

sauren Ester liefert wie die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure ist eine Sache ganz für sich und hebt doch die erfolgte Feststellung des erstgenannten Thatbestandes nicht auf. Deshalb kann ich jenen Anspruch des Hrn. Wegscheider nicht zugestehen. Dagegen bleibt es sein unbestrittenes und anerkennenswerthes Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass bei einer anderen asymmetrischen Bicarbon-säure, nämlich bei der Hemipinsäure, die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure, oder mit Halogenalkyl und saurem Salz (oder mit Alkohol und Säureanhydrid) nicht, wie bei der Camphersäure, zu gleichen, sondern zu isomeren sauren Estern führt.

Damit halte ich diese Angelegenheit, wenigstens von meiner Seite, für erledigt.

Heidelberg, im November 1895.

#### 561. Ludwig Gattermann: Ueber gefärbte aromatische Thioketone.

(Eingegangen am 13. November.)

Ueber die Synthese aromatischer Thioketone mittels Thiophosgen finden sich in der Literatur zwei Angaben vor. So liess sich A. Kern ein deutsches Patent No. 37730, Kl. 22 (vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. I, S. 94) auf die Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons und analoger Körper aus Thiophosgen und tertiären aromatischen Aminen ertheilen. Ferner stellte Bergreen (diese Berichte 21, 341) aus  $\text{CSCl}_2$ , Benzol und Aluminiumchlorid das Thiobenzophenon dar, welches nach seinen Angaben ein rothbraunes, nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel bildet und ohne Zweifel noch nicht vollkommen rein war. Von der Ueberlegung ausgehend, dass Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction bei weitem leichter als Kohlenwasserstoffe eingehen, habe ich eine Anzahl meiner Schüler veranlasst, die Einwirkung von Thiophosgen auf Phenoläther zu untersuchen, und es ist uns gelungen, eine Reihe von aromatischen Thioketonen darzustellen, deren Eigenschaften in verschiedenen Richtungen von Interesse sind.

#### Thiophosgen und Anisol. (R.)

Zu Beginn unserer Versuche nahmen wir die Reaction in Schwefelkohlenstoff-Lösung vor; später erwies es sich jedoch als zweckmässiger, ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten und wir verfahren zuletzt in der folgenden Weise: Eine Mischung von 10 g Anisol und 5 g Thiophosgen wurde unter Vermeidung von Erwärmung (zeitweiliges Abkühlen durch Wasser) allmählich mit 10 g fein pulverisirtem wirksamen

Aluminiumchlorid versetzt. Das tief dunkel gefärbte, metallisch schillernde Reaktionsgemisch wurde dann 3--4 Stunden sich selbst überlassen und darauf vorsichtig in Eiswasser gegossen. Sobald der grösste Theil des sich hierbei abscheidenden dunkeln Oeles fest geworden war, wurde abfiltrirt, der auf dem Filter bleibende Rückstand mit wenig Alkohol verrieben und nochmals filtrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol, in dem das Thioketon in der Kälte schwer, in der Wärme mässig löslich ist, erhält man dasselbe in Form langer, dunkelblauer Nadeln, welche bei  $115^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $CS(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$ .

Procente: S 12.4.

Gef. » » 11.8.

Wie schon erwähnt, bildet das Thioketon blaue Nadeln und löst sich in allen Lösungsmitteln mit intensiv blauvioletter Farbe auf. Ich war anfangs geneigt, diese auffallende Eigenschaft einer Verunreinigung zuzuschreiben; allein, da es einerseits nicht gelang, durch noch so häufiges Umkrystallisiren die Färbung zu beseitigen, und da andererseits auf einem ganz verschiedenen Wege dargestellte Thioketone die gleiche Eigenschaft zeigten (siehe unten), so musste ich die Farbe als dem Körper in Wirklichkeit zukommend ansehen; eine Annahme, die dadurch noch gestützt wird, dass auch das dem Michlerschen Keton entsprechende Thioderivat sowohl in festem Zustande rubinroth bezw. cantharidengrün wie in Lösung dunkelroth gefärbt ist und dass das von Baumann vor Kurzem durch Erhitzen des Trithioacetophenons erhaltene monomolekulare Thioacetophenon ebenfalls eine blaue Farbe besitzt (vergl. diese Berichte 28, 895). Man muss demnach annehmen, dass die Gruppe .CS. zu den chromophoren gehört.

