

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Acetophenon-Derivate

Edler, Robert

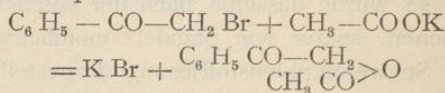
1884

III. Acetophenonalkohol

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

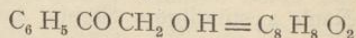
zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Das so erhaltene Acetophenonbromid besass alle schon von Emmerling und Engler, Hunnius und Staedel beschriebenen Eigenschaften; insbesondere greift es die Respirationsorgane sehr heftig an und reizt stark zu Thränen.

Den zuerst von P. Hunaeus und Zincke¹ dargestellten und beschriebenen **Essigäther** erhielt ich durch Einwirkung von Kaliumacetat ($\frac{1}{5}$ Ueberschuss) auf das Acetophenonbromid auch nach der Gleichung



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 Hunnius² 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.



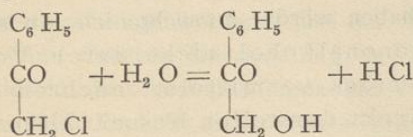
Der Acetophenonalkohol wurde zuerst von Graebe³ auf folgende Weise dargestellt. Das schon im vorigen

¹ cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 1486.

² cf. ibid. X, pag. 2009.

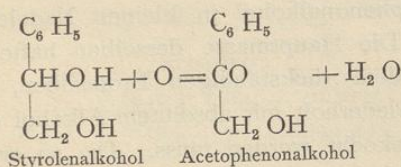
³ cf. ibid. IV, pag 34.

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



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 Hunnius¹ 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 Zincke² zu dem, wie es diese Chemiker nennen, Benzoylcarbinol, nämlich durch Oxidation des Styrolenalkohol:



Da, wie schon erwähnt, der Acetophenonessig-

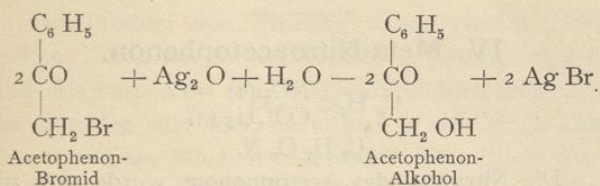
¹ cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 2009.

² cf. ibid X, pag. 1487.

äther wegen seines langsamen Festwerdens der Reinigung besondere Schwierigkeiten entgegengesetzt, 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 mittelst 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 $\frac{1}{8}$ 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 wässrige Lösung allmählig klärte. Nach Beendigung der Reaktion wird heiss abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten des wässrigen Filtrates der Acetophenonalkohol in kleinen Nadelchen abscheidet. Die Hauptmasse desselben haftet jedoch noch an dem rückständigen Bromsilber, welches deshalb 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 wässrigem 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:



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

$\text{H}_2 \text{O}$: 0.0810 g » 0.0090 g H.

In Prozenten berechnet:

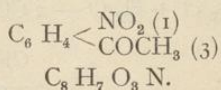
C = 69.87 %

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.



Die Nitrierung des Acetophenons wurde, wie zuerst von Emmerling und Engler gelegentlich ihrer Arbeit über das Indigblau angegeben¹, vermittelt 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 Nitrierungsprozess 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.