

222. W. Staedel und E. Sauer: Ueber Dioxybenzophenon.

(Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium in Tübingen.)

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über nitrirte Benzophenone haben wir auch das bei 148—149° schmelzende Dinitrobenzophenon reducirt, dabei das von Chancel und Laurent zuerst beschriebene, später von Staedel und H. Prätorius näher untersuchte Flavin erhalten und aus diesem mit Hülfe von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure ein dem früher beschriebenen¹⁾ isomeres Dioxybenzophenon, welches wir als β -Verbindung bezeichnen wollen, erhalten. Das β -Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_3$, ist in Wasser viel leichter löslich als die α -Verbindung und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, sternförmig gruppirtten Nadeln; Schmelzp. 161 bis 162°. Der Dibenzoyläther, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$, aus β -Dioxybenzophenon und Benzoylchlorid beim starken Erhitzen, krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen und schmilzt bei 101—102°. Der Diacetäther, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$, bei gelindem Erwärmen von β -Dioxybenzophenon mit Acetylchlorid entstehend, krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Blättchen; Schmelzp. 89—90°. Erhitzt man β -Dioxybenzophenon mit schmelzendem Kalihydrat so zersetzt es sich leicht in Phenol und p-Oxybenzoëssäure.

Tübingen, März 1880.

223. W. Staedel u. Fr. Kleinschmidt: Ueber Isoindol.

(Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. in Tübingen.)

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung früherer Mittheilungen²⁾ diene Folgendes: Reines Acetophenon schmilzt nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, bei 16°, sondern bei 20,5°. Der früheren Beschreibung der Darstellung des Chloracetylbenzols ist nichts beizufügen. Die seiner Zeit beschriebenen, bei Einwirkung ätherischer Lösung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte erhaltenen Chloride lassen sich mit Leichtigkeit durch Krystallisation aus Benzol trennen, wobei man das reine Chlorid in Nadeln, Schmp. 117°, das andere aber in prachtvollen, wohlausgebildeten Krystallen, Schmp. 154°, erhält. Isoindol lässt sich weit leichter als aus Chloracetylbenzol aus der entsprechenden Bromverbindung darstellen. Auch aus dem Acetat des Benzoylcarbinols bildet sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak Isoindol. Zur

¹⁾ Diese Berichte XI, 746; 1747.²⁾ Diese Berichte IX, 563; 798; 1758; X, 1830; 1832; XI, 1744.

Darstellung von Bromacetylbenzol, $C_6H_5-CO-CH_2Br$, kann man sich der Vorschrift von Hunnius²⁾ bedienen, wird jedoch mit Vortheil noch einige Vorsichtsmassregeln beobachten, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Lässt man Brom in eine Lösung von (natürlich absolut trockenem) Acetophenon in Schwefelkohlenstoff einträufeln, so färbt sich die Masse stets etwas grün, aber die Farbe wird bald nahezu schwarz, wenn man nicht dafür sorgt, dass die sich bildende Bromwasserstoffsäure möglichst rasch entfernt wird. Wir haben es probat gefunden, während des Einfließens vom Brom einen raschen Strom gut getrockneter Kohlensäure durch die Lösung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gehen zu lassen, so dass mit dem entweichenden Bromwasserstoffgase eine reichliche Menge Schwefelkohlenstoff übergerissen wird. Da das Brom beim Eintritt in die Lösung sofort reagirt, ist der überdestillirende Schwefelkohlenstoff kaum gefärbt. Ist alles Brom eingeflossen, so erwärmt man die Reaktionsmasse im Wasserbad, bis aller Schwefelkohlenstoff verjagt ist und leitet dann noch so lange Kohlensäure durch die sofort wieder abgekühlte Masse, bis nur noch wenig Bromwasserstoff daraus entweicht. Hierauf wird die nunmehr nur wenig gefärbte Masse nahezu vollständig zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarren, die nur abgepresst zu werden braucht, um sofort reines Bromacetylbenzol zu liefern. Aus Aether krystallisirt die Verbindung sehr leicht in prachtvollen, grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 50° .

Um aus Bromacetophenon Isoindol darzustellen, hat man ersteres nur mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Das Isoindol scheidet sich dann in prachtvollen, dunkelrothen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt 50pCt. der Berechnung. Zur Feststellung der Molekulargrösse des Isoindols haben wir die Dampfdichte nach der Victor Meyer'schen Luftverdrängungsmethode bestimmen wollen. Die erhaltenen Resultate lagen zwischen 6.1 und 6.5, während die Formeln C_8H_7N 4.05 und $C_{16}H_{14}N_2$ 8.10 verlangen. Wir beobachteten jedoch stets, dass die Temperatur zur raschen Vergasung des Isoindols nicht ausreichte, obgleich wir bis auf 500° erhitzen, und dass stets ein wenig Isoindol in die Röhre heraufsublimirt war, wesshalb unsere Resultate zu hoch ausfallen mussten. Höher als ca. 500° durften wir nicht erhitzen, weil sonst das Isoindol unter Abscheidung von Kohle verflüchtigt wurde. Wenn auch diese Resultate nicht genau sind, so können wir doch wohl annehmen, dass die Molekularformel des Isoindols C_8H_7N und nicht $C_{16}H_{14}N_2$ ist, insofern nämlich die uns bekannten Fehlerquellen unserer Versuche uns die Dampfdichte zu hoch ergeben mussten.

1) Diese Berichte X, 2006.

Die früheren Beobachtungen über die Krystallisation des Isoindols haben wir sorgfältig verfolgt und haben uns von Neuem überzeugt, dass die verschiedenen Färbungen nicht auf Unreinigkeiten der Präparate beruhen. Wir sind jetzt im Besitz einer Sammlung von 19 verschiedenen gefärbten Proben von Isoindol, vom tief roth bis zum dunkelsten Blau, die sämmtlich rein sind und alle den gleichen Schmelzpunkt haben (194—195°). In einer in Bälde erscheinenden ausführlichen Abhandlung werden wir unsere Beobachtungen hierüber eingehender beschreiben.

Tübingen, März 1880.

224. W. Staedel und G. Damm: Ueber Bromnitro- und Bromamidoanisole ¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Monobrom-p-nitroanisol, $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown Br \end{matrix}$, aus dem Kalium-

salz des Monobrom-p-nitrophenols (Schmp. 102° Brunk) durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in weissen Nadeln; Schmp. 106°. Geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure über in das Chlorhydrat von

Monobrom-p-anisidin, $C_7H_7 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown Br \end{matrix}$; die Base wird aus dem

Chlorhydrat durch Kali frei gemacht, aus der Flüssigkeit durch Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten des Benzols als ein bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Aufbewahren geht es in eine schwarze Masse über. Löst man die Base in Weingeist und setzt Säuren hinzu, so fallen die Salze krystallinisch nieder. Chlorhydrat, $C_7H_7BrNO \cdot HCl$, weisse Blättchen. Sulfat, $(C_7H_7BrNO)_2 \cdot H_2SO_4$, weisse Blättchen. Oxalat, $(C_7H_7BrNO)_2 \cdot H_2C_2O_4$, weisse Blättchen.

Dibrom-p-anisidin, $C_7H_7 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown Br \\ \diagdown Br \end{matrix}$, aus Dibrom-p-nitro-

anisol (Schmp. 126—127°, Körner) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Chlorhydrat erhalten und aus diesem wie die Monobrom-

¹⁾ Fortsetzung der Mittheilung: diese Berichte XI, 1749.