

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Acetophenon-Derivate**

**Edler, Robert**

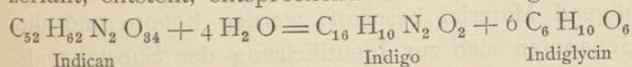
**1884**

Einleitung

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

## 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:



Der Indigo wurde bis vor Kurzem ausschliesslich auf Grund dieses Bildungsprozesses aus der Indigopflanze gewonnen und von Indien, Central- und Südamerika 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.

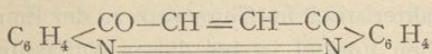
Hauptsächlich in letzterwähnter Richtung wurden eingehende Forschungen unternommen. Nachdem es schon früher Baeyer u. Emmerling<sup>1</sup> gelungen war, aus dem Isatin zu dem Indigblau zu gelangen, erhielten Emmerling und Engler<sup>2</sup> das Indigblau, wenn auch nur in ganz geringer Menge aus dem 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 Reduktionsmittel 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 Kuppe-Versuchs (Reduction des Blau zu Indigweiss und Wiederbildung des Blau durch bloßes Stehen an der Luft) begnügen mussten.

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

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, pag. 514.

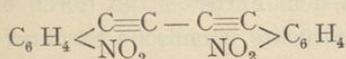
<sup>2</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, pag. 886.

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:

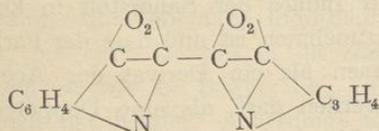


In der Folge waren es aber hauptsächlich die eingehenden und ergebnissreichen Arbeiten Adolf Baeyer's und seiner Schüler, welche endgiltigen Aufschluss über die chemische Constitution und vor Allem auch über die Art und Weise des Aufbaues des Indigblaufarbstoffes aus seinen Elementen und damit auch über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

Auf Grund der Beziehungen des Indigblau zu dem Orthodinitrodiphenylacetylen <sup>1</sup>

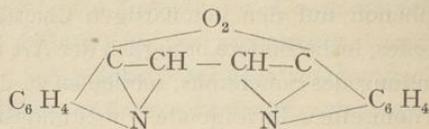


welches durch Lösen in rauchender Schwefelsäure und Eintropfen in kalten Alkohol das Diisatogen



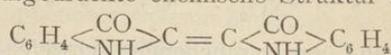
bildet, aus dem man durch Zusammenreiben mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Ammoniak, auch mit Schwefelnatrium, direct Indigblau erhält, legte Baeyer dem Indigblau die folgende Constitutionsformel bei:

<sup>1</sup> 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 Gruppierung angenommen wird.

Durch die neuesten Untersuchungen Baeyer's<sup>2</sup>, 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:



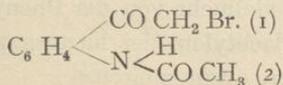
Schon aus diesen Betrachtungen folgt, dass in der That im Indigo der Sauerstoff in ketonartiger Bindung anzunehmen ist und dass der Farbstoff also gewissermassen als ein Derivat des Acetophenons aufgefasst werden darf, als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen, ketonartigen Gruppe:



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.

<sup>2</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. 2188.

Zunächst gelang es Baeyer<sup>1</sup>, das Ortho-Amidoacetophenon, welches er sowohl aus Ortho-Amidophenylpropionsäure, als auch aus Amidophenylacetylen erhalten hatte<sup>2</sup>, 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:



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<sup>3</sup> 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<sup>4</sup> neuerdings nachgewiesen,

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. 818. Deutsch. Reichspatent No. 21592.

<sup>2</sup> ibid. XV, pag. 2153.

<sup>3</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, pag. } Deutsches Reichspatent No. 23,785.  
254. Liebig's Annalen 221, pag. 330. }

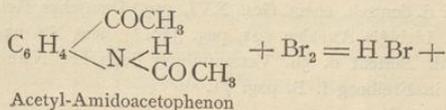
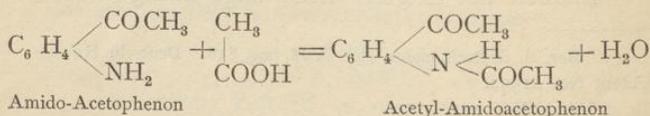
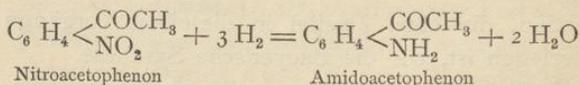
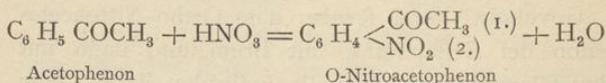
<sup>4</sup> Amtl. Bericht d. 56. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Freiburg i. B. pag. 71.