Dass dem Körper in der That die obige Constitution zukommt, folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in das bekannte *p-p*-Dimethoxybenzophenon. Erwärmt man nämlich die blaue alkoholische Lösung wenige Minuten mit etwas alkoholischem Kali oder Natron, so wird sie entfärbt und beim Abkühlen krystallisirt das Dimethoxybenzophenon vom Schmelzpunkt  $144^{\circ}$  aus. Ferner erhält man durch Erwärmen mit Hydroxylamin das entsprechende, bei  $133^{\circ}$  schmelzende Oxim.

Derivate des Thioketons konnten bislang nicht erhalten werden, da das Schwefelatom so locker gebunden ist, dass es bei allen Reactionen durch Sauerstoff ersetzt wird. Ein wirklicher Farbstoff ist das Thioketon bei seiner indifferenten Natur natürlich nicht; selbst wenn es gelingen sollte, auxochrome Gruppen in das neue Chromogen einzuführen, so dürften die so gewonnenen Farbstoffe kaum Aussicht auf praktische Verwerthung haben, da wie erwähnt der Schwefel zu

leicht durch Sauerstoff ersetzt wird, wodurch der Farbcharakter verloren geht.

### Thiophosgen und Phenetol (R.)

führen in der gleichen Weise zu einem Thioketon, dessen Lösungen ebenfalls intensiv violett gefärbt sind und welches aus Alkohol in prächtigen himmelblauen Blättern vom Schmelzpunkt 118—119° krystallisiert.

Analyse: Ber. für  $CS(C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2$ .

Procente: S 11.18.

Gef. » » 10.8.

Um einen Beweis für die monomolekulare Formel zu erbringen, wurde nach der Raoult'schen Methode in Naphtalin-Lösung die Erniedrigung des Erstarrungspunktes ermittelt, was Hr. Prof. Auwers ausführen zu lassen die Freundlichkeit hatte:

Substanz	Naphtalin	% Substanz	Depression	Mol.-Gew.	Berechnet
0.2277	} 20 g	1 pCt.	0.267°	294.5	} 286
0.4114		2 »	0.501°	283.2	
0.8879		5 »	1.091°	281.0	

Auch dieses Thioketon geht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali sehr leicht in das bekannte, bei 131° schmelzende *p-p*-Diäthoxybenzophenon über.

### Thiophosgen und *n*-Propyl-Phenyläther (R.)

liefern in guter Ausbeute ein aus absolutem Alkohol in Form blauer Blätter krystallisirendes Thioketon vom Schmelzpunkt 105—106°.

Analyse: Ber. für  $CS(C_6H_4 \cdot OC_3H_7)_2$ .

Procente: S 10.2.

Gef. » » 9.9.

Ersetzt man durch Erhitzen mit alkoholischem Kali den Schwefel durch Sauerstoff, so erhält man den *n*-Propylester des *p-p*-Dioxybenzophenons, welcher aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 127° krystallisiert.

Analyse: Ber. für  $CO(C_6H_4 \cdot OC_3H_7)_2$ .

Procente: C 76.51, H 7.38.

Gef. » » 76.27, » 7.34.

Das Oxim bildet farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 113° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $HON:C(C_6H_4 \cdot OC_3H_7)_2$

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.64.

