415 g CO_2 resp. 0.1749 g C
0.2045 g H_2O » 0.0227 g H.

In Prozenten berechnet:

C = 71.46 %
H = 9.27 »

II. Angewandt: 0.1717 g

Erhalten: 0.4545 g CO_2 resp. 0.1239 g C
0.1460 g H_2O » 0.0163 g H

In Prozenten berechnet:

$$C = 72.13\ \%$$
$$H = 9.49\ \text{»}$$

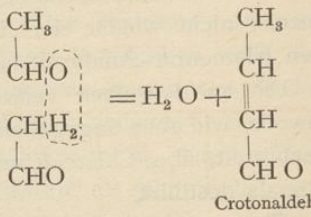
Diese Resultate stimmen am besten mit einem Körper der Zusammensetzung

$$C_6 H_{10} O$$

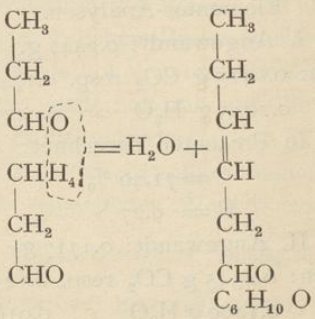
überein.

Die Bildungsweise eines solchen Körpers lässt sich auf zweierlei Art erklären, nämlich:

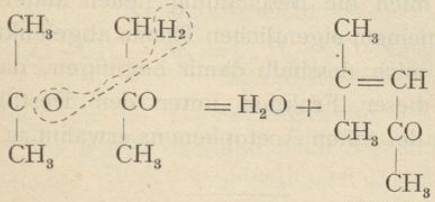
1. Aehnlich wie der Crotonaldehyd durch Condensation von zwei Molekülen Metaldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Wasser gebildet wird, so konnten hier zwei Moleküle Aethylaldehyd unter Wasseraustritt sich verbunden haben, um einen dem Crotonaldehyd homologen, höheren Aldehyd zu bilden, wie dies durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Crotonaldehyd



2. Ein Körper von gleicher Zusammensetzung konnte aber auch, ähnlich wie das Mesityloxyd durch Condensation aus zwei Molekülen Aceton unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden sein nach der Gleichung:



Mesityloxyd

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_6 H_{10} O$ würde enthalten in Prozenten:

$$\begin{aligned} C_6 &= 73.47\ \% \\ H_{10} &= 10.20\ » \\ O &= 16.33\ » \\ \hline & 100.00\ \% \end{aligned}$$

Zusammenstellung.

	Analyse I	Analyse II	für $C_6 H_{10} O$ berechnet
Kohlenstoff	71.46	72.13	73.47
Wasserstoff	9.27	9.49	10.20
Sauerstoff	19.27	18.38	16.33
	100.00	100.00	100.00

Auch aus diesen Resultaten ist es nicht möglich, mit Bestimmtheit einen Schluss zu ziehen auf den Charakter des hier vorliegenden Körpers resp. zu entscheiden, ob derselbe von einheitlicher Zusammen-

setzung, oder aber nur ein Gemisch war. Von der weiteren Verfolgung dieser Sache musste ich leider Umgang nehmen, da die Quantität des zu Gebote stehenden Materials eine zu geringe war, um noch weitere diesbezügliche Versuche anstellen zu können, und weil mich die Beschaffung neuen Materials zu weit von meinem eigentlichen Thema abgelenkt hätte. Ich muss mich desshalb damit begnügen, das Vorkommen dieser Fraktion unter den Destillationsprodukten des rohen Acetophenons erwähnt zu haben.

