

	Schwefel d. Pyrits		Schwefel d. Röstgase
S als SO ₂	0.5608	=	76.90 pCt. = 82.00 pCt.
S - SO ₃	0.1228	=	16.84 - = 18.00 -
			100.00 pCt.

$$\text{Rückstand u. Verlust} \frac{0.0457}{0.7293} = \frac{6.26}{100.00}$$

In diesen beiden Versuchen sind also 16.82 resp. 18.00 pCt. des Schwefels der Röstgase als SO₃ erhalten worden, gegenüber nur wenig über 6 pCt., wo kein Eisenoxyd vorgelegt war. Der Einfluss des letzteren, welcher schon längst bekannt ist und welchen auch Scheurer-Kestner hervorhebt, ist mithin sehr deutlich. Es ist aber zu bezweifeln, dass im Grossen ein erheblicher Theil der Röstgase verhältnissmässig eben so lange und mit einer so grossen Quantität von glühendem Eisenoxyd in Berührung kommt als bei unseren Versuchen; im Pyritofen brennt fast nur die oberste Schicht und die Gase werden schnell abgesaugt, so dass sie keine tiefe Schicht glühenden Eisenoxydes zu durchstreichen haben. Es wäre sehr zu wünschen, dass solche Beobachter, welche in der Lage sind, an Fabrications-Apparaten arbeiten zu können, die Röstgase in der oben angegebenen Weise auf SO₃ direct untersuchten, und zu gleicher Zeit den Sauerstoff in denselben nicht mit Pyrogallat, sondern auf eudiometrischem Wege bestimmten; alsdann würde aller Wahrscheinlichkeit nach die noch immer vorhandene grosse Divergenz zwischen den Resultaten der Sauerstoffbestimmung und der directen Bestimmung der SO₃ ganz oder grösstentheils verschwinden. Die Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallat ist keinesfalls eine so genaue Operation wie die eudiometrische Analyse und wenn auch die erstere Methode für technische Zwecke genau genug ist und oftmals bei Gasanalysen selbst für wissenschaftliche Zwecke gebraucht werden muss, so sollte man doch die letztere vorziehen, wo es, wie hier, auf ein Procent sehr ankommt.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

461. W. Stædel: Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe.

(Mittheilungen aus dem neuen chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)
(Eingegangen am 8. September.)

I. Chloracetylbenzol.

Zur Darstellung des Chloracetylbenzols leitet man trocknes Chlorgas in raschem Strom in den Dampf siedenden Acetophenons und sorgt dafür, dass die sich entwickelnde Salzsäure rasch und ohne mit unverändertem Acetophenon in längere Berührung zu kommen entfernt wird. Zu dem Zweck erhitzt man das Acetophenon

in einer ziemlich kurzhalsigen Retorte, deren Hals man aufwärts richtet und mit einem Abflusskühler verbindet. Um reichliche Ausbeuten an Chloracetylbenzol zu erzielen ist es am rathsamsten zuerst nur so viel Chlorgas einzuleiten, als sich aus einer der angewandten Menge von Acetophenon gleichen Menge von Braunstein entwickeln lässt. Ist die Chlormischung verbraucht, so destillirt man die Reactionsmasse ab und behandelt das unter 220° übergehende wieder mit Chlor aus einer dem Gewichte des Destillates gleichen Menge Braunstein und so fort. Nach 3 bis 4-maliger Wiederholung dieser Operation ist das Acetophenon verbraucht; d. h. ganz in eine Masse verwandelt, welche mit Ausnahme sehr kleiner Mengen zwischen 240 und 250° siedet. Dieselbe ist flüssig und destillirt als eine farblose am Lichte rasch grün werdende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung vollkommen krystallinisch erstarrt, um bei gewöhnlicher Temperatur theilweise wieder flüssig zu werden. Bei einer Darstellung, welche Herr H. Götter so gefällig war vorzunehmen, wurden aus 300 Gr. Acetophenon 320 Gr. zwischen 240 und 250° siedenden Productes gewonnen. Zur weiteren Reinigung dieses Rohproductes ist es nicht vortheilhaft, dasselbe noch einmal zu destilliren, weil sich hierbei eine nicht unbeträchtliche Menge von Salzsäure entwickelt und stets im Retortenhals Wassertröpfchen sich zeigen, was beides auf eine Zersetzung hinweist. Dem entsprechend bleibt auch beim nochmaligen Destilliren ein nicht unerheblicher Rückstand bei 250° in der Retorte. Sehr vollständig kann man Chloracetylbenzol aus der Rohmasse dadurch gewinnen, dass man das erstarrt gewesene, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise flüssig gewordene Produkt auf einem Trichter absaugt und das flüssig Bleibende alsdann in eine Kältemischung stellt, worin es nun nicht mehr vollständig erstarrt. Saugt man nun das noch flüssig Bleibende in der Kälte ab, so enthält die abgelaufene Flüssigkeit nur noch sehr wenig Chloracetylbenzol und die Krystalle sind vollkommen rein. Es ist durchaus überflüssig dieselben umzukrystallisiren. Aus den oben erwähnten 320 Gr. Rohprodukt erhielt ich auf diese Weise nahezu 250 Gr. reinen Chloracetylbenzols, von den sogleich anzuführenden Eigenschaften.