### Thiophosgen und *o*-Kresoläthyläther (Z.)

führen in sehr guter Ausbeute zu einem Thioketon, welches sich in Alkohol mit violetter Färbung löst und sich beim Abkühlen unter Entfärbung der Lösung in Form langer olivgrüner Nadeln mit stahl-

blauem Reflex vom Schmelzpunkt 117—118° abscheidet. Aus Ligroin krystallisirt es in Form derber stahlblauer Säulen.

Analyse: Ber. für CS  $\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5 \right)_2$

Procente: S 10.19.

Gef. » » 9.93.

Das entsprechende Sauerstoffketon bildet seideglänzende, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 105—106°.

Analyse: Ber. Procente: C 76.51, H 7.38.

Gef. » » 76.64, » 7.61.

### Thiophosgen und *o*-Kresolmethyläther.

Das aus diesen Ausgangsmaterialien gewonnene Thioketon konnte ebenso wie die noch zu beschreibenden nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden. Die Thioketone scheinen nämlich die Eigenschaft zu besitzen, mit den entsprechenden Sauerstoffketonen Mischkrystalle zu bilden; denn nur so kann es erklärt werden, dass tadellose Krystallisationen, bei denen die einzelnen Individuen eine Länge von mehr als einem Centimeter und eine Dicke von mehreren Millimetern besaßen, einen zu niedrigen Schwefelgehalt ergaben. Immerhin zeigen aber auch die Mischkrystalle die charakteristischen Eigenschaften der Thioketone. Das aus *o*-Kresoläthyläther gewonnene Thioketon krystallisirt aus Ligroin, in dem es selbst in der Wärme schwer löslich ist, in Form derber, stahlblau schillernder Nadeln, die sich in Lösungsmitteln mit violetter Farbe auflösen und ziemlich scharf bei 114° schmelzen. Der höchste Schwefelgehalt, welcher gefunden wurde, betrug 10.26 pCt., während die Theorie 11.19 pCt. verlangt.

### Thiophosgen und *o*-Chloranisol. (H.)

Während die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction nur schwierig oder gänzlich eingehen, lassen sich die Halogenderivate der Phenoläther, falls nur zur Aethergruppe die Parastellung frei ist, hierzu sehr wohl verwenden, wie ich für verschiedene Fälle noch in einer späteren Arbeit nachweisen werde. Das aus *o*-Chloranisol (aus *o*-Anisidin nach Sandmeyer dargestellt) erhaltene Thioketon bildet moosgrüne Nadeln, welche sich wie alle Thioketone mit violetter Farbe lösen und bei 178—179° schmelzen. Trotzdem die analysirte Krystallisation sich unter dem Mikroskop als durchaus einheitlich erwies und keine farblosen Krystalle des Sauerstoffketons neben den grünen des Thioketons zu beobachten waren, so fiel der Schwefelgehalt doch zu niedrig aus.

Analyse: Ber. für CS  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{OCH}_3)_2$

Procente: Cl 21.71, S 9.78.

Gef. » » 22.10, » 8.53.

Das Sauerstoffketon krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.83.  
Gef. » » 22.99.

#### Thiophosgen und *o*-Chlorphenetol (H.)

setzen sich zu einem Thioketon um, welches aus Alkohol in Form dunkelgrüner Nadeln vom Schmp. 141—142° krystallisirt; die grünen Krystalle lösen sich mit blavioletter Farbe auf.

Analyse: Ber. für CS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
Procente: Cl 20.0, S 9.0.  
Gef. » » 20.38, » 7.94.

Das Sauerstoffketon krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.94.  
Gef. » » 20.75.

#### Thiophosgen und *o*-Bromanisol. (H.)

Das Reactionsproduct erstarrt in diesem Falle nur schwierig zu Krystallen. Es wurde deshalb, nachdem die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen durch Eiswasser zersetzt waren, das abgeschiedene Oel möglichst von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und längere Zeit im Exsiccator stehen gelassen. Die so erhaltenen Krystalle wurden dann auf Thon abgepresst und aus Alkohol, in dem sie mit violetter Farbe löslich sind, umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgrüne Nadeln, welche, trotzdem sie nicht vollkommen rein sind, ziemlich scharf bei 189—190° schmelzen.

