Schließlich darf wegen der neuerdings gepflogenen Diskussion über die Genauigkeit der beiden für die Konstitutionsbestimmung wichtigsten Methoden der Spektrochemie¹⁾, der Absorptions- und der Refraktionsmethode, wohl darauf hingewiesen werden, daß diese neuen bestimmten und eindeutigen Ergebnisse allein durch die photographische Aufnahme von Absorptionsspektren gewonnen werden konnten, während durch die Refraktionsmethode gerade an denselben Stoffen die optischen Verschiedenheiten entweder, wie bei den Fettsäure-Derivaten, (wohl wegen der nicht sehr großen optischen Differenzen) überhaupt bisher nicht erkannt worden sind, oder, wie bei den Salpetersäure-Derivaten, trotz eingehender Untersuchungen von verschiedener Seite²⁾ zu widersprechenden bzw. nicht übereinstimmenden Resultaten und Formulierungen geführt hatten, und daß endlich vermittels der Refraktionsmethode die jetzt einfach erklärten Beziehungen zwischen Säuren, Salzen und Estern ebenso wenig erkannt worden sind, wie die wohl auch nicht unwichtige Tatsache, daß — im Gegensatz zu früheren Ansichten — die Ionisation keinen merklichen optischen Effekt erzeugt, Lösungsmittel dagegen außerordentlich starke optische und chemische Veränderungen hervorbringen können.

192. Henrik Jörlander: Über einige aromatische Keto-oxido-Verbindungen.

(Eingegangen am 29. August 1917.)

Wie Widman³⁾ entdeckt hat, reagieren ω -Halogen-acetophenone mit aromatischen Aldehyden zu Keto-oxido-Verbindungen:

In zwei früheren Mitteilungen⁴⁾ habe ich über das in dieser Weise erhaltene Anisoyl-phenyl-oxidoäthan und einige ähnliche Verbindungen berichtet. Um die Gültigkeit der Widmanschen Reaktion zu untersuchen, habe ich jetzt noch einige ω -Halogenketone mit Benzaldehyd behandelt.

Die Ausführung der Kondensation ist immer dieselbe. Zu dem in Alkohol suspendierten Halogenketon fügt man Benzaldehyd in etwa 20% Über-

¹⁾ B. 45, 1742 [1912].

²⁾ Vergl. hierzu die Zusammenstellung von K. Schaefer, Z. a. Ch. 97, 291 [1916].

³⁾ B. 49, 477 [1916]. ⁴⁾ B. 49, 2782 [1916]; 50, 406 [1917].

schuß hinzu, kühlt mit Eiswasser und setzt die berechnete Menge einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung unter stetigem Schütteln tropfenweise zu. Nach einiger Zeit ist das Keton in Lösung gegangen und die alkalische Reaktion fast vollkommen verschwunden. Man fällt dann das Produkt mit Wasser aus, das mit etwas Essigsäure angesäuert worden ist. Die Oxidoverbindung scheidet sich meistens sogleich in fester Form ab und wird, wenn die Reaktion überhaupt gelingt, in vorzüglicher Ausbeute erhalten.

Im Kern substituierte ω -Halogen-acetophenone reagieren sehr glatt. Nur die Nitrogruppe scheint einen ungünstigen Einfluß auszuüben¹⁾: sowohl das *m*-Nitro-bromacetophenon als auch das von Kunckell²⁾ dargestellte 4-Acetamino-5-nitro-chloracetophenon gaben harzige Produkte. Auch das Bis-chloracetyl-anisol³⁾, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$, und das 6-Chloracetyl-acettetrahydrochinolin⁴⁾ lieferten keine krystallisierenden Körper. Das Chlor-aceton gibt ein noch chlorhaltiges, nicht erstarrendes Öl, das bei der Vakuumdestillation teilweise zersetzt wird.

Das 2.4.6-Trimethyl- ω -chloracetophenon (Chloracetyl-mesitylen) reagiert, wohl infolge der beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen, auf eine andere Weise. Man erhält hier einen chlorhaltigen Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OCl}$, der also aus dem Halogenketon und Benzaldehyd durch Wasser- statt Chlorwasserstoff-Abspaltung entstanden ist. Hier muß infolgedessen das α -Phenyl- γ -[2.4.6-trimethyl-phenyl]- γ -keto- β -chlorpropen,

vorliegen.