Das Chloracetylbenzol ist vollkommen farblos, in derben dicken Krystallen zuweilen etwas gelblich; es bleibt am Lichte vollkommen unverändert (Präparate, die wochenlang offen, häufig dem directen Sonnenlichte exponirt, dagestanden hatte, waren vollkommen farblos geblieben). Von Alkohol, Aether, Benzol und derartigen Lösungsmitteln wird es sehr leicht aufgenommen; im Wasser ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei 58 bis 59° (nicht bei 41° , wie Graebe, der Entdecker des Chloracetylbenzols angibt) und siedet vollkommen unzer setzt bei 244 bis 245° (uncorr.). In reinem Zustand hat es einen

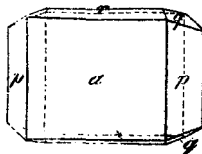
angenehm aromatischen Geruch, doch reizt sein Dampf in hohem Grade zu Thränen. Das Krystallisationsvermögen des Chloracetylbenzols ist sehr gross. Bei dem Erstarren geschmolzener Massen bilden sich zuweilen grosse, wohlausgebildete Krystalle. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es sehr leicht und schön und erhielt ich einmal Krystalle von nicht unbeträchtlicher Grösse. Dieselben wurden im mineralogischen Institut der Herrn Prof. P. Groth in Strassburg gemessen und theilt mir Herr P. Friedländer über die Untersuchung Folgendes mit:

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.9957 : 1 : 0.2135.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty \bar{P} \infty$, $p = (110) \infty P$, $q = (101) \bar{P} \infty$, $r = (021) 2\bar{P} \infty$; die Krystalle sind tafelartig nach a , siehe Figur.



	Beobachtet.	Berechnet.
(110) (1 $\bar{1}$ 0)	89° 46'	—
(101) ($\bar{1}$ 01)	24 12	—
(110) (101)	81 30	81° 27'
(021) (110)	72 20 appr.	73 47.

Optische Axenebene $(010) \infty \bar{P} \infty$, Axe a erste Mittellinie; Winkel der Axen (in Oel) ungefähr 74°.

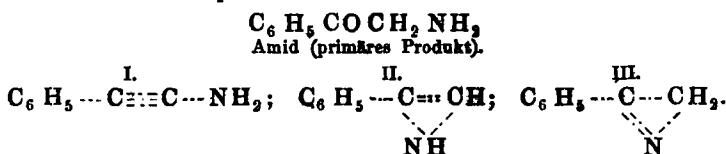
II. Isoindol.

Die in einer früheren Mittheilung beschriebenen Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol sind neuerdings in grösserer Menge dargestellt worden. Das erste Produkt, welches (in sehr kleiner Menge) neben viel harzigen Zersetzungsprodukten beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässrigem Ammoniak entsteht, besitzt eine dem Indol aus Indigoblau gleiche procentische Zusammensetzung und, wie neuere Versuche wahrscheinlich gemacht haben, auch analoge Structur, wesshalb ich es der Kürze halber als Isoindol bezeichnen möchte. Das Isoindol ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt stets in Blättchen. In sehr schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erhielt ich es beim sehr langsamen Abkühlen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid. Die Krystalle bilden grosse dicke Tafeln (ca. 1 Mm. dick und $\frac{1}{4}$ bis 1 Centim. lang und breit) von der Form eines Rhombus, sind schwach grünlich gelb gefärbt und zeigen geringe Fluorescenz. Das Isoindol schmilzt bei 194 bis 195° und zeigten diesen Schmelzpunkt Präparate verschiedener Darstellungen, einerlei ob die Produkte gefärbt oder farblos waren. Meist erhält man nämlich das Isoindol in schwach grünlich gefärbten Blättchen; einmal erhielt ich es in blauen Krystallen und neuerdings ist es mir

