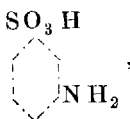
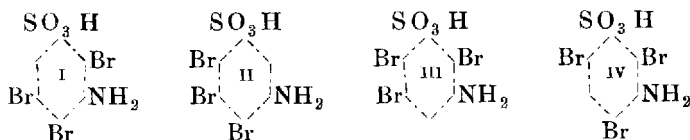


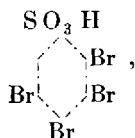
Ausgegangen wurde von der Säure



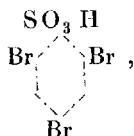
welche nur die 4 Tribromamidosulfobenzolsäuren



liefern kann. Wird in diese an Stelle von NH_2 Br eingeführt, so liefern I und II dieselbe Tetrabromsulfobenzolsäure



die von Lenz ¹⁾ untersucht ist und wesentlich von der hier beschriebenen abweicht. Auch IV ist ausgeschlossen, durch Ersetzung des NH_2 durch H entsteht daraus



welche Säure nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium nicht identisch mit der von Knuth beschriebenen ist. Mithin muss die Tribromamidosulfobenzolsäure die unter III gegebene Structur besitzen und daraus ergibt sich die Constitution der übrigen von selbst.

Greifswald, den 21. März 1876.

133. Ernst Börnstein: Erfahrungen bei Darstellung des Aethylenglycols.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Einige Erfahrungen, die ich bei einem im Laufe des Winters angestellten Versuche zur Darstellung des Glycols nach der von Demole angegebenen Methode gemacht habe, dürften vielleicht nicht ohne Interesse sein. Derselbe empfiehlt zunächst ²⁾, die Reaction von

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1432.

²⁾ Ann. d. Chem. 173, 117.

Kaliumacetat auf Aethylendibromid in Alkohol vom spec. Gew. 0.83 vor sich gehen zu lassen, und bemerkt kurz darauf¹⁾, dass 80procentiger Alkohol unter sonst gleichen Verhältnissen dasselbe Resultat ergäbe. In Folge einer Bemerkung von Zeller²⁾ aber, der mit 80procentigem Alkohol in der vorgeschriebenen Weise operirte und nur Glycolmonacetin erhielt, giebt Demole dieses für die zuerst angegebene Dauer der Einwirkung von 20 Stunden zu³⁾, unter dem Beifügen, dass bei Anwendung von 91procentigem Alkohol in dieser, von 80procentigem aber in der doppelten Zeit Glycol gebildet werde. Dieselben Angaben wiederholt Hr. Demole in einer ausführlicheren Abhandlung⁴⁾, für die er die einzelnen Vorschriften nochmals einer genaueren Prüfung unterworfen hat.

Ich habe nun den von Demole als sicher zum Ziele führend bezeichneten Weg eingeschlagen und

195 Gr. Aethylendibromid,
102 - Kaliumacetat,
200 - 91procentigen Alkohol

20 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und bei zweimaliger Vornahme dieser Operation nur Monacetin erhalten. Der Vorgang bei der nachherigen Fractionirung des Produkts war genau derselbe, wie Zeller ihn bei Anwendung von 80procentigem Alkohol beobachtete. Die letzte Fraction von 180° an ging vollständig bei 181 bis 183° über, darauf war das Destillationsgefäß leer. Zur Feststellung der Natur dieses Destillats (45 Gr.) wurde ohne weitere Rectification sein Gehalt an Essigsäure bestimmt. Dazu wurde eine abgewogene Menge der Flüssigkeit mit einer gleichfalls abgewogenen und (für die Annahme reinen Monacetins) überschüssigen Menge reinen und trocknen Kaliumcarbonats in wässriger Lösung am Rückflusskühler erhitzt, so lange noch eine Gasentwicklung stattfand, die Lösung dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und durch Titrirung mit gestellter Schwefelsäurelösung die Menge des unzersetzt gebliebenen Carbonats ermittelt. Daraus berechnete sich ein Gehalt von 58.63 pCt. Essigsäure, während Glycolmonacetin theoretisch 57.70 pCt. enthält. Danach war fast reines Monacetin entstanden und sieht man daraus, dass diese Methode auch mit 91procentigem Alkohol nicht unbedingt zum Ziele führt. Dieser Misserfolg rührt vielleicht daher, dass irgend welche besonderen Versuchsbedingungen einzuhalten sind, die aus Hrn. Demole's sonst so ausführlichen Angaben sich nicht ersehen lassen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 641.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 10, 268 u. ff.

³⁾ Diese Berichte VIII, 4.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 177, 45.

Eine Ausführung der von Zeller und Hüfner am angeführten Orte beschriebenen Darstellungsweise mit Kaliumcarbonat und Wasser ergab reines Glycol, doch stellte ich über die quantitative Ausbeute dieser Reaction keine genaueren Versuche an.

Bonn, Universitätslaboratorium, im März 1876.

134. Wilhelm Thörner: Ueber einige Derivate des Para-Tolylphenylketons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlungsprodukte der aromatischen Ketone sind noch sehr wenig bekannt und namentlich die dem Benzophenon homologen Ketone noch wenig oder gar nicht untersucht. Ein eingehenderes Studium dieser Körper dürfte jedoch von Interesse sein und vielleicht auf die Analogie derselben mit den der Benzoinreihe angehörigen Verbindungen mehr Licht werfen. Ich habe es daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke übernommen das Verhalten des Para-Tolylphenylketons näher zu studiren.

Das zu nachstehenden Versuchen verwandte Para-Tolylphenylketon ist nach der von Kollarits und Merz (diese Ber. VI, 536) zuerst angegebenen Methode dargestellt, wobei eine sehr gute Ausbeute erzielt wurde.

Aus 1 Kilo Benzoesäure,

- $1\frac{1}{2}$ - Toluol,

- $1\frac{1}{2}$ - Phosphorsäure-Anhydrid

erhielt ich

315 Grm. reines krystallisirtes Para-Tolylphenylketon,

417 Grm. flüssiges Tolyphenylketon.

Zuerst habe ich das Para-Tolylphenylketon in der Wärme mit Chlor behandelt. Es tritt dabei das Chlor nur substituierend in die Seitenkette (Methylgruppe) ein, und ich gelangte so zu drei gechlorten Tolyphenylketonen:

Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$.

- Benzoylbenzylenchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CHCl_2$.

- Benzoylbenzotrichlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CCl_3$.

Das Para-Benzoylbenzylchlorid $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf das Keton bei einer Temperatur von 95—110° C. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absol. Alkohol gereinigt und krystallisirt dann in schönen, weissen Prismen, die den Schmelzpunkt 97—98° C. zeigen. Beim