

in die Sulfosäuren übergeht und so besenzt wird, eher grösser denn kleiner sein, als in den untersuchten Brennölen.

Ueber andere Bestandtheile des Erdöls, von denen wir beispielsweise das Nonan im russisch-kaukasischen und im elsässischen Oel mit Sicherheit nachweisen konnten, soll in einer weiteren Mittheilung berichtet werden.

Chem.-techn. Laborator. d. techn. Hochschule Karlsruhe.

442. C. Engler: Ueber die directe Bildung des Ortho-nitroacetophenons bei Nitriren des Acetophenons.

(Eingegangen am 13. August)

Durch die ergebnissreichen Untersuchungen Baeyer's über die Verbindungen der Indigogruppe sind u. A. auch die nahen Beziehungen des Acetophenons zum Indigblau festgestellt worden und es ist ihm insbesondere gelungen, einen bequemen und sicheren Weg zur Ueberführung des Ortho-nitro-Acetophenons in Indigblau aufzufinden. In einer Mittheilung auf der Freiburger Naturforscher-Versammlung (1883) habe ich die Resultate meiner Versuche über die directe Bildung von *o*-Nitroacetophenon beim Nitriren des Acetophenons mitgetheilt, da jedoch die betreffende Mittheilung, ausser in kurzer Notiz der Chem. Zeitung, in den chemischen Fachzeitschriften keine Aufnahme gefunden hat, die directe Bildung des *o*-Nitroacetophenons aber im Hinblick auf seine immerhin schwierige und umständliche Bereitung mittelst Natriumacetessigesters einiges Interesse beanspruchen darf, theile ich die früher erhaltenen Resultate in Verbindung mit denjenigen, welche bei Wiederaufnahme des Studiums der Acetophenonderivate in meinem Laboratorium bis jetzt erhalten worden sind, mit.

Nitriert man Acetophenon in kleinen Portionen von 5—10 Gramm unter schwacher Erwärmung auf 30—40° nach der von mir in Gemeinschaft mit Emmerling¹⁾ beschriebenen Methode, so resultirt ein syrupöses Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung (letztere nimmt, wie ich mich überzeugte, erhebliche Mengen von Meta- und Ortho-nitrobenzoesäure auf), selbst beim Stehen in der Kälte erst nach längerer Zeit (8—14 Tage) krystallinisches *m*-Nitroacetophenon ausscheidet. Lässt man das von den Krystallen mittelst

¹⁾ Diese Berichte III, 886.

ganz wenig Aether getrennte Oel stehen, so wiederholt sich auch die Ausscheidung von Metanitroacetophenon, bis endlich eine syrupöse Flüssigkeit resultirt, aus der sich nichts mehr in fester Form ausscheiden lässt. Die Bildung dieses öligen Nitroproductes in reinem Zustande ist immerhin noch an einige Zufälligkeiten geknüpft, die bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnten. Insbesondere entsteht leicht ein Oel, welches im Verhältniss zur Formel des Nitroacetophenons zu wenig Kohlenstoff und zuviel Stickstoff aufweist, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_8H_4NO_2 \cdot CO \cdot CH_3$
C	57.14	57.04	—	58.18 pCt.
H	4.55	4.44	—	4.24 »
N	—	—	9.97	8.48 »

Bei einer in ganz gleicher Weise nitrirten Portion zeigte dagegen das Oel fast genau die Zusammensetzung des Nitroacetophenons

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	57.65	57.88	— pCt.
H	4.31	—	»
N	—	—	9.06 »

Jener zu hohe Stickstoff- und zu geringe Kohlenstoffgehalt dürfte wohl auf Anwesenheit von etwas Dinitroacetophenon, welches sich in der Wärme jedenfalls leicht bilden kann, zurückzuführen sein.

Dass übrigens in dem erhaltenen Oel erhebliche Mengen Ortho-nitroacetophenon enthalten sind, konnte auch noch durch die Oxydation mittelst übermangansäuren Kalis zu *o*-Nitrobenzoesäure genau nach der Nölting'schen Methode mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die ausgeschiedene Nitrobenzoesäure wurde in die Barytsalze verwandelt, deren wässrige Lösung beim Erkalten zunächst die charakteristischen warzenförmigen Krystalle des *m*-nitrobenzoesäuren Baryums ausschied, während die Mutterlauge nach dem Einengen auf ein kleines Volumen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft wohl ausgebildete Tafeln des *o*-nitrobenzoesäuren Baryts ergab. Ausser durch charakteristische Krystallform und ausserordentliche Löslichkeit in kaltem Wasser wurde die Identität des Salzes auch noch durch die Analyse festgestellt. Zwei Wasserbestimmungen ergaben 9.92 und 10.48 pCt., zwei Baryumbestimmungen 29.22 und 29.32 pCt. Die Formel des *o*-nitrobenzoesäuren Baryts $[C_6H_4NO_2 \cdot CO_2]_2 Ba + 3H_2O$ verlangt 10.33 pCt. Wasser und 29.20 pCt. Baryum.

Die aus der kalt gesättigten Lösung mit concentrirter Salpetersäure gefällte *o*-Nitrobenzoesäure krystallisirte aus heissem Wasser in den charakteristischen langen, spiessigen, fast farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 146° (uncorr.) gefunden wurde.

In dem Oxydationsproduct waren ungefähr 30 pCt. vom Gewicht des angewandten Oeles an *o*-Nitrobenzoëssäure enthalten. Ich vermute jedoch, dass das Oel selbst weit mehr des *o*-Nitroacetophenons enthält, dass jedoch bei der Oxydation ein erheblicher Theil der Orthoverbindung zerstört wird oder doch in Säure anderer Stellung übergeht. Jedenfalls ist durch die obigen Versuche ausser Zweifel gestellt, dass beim directen Nitriren des Acetophenons erhebliche Mengen von *o*-Nitroacetophenon gebildet werden können.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium d. techn. Hochschule.

443. C. Engler und E. Hassenkamp: Ueber einige Derivate des Dibromacetophenons.

(Eingegangen am 13. August.)

Das Dibromacetophenon erhält man am bequemsten durch allmähigen Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten Acetophenon, Erwärmen der vorher kalt gestandenen Mischung auf 65—70° und Einguss in kaltes Wasser. Die zuerst als ölige Masse sich ausscheidende Bromverbindung erstarrt nach kurzer Zeit zu krystallinischen Kuchen und kann durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther leicht rein erhalten werden. Ausbeute ca. 80 pCt. der berechneten.

Das Dibrommetanitroacetophenon, $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$, stellt man durch Eintragen der Dibromverbindung in Salpetersäure von mindestens 1.4 spezifisches Gewicht dar, und da die Reaction sehr leicht weiter geht, namentlich sehr leicht Nitrobenzoëssäure gebildet wird, nimmt man die Einwirkung am Besten in kleinen Portionen vor. Das Product wird in kaltes Wasser gegossen und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen; gelblich gefärbten, tafelförmigen bei 59° schmelzenden Krystallen resultirt. Eine Brombestimmung ergab 49.22 pCt. (berechnet 49.53 pCt.)

Ausser in Alkohol löst sich die neue Verbindung in Aether und Benzol leicht auf, sie kann auch durch Lösen von einem Molekül Monobrommetanitroacetophenon in Eisessig und Zusatz von einem Molekül Brom unter Erhitzung im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° C. erhalten werden, wodurch zugleich, da die Metastellung der Nitrogruppe in der Monobromverbindung feststeht, nachgewiesen ist,