

Chinon 2 Atome Wasserstoff von je zwei Molekülen Phenol, Hydrochinon, Pyrogallussäure abstösst und sich mit den dadurch frei gewordenen Affinitäten der betreffenden Hydroxyl-Sauerstoff-Atome durch seine eigenen Sauerstoff-Atome verbindet. Die abgestossenen Wasserstoff-Atome werden dabei nicht frei, weil sie in dem Gemenge reducirbare Substanzen (Chinon, Chinhydron p. p.) vorfinden, sondern vereinigen sich mit diesen, und zwar bleibt dies auch der letzten Spur von Wasserstoff unbenommen.

Damit überlasse ich es dem Urtheil der Fachgenossen, zu entscheiden, ob meine frühere Ausdrucksweise undeutlich war oder ob ausnahmsweise Hr. Liebermann dieselbe nicht verstanden hat.

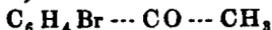
Die Frage der Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit meiner Auffassung wird dadurch eigentlich noch nicht berührt. Doch brauche ich wohl kaum mehr zu erörtern, weshalb die Mittheilung von Hrn. Liebermann, dass bei dem Prozesse kein freier Wasserstoff nachzuweisen sei, für mich ebenso wenig Auffallendes hat, als die von demselben Forscher dargelegte und von mir erklärte Zweckmässigkeit der Anwendung von 1 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon.

Anders ist es mit den Versuchen des Hrn. Nietzki; dieselben scheinen mir so geeignet, die Frage zu entscheiden, dass ich nur wünsche, sie zu wiederholen und namentlich zu erweitern. Letzteres scheint mir um so mehr Pflicht zu sein, als die ganze Sache inzwischen wohl allgemeineres Interesse erregt hat.

### 508. Hermann Hunnius: Ueber Acetophenonderivate.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Um Aufschluss über Emmerling und Engler's<sup>1)</sup> streitige Indigosynthese zu erlangen schien es wünschenswerth, die Modification des Nitroacetophenons in grösserer Menge zu beschaffen, von der aus die geuannten Autoren den Indigo dargestellt zu haben meinen. Bekanntlich entsteht dieses Nitroacetophenon nur in sehr kleiner Menge neben dem zu dieser Reaction unfähigen Isomeren. Hr. Prof. Liebermann schlug mir deshalb vor, zuerst Brom in den Benzolkern des Acetophenons einzuführen, um bei darauffolgender Nitrirung die Nitrogruppe womöglich an die Orthostelle zu bringen. Schon Emmerling und Engler<sup>2)</sup> haben ein Bromacetophenon

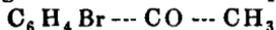


beschrieben, welches sie durch directe Einwirkung von Brom auf Acetophenon erhielten. Ich habe sehr leicht und glatt eine Verbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 885.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 148.

derselben Zusammensetzung durch Zutropfen der berechneten Brommenge zu einer Lösung von Acetophenon in Schwefelkohlenstoff darstellen können, deren charakteristische Eigenschaften mit den von Emmerling und Engler für ihr Bromacetophenon



angegebenen übereinstimmten, und, da Emmerling und Engler ihr Produkt zu Brombenzoesäure oxydirt haben wollen, annehmen liessen, dass das Brom in den Benzolkern eingetreten sei. Von dieser Verbindung gelangte ich durch Nitriren zu einem Bromnitroacetophenon, welches bei der Reduction mittelst Zink und Salzsäure sein Brom verlor und in Amidoacetophenon überging. Als ich nun aber, um die Stellung des Broms und der Nitrogruppe in dem Bromnitroacetophenon kennen zu lernen, dasselbe der Oxydation unterwarf, wurde auch hier das Brom entfernt und ich erhielt statt einer Bromnitro- nur eine Nitrobenzoesäure. Aus diesem Verhalten musste man schliessen, dass der Erwartung entgegen das Brom des Bromnitroacetophenons und demzufolge auch das Brom meines Bromacetophenons nicht im Benzolkern, sondern in der Methylgruppe sich befinde. Die Oxydation meines Bromacetophenons, welche nur Benzoesäure lieferte, bestätigte sofort diese Schlussfolgerung. Da somit das Brom nicht in den Benzolkern eingetreten war, so war die Lösung der gestellten Aufgabe die Nitrogruppe in die Orthostellung mittelst dieser Verbindung einzuführen nicht mehr zu erwarten, und musste aufgegeben werden. Es wurden jedoch zur Bestätigung der Stellung des Broms in meinem Bromacetophenon einige weitere Versuche angestellt, welche zeigten, dass diese sehr leicht und glatt entstehende Verbindung einen neuen sehr geeigneten Ausgangspunkt zur Darstellung des von Graebe zuerst aufgefundenen Acetylbenzolkohols (Acetophenonalkohols) und seiner Derivate bildet, und dass man auf diesem Wege auch zu der vor Kurzem entdeckten Benzoylameisensäure gelangen wird. Die bisher in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate theile ich im Folgenden mit, weil von anderer Seite Versuche in ähnlicher Richtung (siehe Thörner, Annalen Bd. 189, S. 83) kürzlich mehrfach veröffentlicht worden sind.