mit rein citronengelber Farbe unter die Hände gekommen. Diese Färbungen rühren ohne Zweifel von Verunreinigungen her, die jedoch so gering sind, dass sie auf dem Schmelzpunkt keinen Einfluss haben. Durch Krystallisation aus conc. wässriger Salzsäure erhält man das Isoindol in der Regel sofort farblos. Fasst man die Reaction ins Auge, welcher das Isoindol seine Entstehung verdankt, so scheint es schwierig, a priori eine Constitutionsformel für dasselbe aufzustellen. Wie es scheint entsteht das Isoindol mit Hilfe zweier unmittelbar auf einander folgender Reactionen. An die Stelle des Chlors im Chloracetylbenzol tritt NH_2 und aus dem so gebildeten Amid tritt Wasser aus. Ob sich an diesem Wasseraustritt ein oder zwei Moleküle des Amids betheiligen und ob demnach dem Isoindol die Formel



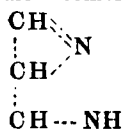
zukommt, wird sich nur durch die Bestimmung der Dampfdichte entscheiden lassen. Mit Rücksicht darauf, dass kein irgend wie triftiger Grund vorliegt, die complicirtere Formel anzunehmen, möchte ich bei der einfacheren Formel bleiben. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Formel sind jedoch drei Fälle denkbar, welchen die drei folgenden Formeln entsprechen:



Die Körper der Formeln I und II sollten bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid sowohl wie beim Erhitzen mit Jodäthyl Veränderungen erleiden. Die Substanz bleibt jedoch beim Erhitzen mit Essigsäure auf 150° , mit Essigsäureanhydrid auf 130 bis 140° , mit Chloracetyl auf 120° , mit Jodäthyl auf 100° vollkommen unzersetzt. Hierdurch würde die Formel III sehr wahrscheinlich gemacht. Mehr noch als die Beständigkeit gegen die genannten Reagentien spricht jedoch für diese Formel die vollkommene Indifferenz des Körpers gegen rauchende Bromwasserstoffsäure (selbst bei 130 bis 140°). Formel I und II zeigen mehrfache Kohlenstoffbindungen, welche, wie wir aus den neuesten Untersuchungen von Fittig wissen, mit besonderer Leichtigkeit durch HBr gelöst und in einfache verwandelt werden. Eine doppelte oder gar dreifache Kohlenstoffbindung in dem Isoindol anzunehmen, ist, nachdem die Unmöglichkeit HBr anzulagern, erwiesen ist, wohl nicht statthaft. Ebenso wie das Verhalten des Isoindols gegen Bromwasserstoff spricht auch sein Verhalten gegen Kalihydrat und gegen erhitzten Kalk für das Nichtvorhandensein mehrfacher Kohlenstoffbindung. Isoindol sublimirt sowohl auf schmelzendem Kalihydrat, wie aus schwach glühendem Aetzkalk fast vollständig

unzersetzt heraus. Moleküle mit doppelter Kohlenstoffbindung werden bekanntlich meist sehr leicht an der Stelle dieser Bindung zerrissen, wenn man sie der Einwirkung schmelzenden Kalis aussetzt.

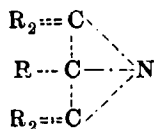
Ist sonach einiges Recht vorhanden, die Formel III dem Isoindol zuzuschreiben, so erscheint dasselbe als der Vertreter einer besonderen Körpergruppe, welche Wallach kürzlich prognosticirt und mit dem Namen Metanitrile belegt hat. Jedoch ist das Isoindol nicht der einzige bekannte Vertreter dieser Körperklasse. Wir können zweifellos dahin zählen das Indol und das kürzlich von C. Engler und Jancke genauer beschriebene, von Kühne entdeckte Pseudoindol; ferner möchte auch das kürzlich von Wyss wieder aufgegriffene Glyoxalin, für welches derselbe die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht hat, in diese Klasse gezählt werden.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Nitrilen zeigen die Metanitrile eine grosse Beständigkeit gegen Alkalien und von Isonitrilen unterscheiden sie sich durch ihre Resistenz den Säuren gegenüber. Wie ich schon früher gefunden und durch neue Versuche bestätigt habe, wird Isoindol durch rauchende Haloïdsäure selbst beim starken Erhitzen nicht angegriffen.

