

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Acetophenon-Derivate**

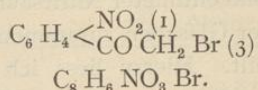
**Edler, Robert**

**1884**

V. Meta-Nitroacetophenonbromid

[urn:nbn:de:bsz:31-273626](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273626)

### V. Meta-Nitroacetophenonbromid.



Hunnius<sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 228.

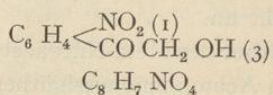
Zustand bildet das Meta-Nitroacetophenonbromid farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97 °; es ist geruchlos, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer als das Meta-Nitroacetophenon und greift die Respirationsorgane und Augen nicht an.

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 deshalb 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.



Der Alkohol des Meta-Nitroacetophenon wurde, analog dem Acetophenonalkohol, durch direktes Verseifen des Meta-Nitroacetophenonbromids mittelst 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