

Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther, $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$.

Löst man *p*-Kresol in Alkohol und giebt die molekulare Menge Aetzkali und dann die berechnete Menge Bromacetophenon hinzu, so scheidet sich nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad etwas Bromkalium aus. Giesst man nun die intensiv roth gefärbte Alkohol-lösung in viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen aus der milchig-gelben Flüssigkeit eine zähe, rothgelbe Masse aus, die nach öfterem Lösen in Alkohol und Klären mit Zuckerkohle kleine, weisse Nadelchen darstellt. Der Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt bei 68°.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.46, 6.22, » 79.46, 6.30.

Auf dieselbe Weise gelangt man auch zu dem

Benzoylmethyl-*m*-Kresyläther, $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Aether in Form weisser, langer Nadeln, die bei 84° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.32, « 6.40.

Die Ausbeute an beiden genannten Aethern war gering. Weder der *p*- noch der *m*-Aether reducirt Fehling'sche Lösung; dasselbe hat auch Fritz von dem Phenyl- und Naphtyl-Aether mitgetheilt.

103. Franz Kunckell: Ueber einige halogenisirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Insitut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 9. März.)

Michaelis¹⁾ und Gleichmann erhielten bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Methyltolylketon stets ein zweifach substituirtes Brom-product, in welchem beide Bromatome in die Seitenketten eingetreten waren. Dasselbe bestätigen Widman²⁾ und Bladin. Ich habe diesen Versuch wiederholt und bekam zuerst ebenfalls ein Dibromid und später auch ein Monobromid.

Brommethyl-*p*-Tolylketon.

Ein Molekül *p*-Tolylmethylketon in der fünffachen Menge Eisessig gelöst entwickelt auf tropfenweisen Zusatz von 1 Mol. Brom reichlich Bromwasserstoffsäure. Die rothe Flüssigkeit liess ich eine Nacht stehen, erwärmte dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad und goss nun

¹⁾ Diese Berichte 15, 186.

²⁾ Diese Berichte 19, 587.

die braune Lösung in viel Wasser. Es schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach einiger Zeit sich in eine graue bröcklige Masse verwandelte. Diese Masse, getrocknet und in Alkohol gelöst, liefert grosse farblose Blätter, die bei 48–50° schmelzen und nach den Analysen ein Monobromproduct sind. Zur Reinigung muss öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden, und nur die sich zuerst ausscheidenden Krystalle sind rein.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(CH_3)COCH_2Br$.

Procente: Br 37.5.

Gef. » » 37.5, 37.31.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Ob die Methylgruppe des Acetylrestes oder ob die andere Methylgruppe bromirt ist, lasse ich vorläufig dahingestellt, werde aber später näher darüber berichten. Zum Beweise, dass das Bromatom nur auf die Seitenkette eingewirkt hatte, habe ich die Verbindung mit Kaliumpermanganat oxydirt und erhielt nur Terephtalsäure und keine bromirte Säure.

Chlormethyl-*p*-Tolylketon, $ClCH_2COC_6H_4CH_3$.

Diese Verbindung habe ich nicht, wie die vorgenannte, durch Halogenisiren des reinen Ketons gewonnen, sondern bin dem Beispiele Gautier's¹⁾ folgend, durch Einwirkenlassen von Chloracetylchlorid auf Toluol vermittelst Aluminiumchlorids dazu gelangt.

Mischt man molekulare Mengen Chloracetylchlorid und Toluol und lässt dieses Gemisch tropfenweise zu Schwefelkohlenstoff, in dem eine, der Chloracetylchloridgewichtsmenge gleiche Menge Aluminiumchlorid verteilt ist, hinzufliessen, so tritt bald Reaction ein. Die Einwirkung liess ich eine Nacht bei ungefähr 10° fort dauern; dann goss ich zur Entfernung des Aluminiumchlorids in viel Wasser, wusch einige Male mit Wasser aus und trennte die Schwefelkohlenstofflösung ab. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine graue, feste Masse, aus der durch öfteres Umkrystallisiren mit Alkohol das reine Chlormethyl-*p*-Tolylketon in langen, flachen Nadeln erhalten wurde. Dieses Keton schmilzt bei 67° und ist leicht in Alkohol und Aether löslich.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.07.

Gef. » » 20.62.

Ich habe zwar nicht nachgewiesen, dass der Chloracetylrest zum Methyl in Parastellung gegangen ist, glaube aber sicher annehmen zu dürfen, dass sich das Chloracetyl genau wie das Acetyl stellt. Bei den folgenden Versuchen habe ich mich von derselben Annahme leiten lassen.

¹⁾ Diese Berichte 20, R. 11.

Chlormethyl-*m*-Xylylketon, $C_6H_3(CH_3)_2COCH_2Cl$.

Ebenso wirkt Chloracetylchlorid auf *m*-Xylol. Die Operationen waren dieselben, wie vorstehend angegeben. Das sich bildende Chlorketon krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen Blättern, die bei 62–63° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.

Gef. » » 19.16.

Chlormethyl-*p*-Xylylketon, $C_6H_3(CH_3)_2COCH_2Cl$.

Diese, der vorgenannten isomere Verbindung, bildet sich bei Reaction von *p*-Xylol auf Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, als kleine, weissgraue Nadelchen, die bei 32° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.

Gef. » » 19.36.

Chlormethylpentaäthylphenylketon, $C_6(C_2H_5)_5COCH_2Cl$.

Eine sehr gute Ausbeute liefert die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Pentaäthylbenzol unter den oben angeführten Bedingungen. Genanntes Chlorketon schmilzt bei 104°, bildet schneeweisse, kurze Nadeln und löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.05.

Gef. » » 11.59, 11.95.

Die Einwirkung von Chloracetylchlorid ist auf andere Kohlenwasserstoffe, Phenolester, Naphtolester u. s. w. ausgedehnt worden, und werde ich in Kürze hierüber berichten. Ebenso habe ich die Einwirkung verschiedener Amine und organischer Metallverbindungen auf Halogenketone studirt und werde hierüber nächstens Mittheilung machen.

Die Ausbeute an den angeführten Ketonen ist eine sehr befriedigende. Sämmtliche Producte reizen die Schleimhäute.

104. Wilhelm Kerp und Karl Unger: Ueber einige substituirte Amide der Oxalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Gelegentlich einer Bearbeitung der Gallensäuren durch den Einen von uns haben wir versucht, Glycocholsäure aus ihren Componenten synthetisch zu gewinnen. Ein solcher Versuch liegt bereits vor. Lang¹⁾ hat Cholsäure und Glycocoll mit einander auf 190–200° erhitzt, jedoch statt der Glycocholsäure nur ein nicht sehr gut cha-

¹⁾ Bull. Soc. chim. [2] 25, 182.