Wie ich früher mitgeteilt habe⁵⁾, werden die Keto-oxido-Verbindungen von alkoholischer Alkalilauge quantitativ in die Enolformen der isomeren α -Diketone umgelagert:

Auch bei einigen der hier erwähnten Oxido-Verbindungen ist diese Reaktion, und zwar mit demselben Resultat, untersucht worden. Bei dem [3-Methyl-6-acetamino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan verliert das zuerst entstandene α -Diketon sogleich 1 Mol. Essigsäure, und eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ wird erhalten, die infolgedessen als ein Indo-

¹⁾ Ganz anders ist das Verhalten bei der Kondensation von ω -Bromacetophenon mit nitrosubstituierten Benzaldehyden, was von Bodforss (B. 49, 2795 [1916]) untersucht worden ist.

²⁾ Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 21, 435 [1911]. Das Keton krystallisiert in langen, hellgelben Blättern vom Schmp. 130° (Kunckell gibt 120° an).

³⁾ Kunckell und Johannsen, B. 30, 1715 [1897].

⁴⁾ Kunckell, B. 42, 3196 [1909]; Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 20, 278 [1910].

⁵⁾ B. 50, 406 [1917].

genid und zwar das 5-Methyl-2-benzal-3-keto-2.3-dihydro-indol aufzufassen ist:

Versetzt man eine warme, alkoholische Lösung eines jener Enole mit *o*-Phenylendiamin, so krystallisiert beim Erkalten das Chinoxalinderivat aus. Wenn man aber das Enol in kaltem Alkohol löst, *o*-Phenylendiamin zufügt und dann erwärmt, so tritt meistens Verharzung ein.

Experimentelles.

[3.4-Dimethyl-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

Das für die Darstellung nötige 3.4-Dimethyl- ω -chloraceto-phenon ist schon von Kunckell¹⁾ aus *o*-Xylol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid erhalten worden; die Stelle der Chloracetylgruppe aber ist nicht ermittelt worden. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich die 4-Methyl-isophthalsäure, woraus sich die Konstitution ergibt. — Die Oxido-Verbindung bildet farblose, leicht lösliche Prismen (aus Alkohol). Schmp. 89°.

0.1968 g Subst.: 0.5822 g CO₂, 0.1137 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.40.

Gef. » 80.68, » 6.47.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-[β -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton,

1 g der Oxidoverbindung wird in 10 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 0.5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt. Die Lösung wird dunkelrot gefärbt²⁾. Das Kochen wird 30 Sekunden fortgesetzt und das Produkt sofort mit Wasser und Salzsäure ausgefällt. Aus Methylalkohol krystallisiert die Verbindung in gelblichen, leicht löslichen Prismen vom Schmp. 94–95°. Wird von Eisenchlorid dunkelviolettbraun gefärbt.

0.1709 g Subst.: 0.5062 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.40.

Gef. » 80.78, » 6.55.

¹⁾ B. 30, 1713 [1897].

²⁾ Auch bei den andern, von mir untersuchten Keto-oxido-Verbindungen entsteht eine Färbung (vergl. B. 50, 409, 418 [1917]). Ist kein Substituent in *ortho*-Stellung an der Ketogruppe, so wird die Lösung intensiv dunkelrot gefärbt. Ist aber eine der *ortho*-Stellen besetzt, so entsteht eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Rote.

Das 2-Benzyl-3-[3,4-dimethyl-phenyl]-chinoxalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 106°.

4.137 mg Subst.: 0.308 ccm N (15°, 748 mm)¹⁾.

C₂₃H₂₀N₂. Ber. N 8.64. Gef. N 8.69.

[3,4-Dimethyl-benzoyl]-phenyl-glykoldiacetat,

1 g der Oxidoverbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g Essigsäureanhydrid übergossen, das mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Nach einer halben Stunde fällt man mit Wasser. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 105°.

3.425 mg Subst.: 8.93 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

C₂₁H₂₂O₅. Ber. C 71.15, H 6.26.

Gef. » 71.11, » 6.50.

Beim Erwärmen mit Alkohol und Alkali entsteht das [3,4-Dimethyl-phenyl]-benzyl-keton, (CH₃)₂C₆H₃·CO·CH₂·C₆H₅. Das zuerst entstandene freie Glykol wird also unter Wasserabspaltung und Wanderung der Phenylgruppe umgelagert, wie ich schon früher²⁾ bei einigen ähnlichen Verbindungen gefunden habe.

