

Der secundäre Aethylbenzolalkohol $C^6H^5 \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ entsteht neben dem Pinakon bei der Einwirkung von Natrium-Amalgam auf die wässrig-alkoholische Lösung des Acetophenons. Unterwirft man man das Rohproduct einer Destillation, so geht etwa die Hälfte zwischen 190 und 210^o über, und aus dem Uebergegangenen lässt sich der Alkohol durch mehrmaliges Fractioniren in reinem Zustande darstellen.

Die Analysen ergaben bezüglich des Kohlenstoffgehaltes genügende Resultate (78.58, 78.92, 78.90 statt der berechneten 78.68 pCt.), dagegen fanden wir den Wasserstoffgehalt auch bei vorsichtigst geleiteter Verbrennung noch immer zu niedrig (7.60, 7.91, 7.76, 7.83 statt 8.20 pCt.). Die Ursache dieser Differenzen ist uns noch unbekannt; immerhin aber wäre es möglich, dass der Alkohol trotz wiederholter Behandlung mit Natriumalgam doch noch etwas Acetophenon enthielt, dessen Siedepunkt fast ganz derselbe wie der dieses Alkohols ist und der 80.00 pCt. C und 6.66 H pCt. verlangt. Vielleicht auch findet beim Stehen des Alkohols an der Luft eine allmälige Oxydation und Rückbildung von Acetophenon statt. Dafür spricht wenigstens das Auftreten von Wasser beim jedesmaligen Destilliren des vorher vollkommen wasserfreien Alkohols.

Dieser Acetophenon-Alkohol bildet eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch; er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Sein spec. Gewicht ist 1.013, sein Siedepunkt liegt bei 202—203^o.

Trocknes salzsaures Gas wirkt schon in der Kälte unter Bildung eines Chlorides darauf ein, während gleichzeitig Wasser entsteht. Das gebildete Chlorid setzt sich mit Alkohol leicht um, sehr schwer dagegen mit Ammoniak. Ueber diese und einige anderen Derivate des Acetophenons, die wir neuerdings erhalten haben, werden wir noch in einer ausführlichen Mittheilung berichten.

Halle, im Juli 1873.

275. Thomas Dykes Barry: Ueber das Propiophenon.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Halle a./S.)

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon seit einiger Zeit bin ich mit der Darstellung und Untersuchung des Propiophenons $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^2H^5$ und seiner Derivate beschäftigt. Ich erlaube mir jetzt eine kurze Mittheilung darüber zu machen, indem ich mir vorbehalte später einen ausführlicheren Bericht zu liefern.

Während man bisher das Propiophenon nur durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorbenzoyl darstellte, habe ich der gewöhnlich zur Be-

reitung der gemischten Ketone benutzten Methode folgend, durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von benzoesaurem und propionsaurem Calcium das Propiophenon (Aethylphenylketon) gewonnen. Durch Rectification des Rohdestillats bekommt man dasselbe als eine schwach gelb gefärbte und stark Licht-brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Der Siedepunkt liegt nach meinen Versuchen bei 208—210°, Kalle (Ann. d. Chem. CXIX, 165) giebt 210°; Popoff (d. Ber. IV, 720) 208—212° an.

Bei der Analyse wurde erhalten 80.60 und 80.61 pCt. C.; 7.46 und 7.48 pCt. H.; während sich aus der Formel 80.59 pCt. C. und 7.46 pCt. H. berechnen.

Das Keton ist im Wasser kaum löslich; leicht und in jedem Verhältniss dagegen in Alkohol und in Aether.

Saures schwefligsaures Natron geht mit dem Keton keine Verbindung ein.

Krystallisirtes Nitropropiophenon, $C^6H^4NO^2.CO.C^2H^5$. Wie bei der Einwirkung auf das Acetophenon so bildet bei der Einwirkung auf das Propiophenon rothe rauchende Salpetersäure zwei isomere Nitroprodukte.

Trägt man nur sehr kleine Mengen des Ketons in überschüssige Säure unter rascher Abkühlung ein, lässt dann die Mischung 5 bis 10 Minuten stehen und giesst in Wasser, so scheidet sich eine nach kurzer Zeit zu Krystallnadeln erstarrende Nitroverbindung aus, die sich bei der Analyse als Mononitro-Propiophenon erwies.

