

## Zur Kenntniss des Resacetophenons

von

**A. Wechsler.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram  
in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1894.)

Das Dioxyacetophenon (Resacetophenon) wurde gelegentlich der Einwirkung von Resorcin auf Eisessig bei Gegenwart von Chlorzink von M. Nencki und N. Sieber<sup>1</sup> gewonnen. Die Ketonnatur dieser Substanz, die mit dem allerdings bisher nicht dargestellten Monacetylresorcin isomer ist, glaubten diese beiden Forscher aus dem Verhalten gegen alkoholische Natronlösung nachgewiesen zu haben, die keine Abspaltung des Essigsäurerestes bewirkte. Auch gelang es ihnen, durch Erhitzen des Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler noch eine zweite Acetylgruppe einzuführen. Diese zweite Acetylgruppe erwies sich aber als leicht verseifbar. Das von Malin<sup>2</sup> durch Einwirkung von Chloracetyl auf Resorcin bei 100° gewonnene Diacetylresorcin, mit dem das acetylierte Resacetophenon von Nencki und Sieber isomer ist, erwies sich in physikalischer und chemischer Hinsicht von letzterem verschieden.

Nencki und Sieber haben ferner das Mononitroproduct des Resacetophenons dargestellt und die Oxydation des letzteren mit Chromsäure in der Absicht vorgenommen, um zu einer Dioxybenzoësäure zu gelangen. Letztere Reaction wäre

<sup>1</sup> Journ. f. pr. Ch. N. F. 23, p. 147.

<sup>2</sup> Ann. Ch. Pharm. 138, 78.

nach Allem, was über die Oxydation der aromatischen Methylketone bekannt ist, zu erwarten gewesen; indess gelang ihnen aus der Reactionsmasse nur Essigsäure neben unverändertem Resacetophenon zu isoliren.

Seit der Publication von Nencki und Sieber (1881) hat sich Niemand mit diesem Gegenstande befasst; auch Herzig und Zeisel,<sup>1</sup> die in den letzten Jahren die Phenole und ihre Derivate in Bezug auf ihr desmotropes Verhalten eingehend studirten, tangirten das Gebiet der Oxyacetophenone nicht. Ich glaube demnach mit dem weiteren Studium des Resacetophenons mich beschäftigen zu dürfen, umsomehr als die Frage, ob in dieser Substanz der Acetylrest als Ester- oder Ketongruppe gebunden vorkommt, nach den Untersuchungen von Nencki und Sieber nicht als definitiv beantwortet angesehen werden darf.

Wenn es mir bisher auch noch nicht gelang, die Constitution des Resacetophenons vollständig aufzuklären, so will ich doch mit meinen bezüglichlichen Erfahrungen nicht zurückhalten, um mir dieses Gebiet für die nächste Zeit ungestört zu wahren.

Bisher habe ich mit positivem Erfolge ein Bromid, das Diäthylproduct und das Oxim des Resacetophenons dargestellt und untersucht. Durch die Darstellung des Oxims glaube ich die Ketonnatur des Resacetophenons erwiesen zu haben.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendete Resacetophenon wurde genau nach den Angaben von Nencki und Sieber dargestellt. Ich möchte in Ergänzung der Angaben von Nencki und Sieber bezüglich der Ausbeute, über welche sie nichts berichten, mittheilen, dass ich im Mittel mehrerer Darstellungen aus je 100 g Resorcin 58 g Resacetophenon erhielt. Den von diesen beiden Forschern beobachteten Dimorphismus des Resacetophenons beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser habe ich ebenfalls beobachtet (Blättchen oder Nadeln); nur überzeugte ich mich, dass das Auftreten dieses Dimorphismus wesentlich mit der Concentration der Lösung zusammenhängt, da aus stärker verdünnten

---

<sup>1</sup> Monatsh. IX, X und XI.

Lösungen das Resacetophenon nur in feinen nadelförmigen Krystallen anschießt.