Acetophenonbromür.  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2\text{Br}$  entsteht bei allmählicher Einwirkung von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Acetophenon, das in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes erscheint es meistens als eine dunkle Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit erstarrt, seltener sofort in braun gefärbten Krystallen. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier erhält man die Krystalle fast vollkommen rein. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist das Acetophenonbromür sehr leicht löslich; Wasser greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen rhombischen Prismen und besitzt ein ausser-

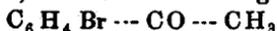
ordentliches Krystallisationsvermögen. Es wurden Krystalle bis zwei Zoll Grösse erhalten. Es schmilzt bei 50°. Sein Dampf reizt die Augen auf's heftigste zu Thränen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
Br	40.16 pCt.	40.20 pCt.
-	40.07 -	-

Den Schmelzpunkt 50° und die thränenreizende Wirkung geben auch Emmerling und Engler von ihrem Produkte



an, während sie die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CO} \dots \text{CH}_2\text{Br}$  als eine nicht rein erhaltene, syrupartige, erst nach längerem Stehen erstarrende Masse beschreiben. Offenbar ist die von mir erhaltene Verbindung mit derjenigen identisch, welche Emmerling und Engler als



bezeichnen. Diese Verbindung hat jedoch, wie bereits oben angedeutet, eine andere Constitution. Kocht man nämlich Acetophenonbromür mit einer verdünnten Permanganatlösung kurze Zeit am Rückflusskühler, so geht es sehr leicht in reine Benzoesäure über. Festgestellt wurde diese durch ihre Eigenschaften und eine Analyse.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.74 pCt.	68.85 pCt.
H	5.01 -	4.92 -

Brombenzoesäure trat bei der Oxydation nicht auf.

Wenn Emmerling und Engler gerade aus dieser Verbindung Brombenzoesäure, aus dem schwer zu reinigenden Isomeren dagegen Benzoesäure erhalten zu haben angeben, so scheint hier eine Verwechselung beider Substanzen bei der Beschreibung vorzuliegen. Bei einer Wiederholung des von Emmerling und Engler angegebenen Verfahrens wurde bei vorsichtigem Zufließen des Broms mittelst capillarem Heber auch fast nur mein Acetophenonbromür erhalten. Die Uebereinstimmung wurde durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallisationsart und Oxydation zu Benzoesäure festgestellt.

Nitroacetophenonbromür  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \dots \text{CO} \dots \text{CH}_2\text{Br}$ . Die Nitrierung des Acetophenonbromürs bietet keinerlei Schwierigkeiten. Nitroacetophenonbromür entsteht bei langsamem Eintragen von Acetophenonbromür in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung. Die Flüssigkeit wird alsdann in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer weisser Körper ausscheidet, der mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen ward. Nach dem Abpressen lässt er sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Man erhält alsdann kleine Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether und nicht in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Br	32.74 pCt.	32.78 pCt.
N	5.84 -	5.73 -

Amidoacetophenon  $C_6H_4NH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3$  wird erhalten durch Reduction des Nitroacetophenonbromürs mittelst Zink und Salzsäure. Suspendirt man in einer Lösung von Nitroacetophenonbromür in seinem zehnfachen Gewicht verdünnten Alkohols, Zink und lässt nach und nach mässig concentrirte Salzsäure zufließen, so verläuft die Reaction in befriedigender Weise. Nach 8—10 stündiger Einwirkung der Salzsäure ist die Umwandlung beendet, was man leicht daran erkennt, dass eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Alkohols durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Um die freie Base zu gewinnen, versetzt man die von Alkohol befreite wässrige Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd sich wieder gelöst hat, und schüttelt mit Aether aus. Man erhält so die Base in schwach gelb gefärbten Krystallschuppen, die behufs weiterer Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt wurden.

Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen, farblosen Nadeln, die sich im Dunkeln unverändert erhalten; bei Einwirkung der Luft und des Lichtes nehmen sie eine braune Färbung an. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet hat es die Zusammensetzung:

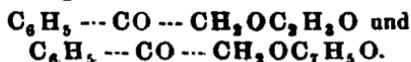
	Gefunden.	Berechnet.
$C_6H_4NH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3, HCl$		
Cl	20.36 pCt.	20.69 pCt.

Metanitrobenzoesäure wurde aus Nitroacetophenonbromür durch Oxydation mit einer verdünnten Lösung von Permanganat erhalten. Die Lösung enthielt auf 1 Gewichtstheil Kaliumpermanganat 20—25 Gewichtstheile Wasser. Erkannt wurde die Säure durch ihren Schmelzpunkt  $141^{\circ}$ , die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes und die Analyse der Säure.