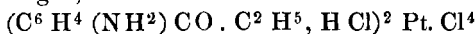
Bei der Analyse wurde gefunden: 60.63 und 60.61 pCt. C.; 4.93 und 4.95 pCt. H., während sich aus der Formel 60.33 pCt. C., und 5.02 pCt. H. berechnen.

Aus absolutem Alkohol krystallisirt dieses Nitroketon in gut ausgebildeten prismatischen Kryställchen, die bei 100° schmelzen, aber erst bei 95° wieder erstarren.

Syrupartiges Nitropropiophenon. Trägt man das Keton in schwach erwärmte rothe rauchende Salpetersäure ein, lässt die Einwirkung so weit steigen, dass rothe Dämpfe auftreten und giesst erst dann das Produkt in Wasser, so erhält man ein syrupförmiges Nitroprodukt.

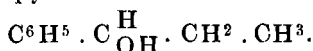
Amidopropiophenon $C^6H^4NH^2.CO.C^2H^5$. Löst man krystallisirtes Nitropropiophenon in absolutem Alkohol, setzt Zinnfolie und rauchende Salzsäure in kleinen Portionen zu, so lange noch Erwärmung eintritt, so wird die NO_2 -Gruppe zu Amid reducirt. Zur Abscheidung der Amidoverbindung verjagt man die Hauptmasse des Alkohols, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und entzieht dieselbe dem eingeeengten Filtrat durch Uebersättigen mit Aetznatron und Schütteln mit Aether. Der Aether hinterlässt das Amido-

propiophenon als eine syrupartige, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Bei der Analyse wurde erhalten: 72.57 und 72.55 pCt. C.; 7.34 und 7.34 pCt. H.; während sich aus der Formel 72.48 pCt. C. und 7.38 pCt. H. berechnen. Mit Salzsäure bildet sich ein leicht lösliches krystallisirbares Salz, dessen concentrirte wässerige Lösung mit Platinchlorid eine körnig krystallinische Verbindung ausscheidet. Vom letzteren wurde eine Platinbestimmung ausgeführt, welche 27.80 pCt. Pt. ergab, während die Formel



27,74 verlangt.

Secundärer Propyl-Benzolalkohol



Bei der Behandlung des Ketons mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung geht derselbe in eine syrupöse Flüssigkeit über, aus welcher sich durch Destillation der Propyl-Benzolalkohol isoliren lässt. Derselbe siedet bei 210—211^o. Immer findet beim Destilliren eine geringe Zersetzung unter Wasserabscheidung statt. Die Analyse gab: 79.39 und 8.83 pCt. C.; 8,83 und 8.85 pCt. H.; während sich aus der Formel 79.41 pCt. C. und 8.83 pCt. H. berechnet.

Der vom Rohprodukte hinterbleibende Destillationsrückstand nimmt nach dem Erkalten feste Consistenz an und besteht im Wesentlichen wahrscheinlich aus dem Pinakon des Propiophenons, welches ich aber noch nicht in krystallisirter Form enthalten habe.

Halle, im Juli 1873.

276. Limpricht: Ueber Sulfo-Orthotoluidinsäure.

(Eingegangen am 24. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanke ich Proben einiger Präparate, die in der Anilinfabrik zu Rummelsburg dargestellt wurden. Ich habe sie zur Ausführung einer Reihe zusammenhängender Untersuchungen im hiesigen Laboratorium verwandt und muss nothgedrungen schon jetzt die Resultate der Arbeit veröffentlichen, welche Hr. Gerver mit dem Pseudotoluidin ausgeführt hat, weil dieses bis auf den letzten Tropfen verbraucht worden ist. Die gestellte Aufgabe war Untersuchung der Sulfosäure des Pseudotoluidins zur Vergleichung mit den Sulfosäuren der beiden anderen Toluidine, über welche hier gleichzeitig Arbeiten in Ausführung begriffen sind; auch das Studium der aus den Sulfonitrotoluolsäuren durch Reduction sich bildenden Amidosäuren ist in den Plan aufgenommen und hat bereits bemerkenswerthe Resultate geliefert.