keine Bromwasserstoffsäure auftrat. Das überschüssige Brom wurde dann nebst dem Chloroform auf dem Wasserbade verjagt; es blieb ein Körper zurück, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Verbindung farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 157°.

Der Analyse unterworfen ergab der Körper folgende Zahlen:

0.2427 g Substanz lieferten nach Carius 0.2488 g Bromsilber und 0.1505 g Baryumsulfat.

Gefunden		Berechnet für $C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$
Br	42.92	42.78 pCt.
S	8.52	8.56 »

Die beschriebenen Versuche sind im Göttinger Universitätslaboratorium unter Leitung des Hrn. Privatdocenten Dr. Ludwig Gattermann ausgeführt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

604. O. Pampel und G. Schmidt: Zur Kenntniss der aromatischen Ketone.

(Eingegangen am 11. November 1886.)

Bei Anlass einer Untersuchung über aromatische Ketone, welche nicht zu dem erstrebten Ziele geführt hat und deshalb als solche nicht zur Veröffentlichung gelangt, haben wir unter Leitung des Herrn Dr. Gattermann eine Anzahl von Verbindungen dargestellt, die im Folgenden kurz beschrieben sein mögen.

Bequeme Darstellung von Phenyläthylketon (Propiophenon).

Ein Gemisch von 5 Theilen Propionylchlorid und 6 Theilen Benzol lässt man zu 5 Theilen Aluminiumchlorid, die in Schwefelkohlenstoff suspendirt sind, allmählich aus einem Tropftrichter unter häufigem Umschütteln hinzufließen. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Kühlung in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende dunkle Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält so mit guter Ausbeute das Phenyläthylketon (Propiophenon) als farbloses Oel, welches bei 210 bis 211° siedet.

Hydroxylamin und Propiophenon.

Erwärmt man Propiophenon mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure etwa 24 Stunden in alkoholischer

Lösung, so resultirt nach dem Verdünnen mit Wasser ein farbloses Oel, welches das Acetoxim des Propiophenons darstellt. Eine Analyse ergab:

0.1625 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm B. 13.5 ccm N.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\parallel$ NOH	Gefunden
N	9.39	9.23 pCt.

Phenylhydrazin und Propiophenon.

Beim Erwärmen molekularer Mengen von Propiophenon, salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron erhält man das Hydrazid des Ketons als nicht erstarrendes Oel, dessen Analyse ergab:

0.2050 g Substanz gaben bei 18° und 744 mm B. 23.3 ccm N.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\parallel$ $\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N	12.50	12.87 pCt.

Propiophenonbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$.

Zu einem Gemisch von 10 g Keton und 50 g Schwefelkohlenstoff wurden unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure 12 g Brom, in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzutropfen gelassen. Ströme von Bromwasserstoff entweichen dabei und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt das Bromid als dunkles Oel, welches die Augen heftig angreift, zurück.

Anilin und Propiophenonbromid.

Vermischt man molekulare Mengen des Bromides und Anilin in alkoholischer Lösung so scheidet sich nach kurzer Zeit das Anilid des Ketones in Form gelber, glänzender Krystalle aus, welche bei 38° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

0.1850 g Substanz gaben bei 22° und 747 mm B. 10.2 ccm N.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N	6.22
	6.13

Acetylchlorid erzeugt das Acetylderivat des Anilides, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 103° schmelzen.

Propiophenonrhodanid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SCN}$.

Erwärmt man Propiophenonbromid mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium so scheidet sich bald Bromkalium ab und nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man das Rhodanid als farbloses Oel, dessen Analyse ergab:

0.1595 g Substanz gaben bei 19° und 756 mm B. 10.2 ccm N.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SCN}$	Gefunden
N	7.33
	7.31 pCt.

Naphtylmethylketon (Acetonaphton).

Diese bisher unbekannte Verbindung wurde folgendermaassen erhalten:

10 g Naphtalin wurden in wenig Ligroin gelöst, zur Lösung 8 g Acetylchlorid zugegeben und unter Umschütteln 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Das Ligroin wurde abgegossen, langsam und vorsichtig Wasser zu dem Rückstand zugesetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gut ausgewaschen, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende braune Oel fractionirt. Bei 296—299° geht ein hellgelbes Oel über, welches nach kurzem Stehen an der Luft dunkelbraun wird.

Die Analyse dieses Oeles ergab:

0.3595 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO: 0.2145 g H₂O und 1.1120 g CO₂.

Ber. für C ₁₀ H ₇ CO.CH ₃		Gefunden
C	84.70	84.33 pCt.
H	5.88	6.64 «

Hydroxylamin und Naphtylmethylketon.

Beim Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Naphtylmethylketon in alkoholischer Lösung erhält man das Acetoxim des Ketons als schöne krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 101° liegt.

Die Analyse ergab:

0.2088 g Substanz gaben bei 7° und 736 mm Druck 13 cc N.

Ber. für C ₁₀ H ₇ .C:NOH.CH ₃		Gefunden
N	7.56	7.31 pCt.

Phenylhydrazin und Naphtylmethylketon.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Keton erhält man eine krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 146°.

0.1932 g Substanz ergaben bei 5° und 739 mm Druck 17.4 cc N.

Ber. für $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7.\text{C}.\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N}_2\text{H}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		Gefunden
N	10.77	10.71 pCt.

Einwirkung von Brom.

10 g Keton wurden in 10 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und 9.5 g Brom langsam hinzutropfen gelassen, während man einen starken Strom von trockener Kohlensäure durch das Gemisch leitete, um die ge-

bildete Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Man erhielt so 15.2 g Bromketon, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte und den charakteristischen stechenden Geruch der Bromide nur in geringem Grade besass.

Einwirkung von Anilin auf das Ketonbromid.

Mischt man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen des Bromides und Anilin, so resultirt das Anilid des Ketons, welches sich nach kurzem Stehen in Form gelbrother Krystalle ausschied, die in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Bei längerem Stehen mit Alkohol verharzen die Krystalle vollständig.

0.2304 g Substanz ergaben 10.4 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$

Gefunden

N 5.36

5.19 pCt.

Einwirkung von Rhodankalium auf das Ketonbromid.

Vermischt man alkoholische Rhodankaliumlösung mit dem Bromid, so scheidet sich alsbald Bromkalium aus, und beim Verdünnen mit Wasser wird das Rhodanid in Form perlmutterglänzender Krystalle ausgefällt.

Die Analyse ergab:

0.1163 g Substanz ergaben bei 20° und 752 mm B 6.5 ccm N.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCn$

Gefunden

N 6.17

6.32 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

605. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung des Lichtes auf eine alkoholische Nitrobenzollösung.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns die Beobachtung gemacht, dass das Chinon, in alkoholischer Lösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich in Hydrochinon und zum Theil in Chinhydron verwandelt, während der Alkohol dabei zu Aldehyd oxydirt wird. Dass die Reaction nur durch die Wirkung der Sonnenstrahlung erfolgt, wird da-

¹⁾ Sopra una trasformazione del chinone in idrochinone. Rendi conti della R. Accad. d. Lincei 3. Januar 1886; Gazz. Chim. ital. 16, 111; im Auszuge auch diese Berichte XIX, 551.