Nachdem nunmehr Substanzen bekannt sind, welche Stickstoff mit drei Affinitäten an Kohlenstoff hängend, diesen an zwei direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, muss es interessant sein, einen Körper darzustellen, welcher drei aneinander gebundene Kohlenstoffatome mit Stickstoff verbunden enthält; einen Körper nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt.

Eine genauere Untersuchung der gemeinschaftlich mit Rügheimer dargestellten, aus Chloracetylbenzol und ätherischem Ammoniak in der Kälte entstehenden Verbindungen hat, wegen der Uebersiedelung Rügheimer's nach Kiel noch nicht vorgenommen werden können. Sie wird jedoch in Bälde aufgenommen werden. Auch die mannigfachen Versuche, aus Chloracetylbenzol und substituirten Ammoniaken definirbare Verbindungen herzustellen, sind zum grössten Theil an der Schwierigkeit gescheitert, die darin liegt, dass Chloracetylbenzol bei niedriger Temperatur nicht auf substituirte Ammoniake einwirkt und

beim Erhitzen mit diesen zum grössten Theile verharzt. Neuerdings ist es mir nun gelungen, aus dem Essigäther aus Chloracetylbenzol und o-Toluidin eine krystallisirende Verbindung darzustellen, worüber ich in Bälde berichten werde. Die Untersuchung der Einwirkung von Chloracetylbenzol auf Harnstoff, welche vor einiger Zeit signalisirt worden war, wurde vorläufig bei Seite gelegt, weil das Chloracetylbenzol nach so vielen anderen Seiten grösseres Interesse darzubieten schien und sich die Produkte doch nur unter Aufopferung einer ziemlich bedeutenden Quantität von dem immerhin werthvollen Chloracetylbenzol gewinnen lassen.

III. Nitroprodukte des Benzophenons von H. Prätorius.

Ueber Nitrosubstitutionsprodukte des Benzophenons liegen Angaben vor von Laurent, Linnemann¹⁾ und Doer²⁾. Laurent hat Benzophenon direct nitriert; Linnemann behandelte Benzhydrol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.53 und erhielt ein Dinitrobenzophenon, dessen Schmelzpunkt er zu 129° angiebt; der Körper krystallisire aus Alkohol in Nadeln. Denselben Körper beschreibt Doer als das Oxydationsprodukt eines bei 183° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans, ausserdem erwähnt Doer noch ein zweites bei 118° schmelzendes, aus Alkohol bald in Prismen, bald in Nadeln krystallisirendes, durch Oxydation aus einem bei 172° schmelzenden Dinitrodiphenylmethan entstehendes Dinitrobenzophenon.

Mit diesen Angaben im Widerspruch stehende Beobachtungen, welche ich beim ersten Versuch, Benzophenon zu nitriren, machte, waren die Veranlassung, dem Studium der nitrierten Benzophenone mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Ich veranlasste daher Hrn. Heinrich Prätorius aus Breslau diese Arbeit in Angriff zu nehmen. Dass sich die Untersuchung auch auf die Nitirungsprodukte des Benzhydrols und Diphenylmethans ausdehnte, ist begreiflich. Was bei der ersten Einwirkung mässig erwärmter concentrirter Salpetersäure auf Benzophenon der Hauptsache nach entsteht, ist festgestellt, ebenso ist die Untersuchung des Benzhydrols vorläufig abgeschlossen. Vorbehalten werden noch einige Mittheilungen über die Nitroprodukte aus Diphenylmethan, wozu die Versuche bereits gemacht, jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen sind. Indem bezüglich der Details der einzelnen Versuche auf eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen wird, theile ich heute lediglich die Resultate kurz mit.

Benzophenon lässt sich keineswegs leicht nitriren. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und weniger nitriert nicht oder fast nicht; kalte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 1.

