

krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $132^{\circ}$ , in vollkommener Uebereinstimmung mit der Angabe von Beilstein und Kurbatow für 2.5-Dichloracetanilid.

$C_6H_7ONCl_2$ . Ber. Cl 34.80. Gef. Cl 34.66.

Zur Ueberführung in Dichlorbenzol wurde das Dichloranilin in 4 Theilen Alkohol gelöst, 2 Theile concentrirte Salzsäure zugegeben und dann die berechnete Menge Natriumnitrit, welches mit etwas Alkohol fein zerrieben war, eingetragen. Nach 4–5-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Wasserdampf destillirt und ein Product erhalten, welches bei  $53-54^{\circ}$  schmolz und in allen Eigenschaften mit dem *p*-Dichlorbenzol übereinstimmte.

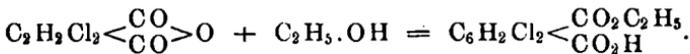
$C_6H_4Cl_2$ . Ber. Cl 48.30. Gef. Cl 48.10.

Dichlorbenzoësäure aus Dichloranthranilsäure. Gleiche Moleküle Dichloranthranilsäure und gut gepulvertes Natriumnitrit wurden mit absolutem Alkohol während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Stickstoff entwich. Der grösste Theil des Alkohols wurde verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich eine braungefärbte, harzige Substanz aus. Mit Wasser ausgekocht, krystallisirten beim Erkalten Nadeln aus, welche bei  $151-153^{\circ}$  schmolzen. Nach Lellmann und Klotz schmilzt die 2.5-Dichlorbenzoësäure bei  $153.5^{\circ}$ .

### 321. C. Graebe: Ueber Esterbildung in der Phtalsäuregruppe.

(Eingegangen am 5. Juli).

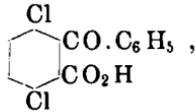
Als Ausnahme der V. Meyer'schen Regel über Esterbildung aromatischer Säuren sind bisher nur die Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Phtalsäuren anzuführen. Wie oben gezeigt, verhält sich die 3.6-Dichlorphtalsäure genau wie die vierfach gechlorte Säure und liefert schon leicht in der Kälte einen sauren Ester. Wie zuerst V. Meyer und dann auch Wegscheider hervorhob, sind diese Ausnahmen wohl darauf zurückzuführen, dass unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff diese Säuren intermediär Anhydride bilden, welche dann durch Alkohol aufgespalten werden:



Diese sauren Ester lassen sich dann, wie oben gezeigt wurde, entsprechend der V. Meyer'schen Regel nur schwierig und nur theilweise durch directes Esterificiren in die neutralen Ester überführen.

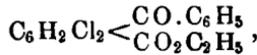
Das Studium der gechlorten Benzoylbenzoësäuren, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Thévenaz unternommen habe, hat neue

Ausnahmen von der V. Meyer'schen Esterificirungsregel ergeben. Die schon oben erwähnte 3.6-Dichlorbenzoylbenzoësäure,



sowie die früher von Kircher beschriebene Tetrachlorbenzoylbenzoësäure werden schon in der Kälte fast quantitativ esterificirt.

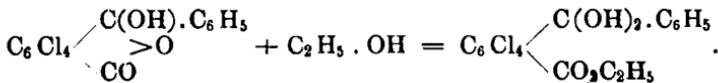
Aus der 3.6-Dichlorbenzoylbenzoësäure wurde mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff ein bei 85° schmelzender Ester,



erhalten. Denselben haben Thévenaz und auch ich aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt.

Auch aus der Tetrachlorbenzoylbenzoësäure entstehen beim directen Esterificiren dieselben Aethyl- und Methyl-Ester, welche Kircher früher aus dem Silbersalz erhalten hatte.

Diese neuen Ausnahmen von der V. Meyer'schen Regel lassen sich nun genau so erklären wie die obigen, wenn man annimmt, dass die beiden gechlorten Benzoylbenzoësäuren entsprechend der tautomeren Formel als Oxyptalide in Reaction treten:

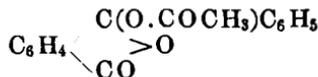


Durch Wasserabspaltung bilden sich dann die entsprechenden Ester der beiden gechlorten Benzoylbenzoësäuren:



Haller und Guyot haben vor einiger Zeit nachgewiesen, dass aus der Benzoylbenzoësäure, deren Chlorid, Silbersalz und Acetylverbindung immer ein und derselbe Ester erhalten wird. In Gemeinschaft mit Hrn. P. Hesse hatte auch ich vor zwei Jahren vergeblich versucht, zwei verschiedene Ester der Benzoylbenzoësäure darzustellen. Vermuthlich verläuft in denjenigen Fällen, in welchen ein Derivat der tautomeren Form, also eines Oxyphenylptalids vorliegt, die Esterbildung entsprechend obiger Ansicht; es tritt zuerst Aufspaltung des Anhydridringes ein.

Als ein Derivat der tautomeren Formel ist, meiner Ansicht nach, das sogenannte gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoësäure und Essigsäure aufzufassen. Für die Formel



spricht der von H. von Pechmann beobachtete quantitative Uebergang in Diphenylphtalid. Es würde also dem Acetylderivat der Phtalaldehydsäure und dem Diacetylderivat der Diphtalylsäure<sup>1)</sup> entsprechen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

### 322. W. Muthmann und E. Baur: Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrates und der Auer'schen Glühkörper.

(Eingegangen am 5. Juli).

Es ist bekannt, dass die aus dem Monazitsand gewonnenen Thoriumpräparate durchaus nicht gleichwertig sind, sondern sehr verschieden bezahlt werden, und zwar richtet sich der Preis naturgemäss nach der Leuchtkraft der daraus hergestellten Glühstrümpfe. Die Lichtemission derselben schwankt in sehr weiten Grenzen; es kommen Strümpfe in den Handel, die bei 28 mm Gasdruck eine Anfangslichtstärke von nur 60—70 Hefner-Kerzen geben, während sie bei den besten Präparaten auf 130 Hefner-Kerzen steigen kann; diese colossalen Differenzen haben zur Folge gehabt, dass die Fabriken die aus ihrem Thoriumnitrat hergestellten Strümpfe von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg oder der chemisch-technischen Versuchsanstalt in Karlsruhe auf Emissionsvermögen prüfen lassen und beim Verkauf entsprechende Garantie leisten.

Ueber den Grund dieser Differenzen im Lichtemissionsvermögen herrschte bis jetzt völlige Unklarheit. Man weiss zwar seit langer Zeit, dass Verunreinigungen der Thor-Cer-Mischung, wie Phosphorsäure, Alkalien, Eisen-, Chrom-, Aluminium-Oxyd, und vieles Andere die Leuchtkraft im ungünstigen Sinne beeinflussen, und ist daher bemüht gewesen, die Methoden zur Reinigung der Thorium- und Cerium-Salze immer mehr zu vervollkommen; allein es kamen häufig genug Fälle vor, dass verschiedene Portionen des gleichen Sandes bei genau denselben Arbeitsmethoden völlig verschiedenwerthige Präparate lieferten, zum grössten Aerger der Fabricanten, welche dadurch grosse Verluste erlitten. Man stand der Erscheinung rathlos gegenüber, denn die Thornitrate schienen identisch zu sein, verhielten sich qualitativ und quantitativ ganz gleich, und der auffindbare Unterschied bestand, wie gesagt, nur in dem verschiedenen Emissionsvermögen der Glühkörper.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 311, 268.