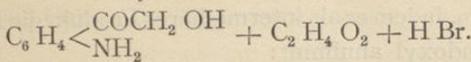
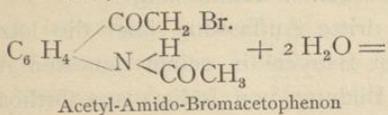
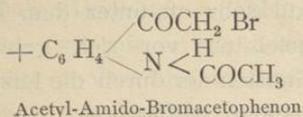
Siehe auch:

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

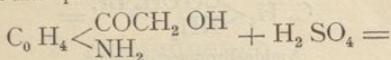
dass beim directen Nitriren des Acetophenons in der That nicht unerhebliche Mengen Orthonitroacetophenon entstehen, und dass dieses letztere gerade in dem syrupartigen Theil des Nitroacetophenons enthalten ist. Es ist dies derselbe Theil des Nitroacetophenongemisches, der seiner Zeit in Gemeinschaft 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 Phenylpropioisäure und dem Phenylacetylen, der letztere vom Nitrobenzoylacetessigester, ausgegangen.

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

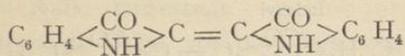
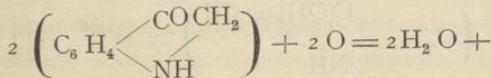
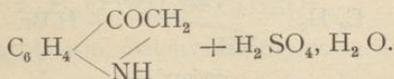




Amido-Acetophenon-Alkohol

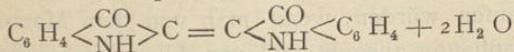
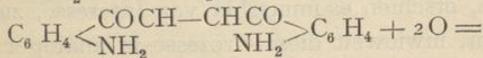
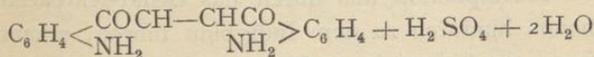
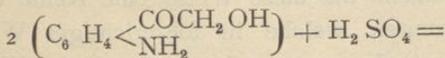


Amido-Acetophenon-Alkohol



Indigblau

oder statt der letzten beiden Umsetzungsgleichungen:

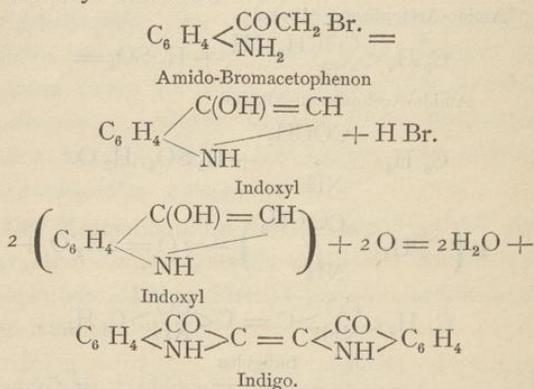


Indigblau.

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<sup>1</sup> in seiner neuesten Abhandlung über die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon, indem er als intermediäres Produkt die Bildung von Indoxyl annimmt:

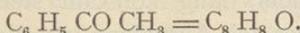


Nachdem auf diese Weise eine Reihe wichtiger Umsetzungen, welche in folgerichtiger Weise von dem Acetophenon aus durch das Ortho-Nitroacetophenon hindurch zu dem Indigblau führen, erkannt waren, erschien es immerhin von Interesse, zu untersuchen, inwieweit diese Prozesse in analoger Weise verlaufen würden, 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.

<sup>1</sup> cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, pag. 963.

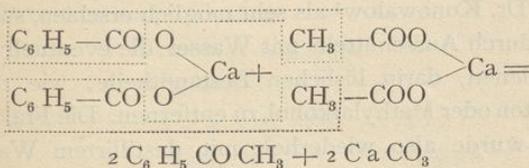
In dem folgenden Theil meiner Abhandlung sind die Resultate der von mir in der angedeuteten Richtung ausgeführten Versuche niedergelegt, die, wenn sie auch nicht zu dem zuerst erhofften Ziel geführt haben, immerhin doch Resultate ergaben, welche zur Ergänzung unserer Kenntnisse über das Verhalten des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

### I. Acetophenon.



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.