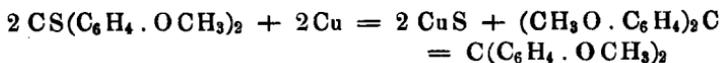
Analyse: Ber. für CS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br.O CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Procente: Br 38.46, S 7.69.  
Gef. » » 38.23, » 6.63.

Das Sauerstoffketon bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181°.

Analyse: Ber. Procente: Br 40.0.  
Gef. » » 39.8.

#### Einwirkung von Kupferpulver auf die Thioketone.

Da, wie mehrfach erwähnt, das Schwefelatom in den Thioketonen sehr locker gebunden ist, so erscheint es nicht überraschend, dass dasselbe durch Erhitzen mit Metallen, am zweckmässigsten mit Kupferpulver, herausgenommen wird, wobei sich die zweiwerthigen Ketonreste zu Derivaten des Tetraphenyläthylens vereinigen, z. B.:



Zur Ausführung der sehr leicht eintretenden und quantitativ verlaufenden Reaction wurde ein Theil Thioketon mit ca. 4 Theilen Kupferpulver (durch Reduction von feinem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome gewonnen) innig verrieben und die Mischung in einem Kolben unter Einleiten von trockner Kohlensäure  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde im Oelbade auf 200—220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Aethylen-derivat dem durch Schwefelkupfer schwarz gefärbten Reaktionsgemisch durch mehrmaliges Auskochen mit Chloroform entzogen und der nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende Rückstand, nachdem er zur Entfernung von etwas Sauerstoffketon mit wenig Alkohol ausgekocht war, meistens aus Eisessig umkrystallisirt.

#### Tetramethoxy-Tetraphenyläthylen. (Rk.)

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln, welche eine schwache bläuliche Fluorescenz besitzen und bei 181 bis 182° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.  
Gef. » » 79.64, » 6.22.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Aethylenderivate gegen Oxydationsmittel. Versetzt man z. B. die Lösung des beschriebenen Körpers in Eisessig mit wenig Bleisuperoxyd, so tritt sofort eine intensive, rein blaue Färbung auf, die bei Zusatz von mehr Oxydationsmittel jedoch wieder verschwindet. Sehr schön lässt sich diese Reaction ausführen, wenn man etwas der Chloroformlösung auf Filtrirpapier bringt und dann Bromdämpfe darauf fließen lässt. Das Papier färbt sich dann zuerst intensiv blau, später grünblau. Die Isolirung des sehr leicht veränderlichen blauen Körpers ist bis zur Zeit noch nicht gelungen; allein es konnte ein farbloses Oxydationsproduct gewonnen werden, welches bei der Einwirkung von 1 Mol. Bleisuperoxyd auf 2 Mol. des Aethylenderivates in der Kälte entsteht und sich als Aethylenoxyderivat erwies. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in Form derber, farbloser Säulen, welche bei 188—189° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$ .

Procente: C 76.92, H 5.98.  
Gef. » » 76.94, » 6.48.

#### Tetraäthoxytetraphenyläthylen (Rk.)

krystallisirt aus Eisessig in Form langer Nadeln mit intensiv grüner Fluorescenz, welche bei 120—121° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 80.31, H 7.09.  
Gef. » » 80.29, » 7.46.

Auch dieser Körper zeigt bei der Oxydation die soeben beschriebene charakteristische Farbenreaction. Um ihn als Aethylenderivat

zu erweisen, wurde derselbe einer Reduction unterworfen, indem in die siedende alkoholische Lösung Natrium eingetragen wurde. Die Reduction gelingt jedoch nur sehr schwierig, und es bedurfte hierzu eines sehr grossen Ueberschusses von Natrium. Das Aethanderivat krystallisirt aus verdünntem Eisessig in Form derber, farbloser Nadeln, die bei 163—164° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_2H_5O \cdot C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5 \cdot OC_2H_5)_2$ .

