

was daran zu erkennen war, dass bei Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung kein unveränderter Ester mehr ausfiel. Die erkaltete rothe Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei ein gallertartiger, rother Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne rothe Nadeln vom Schmp. 215° erhalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Wasser.

0.0724 g Sbst.: 0.1532 g CO_2 , 0.0220 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 16.05 ccm N (16° , 721 mm.)

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 57.57, H 3.32, N 15.49.

Gef. » 57.70, » 3.38, » 15.68.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1905.

32. Ernst Erdmann: Bemerkungen zur Destillation im hohen Vacuum.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium f. angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 5. Januar 1906.)

Zu der Veröffentlichung von A. Wohl und M. S. Losanitsch im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ bemerke ich Folgendes:

Die Verfasser sind der Meinung, dass die von Dewar²⁾ nachgewiesene hohe Occlusionsfähigkeit geglühter Holzkohle für Gase bei niederer Temperatur noch nirgends für die Vacuumdestillation benutzt worden sei.

Das trifft nicht zu. Einmal ist der Anregung Dewar's sofort mit grossem Eifer und Erfolg von physikalischer Seite Folge gegeben worden. Sie hat zur Reindarstellung von Neon, Krypton und Xenon durch Valentiner und Schmidt³⁾ mittels einer Art von fractionirter Destillation der occludirten Gase im Vacuum geführt.

Sodann möchte ich erwähnen, dass Dewar's Entdeckung seit mehr als Jahresfrist im hiesigen Universitätsinstitut für angewandte Chemie zur Destillation hochsiedender Substanzen in hohem Vacuum regelmässig benutzt wird. Die Anwendung besteht in der Einschaltung eines kleinen, mit der ausgeglühten Kohle von Kokosnusschale

¹⁾ Diese Berichte 38, 4149 [1905].

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [8] 3, 5 [1904].

³⁾ Ann. d. Phys. 18, 187 [1905], sowie Sitzungsberichte d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. 38, 816 [1905].

gefüllten Glasrohres in das System des früher von mir beschriebenen Destillirapparates¹⁾. Dieses Glasrohr wird unmittelbar vor Beginn der Destillation ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt, nachdem die Kohlensäure bereits condensirt worden ist.

Ich bemerke, dass hier jetzt nur noch vollkommen dichte Destillirapparate benutzt werden. In früheren Veröffentlichungen²⁾ habe ich bereits ausgeführt, dass meine Kohlensäuremethode³⁾, wenn man den Kautschuk ganz vermeidet und sich auf reine Glasverbindungen beschränkt, ein Kathodenlichtvacuum zu erzeugen gestattet, ja selbst ein Vacuum, in welchem die elektrische Entladung überhaupt kaum noch hindurch geht. Die Erreichung eines solchen Ergebnisses wird durch Einschaltung des mit Kohle gefüllten Glasröhrchens wesentlich beschleunigt und erleichtert, sodass in meinem Laboratorium Destillationen und Colonnenfractionirungen hochsiedender Substanzen ganz allgemein bei Drucken von $\frac{1}{5000}$ bis $\frac{1}{20000}$ mm — soweit der Gasdruck allein in Frage kommt — durchgeführt werden. Ein hohes Vacuum bietet, abgesehen von der Erniedrigung der Siedetemperatur auch den Vortheil, dass die Substanzen meist ruhig sieden.

Wenn ich also die vorzügliche Wirkung mit flüssiger Luft gekühlter Kohle, speciell der aus Kokosnusschale hergestellten, für die Vacuumerzeugung auch meinerseits durchaus bestätigen kann, so muss ich doch betonen, dass unvollständige Dichtung meines Erachtens für einen Vacuumdestillationsapparat ein grosser Mangel und ein Moment steter Unsicherheit ist. Verzichtet man auf völlige Dichtigkeit und dann noch gar auf eine genaue Messung des vorhandenen Druckes, so hat man kein Kriterium mehr für die Reinheit einer Substanz, wie es ein constanter Siedepunkt unter bekanntem und constantem Druck darbietet, eben so wenig ist dann eine regelrechte fractionirte Destillation möglich, kurz, man begiebt sich der hauptsächlichsten Vortheile, welche die Destillation hochsiedender Substanzen im Vacuum gewährt.

