

303. **Frans Kunckell: Ueber einige halogenisirte Ketone.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Im März d. J. habe ich an dieser Stelle kurz über einige halogenisirte Ketone berichtet. Ich habe meine Untersuchungen auf diesem Gebiet, wie schon damals angekündigt, weiter ausgedehnt und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Chlormethyl-*o*-xylylketon,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  1. 2.

Dieses Chlorketon erhielt ich ebenso, wie seine isomeren Verbindungen<sup>1)</sup>, in Form weisser Nadeln, die bei 73—74° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.  
Gef. » » 19.23.

Chlormethylpseudocumylketon,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , bildet weisse, derbe Blättchen, schmilzt bei 76° und löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.07.  
Gef. » » 17.90.

Chlormethylpentamethylphenylketon,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ , krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 110° und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.81.  
Gef. » » 15.61.

Auf S. 577 der Berichte d. J. habe ich über ein Bromketon berichtet, welches ich durch Bromiren des reinen *p*-Tolylmethylketons erhalten hatte. Damals habe ich schon bewiesen, dass das Bromatom in die Seitenkette getreten ist, habe aber nicht näher untersucht, welche der beiden Methylgruppen, das Bromatom aufgenommen hat. Zum Beweise habe ich Bromacetylbromid auf Toluol einwirken lassen und zwar unter denselben Bedingungen, wie ich bei den Chlorprodukten berichtet habe. Auf diese Weise erhielt ich genau dasselbe Product, wie ehemals durch Bromiren des Tolylmethylketons, nämlich das Brommethyl-*p*-Tolylketon ( $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ) in langen Blättern vom Schmp. 49—51°. Auf andere Art und Weise werde ich nächstens denselben Beweis bringen.

In ähnlicher Weise wie das Chloracetylchlorid habe ich das Bromacetylbromid auf die verschiedensten aromatischen Verbindungen einwirken lassen und berichte hierüber vorläufig Folgendes:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 577.

Brommethylpseudocumylketon,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ .

Lässt man ein Gemisch von 1 Mol. Pseudocumol und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Bromacetyl bromid tropfenweise zu trockenem Schwefelkohlenstoff fließen, in welchem ebensoviel Aluminiumchlorid suspendirt ist, wie Bromacetyl bromid angewendet wurde, so entwickelt sich unter Braunfärbung der Lösung, viel Bromwasserstoffsäure. Nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das ganze Aluminiumchlorid gelöst und die Säureentwicklung nur noch gering. Jetzt giesst man die dunkle, dickflüssige Masse in viel kaltes Wasser, schüttelt einige Male tüchtig durch, giesst das Wasser ab und wiederholt diese Operation noch 2 Mal. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrt beim Abkühlen die ganze Masse; diese kann man leicht durch Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftendem Pseudocumol befreien. Aus Alkohol krystallisirt bilden sich weisse, säulenförmige Krystalle, die bei  $56^\circ$  schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Br 33.19.  
Gef. » » 33.02.

Brommethylpentaäthylphenylketon,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ .

Diese Verbindung wurde aus Pentaäthylbenzol auf dieselbe Weise, wie die vorgenannte Substanz erhalten. Sie bildet kleine weisse Nadeln, schmilzt bei  $86^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Br 23.59.  
Gef. » » 23.36.

Die Schmelzpunkte aller bisher erhaltenen Bromverbindungen dieser Art liegen unter denen der analogen Chlorverbindungen. Auch diese Bromketone reizen die Schleimhäute heftig und besitzen bedeutend mehr Krystallisationsvermögen, als die Chlorverbindungen. Eine eingehendere Abhandlung über dieses Gebiet werde ich bald geben.

Rostock, den 1. Juli 1897.

### 304. Franz Kunckell und Friedrich Johannsen: Ueber die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Verdünnt man ein Gemisch von 50 g Phenol und 60 g Chloracetylchlorid mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Schwefelkohlenstoff, giebt portionsweise 50 g Aluminiumchlorid hinzu und giesst, nachdem die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, die dunkelbraune Flüssigkeit in Eiswasser, so scheidet sich eine graue Krystallmasse aus.