Procente: C 80.0, H 7.45.

Gef. » » 80.34, » 7.77.

Der Propylester des Tetraoxyteträphenyläthylens (H.) krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser, grün fluorescirender Nadeln vom Schmp. 139—140°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.85, H 7.8.

Gef. » » 80.51, » 7.6.

Auch er zeigt die Blaufärbung bei der Oxydation.

#### Aethylenderivate aus den Thioketonen der *o*-Kresol- ester. (Rk.)

Das aus dem oben beschriebenen, aus *o*-Kresolmethyläther und Thiophosgen gewonnenen Thioketon erhaltliche Aethylderivat krystallisirt aus Eisessig in Form fluorescirender Nadeln, die bei 195° schmelzen:

Analyse: Ber. für  $(\begin{smallmatrix} CH_3O \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C_6H_5)_2 > C : C < (C_6H_5 < \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2$ .

Procente: C 80.31, H 7.09.

Gef. » » 79.74, » 7.29.

Der entsprechende Aethylester wurde aus einer Mischung von Pyridin und Alkohol in Form grün fluorescirender Blätter vom Schmp. 214° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 80.85, H 7.8.

Gef. » » 81.25, » 8.25.

Beide Aethylenderivate zeigen die Farbenercheinungen bei der Oxydation.

#### Aethylenderivate aus den Thioketonen des *o*-Chloranisols und *o*-Chlorphenetols. (H.)

Auch die halogensubstituirten Thioketone liefern beim Erhitzen mit Kupferpulver in glatter Reaction Aethylenderivate. Da diese bei weitem schwieriger löslich als die Sauerstoffketone sind, so gelingt es, selbst aus nicht ganz reinen Thioketonen vollkommen einheitliche Aethylenderivate zu erhalten. Das vom *o*-Chloranisol sich ableitende Aethylderivat krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 257°.

Analyse: Ber. Procente: C 61.01, H 4.06, Cl 24.07.

Gef. » » 60.56, » 4.13, » 24.12.

Auffälliger Weise zeigen die Halogenderivate die Farbenercheinungen bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd nicht.

Das entsprechende Phenetolderivat bildet aus Benzol krystallisiert farblose, federartige Krystalle vom Schmp. 258—259°.

Analyse: Ber. Procente: C 63.16, H 4.95, Cl 21.98.

Gef. » » 63.22, » 5.36, » 21.66.

Thioderivat von Michler's Keton und Kupferpulver. (H.)

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche wurde schliesslich auch das dem Michler'schen Keton entsprechende Thioderivat in der oben beschriebenen Weise mit Kupferpulver erhitzt. Das so gewonnene Aethylenderivat krystallisiert aus Aceton auf Zusatz von Alkohol in Form derber, grüngelber Nadeln, aus Benzol in Form derber, diamantglänzender Prismen, welche zwischen 310—315° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

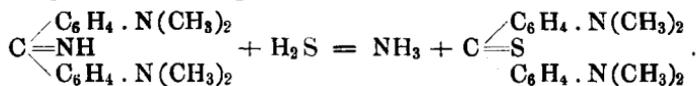
Procente: C 80.95, H 7.94, N 11.11.

Gef. » » 80.62, » 8.27, » 11.17.

Der Körper besitzt stark basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, leicht auf. Versetzt man diese Lösungen mit Bleisuperoxyd, so nehmen dieselben eine schmutzigg-violette, unbeständige Färbung an.

