

### 145. R. Weissgerber: Ueber Acetophenon und andere Ketone im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 19. Februar 1903.)

Bekanntlich bildet das Aceton einen verhältnissmässig nicht unbeträchtlichen Antheil der niedrigsten Fractionen des Steinkohlentheers, und auch das nächst höhere Homologe des Ersteren, das Methyläthylketon, ist bereits aus dem Benzolvorlauf von K. E. Schulze<sup>1)</sup> durch Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen worden.

Es interessirten mich die Fragen, ob einerseits die Reihe der Ketone als Begleiter der Theerkohlenwasserstoffe sich fortsetzt, also mit steigendem Siedepunkt der Letzteren auch die höheren Homologen des Acetons auftreten, andererseits, ob sich im Theer auch aromatische Verbindungen mit Ketoncharakter, als deren niedrigstes Glied das Acetophenon angesehen werden konnte, vorfinden. Zur Beantwortung dieser Fragen habe ich eine höher siedende Theerfraction, das sog. Handelsschwerbenzol, ein etwa zwischen 160° und 190° siedendes, von Phenolen und Basen nahezu freies Theeröl (dasselbe bildet ein für Lösungszwecke im Handel ziemlich verbreitetes, billiges Theerproduct) einer eingehenden Untersuchung auf seinen ev. Gehalt an Ketonen unterworfen.

Es gelang in der That, in demselben die Anwesenheit von Ketonen mit steigendem Siedepunkt als anscheinend stets auftretende Theerölbegleiter nachzuweisen, sowie auch aus diesen Acetophenon in Form seines wohlcharakterisirten *p*-Bromphenylhydrazons zu isoliren. — Zur Trennung der Ketone von den zahlreichen, anderen Bestandtheilen des Schwerbenzols führte ich Erstere in die Phenylhydrazone über, indem ich das Rohbenzol mit etwa 5 pCt. Phenylhydrazin (wie sich bald herausstellte, ein reichlicher Ueberschuss!) einige Stunden im Wasserbade erhitzte und das Reaktionsgemisch hierauf im hohen Vacuum, zuletzt mit eingesetztem Thermometer, abdestillirte. Sobald der Siedepunkt des als Ueberschuss noch reichlich vorhandenen, freien Phenylhydrazins erreicht war, wurde die Destillation unterbrochen. Der Rückstand, ein dickes, rothbraunes Oel, besteht jetzt im Wesentlichen aus den Phenylhydrazonen der Ketone. Er wird zur Gewinnung der Letzteren mit verdünnter Salzsäure übergossen und im Dampfstrom destillirt, wobei mit diesem die freien Ketone als leichtflüssiges, erfrischend riechendes Oel übergehen. Seine Menge beträgt etwa 0.4 pCt. des Schwerbenzols.

Leider ist die Menge der auf diese Weise gewonnenen Ketone des Schwerbenzols so gering, dass es angezeigt schien, zu ihrer näheren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 441 [1887].

Untersuchung andere Mittel und Wege der Herstellung zu finden: Da das Abdestilliren grösserer Mengen Benzol von den Hydrazonen im Vacuum recht lästig ist, und die Destillationsrückstände mir auch etwas harzige Bestandtheile des Schwerbenzols zu enthalten schienen, suchte ich die Phenylhydrazone durch Einführung einer salzbildenden Gruppe wasserlöslich zu machen, indem ich statt Phenylhydrazin, *m*-Hydrazinobenzoëssäure auf das Rohbenzol einwirken liess. Ich erhielt dadurch in Soda lösliche Hydrazone, welche sich nunmehr auch aus grösseren Quantitäten Schwerbenzol leicht extrahiren liessen. Allein dieses Verfahren gab — wohl wegen der ausserordentlich grossen Schwerlöslichkeit der Hydrazinobenzoëssäure in Benzol — so geringe Ausbeuten an den Ketonen, dass es gleichfalls verlassen werden musste.