[2,4-Dimethyl-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan.

Als Ausgangsmaterial dient das 2,4-Dimethyl-ω-chloraceto-phenon, das von Kunckell³⁾ aus *m*-Xylol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt worden ist; die Konstitution ist bisher nicht bewiesen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich die Methyl-terephthalsäure, woraus sich der Ort der Chloracetylgruppe ergibt. — Die Oxido-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen, sehr leicht löslichen Blättern vom Schmp. 61°.

0.1928 g Subst.: 0.5701 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.40.

Gef. » 80.85, » 6.45.

Mit Natriumhydroxyd in Alkohol entsteht auch hier die Enolform eines Diketons, das [2,4-Dimethyl-phenyl]-[β-phenyl-α-oxy-vinyl]-keton, als ein gelbliches Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wird von Eisenchlorid dunkelviolettbraun gefärbt. Das 2-Benzyl-3-[2,4-dimethyl-phenyl]-chinoxalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern. Schmp. 126°. Leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol.

4.508 mg Subst.: 14.07 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 2.735 mg Subst.: 0.206 ccm N (15°, 751 mm).

¹⁾ Die Mikroanalysen sind nach Pregl ausgeführt worden.

²⁾ B. 50, 407 [1917].

³⁾ B. 30, 579 [1897].

$C_{22}H_{20}N_2$. Ber. C 85.14, H 6.22, N 8.64.
Gef. » 85.12, » 6.31, » 8.82.

[2.4-Dimethyl-benzoyl]-phenyl-glykoldiacetat.

1 g der Oxidoverbindung wird mit 5 g Essigsäureanhydrid übergossen, das mit 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 135—136°.

4.955 mg Sbst.: 12.87 mg CO_2 , 2.86 mg H_2O .

$C_{21}H_{22}O_5$. Ber. C 71.15, H 6.26.
Gef. » 70.84, » 6.46.

α -Phenyl- γ -[2.4.6-trimethyl-phenyl]- γ -keto- β -chlor-propen.

Das Chloracetyl-mesitylen wurde nach Collet¹⁾ dargestellt. Beim Behandeln mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat scheidet sich Chlor-natrium in beträchtlicher Menge aus; die Flüssigkeit reagiert aber nach beendigter Reaktion alkalisch. Das Produkt wird mit Wasser als ein dickes, gelbes Öl ausgefällt. Mit Methylalkohol behandelt, wird ein fester Körper erhalten, der nach einigen Umkrystallisationen farblose, leicht lösliche Prismen vom Schmp. 86° bildet. Die Verbindung wird nur als Nebenprodukt gebildet; größtenteils entstehen nicht krystallisierende Körper.

0.2051 g Sbst.: 0.5698 g CO_2 , 0.1112 g H_2O , 0.0254 g Cl.

$C_{18}H_{17}OCl$. Ber. C 75.90, H 6.02, N 12.46.
Gef. » 75.77, » 6.07, » 12.38.

[*p*-Phenyl-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

Aus *p*-Chloracetyl-diphenyl, das nach Collet (l. c.) dargestellt wurde. Fast farblose Blätter aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind. Schmp. 133—134°.

0.1790 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 , 0.0889 g H_2O .

$C_{21}H_{16}O_2$. Ber. C 83.96, H 5.38.
Gef. » 83.80, » 5.56.

[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

Als Ausgangsmaterial diente das 2.4-Dimethoxy- ω -chloraceto-phenon (Chloracetyl-dimethylresorcinäther), das nach Kunckell²⁾

¹⁾ Bl. [3] 17, 510 [1897]. ²⁾ Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 23, 213 [1913].

dargestellt wurde. Die Oxido-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, die sich darin ziemlich leicht lösen. Schmp. 116°.

0.1890 g Subst.: 0.4968 g CO₂, 0.0982 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.80, H 5.68.

Gef. » 71.69, » 5.81.

Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf *p*-Chlor-anisol.

Nach Kunckell¹⁾ entsteht ein bei 71° schmelzendes Chlormethyl-*p*-chloranisylketon, dessen Konstitution jedoch nicht ermittelt wurde. Auch über die verwendeten Mengen wurde nichts mitgeteilt.