²⁾ Diese Berichte V, 797.

rauchende Salpetersäure nitriert nur sehr unvollständig, löst jedoch alles auf, lässt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder viel unverändertes Benzophenon fallen. Nahezu vollständig wird Benzophenon nitriert, wenn man es in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5—1.54 allmählich unter Umschütteln der Säure einträgt und dann noch einige Zeit ($\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ St.) auf ca. 60° erwärmt. Die ganze Masse wird nach dem Erkalten in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine pulverige, weisse Masse ausscheidet, die zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Ammoniak und schliesslich mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen lässt sich das gewaschene Produkt umkrystallisiren. Am rathsamsten ist es, zuerst Eisessig zu verwenden, worin die Masse nicht allzu schwer löslich ist (in kaltem Alkohol ist sie nahezu unlöslich, in heissem nur wenig löslich); man erhält dann leicht zuerst Nadeln und später Blättchen. Die sich zuerst aus Eisessig ausscheidenden Nadeln sind in der Regel sofort rein, zuweilen sind sie sehr lang und erlangen eine merkliche Dicke; die in Eisessig leichter löslichen Blättchen müssen jedoch auch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert werden, ehe sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen; aber auch dann noch sind sie sehr klein. Löst man sie aber in Benzin oder besser in Toluol, so erhält man beim Verdunsten einer solchen Lösung leicht sehr schöne, grosse wohl ausgebildete Tafeln, die im Gegensatz zu den vollkommen farblosen klein krystallisirten Blättchen immer etwas gelblich sind.

Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons; die Nadeln schmelzen bei 189 bis 190°, die Blättchen oder Tafeln bei 148 bis 149°. Lässt man die Lösung der noch nicht ganz reinen Blättchen in Toluol möglichst vollständig verdunsten, nimmt zuweilen die sich ausscheidenden Krystalle heraus, so resultirt zuletzt ein Gemenge von Tafeln und Prismen, welche letzteren, ob schon stets sehr klein, mit einer feinen Pincette unter der Loupe sich aussuchen lassen. Diese Prismen schmelzen bei 118 bis 120°; jedoch nicht ganz constant. Möglich, dass hier das von Doer beobachtete Isodinitrobenzophenon vorliegt. Eine Analyse wurde bis jetzt noch nicht gemacht, da die Menge der erhaltenen Prismen hierzu nicht ausreichend war. Eine bei ca. 127 bis 129° schmelzende und auch in Nadeln krystallisirende Substanz wurde gewonnen als ein rohes, nur unvollständig mit kalter Salpetersäure nitriertes Produkt, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war aus Alkohol krystallisiert wurde. Jedoch war es nicht schwer, aus dieser Substanz durch Umkrystallisiren aus Eisessig sowohl die bei 189° schmelzenden Nadeln, als auch die bei 148° schmelzenden Tafeln, sowie ferner unverändertes Benzophenon zu gewinnen. Es scheinen demnach drei isomere Benzophenone zu existiren, deren Schmelzpunkte bei 118° (Doer), bei 148 bis 149° und bei 189 bis 190° liegen. Die Tafeln

entstehen am reichlichsten und sind in den meisten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als die in geringen Mengen entstehenden Nadeln.

Unter der Voraussetzung, dass die beiden Nitrogruppen, welche bei diesem Nitrirungsverfahren in das Benzophenon eintreten in die beiden Benzolkerne, und symmetrisch eintreten, liegen die drei theoretisch möglichen symmetrischen Dinitrobenzophenone vor und das Benzophenon verhielt sich beim Nitriren analog der Benzoësäure. Ob zwar die Gruppierung der NO_2 -Gruppe in diesen Verbindungen eine symmetrische ist, lässt sich a priori nicht sagen, zumal bereits einige Beispiele bekannt sind, bei denen die in den Benzolkern von Verbindungen der Diphenylreihe eingetretenen beiden Atomgruppen keineswegs eine symmetrische Stellung einnehmen, z. B. im Isodinitrodibenzyl (von Leppert) und in der Diphenyldisulfosäure (von Döbner). Die Wissenschaft zeigt mehrere Wege, auf welchen man sich nahezu Gewissheit über die hier beregte Frage verschaffen kann. Die einschlägigen Versuche werden ausgeführt werden.