II. Acetophenonbromid.

$$C_6 H_5 CO CH_2 Br = C_8 H_7 O Br$$

Das erste Halogensubstitut des Acetophenons, welches das Halogen in der Seitenkette enthält, wurde von Graebe [1] dargestellt und zwar war es das Acetophenonchlorid. Dasselbe hat die Konstitutionsformel

$$CO < \begin{matrix} C_6 H_5 \\ CH_2 Cl \end{matrix}$$

Was nun das Acetophenonbromid anbetrifft, so wurde dasselbe zuerst von Emmerling und Engler [2] dargestellt. Dabei machten diese beiden Chemiker zugleich die Wahrnehmung, dass bei der Bromirung des Acetophenons zwei isomere Bromide entstehen, welche sich bei der Analyse beide als Monobrom-Acetophenon ergaben, nämlich ein flüssiges und ein krystallinisches. Die von denselben ausgesprochene Vermuthung jedoch, dass in dem krystallinischen Körper das Brom in den Benzolkern eingetreten sei,

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. IV, pag. 34.
[2] cf. ibid. IV, pag. 147.

wurde durch die Versuche von Hunnius[1] nicht bestätigt, indem derselbe nachwies, dass bei der Oxydation der Verbindung gewöhnliche Benzoësäure entsteht, woraus zu schliessen, dass das Brom auch hier in die Methylgruppe eingetreten war.

Reactionsgleichung:

$$C_6H_5—CO—CH_3 + Br_2 = \underset{\text{Acetophenonbromid}}{C_6H_5—CO—CH_2Br} + HBr$$

Was nun die Darstellungsweise des Bromides anlangt, so wurde dasselbe nach der von Hunnius[2] angegebenen, später von Staedel[3] modificirten Methode in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Die günstigsten Ausbeuten, welche ich auf diese Weise erreichte, betrugen 70 % der theoretischen. Ich zog es desshalb vor, in der Folge nach der in neuerer Zeit von Moehlau[4] beschriebenen Methode wie folgt zu verfahren:

100 g Acetophenon wurden in etwa der fünffachen Menge Eisessig kalt gelöst und dann aus einem Tropftrichter oder einer Glashahnbürette unter stetem gutem Umschütteln die theoretische Menge, 133.5 g, Brom tropfenweise zugegeben. Nach etwa einstündigem Stehen wurde das noch immer rothbraune Gemisch auf dem Wasserbade vorsichtig so lange erwärmt, bis unter Farbloswerden die Reaction eintrat, und dann möglichst rasch in viel kaltes Wasser gegossen. Nach 24stündigem Stehen hat sich die weisse Emulsion in Gestalt schöner, prismatischer Krystalle abgesetzt, welche dann abgesaugt und

---

1 cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 2009.
2 cf. ibid. X, pag. 2006.
3 cf. ibid. XIII, pag. 837.
4 cf. ibid. XV, pag. 2464.

zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Das so erhaltene Acetophenonbromid besass alle schon von Emmerling und Engler, Hunnius und Staedel beschriebenen Eigenschaften; insbesondere greift es die Respirationsorgane sehr heftig an und reizt stark zu Thränen.

Den zuerst von P. Hunaeus und Zincke[1] dargestellten und beschriebenen **Essigäther** erhielt ich durch Einwirkung von Kaliumacetat ($^1/_5$ Ueberschuss) auf das Acetophenonbromid auch nach der Gleichung

$$C_6H_5 - CO - CH_2Br + CH_3 - COOK$$
$$= KBr + \begin{matrix} C_6H_5CO - CH_2 \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

Derselbe ist ein gelbbraunes Oel, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, welches jedoch erst nach ziemlich langem Stehen fest und krystallinisch wird. Ich hatte anfänglich die Absicht, den schon von Hunnius[2] eingeschlagenen Weg zur Darstellung des Acetophenonalkohols aus diesem Aether zu verfolgen, allein das schon erwähnte schwierige Festwerden desselben, sowie die in Folge dessen auch schwierige oder doch zeitraubende Reinigung veranlassten mich, von diesem Vorhaben abzustehen.

III. Acetophenonalkohol.

$$C_6H_5CO\,CH_2OH = C_8H_8O_2$$

Der Aetophenonalkohol wurde zuerst von Graebe[3] auf folgende Weise dargestellt. Das schon im vorigen

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 1486.
[2] cf. ibid. X, pag. 2009.
[3] cf. ibid. IV, pag 34.