Die beschriebenen Versuche regten naturgemäss dazu an, auch die von Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Thioketone darzustellen. So wiederholte ich den Bergreen'schen Versuch und liess Thiophosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken. Ich erhielt hierbei nicht, wie Bergreen, ein rothbraunes, sondern ein blaues Oel, welches jedoch nur etwa die Hälfte des theoretisch erforderlichen Schwefelgehaltes aufwies und ohne Zweifel eine Mischung des Sauerstoffketons mit dem Thioketon war. Da beide zu leicht löslich sind und zu niedrige Schmelzpunkte besitzen, als dass eine Trennung durch Krystallisation zu ermöglichen wäre, die Destillation ebenfalls nicht zum Ziele führte, so ist die Darstellung des reinen Thiobenzophenons mir bis zur Zeit noch nicht gelungen. Jedenfalls zeigt aber der Versuch, dass das Thiobenzophenon wie die oben beschriebenen reinen Thioketone blau gefärbt ist.

Ein anderer Weg, auf dem vielleicht die gesuchten Thioketone zu erhalten sind, ist der folgende: Lässt man auf das Imid des Michler'schen Ketons, also auf die Base des Auramins, Schwefelwasserstoff einwirken, so bildet sich, wie bekannt, ein Thioketon nach folgender Gleichung:



Da Imide einfacher Ketone nicht beschrieben sind, so lag der Gedanke nahe, auf die aus Ketonchloriden und primären Aminen, z. B. Anilin, leicht erhältlichen Anilide Schwefelwasserstoff einwirken zu lassen. Als in eine siedende alkoholische Lösung des Benzophenonanilids, in welche zuvor etwas gasförmige Salzsäure geleitet war, Schwefelwasserstoff geleitet wurde, trat in der That sofort eine intensive Blaufärbung ein, die nur auf die Bildung von Thiobenzophenon zurückgeführt werden kann. Leider gelang es auch auf diesem Wege nicht, reines Thiobenzophenon darzustellen, da sowohl beim Eindampfen der alkoholischen Lösung sowie beim Versetzen mit Wasser ein Theil des Thioketons in Sauerstoffketon übergeht. Wiederum zeigt aber auch dieser Versuch, dass das Thiobenzophenon blau gefärbt ist. Führt dieser Weg bei leicht löslichen Thioketonen auch nicht zum Ziele, so wird er sicher da anwendbar sein, wo letztere so schwer löslich sind, dass sie sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung krystallisirt ausscheiden.

Schliesslich bin ich seit Kurzem in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Schulze damit beschäftigt, den Ketonsauerstoff durch Einwirkung von Schwefelphosphor durch Schwefel zu ersetzen. Erhitzt man 1 Theil Benzophenon mit 2—3 Theilen Phosphorpentasulfid in Benzol-lösung in einer Bombe mehrere Stunden auf ca. 130°, so ist die Benzol-lösung prachtvoll blau gefärbt, und nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibt ein dunkelblaues Oel. Da dasselbe vom Schwefelphosphor her etwas freien Schwefel enthält und eine Schwefelbestimmung demnach über die Menge des Thiobenzophenons keinen Aufschluss giebt, so haben wir das Reactionsproduct mit Kupferpulver erhitzt und die Menge des hierbei erhaltenen Tetraphenyläthylens bestimmt. Da, wie wir festgestellt haben, Kupferpulver auf Sauerstoffketone unter den obigen Bedingungen nicht einwirkt, so giebt die Menge des erhaltenen Aethylenderivats sichere Auskunft über die Menge vorhandenen Thioketons. Auf diese Weise haben wir festgestellt, dass unser Reactionsproduct bis jetzt im Maximum zu 50 pCt. aus Thiobenzophenon bestand. Wir hoffen, dass es noch gelingen wird, durch Modification der Versuchsbedingungen auf diesem Wege reine Thioketone darzustellen.

Die beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Hostmann (H.), Reick (Rk.), Rosenberg (R.) und Zimmer (Z) ausgeführt und ist aus dem hinter jeder Ueberschrift befindlichen Buchstaben zu ersehen, welcher dieser Herren die betreffende Untersuchung angestellt hat. Die Versuche werden fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.