Auf den Verlauf der Nitrirung ist es ohne wesentlichen Einfluss, ob man Benzophenon oder Benzhydrol anwendet. Benzhydrol scheint zunächst oxydirt und das so entstandene Benzophenon dann nitrirt zu werden; es gelang Hr. Prätorius leicht, aus ganz reinem Benzhydrol neben viel unverändertem Benzophenon die bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln und die bei 148 bis 149° schmelzenden Tafeln von Dinitrobenzophenon zu erhalten, als er genau nach dem Verfahren arbeitete, welches Linnemann in der oben citirten Abhandlung beschreibt.

Zum Schluss mag noch bemerkt werden, dass sich die bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln auch ganz leicht aus Diphenylmethan gewinnen liessen. Ueber die Produkte aus Diphenylmethan wird ausführlicher in einer zweiten Mittheilung berichtet werden.

Da es interessant ist, zu erfahren, wie sich die beiden physikalisch isomeren Modificationen des Benzophenons beim Nitriren verhalten, soll auch noch das bei 26° schmelzende Benzophenon nitrirt werden, wobei allerdings ein Uebergang dieses in das rhombische Benzophenon möglich ist.

IV. Ueber das Dioxydiphenylmethan von Carl Beck.

Wie ich schon vor längerer Zeit mittheilte¹⁾, habe ich aus Diphenylmethan nach bekannten Methoden ein neues, zweisäuriges Phenol dargestellt, von dem ausgehend ich zu einem Keton einer aromatischen Oxyssäure zu gelangen hoffe. Ich ersuchte Herrn C. Beck aus Nür-

¹⁾ Diese Berichte IX, 562.

tingen zunächst dieses Phenol zu charakterisiren. Dessen Inaugural-Dissertation (Tübingen 1877) entnehme ich hierüber Folgendes:

„Dieses neue Phenol stellt in reinem Zustand aus Wasser krystallisirt ein gelblichweisses, sehr voluminöses krystallinisches vollkommen luftbeständiges Pulver dar. Aus Wasser den Körper in bestimmbaren Krystallformen zu erhalten war mir nicht möglich, da beim Verdunsten der wässrigen Lösung unter dem Exsiccator nur sehr dünne grosse Blätter erschienen. In Alkohol ist das Phenol in sehr beträchtlicher Menge löslich. Aus einer alkoholischen Lösung erhielt ich nach langsamem Verdunsten compacte Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Sehr leicht ist dasselbe in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt ist 158° , bei höherer Temperatur sublimirt es, löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, und wird aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung des Phenols eine braungelbe Trübung, die sich beim längeren Stehen an der Luft in eine purpurrothe Färbung umwandelt. Essigsäures Blei bewirkt eine Trübung, Bromwasser reichliche gelbe Ausfällung; auch in sehr verdünnter Lösung zeigte sich noch eine starke Trübung. Mit Wasserdämpfen ist das Phenol nicht flüchtig.

Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich an der Luft rasch grün und wird schliesslich schwarzgrün. Giesst man dagegen eine mit Aether versetzte alkoholische Natronlauge in berechneter Menge zu einer ätherischen Lösung des Phenols, so erhält man farblose, krystallinische Niederschläge eines sauren Natriumsalzes $C_{13}H_{10} \begin{matrix} OH \\ O Na \end{matrix}$ oder eines neutralen Salzes $C_{13}H_{10}(ONa)_2$. Ein krystallinisches Bariumsalz liess sich aus der Lösung des Phenols in Barytwasser erhalten.

Die neutralen Anisole des Phenols wurden dargestellt durch Erhitzen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Phenols mit Jodäthyl oder Jodmethyl.

Der Aethyläther, $C_{13}H_{10}(OC_2H_5)_2$, stellt weisse Krystallblätter dar, die bei 48 bis 49° schmelzen und bei 330 — 340° sieden. Er ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether.

Der Methyläther krystallisirt sehr schön. Die rein weiss schimmernden Schüppchen sind spec. schwerer als Wasser. Sie schmelzen bei 38 — 39° ; lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Der Essigäther, $C_{13}H_{10}(OC_2H_3O)_2$, entsteht durch directe Einwirkung von Chloracetyl auf Dioxydiphenylmethan und wurde dargestellt durch gelindes Erhitzen desselben mit überschüssigem Acetylchlorid im offenen Gefäss. Nach dem Verdunsten des über-

schüssig zugesetzten Acetylchlorides und dem wiederholten Umkrystallisiren des zurückbleibenden weissen Körpers aus Alkohol wurde der Aether in schön ausgebildeten farblosen Prismen erhalten. Er schmilzt bei 61 — 62°. Wässrige Kalilauge zersetzt ihn selbst beim Kochen kaum, Alkoholische Kalilauge dagegen ziemlich rasch.