Kapitel erwähnte Acetophenonchlorid wurde mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck, erhitzt, wodurch eine Umsetzung nach folgender Gleichung eintrat:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HCl$$

Graebe erkannte zwar den Alkohol als solchen, gibt jedoch keine nähere Beschreibung desselben; er macht nur noch die Mittheilung, dass man besagten Alkohol auch aus dem Acetat durch Behandlung desselben mit alkoholischer Kalilauge erhalten könne. Dieser letztere Weg wurde denn auch von Hunnius [1] eingeschlagen, indem sich derselbe zunächst den Acetophenonessigsäureäther darstellte und diesen alsdann durch Erhitzen mit einer Lösung von Natriumcarbonat (Kalilauge genügt nach der Angabe desselben nicht) in den gewünschten Acetophenonalkohol überführte.

Auf einem andern Wege gelangten Hunaeus und Zincke [2] zu dem, wie es diese Chemiker nennen, Benzoylcarbinol, nämlich durch Oxidation des Styrolenalkohol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O$$

Styrolenalkohol — Acetophenonalkohol

Da, wie schon erwähnt, der Acetophenonessig-

---

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 2009.

[2] cf. ibid X, pag. 1487.

äther wegen seines langsamen Festwerdens der Reinigung besondere Schwierigkeiten entgegensetzt, und somit die Darstellung eines grösseren Quantums dieses Körpers beträchtlichen Zeitaufwand nach sich gezogen haben würde, versuchte ich, ob sich der Acetophenonalkohol nicht durch Verseifen des Bromides vermittelst feuchten Silberoxyds direkt darstellen liesse? Meine Voraussetzung wurde durch einen Vorversuch bestätigt, worauf ich zur Darstellung des Alkohols im Grossen schritt, und zwar nach folgender Methode:

Acetophenonbromid wurde, mit etwa $^1/_5$ Ueberschuss jeweils kurz vor Gebrauch frisch bereiteten Silberoxyds vermischt, in einen Kolben gegeben, mit möglichst wenig Wasser, d. h. etwa soviel, dass das Gemisch in demselben suspendirt war, versetzt und dann am Rückflusskühler auf freier Flamme ca. eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Bald zeigte sich eine milchige Trübung des Gemisches, welche dann in schönes Opalisiren überging, während sich die über dem auf dem Kolbenboden abgeschiedenen Bromsilber stehende wässerige Lösung allmählig klärte. Nach Beendigung der Reaktion wird heiss abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten des wässerigen Filtrates der Acetophenonalkohol in kleinen Nädelchen abscheidet. Die Hauptmasse desselben haftet jedoch noch an dem rückständigen Bromsilber, welches desshalb wiederholt mit absolutem Alkohol extrahirt resp. ausgekocht werden muss. Die so erhaltenen Lösungen werden eingedampft, so lange mit Wasser verdünnt, bis in der Hitze eine bleibende Trübung eintritt, und dann langsam erkalten gelassen, wobei der Acetophenonalkohol, hauptsächlich beim langsamen

Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft, in schönen weissen, glänzenden Blättchen sich ausscheidet. Diese können dann durch Abfiltriren erhalten und durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol oder Aether noch weiter gereinigt werden. Die bei der soeben beschriebenen directen Umwandlung des Acetophenonbromids in den Acetophenonalkohol verlaufende chemische Reaction lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ 2\,CO \\ | \\ CH_2Br \\ \text{Acetophenon-} \\ \text{Bromid} \end{array} + Ag_2O + H_2O - \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ 2\,CO \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Acetophenon-} \\ \text{Alkohol} \end{array} + 2\,AgBr.$$

Der Acetophenonalkohol zeigt, aus Wasser umkrystallisirt, also mit Krystallwasser, den Schmelzpunkt 75°, aus Aether abgeschieden dagegen 84°; er besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch und krystallisirt aus Wasser, wie schon von Hunnius angegeben, mit einem Molekül Krystallwasser. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 50° getrocknet.

Elementar-Analyse.

Angewandt: 0.1451 g

Erhalten:

CO_2: 0.3840 g resp. 0.10138 g C
H_2O: 0.0810 g » 0.0090 g H.

In Prozenten berechnet:

C = 69.87 %
H = 6.20 »

Vergleichung.