Die von Wohl und Losanitsch betonte Schwierigkeit in der Herstellung absoluter Dichtung kann ich nicht anerkennen. Ein

¹⁾ Diese Berichte 36, 3456 [1903].

²⁾ Dasselbst S. 3460, Fussnote, und Zeitschr. für angew. Chem. 17, 3 (letztere Publication scheint Wohl und Losanitsch nicht bekannt zu sein).

³⁾ Die Meinung, dass bei dieser Methode die Beschaffung genügend reiner Kohlensäure Schwierigkeiten mache, ist ganz irrhümlich; ich meine doch a. a. O. deutlich genug beschrieben zu haben, dass das Kohlendioxyd einfach aus Marmor und reiner Salzsäure im Kipp'schen Apparate entwickelt wird, also in einer Weise, die in keinem Laboratorium für schwierig gelten dürfte.

Chemiker, der im hohen Vacuum destilliren will, sollte sich nicht scheuen, ein paar Glasröhren zusammenzublasen, was bei entsprechender Einrichtung eine Sache weniger Minuten ist, während das am Platindraht aufgehängte Thermometer ein für alle Mal im Aufsätze des Destillationskolbens eingeschmolzen bleiben kann¹⁾.

33. Franz Kunckell und G. Knigge: Ueber einige Brom- und Brom-nitro-Derivate der *o*-Benzoyl-benzoësäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Vor einiger Zeit berichtete der Erstere von uns an dieser Stelle²⁾ über einige Nitro-halogen- und Nitro-amino-Benzophenone. Ebenso leicht wie auf Benzophenon wirkt auch Brom auf die *o*-Benzoylbenzoësäure ein, sodass es gelingt, verschiedene Halogenderivate derselben in guter Ausbeute zu erhalten.

Rauchende Salpetersäure führt diese Bromproducte leicht in Brom-nitro-verbindungen über. Die Constitution dieser Substanzen haben wir vorläufig noch nicht bewiesen und bezeichnen deshalb die Verbindungen nur als Monobrom- resp. Dibrom-Derivate der *o*-Benzoylbenzoësäure. Dasselbe gilt für die angeführten Nitroproducte.

Die zu unseren Versuchen nöthige *o*-Benzoyl-benzoësäure stellten wir nach der Vorschrift, die v. Pechmann³⁾ in diesen Berichten gegeben hat, aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid her. Die wasserhaltige Säure ($C_6H_5.CO.C_6H_4.COOH, H_2O$) schmilzt bei 93—94°. Denselben Schmelzpunkt fanden Möhlau und Berger⁴⁾, während von Plaskuda⁵⁾ der Schmp. 85—87° angegeben wird. Die aus Xylol umkrystallisirte, wasserfreie Säure schmilzt bei 127°.

Die Monobrom-*o*-benzoylbenzoësäure, $Br.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$, erhielten wir auf folgende Weise.

10 g *o*-Benzoylbenzoësäure, 10 g Wasser und 16 g Brom wurden im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Hierbei wirkten demnach 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Säure ein. Das gebildete rothbraune, ölige Product erstarrte in viel Wasser zu einer grauen Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir die Monobrom-

¹⁾ Ueber Einzelheiten dieses Destillationsverfahrens und die damit erzielten Resultate wird in einer Dissertation von Hrn. F. Bedford berichtet werden.

²⁾ Diese Berichte 37, 3484 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 13, 1612 [1880].

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1199 [1893]. ⁵⁾ Diese Berichte 7, 907 [1874].