

### 43. A. Emmerling und C. Engler: Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons.

(Eingegangen am 13. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Mittheilung Gräbe's „über eine neue Klasse von Alkoholen“, (diese Berichte IV. S. 34) veranlasst uns zur Veröffentlichung der Resultate einiger Versuche, die wir mit dem Acetophenon angestellt haben, obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind. Wir machen diese Mittheilung namentlich deshalb schon jetzt, weil unsere Versuche theilweise dieselbe Richtung verfolgen wie diejenigen, welche Gräbe angestellt hat: Die Untersuchung der Abkömmlinge des Acetophenons (Acetylbenzols), welche wir mit der Synthese des Indigblau's begonnen haben.

Sekundärer Aethylbenzol-Alkohol  $C_6H_5C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} CH_3$ .

Diese Verbindung erhält man bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Acetophenon ganz nach derselben Methode, nach welcher Linnemann den Benzophenonalkohol dargestellt hat, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Acetophenons in verdünntem Weingeist. Der sekundäre Aethylbenzolkohol krystallisirt aus einer verdünnten weingeistigen Lösung in Form wohlausgebildeter, bis 1 Zoll langer spiessiger Krystalle, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht auflösen. Der Schmelzpunkt des neuen Alkohols liegt bei  $120^\circ$ . Wird er über  $200^\circ$  erhitzt, so destillirt er zum grössten Theil unzersetzt über, ein kleiner Theil dagegen wird unter Abscheidung von Wasser zersetzt. Zu gleicher Zeit destillirt eine ölige Flüssigkeit (Styrol?) über, welche den mit-überdestillirenden Alkohol in Lösung erhält. Die Analyse des Alkohols ergab zutreffende Resultate.

Das entsprechende Chloräthylbenzol  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$  erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den eben beschriebenen Alkohol. Es ist eine ölige farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Auch wird sie von letzterem bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Alkoholische Kalilauge wirkt darauf ein.

Synthese des Styrols. Erhitzt man den sekundären Aethylbenzolkohol mit Chlorzink einige Zeit am aufwärtsstehenden Kühler, so giebt er Wasser ab und beim darauffolgenden Abdestilliren geht eine Flüssigkeit über, welche sehr viel Benzol enthält, aus der sich jedoch nach oftmaligem Fraktioniren eine geringe Menge einer zwischen  $144$  und  $150^\circ$  siedenden Flüssigkeit isoliren lässt, deren Eigenschaften mit denen des Styrols aus dem Storax übereinstimmen. Da auch die Analyse übereinstimmende Resultate ergab, halten wir diesen Körper,

obgleich dessen Dampfdichtebestimmung wegen mangelnden Materials noch nicht ausgeführt wurde, für Styrol.

Nach dieser Synthese ist die Constitution des Styrols durch die Formel



auszudrücken. Es kann demnach auch als phenylirtes Aethylen angesehen werden, und wahrscheinlich wird man aus gebromtem Aethylen und Brombenzol mit Natrium ebenfalls Styrol erhalten.

Für die oben aufgestellte Constitution des Styrols spricht übrigens auch die Synthese dieses Körpers von Berthelot. Dieser erhielt Styrol neben Benzol beim Hindurchleiten von ölbildendem Gas durch eine rothglühende Porzellanröhre, wobei das Styrol unter Ausscheidung von Wasserstoff durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol entstanden sein muss.

Da man nach der oben beschriebenen Synthese des Styrols eine nur sehr geringe Ausbeute erhält, versuchten wir seine Darstellung durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das sekundäre Chloräthylbenzol. Auch hierbei scheint Styrol zu entstehen, und, soviel man nach einem vorläufigen Versuch beurtheilen kann, in verhältnissmässig grösserer Menge als nach der ersten Methode.

#### Gebromte Acetophenone.

Schon wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Moleküle Brom und Acetophenon aufeinander einwirken lässt, entstehen zwei verschiedene Bromsubstitutionsprodukte, von welchen das eine in verdünntem Alkohol leicht, das andere schwer löslich ist.

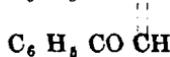
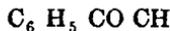
Das Acetobromphenon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  lässt sich aus dem Produkt der Einwirkung von Brom auf Acetophenon mit verdünntem Alkohol ausziehen und krystallisirt aus dieser Lösung beim langsamen Verdunsten in Form blättriger, farbloser Krystalle. Es hat einen stechenden Geruch und wirkt auf die Augen heftig reizend. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird von Wasser, in dem es sich nicht löst, auch in der Siedehitze nicht merklich angegriffen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $50^\circ$ . Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht es in Brombenzoëssäure über, ein Beweis, dass das Brom im Benzolkern sitzt. Die Analyse desselben gab gut stimmende Resultate.

Das Bromacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , welches in seiner Constitution dem Chloracetylbenzol Gräbe's entspricht, entsteht neben dem Acetobromphenon bei der Einwirkung von Brom auf Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur und bleibt bei der Behandlung des Produktes mit verdünntem Alkohol zunächst als syrupartige Masse, die erst nach längerem Stehen fest wird, ungelöst zurück. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure

tritt viel freies Brom auf und es entsteht Benzoësäure, in geringer Menge jedoch immer auch Brombenzoësäure, ein Beweis, dass die Verbindung noch nicht rein war.

Ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Acetophenon rein zu erhalten, ergab kein glattes Resultat. Die Einwirkung war dabei sehr heftig und zu weit gehend, wofür schon das Auftreten beträchtlicher Mengen von Wasser spricht.

Es ist uns vielleicht möglich, von der zuletzt beschriebenen Bromverbindung zu dem Indig-Keton:



der Muttersubstanz des Indigblau's zu gelangen.

Zum Schluss noch die vorläufigen Bemerkungen, dass wir hoffen, die besprochenen Methoden der Darstellung des Styrols werden uns vielleicht Mittel an die Hand geben, manche Styrolerivate darzustellen, welche man aus dem Styrol bis jetzt direkt nicht erhalten konnte. So wird es vielleicht gelingen, vom Acetophenon ausgehend, das Amidostyrol zu erhalten, was auf direktem Wege noch nicht möglich gewesen. Auch sind wir im Begriff zu versuchen, einen unserem oben beschriebenen Alkohol entsprechenden Körper aus dem Methylketon der Phtalsäure zu erhalten und von diesem sodann zu einem dem Styrol entsprechenden Kohlenwasserstoff überzugehen, der vielleicht einen Uebergang zum Naphtalin ermöglicht.

#### 44. Friedr. Mohr: Ueber die Beziehung der chemischen Beschaffenheit zu der lichtbrechenden Kraft der Gase.

(Verl. in der Sitzung vom 13. Febr. von Hrn. C. Knop.)

Durch die Versuche von Biot\*) und Arago, und von Dulong\*\*) hat sich herausgestellt, dass die lichtbrechende Kraft eines und desselben Gases genau seiner Dichte proportional ist. Dagegen sind die Brechungsquotienten verschiedener Gase so mannigfaltig verschieden, dass ein Zusammenhang zwischen denselben nicht erkannt werden konnte. Müller stellt in seiner Physik (6. Aufl. 1, 564) die Resultate so zusammen:

- 1) Zwischen der Dichtigkeit und der brechenden Kraft eines Gases und den entsprechenden Grössen eines andern findet keine Beziehung statt.

\*) Gilbert's Ann. 25, 370; 26, 86.

\*\*) Ann. de Chim. et de Phys. 31, 154; Pogg. 6, 393.