	Analyse	für $C_8 H_8 O_2$ berechnet
Kohlenstoff	69.87	70.58
Wasserstoff	6.20	5.88
Sauerstoff	23.93	23.54
	100.00	100.00

IV. Meta-Nitroacetophenon.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} NO_2 \ (1) \\ COCH_3 \ (3) \end{matrix}$$

$$C_8 H_7 O_3 N.$$

Die Nitrirung des Acetophenons wurde, wie zuerst von Emmerling und Engler gelegentlich ihrer Arbeit über das Indigblau angegeben[1], vermittelst concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 ausgeführt. Nach Mittheilung der Genannten entstehen beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure ein krystallisirtes und ein syrupförmiges Mononitroderivat; ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte, während letzteres am besten bei 45—50° entsteht.[2]

Da es demnach zur Erzielung einer möglichst günstigen Ausbeute an Metaverbindung hauptsächlich von Wichtigkeit ist, dass der Nitrirungsprozess bei möglichst niedriger Temperatur verläuft, so zog ich vor, auf folgende Weise zu verfahren:

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, pag. 886.

[2] cf. Engler. Chemiker-Zeitung de 1883 No. 89, pag. 1441. Ferner:

Amtlicher Ber. d. 56. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte in Freiburg i./B., pag. 71.

In mit Marke versehene Reagensgläschen wurden je fünf Kubikcentimeter Nitrirsäure gegeben und dann zehn solcher Gläschen zusammen in eine Kältemischung gestellt. Hierzu liess ich nun aus einer mit Kühlwassermantel umgebenen Glashahnbürette je einen Kubikcentimeter Acetophenon möglichst langsam hinzutropfen; gleichzeitig wurde die Salpetersäure durch Einleiten eines trockenen Luftstromes in beständiger Bewegung erhalten.

Das Product der Nitrirung wurde hierauf unter raschem Umrühren in viel Wasser gegossen, in welchem Eis suspendirt war. Das Meta-Nitroacetophenon scheidet sich hier nach kurzer Zeit in Gestalt schöner weisser Flocken und Nadeln ab. Diese werden nach dem Abfiltriren getrocknet und zur weitern Reinigung von der stets in geringer Menge mitgebildeten Orthoverbindung wiederholt aus Aether umkrystallisirt.

Nach dieser Methode erhielt ich, wie aus vielen vergleichenden Versuchen hervorging, eine durchschnittliche Mehrausbeute von 25 % gegenüber dem bisher im hiesigen chemisch-technischen Laboratorium angewendeten Verfahren. Die Ausbeute war nur unbedeutend besser, wenn man das Acetophenon in festem Zustande in die wie oben gekühlte Säure eintrug; dieselbe war jedoch stets geringer, wenn ich versuchte, statt der Reagensgläser grössere Gefässe anzuwenden, um grössere Quantitäten Acetophenon auf einmal nach diesem Verfahren zu nitriren; es bildete sich jeweils mehr von der braunen, syrupösen Orthoverbindung.

V. Meta-Nitroacetophenonbromid.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} NO_2 \ (1) \\ CO\,CH_2\,Br \ (3) \end{matrix}$$

$$C_8 H_6 NO_3 Br.$$

Hunnius[1] stellte das Meta-Nitroacetophenonbromid zuerst durch Eintragen von Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure dar. Später wurde dasselbe im hiesigen chemisch-technischen Laboratorium in der Weise gewonnen, dass zuerst die Nitroverbindung hergestellt und diese alsdann, in Schwefelkohlenstoff gelöst, der Einwirkung des Brom's unterworfen wurde. Ich arbeitete zuerst ebenfalls nach letzterwähntem Verfahren, modificirte dasselbe jedoch analog meinem verbesserten Verfahren der Nitrirung in der Weise, dass ich das Meta-Nitroacetophenon in Eisessig löste und unter starkem Abkühlen der Lösung das Brom langsam zutreten liess. Im Einzelnen wurde dabei wie folgt verfahren:

Meta-Nitroacetophenon wurde in etwa der fünffachen Menge Eisessig kalt gelöst. Dazu liess man alsdann aus einem Tropftrichter unter stetem gutem Umschütteln und Abkühlen die berechnete Menge Brom langsam zufliessen. Nach etwa einstündigem Stehen wurde das noch immer braune Gemisch auf dem Wasserbad so lange schwach erwärmt, bis es farblos erschien. In diesem Augenblicke wurde das Produkt der Bromirung rasch in viel kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich nach kurzem Stehen das Bromid in weissen Flocken abschied. Diese wurden auf's Filter gebracht und dann zur weiteren Reinigung mehrmals aus Aether umkrystallisirt. In reinem

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 228.