Endlich wurde ein Weg gefunden, welcher gestattete, die Ketone in einfacher Weise, allerdings zunächst noch etwas verunreinigt mit anderen Substanzen, aus dem Rohbenzol zu extrahiren, vor allem aber den grossen Vortheil besass, dass beliebige Quantitäten Ausgangsmaterial ohne umständliche Apparatur in Arbeit genommen werden konnten. Es beruht dieses Verfahren — ausgehend von den schwach basischen Eigenschaften der Ketone<sup>1)</sup> — darauf, dass man das Rohbenzol mit mässig verdünnter Schwefelsäure — wie sie z. B. in der, in der Technik vielfach gebrauchten Schwefelsäure von 60° Bé. vorliegt — ausschüttelt und aus der abgezogenen Säure nach dem Verdünnen mit Wasser durch einen Dampfstrom die in ihr gelösten Ketone ausbläst. Es liess sich feststellen, dass, während stark verdünnte Schwefelsäure nur ev. noch vorhandene Spuren von Basen aus dem Schwerbenzol extrahirt, bereits eine Säure von 50 pCt. im Stande ist, kleine Mengen eines stark ketonhaltigen Oeles von intensivem Geruch aus dem Benzol auszuziehen. Die Menge des aus Letzterem Gelösten steigert sich dann schnell bis zur Verwendung einer Säure von 78 pCt. (60° Bé.), während wieder stärkere Säure wegen ihrer auf die ungesättigten Substanzen des Rohbenzols enorm verharzend wirkenden Eigenschaft nicht wohl zur Anwendung gelangen kann. Nach diesem Verfahren war es nunmehr leicht, die Ketone in grösserer Menge herzustellen, wozu sich allerdings, soweit es sich um die erste Extraktion handelt, die Arbeit im Grossen am besten eignet.

Die Döbelner Chemische Fabrik von O. Greiner hatte die Freundlichkeit — wofür ich ihr auch an dieser Stelle bestens danke — mir etwa 1000 kg Schwerbenzol mit ca. 4 pCt. Schwefelsäure von 60° Bé. in zwei Portionen auszuschütteln, die Säuren in ihrem Laboratorium mit Dampf auszublasen und mir das erhaltene Oel, ca. 700 ccm,

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2679 u. 3612 [1901].

zur Verfügung zu stellen. Dieses Oel wurde durch Ueberblasen mit Wasserdampf von etwas schwer flüchtigen Bestandtheilen (Condensationsproducte?) befreit, getrocknet und mit ca.  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes an Phenylhydrazin 3--4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem hierauf im Dampfstrom alles nicht in Reaction getretene Oel, sowie überschüssiges Phenylhydrazin übergeblasen war, hinterblieben die Phenylhydrazone als rothbraunes, dickes Oel in einer Quantität von 25 pCt. des Ausgangsmaterials. Die Zerlegung der Hydrazone mit verdünnter Salzsäure im Dampfstrom verläuft nicht ganz glatt, sondern unter etwas Harzbildung; immerhin konnten, trotz einer Reihe substanzraubender Vorversuche, schliesslich 33 g aus den Hydrazonen abgespaltener Ketone gewonnen werden. Dieselben bilden ein leichtflüssiges Oel von charakteristischem, angenehm erfrischemdem Geruch, welches sich beim Schütteln mit Bisulfit nicht mit diesem verbindet. Bei der Destillation ging zwischen  $145^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  etwa die Hälfte bei gleichmässig steigendem Thermometer über, während nahezu der Rest zwischen  $190^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  sott. Zurück blieb abermals eine geringe Menge eines schwerflüchtigen, dicken Oeles, welches durch Condensation aus den einfacheren Ketonen entstanden zu sein scheint.