Der Benzoësäureäther liess sich auch direct erhalten aus dem Dioxydiphenylmethan, indem dasselbe im Ueberschuss mit Benzoylchlorid erhitzt wurde, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die klare Lösung hierauf kalt mit kohlensaurem Natron behandelt (zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Benzoylchlorides), der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, gab den Benzoyläther in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 156° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Aether dagegen leichter löslich sind. Auch der Benzoësäureäther ist gegen Alkalien sehr beständig.

Wie schon erwähnt, giebt Bromwasser in der wässrigen Lösung des Phenols einen weissen Niederschlag einer Bromverbindung. Leicht lässt sich durch Zusatz von Bromwasser zu einer heissen wässrigen Lösung des Phenols ein Tetrabromdioxydiphenylmethan, $C_{13}H_8Br_4O_2$, erhalten. Dasselbe stellt in reinem Zustand kleine in's Röthliche schimmernde Blättchen dar, die bei 225° schmelzen und in Alkohol und Aether sich lösen. Durch Wasser wird die Verbindung aus alkoholischer Lösung als ein seidenglänzender weisser Niederschlag abgeschieden. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Bromverbindung. Von kohlensaurem Natron wird sie leicht unter Kohlensäureentwicklung gelöst.

Ein Additionsprodukt, welches mit dem Namen Tetrabromdioxydiphenylmethanhydrobromid zu belegen wäre und das nach der Formel $C_{13}H_9Br_5O_2$ zusammengesetzt ist wurde in folgender Weise dargestellt und untersucht:

In eine ätherische Dioxydiphenylmethanlösung tropfte ich langsam Brom. Dasselbe wurde gelöst ohne Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung dann bei niederer Temperatur (unter 0°) verdampff, lieferte unter Bromwasserstoffentwicklung eine gelbe Krystallmasse, die schnell abgepresst und dadurch analysirt wurde, dass man eine abgewogene Menge der Substanz mit alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmte. Die Mischung hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert (um etwaige Substitutionsprodukte zu entfernen), schied wirklich einen schuppigen krystallinischen Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und aus alkoholischer Lösung in kleinen dünnen Krystallen erhalten werden konnte. Schmelzpunkt 220° — 222°. Eine Analyse dieser Krystalle zeigte, dass dieselbe die Tetrabromverbindung waren. Im salpetersauren Filtrat wurde die Menge des

gelösten Broms bestimmt. Es ergab sich, dass bei der Behandlung des Additionsproduktes mit alkoholischer Natronlauge so viel Brom in Lösung gegangen war als der Abspaltung von 1 Mol. H Br entspricht. Dass nach dieser Abspaltung die Tetrabromverbindung übrig blieb wurde schon gezeigt.

An der Luft entwickelt das Additionsprodukt reichlich Bromwasserstoff, in Alkohol löst es sich leicht unter Bildung von Bromäthyl, die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die bei 218° — 224° schmolzen, und sich als die Tetrabromverbindung zu erkennen gaben. Aehnliche Fälle von Substitution und gleichzeitiger Anlagerung von H Br sind schon bekannt. Erst neuerdings hat M. Hercz unter dem Namen Dibrompalmitonhydrobromid ¹⁾ eine solche Verbindung beschrieben.

Trägt man in die essigsäure Lösung des Aethyläthers Chromsäure-Anhydrid in Eisessig gelöst ein so erhält man leicht ein Oxydationsprodukt, das Diäthoxylbenzophenon,

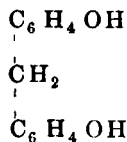


Der oxydirte neue Körper unterscheidet sich wesentlich von dem Aethyläther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 131° , stärker erhitzt sublimirt er vollständig. In Alkohol ist der Körper schwerer löslich, als der Aethyläther, kohlen saure Alkalien vermögen ihn nicht zu lösen. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich den Körper einmal in kompakten durchsichtigen Nadeln, die an der Luft bald milchig trübe wurden, auch lag der Schmelzpunkt um 8° niedriger: was wohl für einen Krystallwasser- oder Krystallalkoholgehalt der Substanz sprechen wird. Durch Umkrystallisiren lieferten die Nadeln den glimmerartig krystallisirenden Körper mit dem Schmelzpunkt 131° .