Zustand bildet das Meta-Nitroacetophenonbromid farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97 °; es ist geruchlos, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer als das Meta-Nitroacetophenon und greift die Respirationsorgane und Augen nicht an.

Den **Essigäther** des Meta-Nitroacetophenon stellte ich, analog dem Acetophenonessigäther, auf folgende Weise dar:

Zwei alkoholische Lösungen, von welchen die eine 10 Gramm Bromid, die andere 4.5 Gramm Kaliumacetat enthielt, wurden zusammengegossen und dann noch kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Um von dem ausgeschiedenen Bromkalium zu trennen, wurde heiss abfiltrirt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich weder beim Erkalten, noch beim weiteren Concentriren etwas aus; eine Probe zur Trockne verdampft hinterliess einen zähflüssigen, braunen harzigen Körper. Ich verdünnte desshalb die alkoholische Lösung mit Wasser und schüttelte mit Aether aus; auch beim Verdunsten dieses Lösungsmittels hinterblieb das schon beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene braunrothe Oel; dasselbe wurde, trotz monatelangem Stehen, nicht fest; es gleicht in seinem Verhalten, Geruch und Aussehen vollkommen dem Acetophenonessigäther; von einer Analyse des Körpers musste ich jedoch Umgang nehmen, weil mir eine weitere Reinigung desselben bis jetzt nicht gelungen ist und weil ich gerade durch diese Schwierigkeit der Darstellung reiner Essigäther veranlasst wurde, zur Darstellung der betreffenden Alkohole einen neuen Weg einzuschlagen, der mir das gewünschte

Resultat ohne die umständliche Darstellung jener Aether ergab.

VI. Meta-Nitroacetophenonalkohol.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} NO_2 \ (1) \\ CO\,CH_2\,OH \ (3) \end{matrix}$$

$$C_8 H_7 NO_4$$

Der Alkohol des Meta-Nitroacetophenon wurde, analog dem Acetophenonalkohol, durch direktes Verseifen des Meta-Nitroacetophenonbromids vermittelst feuchtem Silberoxyd dargestellt. Die Darstellungsweise war folgende:

Das Meta-Nitroacetophenonbromid wurde mit überschüssigem, frisch bereitetem Silberoxyd gut gemischt und mit möglichst wenig Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Auch hier zeigte sich die beim Verseifen des Acetophenonbromids erwähnte, milchige Trübung, welche alsdann ebenfalls in das hier jedoch schwächer hervortretende Opalisiren überging. Nach Beendigung der Reaktion, die auch hier an der eintretenden Klärung zu erkennen ist, wird wiederholt mit heissem, absolutem Alkohol ausgekocht und abfiltrirt, wodurch man den Nitroalkohol in Lösung erhält. Die erhaltene Lösung dampft man etwas ein und verdünnt alsdann solange mit destillirtem Wasser, bis in der Wärme dauernde Trübung eintritt. Dann läst man langsam erkalten, worauf der Meta-Nitroacetophenonalkohol in schönen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen ausfällt, welche durch nochmaliges, möglichst sorgfältiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und in schönen

weissen, büschelförmig vereinigten, spiessigen Nadeln erhalten werden können. Der so gereinigte Meta-Nitroacetophenonalkohol hat den Schmelzpunkt 76.5 °; er ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich und bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2\ (3) \\ | \\ CO\ (1) \\ | \\ CH_2Br \end{array} + AgOH = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2\ (3) \\ | \\ CO\ (1) \\ | \\ CH_2OH \end{array} + AgBr$$

Elementar-Analysen.

