

461. J. Tscherniac: Zur Darstellung des Monobromnitromethans.

(Eingeg. am 3. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die interessante Mittheilung des Hrn. Henry im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2206), welche das Interesse an den Monohalogenderivaten der nitrirten Paraffine von neuem wach ruft, veranlasst mich eine Arbeitsweise zu beschreiben, deren ich mich vor einiger Zeit zur Darstellung des Monobromnitromethans bedient habe:

15 g Nitromethan wurden in 786 g Barytwasser (23.7 g BaO im Liter) gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung zu 39 g Brom, das in einem geräumigen Kolben mit Eisstücken überschichtet war, auf einmal zugesetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Nach Entfärbung durch schweflige Säure wurde die Lösung rasch abdestillirt, wobei wie bei der Darstellung des Nitromethans selbst verfahren wurde, sodass die wässrigen Destillate wiederholt übergetrieben wurden, bis sie kein Oel mehr ausschieden. Es wurden in dieser Weise, in vier Destillationen, 29.5 g Oel erhalten, welches bei der fractionirten Destillation am Siederohr, bei 147.5—149.5° (Barom. 742.5 mm) 18 g reinen Monobromnitromethans übergehen liess.

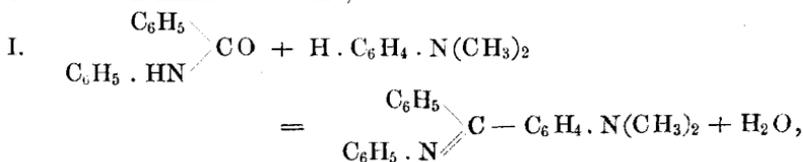
Wie man sieht, gestattet diese Arbeitsweise die immerhin umständliche Darstellung des Natriumsalzes vollständig zu umgehen.

462. E. Noelting: Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe.

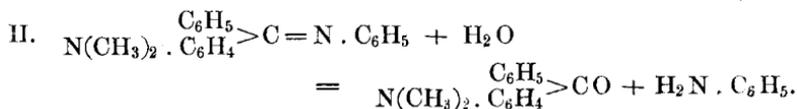
(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

In dem den Farbwerken Höchst gehörigen D. R. P. 41751 (vom 10. April 1887) wird folgendes allgemeine Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidobenzophenonen beschrieben:

Benzanilid wird bei Gegenwart von POCl_3 mit einem tertiären aromatischen Amin condensirt,



und das entstandene Auramin mittels verdünnter Säure verseift,

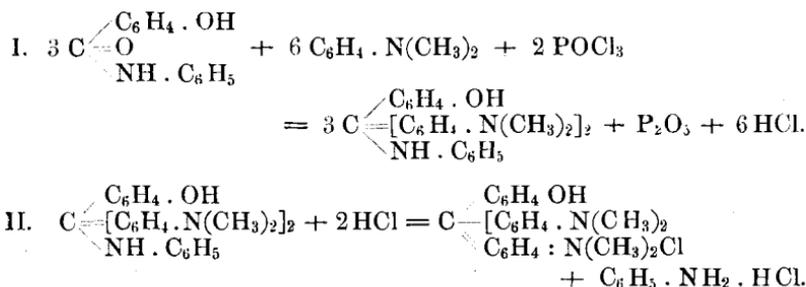


Ein eigenthümliches Abweichen von diesem Reactions-Schema beobachtete ich bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylanilid. Die Arbeitsbedingungen waren folgende:

Zu 15 g Salicylanilid und 40 g Dimethylanilin wurden allmählich 15 g Phosphoroychlorid hinzugegeben, wobei die Temperatur 120 bis 130° nicht überstieg. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber und die Temperatur auf etwa 100° gesunken war, wurde noch 6 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse, die ein metallisches Aussehen angenommen hat, wird in kochendem Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Die Ausbeute betrug 24 g, entsprechend 89.6 pCt. der Theorie.

Der Körper zeigte alle Eigenschaften eines Malachitgründerivates. Durch Reduction wurde eine Leukobase erhalten, die sich als identisch erwies mit der von O. Fischer¹⁾ durch Condensation von Salicylaldehyd mit Dimethylanilin erhaltenen.

Der Verlauf der Reaction ist augenscheinlich folgender:



Genau ebenso verhält sich das Anilid der *o*-Kresotinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, während die Anilide der *m*-Oxybenzoësäure, *p*-Oxybenzoësäure, *o*-Nitro-, und *o*-Amido-Benzoësäure keine Malachitgründerivate geben.

Endlich wurde noch das Anilid der *o*-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) untersucht: Zu 5 g Anilid und 5 g Dimethylanilin wurden 5 g POCl_3 zugegeben. Wenn die Temperatur, die anfangs auf 120° gestiegen ist, bis gegen 100° gesunken ist, wird noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält einen grünen Farbstoff, der sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure kann er löslich gemacht werden; er färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle gelbstichig grün.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2522.

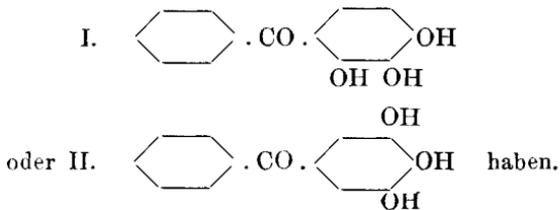
Aus den vorstehenden Versuchen darf wohl geschlossen werden, dass bei der Condensation von tertiären Aminen mit Benzaniliden die Bildung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein einer *o*-ständigen Hydroxylgruppe im Benzoësäurerest bedingt ist.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

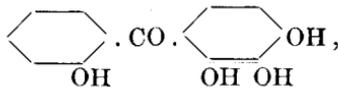
463. E. Noelting und Alfred Meyer: Ueber einige aromatische Oxyketone.

(Eingegangen am 3. Nov.; mitgetheilt i. d. Sitzung vom 8. Nov. von Hrn. O. Piloty.)

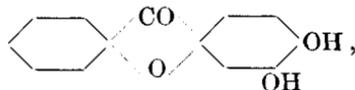
Im Jahre 1892 machten Graebe und Eichengrün¹⁾ den Versuch, die Constitution des von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik²⁾ patentirten Trioxybenzophenons (Schmp. 130°) aufzuklären. Entstanden durch Condensation von Benzoësäure mit Pyrogallol, konnte der Körper die Formel



Ein entscheidender Beweis für die eine oder andere Formel konnte nicht beigebracht werden. — Bei dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstandenen Keton erklären sich die genannten Autoren für die Formel



denn dieser Körper liefert beim Erhitzen ein Oxyxanthon,



was durch Formel II nicht gut zu erklären wäre.

Im Folgenden werden einige neue Oxyketone beschrieben und die Constitution für die beiden aus Protocatechusäure und Pyrogallol einerseits, und Gallussäure und Brenzcatechin andererseits erhaltenen Pentaoxybenzophenone nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 969.

²⁾ D. R. P. 49149, 50450.