Behandelt man die Fraction  $190-210^{\circ}$  mit der berechneten Menge *p*-Bromphenylhydrazin auf dem Wasserbade einige Stunden, so erstarrt das Reaktionsgemisch in der Kälte zu einem Krystallbrei, welcher abgeseigt und abgepresst wurde. Nach mehrfachem, leider recht verlustreichem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die Krystalle alle Eigenschaften und den Schmp. des Acetophenon-*p*-Bromphenylhydrazons  $113-115^{\circ}$ . (Freer giebt denselben [Amer. Chem. J. 21, 30] zu  $112-113^{\circ}$  an). Jeder Zweifel an der Identität beider Körper schwindet, wenn man die Substanz aus synthetischem Acetophenon und *p*-Bromphenylhydrazin herstellt und mit der vorliegenden vergleicht. In Mischung miteinander behalten sie unverändert ihren Schmp. von  $113^{\circ}$  bei. Eine Stickstoffbestimmung des Productes aus den Theerketonen bestätigte gleichfalls die Zusammensetzung:

0.1561 g Sbst.: 13.0 ccm N. ( $18^{\circ}$  759 mm).

$C_{14}H_{13}N_2Br$ . Ber. N 9.69. Gef. N 9.64.

Nach diesem Befund und nach Vorversuchen, welche auch mit noch höheren Fractionen des Steinkohlentheers angestellt wurden, scheint es in der That, dass Ketone ebenso wie Phenole und Basen zu den ständigen Kohlenwasserstoffbegleitern des Steinkohlentheers gehören. Die Extraction der Theeröle mit mässig verdünnter Schwefelsäure erstreckt sich übrigens, wie schon oben angedeutet, nicht auf die Ketone allein. Neben denselben finden sich — ausser mechanisch gelösten oder suspendirten aromatischen Kohlenwasserstoffen — noch

Substanzen, welche zweifellos nicht den Letzteren angehören, deren Natur aber noch der Aufklärung bedarf.

Ueber dieselben, sowie über die Natur der leichter siedenden Ketone des Steinkohlentheers hoffe ich noch später Mittheilung machen zu können.

I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin, Februar 1903.

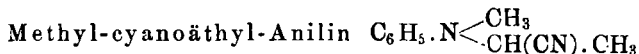
146. Franz Sachs und Willy Kraft: Ueber die Condensation von Methylanilin mit Acetaldehydcyanhydrin.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

Im vorigen Jahre haben F. Sachs und M. Goldmann<sup>1)</sup> gezeigt, dass nicht nur primäre Amine sich mit Aldehydcyanhydrinen, z. B. mit Benzaldehydcyanhydrin, condensiren lassen, wie dies Tie-mann<sup>2)</sup> gefunden hatte, sondern dass auch aus secundären Aminen, z. B. Methylanilin, und Benzaldehydcyanhydrin schon beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen auf 100° Wasserabspaltung erfolgt. Dabei bildeten sich Verbindungen, die man vom Dimethylanilin ableiten konnte, indem man zwei Wasserstoffatome der einen Methylgruppe durch die Gruppen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CN ersetzte: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CN.

In der That zeigt auch das Methyl-cyanobenzyl-Anilin alle Eigenschaften, die das Dimethylanilin besitzt; es giebt analoge Farbenreactionen, lässt sich nitriren, nitrosiren etc. Die *p*-Nitrosoverbindung erwies sich jedoch als sehr unbeständig, ein haltbareres Product erhielt man indessen nach Verseifung der Nitrilgruppe zur Säureamidgruppe und darauf folgendem Nitrosiren. Eine sehr merkwürdige Eigenschaft besass das Säureamid, es liess sich auf keinem Wege verseifen. Um zu prüfen, ob dieses Verhalten sterischen Einflüssen zuzuschreiben sei, und ob man haltbare Nitrosoverbindungen des Nitrils gewinnen könne, wenn die Phenylgruppe durch eine kleinere ersetzt ist, haben wir Methylanilin und Acetaldehydcyanhydrin condensirt und dabei das



erhalten.

Die Condensation gelang ebenso leicht, wie bei der aromatischen Verbindung; das Reactionsproduct zeigte die erwarteten Eigenschaften eines Dimethylanilins und lieferte eine beständige *p*-Nitrosoverbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3323 [1902]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2028, 2034 [1882].