Die Substanz war über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

I. Angewandt: 0.3510 g.

Erhalten:

0.6230 g CO_2 resp. 0.1699 g C
0.1360 g H_2O » 0.1511 g H.

In Procenten berechnet:

C = 48.40 %
H = 4.32 »

II. Angewandt: 0.3015 g.

Erhalten:

0.5345 g CO_2 resp. 0.1457 g C
0.1167 g H_2O » 0.0129 g H

In Prozenten berechnet:

C = 48.35 %
H = 4.30 »

III. Angewandt: 0.1493 g.

Erhalten:

v = 9.4 ccm N
t = 21°
b = 754 mm

Hieraus: 0.0106 g N.

In Prozenten berechnet:

N = 7.10 %

IV. Angewandt: 0.2570 g.

Erhalten:

Krystallwasser 0.0230 g.

In Prozenten berechnet:

Krystallwasser 8.94 %

Zusammenstellung.

	Berechnet für	
	$(C_8 H_7 O_4 N)$	$(C_8 H_7 O_4 N + H_2 O)$
Kohlenstoff	53.03	48.24
Wasserstoff	3.87	4.52
Stickstoff	7.73	7.03
Sauerstoff	35.37	31.17
Krystallwasser	—	9.04
	100.00	100.00

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Analyse IV
Kohlenstoff	48.40	48.35	—	—
Wasserstoff	4.32	4.30	—	—
Stickstoff	—	—	7.10	—
Sauerstoff	—	—	—	—
Krystallwasser . . .	—	—	—	8.94

Aus vorstehenden Analysen geht hervor, dass der Meta-Nitroacetophenonalkohol, analog dem Ace-

tophenonalkohol, mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt. Der Umstand, dass bei den Analysen, entgegengesetzt der allgemeinen Regel, jeweils etwas zuviel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, mag dadurch seine Erklärung finden, dass der Alkohol in Folge zu starken Trocknens im Vacuum über Schwefelsäure etwas von seinem Krystallwasser abgegeben hatte.

VII. Meta-Amido-Acetophenon.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} NH_2 \ (1) \\ COCH_3 \ (3) \end{matrix}$$

$$C_8 H_9 NO.$$

Das Meta-Amido-Acetephenon wurde zuerst auf Veranlassung des Herrn Professor Engler[1] von P. Rummel[2] durch Reduction des krystallisirten Mono-Nitroacetophenons vermittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, untersucht und auch beschrieben. Später wurde dasselbe von K. Buchka[3] ganz auf dieselbe Weise, und von Hunnius[4] durch Reduction des Nitroacetophenonbromürs mittelst Zink und Salzsäure dargestellt.

Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich im Wesentlichen, wenige Abänderungen ausgenommen, nach der schon von Engler angegebenen Methode, wie folgt:

---

[1] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, pag. 932.

[2] cf. dessen Inauguraldissertation. Halle a. S. bei Gebauer-Schwetschke 1873.

[3] cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 1714.

[4] cf. ibid. X, pag. 2009.

Zur Amidirung wurden je 20 g Meta-Nitroacetophenon vom Schmelzpunkt 80—81 ° angewendet, in einem Kolben in absolutem Alkohol gelöst und dann langsam unter stetem Umschütteln abwechselnd rauchende Salzsäure und Zinnfolie zugegeben; der Prozess wurde so geleitet, dass nie höhere Erwärmung eintrat, als dass man den Kolben noch gut mit der Hand berühren konnte. Um die Beendigung des Reductionsprozesses zu constatiren, wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, wobei eintretende Trübung noch vorhandene Nitroverbindung anzeigte; die Amidoverbindung ist in Wasser löslich. Anstatt nun nach Beendigung der Amidirung das Amidoproduct durch Zersetzen des entstandenen Zinndoppelsalzes vermittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der salzsauren Lösung, wie man bis jetzt verfuhr, zu gewinnen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, weil einerseits die vollständige Abscheidung des Zinns mit Schwefelwassertoff eine umständliche, zeitraubende und sehr unangenehme Operation ist und andererseits bei dem darauffolgenden Eindampfen der salzsauren Lösung sehr leicht Bräunung und theilweise Zersetzung eintritt.