Ich versetzte eine Lösung von 9 g *p*-Chlor-anisol²⁾ und 8 g Chlor-acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 10 g Aluminiumchlorid. Nach beendigter Reaktion wurde mit Eiswasser zersetzt, der Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet und dann verdampft. Das so erhaltene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert; ich bekam aber farblose, leicht lösliche Blätter vom Schmp. 91°.

5.056 mg Subst.: 9.13 mg CO₂, 1.68 mg H₂O.

C₉H₈O₂Cl₂. Ber. C 49.32, H 3.68.

Gef. » 49.25, » 3.72.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Soda wurde die 2-Methoxy-5-chlorbenzoesäure (Schmp. 80°) erhalten. Es liegt somit das 2-Methoxy-5-chlor- ω -chlor-acetophenon vor.

In der alkoholischen Mutterlauge ist ein in Nadeln krystallisierender Körper zu finden; aus Mangel an Material konnte ich ihn nicht untersuchen.

Das aus dem 2-Methoxy-5-chlor- ω -chloracetophenon erhaltene [2-Methoxy-5-chlor-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

wird aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 157° erhalten, die sich ziemlich leicht in warmem Alkohol lösen.

0.1941 g Subst.: 0.4730 g CO₂, 0.0784 g H₂O, 0.0238 g Cl.

C₁₆H₁₃O₃Cl. Ber. C 66.54, H 4.54, Cl 12.29.

Gef. » 66.46, » 4.52, » 12.26.

[2-Methyl-5-acetamino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

bekommt man aus dem 2-Methyl-5-acetamino- ω -chloracetophenon, welches nach Kunckell³⁾ als Hauptprodukt bei der Einwirkung von

¹⁾ B. 31, 170 [1898].

²⁾ Nach Autenrieth (Ar. 233, 31) aus Anisol und Phosphorpentachlorid dargestellt.

³⁾ B. 33, 2647 [1900]; Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 22, 103 [1912].

Chlor-acetylchlorid auf *p*-Acettoluid entsteht. Die Oxidoverbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 149°, die sich in warmem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol leicht lösen.

0.2377 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.77.

[2-Methyl-5-acetamino-phenyl]-[β -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton,

1 g der Oxidoverbindung in 10 ccm siedendem Alkohol wird mit 0.5 g Natriumhydroxyd (in wenig Wasser) 20 Sekunden gekocht. Es entsteht eine gelbrote Farbe. Sehr leicht lösliche Prismen aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 130—131°. Wird von Eisenchlorid dunkelviolettbraun gefärbt.

3.031 mg Sbst.: 8.10 mg CO_2 , 1.68 mg H_2O .

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. C 73.18, H 5.81.

Gef. » 72.92, » 6.20.

Das 2-Benzyl-3-[2-methyl-5-acetamino-phenyl]-chinoxalin krystallisiert aus Alkohol in kleinen, aber wohl ausgebildeten, vielflächigen Krystallen, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Schmp. 124—125°.

3.558 mg Sbst.: 0.352 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber. N 11.45. Gef. N 11.46.

Das 3-Methyl-6-acetamino- ω -chloracetophenon, welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Acettoluid entsteht, gibt in ähnlicher Weise das [3-Methyl-6-acetaminobenzoyl]-phenyl-oxidoäthan. Kleine, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 140°, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in warmem Alkohol.

0.1705 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.86.

5-Methyl-2-benzal-3-keto-2.3-dihydro-indol.

0.8 g der Oxidoverbindung werden in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 0.5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt. Die Lösung nimmt für einen Augenblick eine gelbrote Farbe an (Bildung des α -Diketons), wird aber sogleich fast schwarz. Nach 20 Sekunden wird das Produkt mit Wasser und Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Orangerote Blätter, die bei 197° nach vorübergehendem Sintern schmelzen. Löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol und entfärbt Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung. Beim Kochen mit alkoholischer Alkalilauge wird die Verbindung in eine schwarzblaue Masse verwaudet.

2.801 mg Sbst.: 8.37 mg CO₂, 1.38 mg H₂O. — 3.390 mg Sbst.: 0.181 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.66, H 5.57, N 5.96.

Gef. » 81.50, » 5.51, » 6.26.

[4-Methyl-3-acetamino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan.