### Oxydation des Resacetophenons.

Ich versuchte das Resacetophenon, da in saurer Lösung nach Nencki und Sieber durch Chromsäure der Acetylrest abgespalten wird, die Bedingungen variirend, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydiren. Es wurden 20 g in Wasser aufgeschwemmter reiner Substanz nach und nach mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Ätzkali versetzt. Die Menge Kaliumpermanganat entsprach dem Verhältnisse von 1 Molekül  $C_8H_8O_3$  zu 2 Molekülen  $KMnO_4$  und 2 Molekülen  $KOH$ . Das Reaktionsgemisch entfärbte sich unter Abscheidung des Mangandioxyds rasch. In das Filtrat wurde behufs Zerlegung des etwa unzersetzten Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet. Nach einiger Zeit fiel ein krystallinischer Körper aus, der nach Isolirung und Reinigung sich als unverändertes Resacetophenon erwies. (Schmelzpunkt  $142-144^\circ C.$ , weinrothe Eisenreaction.) Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft, der Rückstand aus der ätherischen Ausschüttelung abermals als Resacetophenon identificirt. Die wässrige, von der ätherischen Extraction zurückgebliebene Lösung wurde mit Schwefelsäure übersäuert, abermals mit Äther erschöpft und von demselben durch Abdestilliren befreit. Es hinterblieb ein geringer flüssiger Rückstand von saurer Reaction und stechendem Geruch. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine kleine Menge harziger Substanz aus, deren Reinigung und weitere Identificirung nicht gelang.

Die saure wässrige Flüssigkeit wurde aus dem Ölbade bei  $130^\circ$  abdestillirt und das saure Destillat durch Behandlung mit Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt; die Analyse deutet wesentlich auf Essigsäure.

0·2626 g des im Vacuum getrockneten Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0·1683 g metallischen Silbers.

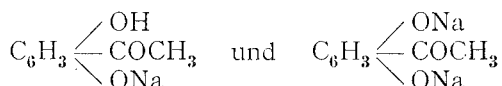
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
Ag . . . . .	64·09	64·67

Oxalsäure oder andere nicht flüchtige Säuren waren nicht nachweisbar.

### Verseifung des Resacetophenons.

Nencki und Sieber haben beobachtet, dass eine alkoholische Dioxyacetophenonlösung mit alkoholischem Natron versetzt ein sofort in weissen Nadeln krystallisierendes Natronsalz, das aber an der Luft sich bald stark bräunt, bildet und dass deshalb die Natriumbestimmungen der mit Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz keine übereinstimmenden Zahlen ergaben. Nach den Angaben dieser beiden Forscher schwankte der Natriumgehalt dieses Salzes zwischen den beiden Formeln



Zur endgiltigen Entscheidung, ob der in das Resacetophenon eingetretene Acetylrest verseifbar sei, habe ich die Verseifung vorgenommen. Die isolirte Menge Essigsäure erwies sich jedoch als zu klein, so dass ich mich veranlasst fühlen könnte anzunehmen, dass diese kleine Menge Essigsäure lediglich der oxydirenden Wirkung des Ätzkalis ihre Bildung verdankt.

1·5 g des im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrockneten Resacetophenons wurden in einer geschlossenen Druckflasche mit der 50-fachen Menge einprocentiger alkoholischer Kalilauge im Wasserbade einige Stunden hindurch erhitzt. Die Lösung färbte sich schwarzbraun. Dieselbe wurde bis zur Trockene behufs Entfernung des Alkohols verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen — zur Zerlegung des etwa gebildeten Resorcinkaliums und des Resacetophenonkaliums Kohlensäure eingeleitet und die Lösung mit Äther erschöpft. Der wässrige Rückstand wurde nach dem Verjagen des Äthers mit Schwefelsäure übersäuert und aus dem Ölbade bei 150°, so lange das Destillat noch sauer reagirte, destillirt. Bei der Titration des sauren Destillates wurden 24·9 *cm*<sup>3</sup> Kalilauge vom Titer einer  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge verbraucht, entsprechend 0·1494 g Essigsäure, wogegen die Theorie für das Monocetylresorcin 0·592 g Essigsäure erfordern würde.

Das bei vorstehender Titration gewonnene Kaliumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die Säure aus dem Ölbade abdestillirt und in das Silbersalz übergeführt.

0·2857 *g* Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0·1847 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
Ag .....	64·65	64·67

Nicht flüchtige organische Säuren waren nicht nachweisbar.