Das wie oben angegeben erhaltene Product der Amidirung wurde desshalb folgendermassen weiterbehandelt. Nachdem durch Eindampfen auf dem Wasserbad auf etwa ein Drittel des Volums der meiste Alkohol vertrieben worden war, wurde mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Kalilauge im Ueberschuss alkalisch gemacht; hierauf schüttelte ich zweimal mit Aether aus, um den Haupttheil der Amidoverbindung zu erhalten, und alsdann wurde abfiltrirt,

und das Filtrat so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis sich der letztere nicht mehr färbte. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag wurde langsam an der Luft getrocknet und alsdann in einem Extractionsapparat mit Aether extrahirt. Sämmtliche so erhaltenen ätherischen Lösungen der Amidoverbindung wurden vereinigt, die Hauptmasse des Aethers abdestillirt und so das rohe Meta-Amidoacetophenon durch Auskrystallisiren erhalten. Die Ausbeute an so dargestelltem Product entsprach beinahe vollständig der theoretischen. 100 g Meta-Nitroacetophenon gaben 81.0 g rohes Meta-Amidoacetophenon, eine Ausbeute, die der berechneten Menge von 81.8 g sehr nahe kommt. Allerdings war das Product noch nicht rein. Zur weiteren Reinigung wurde die Amidoverbindung desshalb in Wasser gelöst und daraus mehrmals umkrystallisirt; dasselbe bildet nun farblose, glänzende Blättchen, welche, abweichend von den bisherigen Angaben (92—93°), den Schmelzpunkt 96.5 ° zeigten. Die Amidoverbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser etwas schwerer löslich.

VIII. Meta-Amidoacetophenonacetylat.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} NH\,CO\,CH_3 & (1) \\ CO\,CH_3 & (3) \end{matrix}$$

$$C_{10} H_{11} NO_2.$$

Die Acetylverbindung des Amidoacetophenons wurde erhalten durch Behandeln der Amidoverbindung mit Eisessig. Es wurde hierbei wie folgt verfahren. Das Meta-Amidoacetophenon wurde mit der theoretischen Menge Eisessig gemischt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt; nach einer

Stunde war die Reaction beendigt und wurde hierauf durch Extrahiren resp. Ausschütteln der verdünnten wässerigen Lösung mit Aether und Verdampfen des Lösungsmittels die Acetylverbindung selbst erhalten. Die Ausbeute entsprach beinahe vollkommen der theoretischen. Die Acetylverbindung wurde alsdann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt; sie krystallisirt namentlich aus verdünntem Alkohol in schönen, fast farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln; diese zeigen den Schmelzpunkt 125°; nach dem Wiedererstarren ist die Acetylverbindung schwach gelb gefärbt; sie ist, wie schon erwähnt, in Wasser, Alhohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich.

Elementar-Analysen.

I. Angewandt: 0.3169 g.

Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Erhalten:

CO_2 0.6835 g resp. 0.1864 g C

H_2O 0.2030 g » 0.0225 g H

In Prozenten berechnet:

C = 58.82 %

H = 7.10 »

II. Angewandt: 0.1473 g.

Substanz wie bei Analyse I behandelt.

Erhalten:

CO_2 0.3255 g resp. 0.0887 g C.

H_2O 0.0910 g » 0.0101 g H.

In Prozenten berechnet:

C = 60.26 %

H = 6.86 »

III. Angewandt: 0.1601 g.
Substanz bei 110° getrocknet.

Erhalten:

v = 11.6 ccm N
t = 20°
b = 753.5 mm

Hieraus: 0.0131 g N.

In Prozenten berechnet:

N = 8.21 %

IV. Angewandt 0.1940 g.

Erhalten:

Krystallwasser 0.0175 g.

In Prozenten berechnet:

Krystallwasser = 9.02 %.

Zusammenstellung.