	Gefunden.	Berechnet.
C	50.13 pCt.	50.29 pCt.
H	3.09 -	2.99 -
N	8.51 -	8.38 -

Sie wurde auch in die Metamidobenzoesäure (Schmelzpunkt  $173^{\circ}$ ) übergeführt.

Umwandlung des Acetophenonbromürs in die Acetyl- und Benzoylverbindung



Man erhält diese Verbindungen durch Behandeln von Acetophenon-

bromür mit essigsäurem Kali und Alkohol resp. benzoësaurem Silber und Toluol. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen stimmen ganz mit den von Hunäus und Zincke <sup>1)</sup> gemachten Angaben überein. Beide Aether reduciren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte langsam. Der Essigäther wird durch Einwerfen eines Krystalls in die concentrirt ätherische Lösung in glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten. Diese schmelzen bei 40°, der Benzoësäureäther bei 117°.

## Analyse der Acetylverbindung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.29 pCt.	67.41 pCt.
H	5.66 -	5.61 -

## Analyse der Benzoylverbindung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	75.05 pCt.	75.00 pCt.
H	5.13 -	5.00 -

Acetophenonalkohol  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OH$  entsteht beim Erhitzen des Essigäthers  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OC_2H_5O$  mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Alkalilauge führt diese Umwandlung nicht herbei, da selbst bei vorsichtigem Erhitzen des genannten Aethers mit verdünnter Kalilauge der Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Aus der kohlen sauren Natronlösung scheidet sich der Alkohol beim Erkalten in grossen Blättchen aus, die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, rein und von den von Hunäus und Zincke angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. aus Wasser krystallisirt 75°, aus Aether 84°) und von der Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C	70.26 pCt.	70.58 pCt.
H	6.03 -	5.88 -

erhalten wurden.

Acetophenonbibromür  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CHBr_2$ . Behandelt man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Acetophenon mit 2 Molekülen Brom in der Kälte, so bleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein röthlich gefärbtes Oel, das unter Wasser nach kurzer Zeit erstarrt. Nach anhaltendem Waschen mit Wasser wurde die Masse in Aether gelöst, der beim Verdunsten eine farblose, etwas nach Brom riechende, krystallisirte Substanz hinterliess. Sie schmilzt bei 36°. Die Verbindung ist fast in allen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser und besitzt ein sehr grosses Krystallisationsvermögen. Die Brombestimmungen bestätigten die Zusammensetzung  $C_6H_5Br_2O$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Br	57.32 pCt.	57.55 pCt.
	57.41 -	-

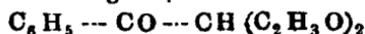
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1486.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung geht das Acetophenonbibromür glatt in Benzoësäure über. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ergab dieselbe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.63 pCt.	68.85 pCt.
H	5.07 -	4.92 -

Bei Behandlung des Acetophenonbibromürs mit Kalilauge erhält man einen harzartigen, aromatisch riechenden Körper, der bei der Sublimation Benzoësäure liefert. Dagegen entsteht bei einstündigem Kochen von Acetophenonbibromür mit Sodalösung eine Säure, die in Wasser viel leichter löslich als Benzoësäure ist, aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt und sehr wahrscheinlich Benzoylameisensäure ist. Ich habe sie bisher noch nicht analysirt.

Beim Erhitzen von Acetophenondibromür mit Alkohol und essigsaurem Kali erhält man ein unter der Luftpumpe erstarrendes Oel, das wahrscheinlich der Essigäther



ist, dessen Untersuchung ich fortsetze. — Eine weitere Einwirkung von Brom auf Acetophenon in Schwefelkohlenstoff findet in der Kälte nicht und selbst beim Sieden des Schwefelkohlenstoffes nur unmerklich statt. Um auch den letzten Wasserstoff der Methylgruppe durch Brom zu ersetzen, wurde Acetophenondibromür bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr mit Brom behandelt. Hierbei tritt aber auch Brom in den Benzolkern ein; denn bei der Oxydation des in der Reaction entstandenen Oeles bildete sich Brombenzoësäure neben Benzoësäure.

Berlin, Org. Laborator. d. Gewerbe-Akad.

### 509. R. Nietzki: Ueber Methylchinizarin.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Herrn Eugen Sell.)

Gelegentlich einer näheren Untersuchung des von mir kürzlich aufgefundenen Hydrotoluchinons, versuchte ich, analog der von Hrn. Baeyer beobachteten Bildung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure, ein Methylchinizarin, welches als Derivat des Methylanthracens aufzufassen ist, darzustellen. Erhitzt man gleiche Moleküle Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch bald tief dunkelroth. Auf Wasserzusatz fällt eine braune Substanz, welche, wiederholt mit Wasser ausgekocht, alsdann getrocknet und mit heissem Benzol aus-