### Dibromresacetophenon.

Versetzt man eine essigsäure Lösung des Resacetophenons mit einer gesättigten Lösung von Brom in Essigsäure, so scheiden sich alsbald kleine, glänzende Kryställchen ab, die aus Essigsäure umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 173° bis 174° C. ergaben. Die beinahe farblosen Kryställchen färben sich an der Luft röthlich. Trotz eines grösseren Überschusses an Brom wurden immer nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Die Analyse ergab:

- I. 0·3125 *g* des getrockneten Bromides gaben beim Glühen mit Kalkoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3770 *g* Silberbromid.
- II. 0·3050 *g* getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0·3425 *g* Kohlensäure und 0·0581 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}_2$
	I.	II.	
Br. ....	51·32	—	51·61
C .....	—	30·62	30·97
H .....	—	2·11	1·93

### Oxim des Resacetophenons.

Das Oxim habe ich in der Art dargestellt, dass ich zu einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin eine Lösung von Resacetophenon in überschüssiger Kalilauge langsam zufließen liess. Dem Verhältnisse zwischen Hydroxylamin und Resacetophenon wurden die stöchiometrischen Zahlen von 3 Molekülen zu 1 Molekül zu Grunde gelegt. Nach kurzem Stehen schieden sich ganz kleine, schwach gelblichgrün gefärbte Krystalle ab,

die aus Wasser umkrystallisirt einen nicht ganz scharfen Schmelzpunkt von 198—200° C. (unter Zersetzung) ergaben. Eisenchlorid färbt ähnlich wie bei Resacetophenon, doch ist die Nuance mehr ins Braune.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2206 g trockener Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihydroxyd 0·4604 g Kohlensäure und 0·1044 g Wasser.
- II. 0·3750 g Substanz lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 26·6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 12° C. und 741·5 mm Barometerstand, entsprechend 0·3065 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(NOH)</u>
	I.	II.	
C .....	56·93	—	57·48
H .....	5·25	—	5·39
N .....	—	8·17	8·38

Die Substanz stellt demnach das Monoxim des Resacetophenons dar. Hiemit ist die Ketonnatur desselben nachgewiesen.

### Diäthylresacetophenon.

Dieser Körper wurde durch Wechselwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls in alkoholischer Lösung dargestellt. Da ich mich bei einem Vorversuche überzeugt hatte, dass die Reaction selbst bei einem grösseren Überschusse an Jodäthyl in guter Ausbeute wesentlich nur ein Diäthylresacetophenon liefert, so konnte ich die Menge des Alkyljodides einschränken. Ich benützte demnach das Verhältniss von 1 Molekül Resacetophenon auf 4 Moleküle Jodäthyl und 4 Moleküle Ätzkali.

Die Darstellung erfolgte in nachstehender Weise: 30 g Resacetophenon wurden unter Zusatz von 23 g Ätzkali in 250 g absoluten Alkohols gelöst und zu dieser im Wasserbade erhitzten und durch einen Rückflusskühler gekühlten Lösung successive 63 g Jodäthyl langsam hinzutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Erhitzen nahm die Reactionsflüssigkeit unter Braunfärbung eine neutrale Reaction an. Nun wurden nach

dem Abkühlen abermals 23 g Ätzkali und nochmals 63 g Jodäthyl unter denselben Bedingungen hinzugefügt. Nach abermaliger Erreichung des Neutralisationspunktes wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation aus dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahirt. Beim Abdunsten der ätherischen Ausschüttelung hinterblieben ein bis zwei Centimeter lange, nadelförmige, gipsähnliche, dem triklinen System angehörende Krystalle, über deren krystallographische Untersuchung demnächst in Groth's Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden wird.

Aus den verwendeten 30 g Resacetophenon erhielt ich auf diese Art 25 g lufttrockenen Rohproductes. Die weitere Reinigung dieses Körpers konnte am einfachsten in der Art durchgeführt werden, dass die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz schmilzt scharf bei 78° C.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2451 g trockener Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·6195 g Kohlensäure und 0·1688 g Wasser.
- II. 0·2561 g Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxyapparate 0·5744 g Jodsilber, entsprechend 0·1099 g Äthoxyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C . . . . .	68·93	—	69·23
H . . . . .	7·65	—	7·69
$OC_2H_5$ . . .	—	42·91	43·26

Das Diäthylresacetophenon ist in Wasser unlöslich; Eisenchlorid färbt die wässrige Ausschüttelung nicht. In freien Alkalien und Alkalicarbonaten ist das Diäthylresacetophenon ebenfalls unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther und Essigsäure. In essigsaurer Lösung addirt der Körper Brom; das Bromproduct scheidet sich krystallinisch aus. Von concentrirter Salpetersäure wird das Diäthylresacetophenon unter Grünfärbung gelöst.

Concentrirte Salzsäure führt das Diäthylresacetophenon bei höherer Temperatur in einen Farbstoff über.

Es wurden je 3 g Substanz mit je 50  $cm^3$  concentrirter Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen und zwei Tage hindurch im Ölbade bei 160° erhitzt. Der Inhalt färbte sich orange-roth. Beim Öffnen des Rohres war Druck nachweisbar, herführend von abgespaltener Kohlensäure. Der Röhreninhalt besass einen chloroformartigen Geruch, welcher besonders nach Absättigung der Salzsäure zum Vorschein kam; am Boden war eine braun gefärbte Substanz abgeschieden.

