

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Acetophenon-Derivate**

**Edler, Robert**

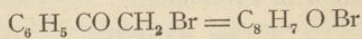
**1884**

II. Acetophenonbromid

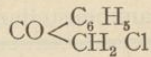
[urn:nbn:de:bsz:31-273626](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273626)

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 deshalb damit begnügen, das Vorkommen dieser Fraktion unter den Destillationsprodukten des rohen Acetophenons erwähnt zu haben.

## II. Acetophenonbromid.



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



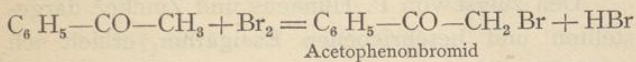
Was nun das Acetophenonbromid anbetrifft, so wurde dasselbe zuerst von Emmerling und Engler<sup>2</sup> dargestellt. Dabei machten diese beiden Chemiker zugleich die Wahrnehmung, dass bei der Bromirung des Acetophenons zwei isomere Bromide entstehen, welche sich bei der Analyse beide als Monobrom-Acetophenon 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,

<sup>1</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. IV, pag. 34.

<sup>2</sup> cf. ibid. IV, pag. 147.

wurde durch die Versuche von Hunnius<sup>1</sup> 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.

Reaktionsgleichung:



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

100 g Acetophenon wurden in etwa der fünf-fachen 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

<sup>1</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 2009.

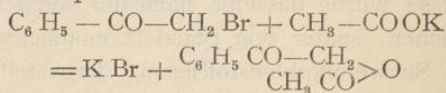
<sup>2</sup> cf. ibid. X, pag. 2006.

<sup>3</sup> cf. ibid. XIII, pag. 837.

<sup>4</sup> cf. ibid. XV, pag. 2464.

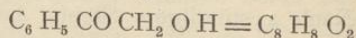
zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Das so erhaltene Acetophenonbromid besass alle schon von Emmerling und Engler, Hunnius und Staedel beschriebenen Eigenschaften; insbesondere greift es die Respirationorgane sehr heftig an und reizt stark zu Thränen.

Den zuerst von P. Hunaeus und Zincke<sup>1</sup> 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 Hunnius<sup>2</sup> 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 Graebe<sup>3</sup> auf folgende Weise dargestellt. Das schon im vorigen

<sup>1</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, pag. 1486.

<sup>2</sup> cf. ibid. X, pag. 2009.

<sup>3</sup> cf. ibid. IV, pag 34.