Aus 4-Methyl-3-acetamino- ω -chloracetophenon, das nach Kunckell¹⁾ aus *o*-Acetoluid und Chlor-acetylchlorid zu erhalten ist. Die Oxidoverbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen, leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 152°.

0.1913 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 753 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. N 4.75. Gef. N 4.82.

[*p*-Acetamino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

Aus *p*-Acetamino- ω -chloracetophenon²⁾. Farblose Blätter, leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol. Schmp. 157°.

4.158 mg Sbst.: 11.02 mg CO₂, 1.97 mg H₂O. — 6.997 mg Sbst.: 0.306 ccm N (14°, 767 mm).

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.56, H 5.38, N 4.98.

Gef. » 72.28, » 5.30, » 5.25.

[*p*-Acetamino-phenyl]-[β -phenyl- α -oxy-vinyl]-keton.

1 g der Oxidoverbindung wird in siedendem Alkohol gelöst und mit 0.5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt. Es entsteht eine rote Farbe. Das mit Wasser und Salzsäure ausgefällte Produkt krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichen, leicht löslichen Prismen. Schmp. 125–126°. Wird von Eisenchlorid dunkelviolettbraun gefärbt.

4.455 mg Sbst.: 11.85 mg CO₂, 2.28 mg H₂O.

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.56, H 5.38.

Gef. » 72.54, » 5.73.

Das 2-Benzyl-3-[*p*-acetamino-phenyl]-chinoxalin wird aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 199° erhalten.

2.461 mg Sbst.: 0.254 ccm N (23°, 764 mm).

C₂₂H₁₉ON₃. Ber. N 11.90. Gef. N 11.96.

α -Phenyl- γ -[*p*-acetamino-phenyl]- γ -keto- α -oxy- β -chlor-propan,
CH₃CO.NH.C₆H₄.CO.CHCl.CH(OH).C₆H₅.

Übergießt man die Oxidoverbindung mit Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol, so geht sie schnell in Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich das

¹⁾ B. 33, 2649 [1900]; Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 21, 451 [1911].

²⁾ Kunckell, B. 33, 2644 [1900].

Chlorhydrin aus. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern, die bei 206° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind.

3.603 mg Sbst.: 8.54 mg CO₂, 1.59 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₃NCl. Ber. C 64.23, H 5.08.

Gef. » 64.64, » 4.94.

Mit der berechneten Menge von Natrium in alkoholischer Lösung gibt es die Oxidoverbindung zurück. Wie ich früher¹⁾ gefunden habe, gibt das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan in derselben Weise ein Chlorhydrin, in welchem das Chloratom an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist, und welches beim Behandeln mit Alkali die Oxidoverbindung zurückgibt, während das in anderer Weise zu erhaltende isomere Chlorhydrin mit Alkali das α-Diketon liefert. Infolgedessen muß die hier erhaltene Verbindung nach der oben erwähnten Formel zusammengesetzt sein.

[*p*-Amino-benzoyl]-phenyl-oxidoäthan,

Ebenso leicht wie die Acetamino-chlorketone läßt sich das *p*-Amino-ω-chloracetophenon kondensieren. Die Oxidoverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelblichen, leicht löslichen Blättern vom Schmp. 119°. Übergießt man sie mit Essigsäureanhydrid, so wird das *p*-Acetaminobenzoyl-phenyl-oxidoäthan erhalten, wodurch die Konstitution bewiesen ist.

3.661 mg Sbst.: 10.10 mg CO₂, 1.73 mg H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N. Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.24, » 5.29.

Uppsala, Universitätslaboratorium.

193. P. Pfeiffer und P. A. Negreanu: Zur Sulfurierung der Chalkone. (Beitrag zur Kenntnis intramolekularer Oxoniumsalz-Bildung.)

(Eingegangen am 3. September 1917.)

Eine große Zahl von Ketonen zeigt mit Metallsalzen und Säuren prachtvolle Farbenerscheinungen, die darauf beruhen, daß sich die Metallsalz- und Säuremoleküle koordinativ an den Carbonyl-Sauerstoff der Ketone addieren. Die so entstehenden »Halochromieverbindungen« werden allerdings nur selten in festem Zustand isoliert, im allgemeinen begnügt man sich damit, die Farbreaktionen qualitativ und quan-

¹⁾ B. 49, 2783 [1916].