Trennungen, die ich zu dem Zwecke unternahm, um etwa vorhandene indifferente und saure Substanzen zu fassen, ergaben ein negatives Resultat. Ich bekam nur eine äusserst geringe Menge einer indifferenten, vielleicht esterartigen, angenehm riechenden Flüssigkeit, während organische Säuren nicht aufzufinden waren.

Das Hauptproduct der Reaction war das am Boden sich abscheidende rothbraune Pulver, dessen Nichtauflösbarkeit in Carbonaten und seine leichte Löslichkeit in Alkalien auf den Phenolcharakter hindeutet. Die Lösung dieses rothbraunen Körpers in Alkalien besitzt eine schöne weinrothe Farbe; aus dieser Lösung fällt selbst Kohlensäure den Körper unverändert aus.

Behufs Reinigung dieses Farbstoffes wurde derselbe in Kalilauge aufgelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Alkohol aufgenommen und der Alkohol langsam verdunstet. Diese Reinigungsmethode wurde einigemal wiederholt; trotzdem erhielt ich stets nur einen amorphen, cantharidengrünen, glänzenden Überzug in der Schale, der beim Verreiben ein braunes amorphes Pulver ergab. Da es mir mit Hilfe der gewöhnlichen Lösungsmittel nicht gelang, den Körper krystallisirt zu erhalten, somit keine Gewähr für die Einheitlichkeit und Reinheit desselben hatte, so habe ich vorderhand von der Ausführung der Analyse Umgang genommen; ich bemerke nur kurz, dass sich der Farbstoff bei der qualitativen Untersuchung als chlorfrei erwies.

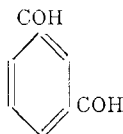
Noch möchte ich kurz einiger minder wichtiger Ergebnisse meiner Untersuchung des Resacetophenons Erwähnung thun. Die Einwirkung reducirender Agentien wie Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, Zink in saurer Lösung



und Jodwasserstoff in der Absicht ausgeführt, einen secundären Alkohol, respective ein Äthylresorcin darzustellen, scheiterten sämtlich, da ich ausser einem wenig zur weiteren Bearbeitung einladenden schmierigen Harze kein greifbares Reactionsproduct isoliren konnte.

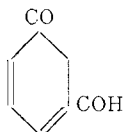
Die Darstellbarkeit des Oxims des Resacetophenons im Vereine mit der von Nencki und Sieber gefundenen und durch meine Versuche bestätigten Nichtabspaltbarkeit der Acetylgruppe durch verseifende Mittel stellen die Ketonnatur dieses Körpers ausser Zweifel. Eine weitere Bestätigung der Ketonauffassung des Resacetophenons ergibt sich aus der in alkalischer Lösung vor sich gehenden Bildung des Diäthylproductes.

Die Äthoxylbestimmung des Diäthylresacetophenons ergab, wie aus Vorhergehendem ersichtlich ist, die Anwesenheit zweier Äthoxylgruppen, demgemäss die beiden Äthylgruppen an Stelle der beiden Hydroxylwasserstoffe im Resacetophenon eingetreten sein müssen. Dieser Thatsache entsprechend würde sich nun das Diäthylresacetophenon und somit auch das Resacetophenon selbst von der ursprünglichen »bitertiären« Form des Resorcins:



ableiten.

Andererseits wäre man geneigt, dem Resacetophenon die »secundär-tertiäre« Form des Resorcins:



zu Grunde zu legen, welche dadurch, dass sie eine Keton- und eine Hydroxylgruppe enthält, vollständig nur die Darstellbarkeit der Monacetyl- und die Nichtdarstellbarkeit der Diacetylverbindung erklärt.

Dieser Auffassung einer »secundär-tertiären« Form des Resacetophenons widerspricht aber nicht nur die Constitution des von mir dargestellten Diäthylresacetophenons, sondern auch die Thatsache, dass im Allgemeinen die Desmotropie der Phenole nur in alkalischer Lösung zur Geltung kommt, wogegen das Resacetophenon und das Monacetylresacetophenon gerade in stark saurer Lösung entstanden sind.

Sollte es mir in der Folge gelingen, die zweite Acetylgruppe in das Resacetophenon einzuführen, so würde dieser bisher allerdings unerklärt gelassene Widerspruch beseitigt werden können.

---