

stimmung der kritischen Temperatur des Isoamylacetats unter den ungleich angegebenen Siedetemperaturen desselben (125° Cahours, 138° Kolbe-Meyer, Hdb. 1880, 140° Schorlemmer) die richtige wählen können wird.

Lemberg, (Lwów. Oesterreich), Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule, im October 1882.

466. Richard Möhlau: Ueber Bromacetophenon.

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf meiner Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf das Acetophenonbromid (Bromacetophenon) bin ich zu einer principiell allerdings nicht neuen, aber, wie mir scheint, einfacheren und besseren Darstellungsmethode des Bromacetophenons gelangt, welche ich mit Berücksichtigung seiner bisher gebräuchlichen Gewinnungsweisen nachstehend mittheile.

Die Einwirkung des Broms auf das Acetophenon ist zuerst von A. Emmerling und C. Engler²⁾ untersucht worden.

Diese Chemiker brachten die beiden Ingredienzen bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse molekularer Mengen zusammen und erhielten ein Reaktionsprodukt, aus welchem ihren Angaben gemäss Alkohol Acetobromphenon $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO \cdot CH_3$ löste, während das Bromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$ als eine syrupartige Masse zurückblieb.

Auf Veranlassung von C. Liebermann nahm sechs Jahre später (1877) H. Hunnius³⁾ diese Untersuchung wieder auf. Er zeigte nicht nur, dass sich durch direkte Bromirung des Acetophenons ein in der Phenylgruppe gebromtes Keton nicht gewinnen lasse, sondern wies auch nach, dass das Acetobromphenon mit dem Bromacetophenon identisch ist und lehrte zugleich die erste Darstellungsweise dieses Körpers kennen.

Die Methode, deren sich Hunnius bedient, besteht darin, dass er zu 1 Molekül in Schwefelkohlenstoff gelösten Acetophenons bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Brom tropfen lässt, nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel verdunstet und die Krystalle, zu welchen die zurückbleibende braune Flüssigkeit alsbald erstarrt,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.

²⁾ Diese Berichte VI, 1005.

³⁾ Diese Berichte X, 2006.

zwischen Fliesspapier abpresst, um sie durch Umlösen aus verdünntem Alkohol vollends zu reinigen.

Vor zwei Jahren hat W. Staedel¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass behufs Erlangung einer günstigen Ausbeute es vortheilhaft sei, die nascirende Bromwasserstoffsäure, da dieselbe augenscheinlich die Bildungsfähigkeit des Bromacetophenons beeinträchtigt, durch das Einleiten eines rapiden Stromes trocknen Kohlendioxyds zu verjagen. Wie ich gefunden habe, kann man, um diesem Uebelstande zu begegnen, sich mit gleichem Nutzen auch eines durch ein System von Chlorcalciumröhren getrockneten Luftstromes bedienen, den man mittelst einer Wasserstrahlpumpe durch die Flüssigkeit hindurchsaugt. Es ist in diesem Falle jedoch selbstverständlich geboten, die Mündung des Bromzuflussrohres in die Schwefelkohlenstofflösung eintauchen zu lassen, und zweckmässig, die Flüssigkeit während des Verlaufes der Reaktion durch Schwenken des Kolbens in kreisender Bewegung zu erhalten.

Aber wie sorgfältig man auch manipuliren, und wie sehr man sich bemüht haben mag, Schwefelkohlenstoff und Acetophenon im Zustande möglicher Trockenheit anzuwenden — eine Bedingung, von deren Erfüllung W. Staedel ein gutes Gelingen abhängig macht — man erfreut sich doch niemals einer genügenden Ausbeute. Insbesondere ist es das lästige Auftreten eines braungelben Oeles, das sich namentlich bei längerem Stehen an der Luft grün färbt und nicht unbeträchtliche Mengen von Bromacetophenon in Lösung erhält, welches der Erzielung eines einheitlichen und reinen Produktes hindernd im Wege steht.

In dem folgenden Verfahren glaube ich eine ebenso einfache wie zweckentsprechende Darstellungsmethode des Bromacetophenons gefunden zu haben. Zu derselben brachte mich die Ueberlegung, dass, wenn in der That Wasser und Bromwasserstoffsäure das Bromacetophenon in statu nascendi zu zersetzen, bezüglich seine Bildung zu verhindern im Stande sind, dieselben durch ein Medium in ihrer schädlichen Wirkung gestört werden können, welches sie mit Leichtigkeit zu lösen vermag. Ein diesen Anforderungen entsprechendes Mittel bietet der Eisessig dar.

Die Innehaltung nachstehender Verhältnisse gewährt ein befriedigendes Resultat.

100 g Acetophenon werden in 500 g Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 133.5 g Brom versetzt, welches man aus einer Hahnbürette unter Umrühren der Flüssigkeit zufließen lässt. Das Brom tritt mit dem Acetophenon zunächst nicht oder wenigstens nur zum geringsten Theil in Reaktion. Man lässt nach

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

der Vereinigung ungefähr eine Stunde stehen, um eine möglichst innige Mischung aller Bestandtheile herbeizuführen, und erwärmt nach dem Verlaufe dieser Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Es tritt dann ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit plötzlich farblos wird, ein Beweis, dass kein freies Brom mehr vorhanden ist. Sofort giesst man sie in viel Wasser, welches man zweckmässig in mehrere Bechergläser vertheilt hat. Das gebildete Bromacetophenon scheidet sich zum grössten Theil in Form eines gelben Oeles ab, und nach 24 Stunden hat man das Vergnügen, es zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt zu sehen, während die darüberstehende wässerige Flüssigkeit von prächtigen, farblosen, langen, platten Prismen derselben Substanz erfüllt ist. Das so gewonnene Produkt wird auf dem Filter gesammelt, von etwas anhängendem Oel, dessen Auftreten auch hier stets beobachtet wurde, durch Abnutschen mit der Wasserstrahlpumpe befreit, und endlich zwischen Fliesspapier getrocknet.

In dieser Form besitzt es alle von seinen Entdeckern beobachteten Eigenschaften. Insbesondere der Schmelzpunkt, welcher übereinstimmend mit Emmerling und Engler, Hunnius, und Staedel bei genau 50° C. gefunden wurde, und eine Brombestimmung weisen unzweideutig auf ein reines Material hin.

Analyse:

0.7768 g gaben	0.7336 g	AgBr	entsprechend	40.18 pCt.	Br.
	Berechnet			Gefunden	
C ₈ H ₇ O	119	59.80		—	pCt.
Br	80	40.20		40.18	»
	199	100.00			

Was die Ausbeute anbelangt, so lieferten 100 g Acetophenon, welches ich zu meinen Versuchen aus der Kahlbaum'schen Fabrik in vorzüglicher Reinheit bezog, durchschnittlich 133 g statt 165.8 g Bromacetophenon, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

467. Richard Möhlau: Zur Kenntniss des Acetophenon-anilids.

(Eingegangen am 18. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich hervorgehoben, dass in der Wechselwirkung zwischen Bromacetophenon und Anilin sich zwei durchaus von einander abweichende, aber durch das Verhältniss der unmittelbaren Aufeinanderfolge verknüpfte Prozesse deutlich erkennen lassen, von welchen der eine, bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 171.