	Berechnet für	
	$(C_{10}H_{11}NO_2)$	$(C_{10}H_{11}NO_2 + H_2O)$
Kohlenstoff	67.80	61.53
Wasserstoff	6.21	6.63
Stickstoff	7.90	7.16
Sauerstoff	18.09	15.45
Krystallwasser	—	9.23
	100.00	100.00

	Analyse I	Analyse II	Analyse III	Analyse IV
Kohlenstoff	58.82	60.26	—	—
Wasserstoff	7.10	6.86	—	—
Stickstoff	—	—	8.21	—
Krystallwasser . . .	—	—	—	9.02

Trotz wiederholt angestellter, auf's Sorgfältigste ausgeführter Analysen, sowohl mit Kupferoxyd als auch mit chromsaurem Blei, war es mir leider nicht möglich, in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt besser stimmende Resultate zu erzielen. Es muss jedoch aus vorstehenden Resultaten geschlossen werden, dass auch die Acetylverbindung des Meta-Amidoacetophenons mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Um zu einer dem Indigblau analogen Combination der Metareihe zu gelangen, liess ich nacheinander Brom, concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge auf meine Acetylverbindung einwirken, erhielt jedoch nur einen weissen, flockigen Körper, der sich, trotz längeren Stehens an der Luft oder beim Durchleiten von Sauerstoff, nicht in den von mir erwarteten, in seinen Eigenschaften dem Indigblau nahestehenden Körper verwandelte.

IX. Einwirkung von Brom auf Meta-Amidoacetophenonacetylat.

Bei den in Folgendem näher beschriebenen Versuchen liess ich mich von dem Gedanken leiten, auf

ganz analoge Weise, wie den schon beschriebenen Acetophenon- und Meta-Nitroacetophenonalkohol, auch einen Alkohol des Meta-Amidoacetophenons zu erhalten; die einzelnen Versuche führte ich im Anschluss an folgende Reactionsgleichungen durch:

$$\text{I. } C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ COCH_3\ (3) \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} NHCOCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$$

$$\text{II. } C_6H_4 < \begin{matrix} NHCOCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix} + Br_2 = HBr + C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,CO\,CH_3 \\ CO\,CH_2\,Br \end{matrix}$$

$$\text{III. } C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,CO\,CH_3 \\ CO\,CH_2\,Br \end{matrix} + Ag_2O + H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CO\,CH_2\,OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COO\,Ag \end{matrix} + AgBr$$

Um die beiden ersten Reactionen, die Acetylirung und die Bromirung des Meta-Amidoacetophenons möglichst zu vereinigen, wurde wie folgt verfahren:

Die Amidoverbindung wurde in überschüssigem Eisessig gelöst und am Rückflusskühler etwa eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten liess man aus einer Glashahnbürette die theoretische Menge Brom möglichst langsam, unter stetem Umschütteln zutropfen. Die hierbei verlaufende Reaction ist eine sehr heftige, wesshalb am besten während derselben der Reactionskolben in eine Kältemischung gestellt wird. Es muss überhaupt bei der ganzen Bromirung sehr sorgfältig gearbeitet werden, denn sobald die Temperatur des Gemisches zu hoch steigt, tritt unter Ausscheidung eines braunen Harzes Zersetzung ein. Nach etwa einstündigem Stehen wird schwach er-

wärmt, bis plötzlich Entfärbung des Gemisches eintritt, worauf dasselbe rasch in viel kaltes Wasser gegossen wird. Aus demselben fällt ein weisser, flockiger Körper aus, welcher behufs weiterer Reinigung aus verdünntem Alkohol bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt werden muss. Er bildet dann farblose, verfilzte Nadeln, welche bei 112° schmelzen und die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

Analysen.

Die Substanz wurde jeweils im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. Angewandt: 0.2873 g

Erhalten:

0.2120 g CO_2 resp. 0.0578 g C
0.0465 g H_2O » 0.0051 g H

In Prozenten berechnet:

C = 20.12 %
H = 1.83 »

II. Angewandt: 0.2411 g

Erhalten:

0.1772 g CO_2 resp. 0.0484 g C
0.0464 g H_2O » 0.0051 g H

In Prozenten berechnet:

C = 20.08 %
H = 2.13 »

III. Angewandt: 0.1859 g

Erhalten:

v = 26.4 ccm N
t = 18.5 °
b = 755 mm

Hieraus: 0.0302 g N