

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Acetophenon-Derivate**

**Edler, Robert**

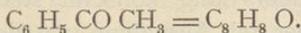
**1884**

I. Acetophenon

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

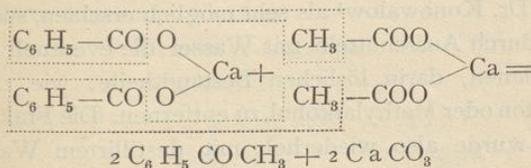
In dem folgenden Theil meiner Abhandlung sind die Resultate der von mir in der angedeuteten Richtung ausgeführten Versuche niedergelegt, die, wenn sie auch nicht zu dem zuerst erhofften Ziel geführt haben, immerhin doch Resultate ergaben, welche zur Ergänzung unserer Kenntnisse über das Verhalten des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

### I. Acetophenon.



Das Acetophenon, welches ich zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benützte, wurde nach der schon von Emmerling & Engler<sup>1</sup> angegebenen Methode, durch trockene Destillation von essigsauerm und benzoësaurem Kalk, dargestellt.

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



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

<sup>1</sup> 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  $199-201^{\circ}$  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  $70^{\circ}$ , besonders lang konstant stehen blieb. Da mir kein Körper, mit Ausnahme von vielleicht Aceton (Siedepunkt  $56.3^{\circ}$ ), Methylalkohol (Siedepunkt  $66-67^{\circ}$ ), 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<sup>1</sup> 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  $70^{\circ}$  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

<sup>1</sup> 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  $60^{\circ}$  und bis  $65^{\circ}$  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  $82^{\circ}$  (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  $\text{CO}_2$  resp. 0.1749 g C

0.2045 g  $\text{H}_2\text{O}$  » 0.0227 g H.

In Prozenten berechnet:

C = 71.46 %

H = 9.27 »

II. Angewandt: 0.1717 g

Erhalten: 0.4545 g  $\text{CO}_2$  resp. 0.1239 g C

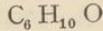
0.1460 g  $\text{H}_2\text{O}$  » 0.0163 g H

In Prozenten berechnet:

$$C = 72.13 \%$$

$$H = 9.49 \%$$

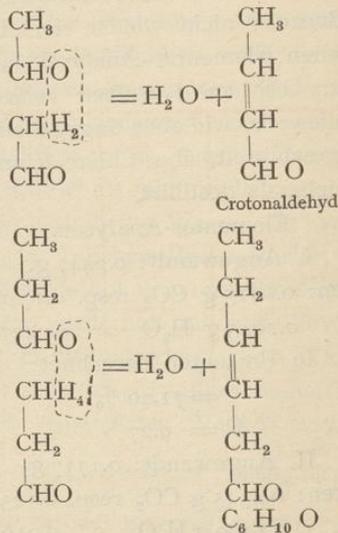
Diese Resultate stimmen am besten mit einem Körper der Zusammensetzung



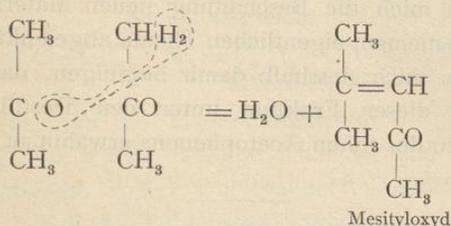
überein.

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:



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:



Ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  würde enthalten in Prozenten:

$$\begin{array}{r} \text{C}_6 = 73.47 \text{ } \frac{0}{10} \\ \text{H}_{10} = 10.20 \text{ } \gg \\ \text{O} = 16.33 \text{ } \gg \\ \hline 100.00 \text{ } \frac{0}{10} \end{array}$$

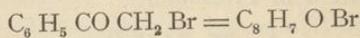
Zusammenstellung.

	Analyse I	Analyse II	für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 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 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 Monobromacetophenon 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.