Um zu entscheiden, in welcher Stellung die in dem neuen Phenol enthaltenen OH-Gruppen sich befinden, konnten verschiedene Versuche zweckmässig erscheinen. Die Oxydation, konnte man nach Analogien erwarten, würde aus einem symmetrisch construirten Körper eine Oxybenzoësäure liefern, während Benzoësäure oder eine Dioxybenzoësäure entstehen müssten, wenn die beiden Hydroxyle an einen der beiden Benzolkerne gebunden waren. Als Oxydationsmittel wurde schmelzendes Kalihydrat gewählt, welches bei Einwirkung auf das Phenol in Gegenwart von Luft dieselbe ziemlich glatt zersetzt in Carbolsäure, $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{OH}$ und p-Oxybenzoësäure. Es wurde mit Sicherheit festgestellt, dass diese und nur diese Körper bei der Reaction entstehen. Die Zersetzung ist leicht verständlich. Zunächst wird wahrscheinlich die CH_2 -Gruppe des neuen Phenols in CO verwandelt; es entsteht Dioxybenzophenon, welches wie alle aromatischen Ketone mit schmelzendem Kali leicht sich zersetzt und wenn die

¹⁾ Jahresber. f. reine Chemie, 1876, 165.

beiden OH-Gruppe auf beide Benzolkerne entheilt sind, Phenol und eine Oxybenzoësäure liefern muss. Ob nun aus diesem Versuch der Schluss gezogen werden darf, die beiden OH-Gruppen seien auf beide Benzolkerne vertheilt und weiter ob dieselben symmetrisch und gegen CH_2 in der Para-Stellung stehen bleibt noch weiterer Erwägung überlassen. Was zunächst die letzte Frage, die der Para-Stellung betrifft, so kann dieselbe nach Kolbe's neuesten vielfachen Erfahrungen über Umlagerungen beim Schmelzen mit Kalihydrat jedenfalls nicht sicher beantwortet werden. Auch die symmetrische Lage der beiden OH-Gruppen ergibt sich nicht mit der nöthigen Sicherheit. Ebenso könnte die Frage der Vertheilung der OH-Gruppen auf die beiden Benzolkerne nach neuesten Beobachtungen von Doebner an der Diphenyldisulfosäure unbeantwortbar erscheinen. Doch glaube ich, dass die von Doebner beobachteten Beziehungen von Diphenyldisulfosäure und Ditolyl sich auch in anderer Weise deuten lassen als Doebner diess gethan. Jedenfalls steht die dort vorausgesetzte Wanderung eines Hydroxyls von einem Phenylrest des Diphenyls an den anderen sehr vereinzelt da. Nach Allem möchte ich daher für das neue Phenol die Formel



zum Mindesten für sehr wahrscheinlich halten.

Tübingen, im September 1877.

462. A. Atterberg und O. Widman: Neue Chlornaphtaline.
(Eingegangen am 18. Octbr.: verl. in d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Darstellung chloresubstituierter Naphtaline haben wir schon früher zwei bisher wenig versuchte Methoden mehrfach erprobt und gut gefunden. Nach der einen derselben werden die Naphtalinverbindungen erst nitriert und dann die Nitrogruppe durch PCl_5 gegen Chlor vertauscht; nach der anderen werden die Verbindungen durch Chlor in Chlor-Additionsprodukte übergeführt und dann durch alkoholische Kalilauge Chlorwasserstoff wieder abgespalten. Um die Anwendbarkeit dieser Methoden bei der Darstellung chlorreicherer Chlornaphtaline aus chlorärmeren ausführlicher zu erproben, haben wir die gegenwärtige Untersuchung vorgenommen. Unser Ausgangspunkt war diesmal das bei 107^0 schmelzende γ -Dichlornaphtalin.

Das γ -Dichlornaphtalin wurde in Chloroform-Auflösung mit Chlorgas behandelt. Je nach der Temperatur entstanden dabei verschiedene