

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*-Benzoylbenzoësäure.

[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*-Benzoylbenzoësäure 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].

säure rein. Schmp. 156°. Die Säure löst sich leicht in Natronlauge, Alkohol, Xylol, Eisessig und Aether, ist aber unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.2129 g Sbst.: 0.1290 g AgBr.

$C_{14}H_9O_3Br$. Ber. Br 26.2. Gef. Br 25.7.

Erhitzt man die genannte Säure ungefähr 10—20 Minuten mit der 5—10-fachen Menge rauchender Salpetersäure und giesst die gelbe Lösung auf Eis, so erhält man einen gelbgrauen Kuchen, der nach längerer Zeit fest wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man eine Tetrannitro-monobrom-*o*-benzoylbenzoessäure in blassgelben Blättchen, die bei 178° schmelzen.

0.1080 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 764 mm). — 0.2140 g Sbst.: 0.0822 g AgBr.

$C_{14}H_5O_{11}BrN_4$. Ber. N 11.5, Br 16.5. Gef. N 11.1, Br 16.35.

Diese Nitroverbindung löst sich leicht in Natronlauge, Aether und Alkohol.

Durch 5-stündiges Erhitzen von 15 g *o*-Benzoylbenzoessäure, 15 g Wasser und 32 g Brom (1 Mol. Säure : 3 Mol. Brom) im geschlossenen Rohr auf 180° entstand ein anfangs öliges Product, das drei Verbindungen enthielt. Erstens wenig Monobrom-*o*-benzoylbenzoessäure, zweitens eine Dibrom-*o*-benzoylbenzoessäure und drittens eine beträchtliche Menge Tetrabrombenzoessäure. Zur Trennung dieser Säuren kann man zwei Wege einschlagen.

Einmal behandelt man die zäh gewordene Reaktionsmasse mit warmem Alkohol. Der Alkohol löst sowohl die Monobrom- als auch die Dibrom-Säure leicht auf, während die Tetrabrombenzoessäure gelb zurückbleibt. Letztere löst sich nur schwer in heissem Alkohol und krystallisirt aus diesem in gelben Blättchen aus.

Nach der zweiten Methode behandelt man das oben angeführte Reactionsproduct mit heissem Benzol. Dieses Lösungsmittel nimmt alle drei Säuren auf. Beim Erkalten scheidet sich die Dibrom-*o*-benzoylbenzoessäure in weissen Nadeln aus, und nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibt die Tetrabrombenzoessäure, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht von der Monobrom-*o*-benzoylbenzoessäure befreit werden kann.

Die Dibrom-*o*-benzoylbenzoessäure löst sich leicht in Natronlauge, Eisessig, Aether und Alkohol, schwer aber in Benzol. Schmp. 194°.

0.3844 g Sbst.: 0.3736 g AgBr.

$C_{14}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 41.7. Gef. Br 41.3.

Die Tetrabrom-benzoessäure, $C_6HBr_4.COOH$, löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und schmilzt bei 295°.

0.1180 g Sbst.: 0.2070 g AgBr. — 0.1436 g Sbst.: 0.1030 g CO₂, 0.0126 g H₂O.

C₇H₂O₂Br₄. Ber. Br 73.1, C 19.2, H 0.5.
Gef. » 74.4, » 19.5, » 0.8.

Molekulargewichtsbestimmungen:

- I. 0.1287 g Sbst.: 23.0 g Benzol. Erniedrigung 0.072^o.
II. 0.2007 g Sbst.: 23.0 g Benzol. Erniedrigung 0.107^o.

C₇H₂O₂Br₄. Ber. 438. Gef. I. 390. II. 446.

Die Constitution der angeführten Substanzen hoffen wir bald ermitteln zu können.

Rostock, den 29. December 1905.

34. P. Jannasch und Fr. Zimmermann: Ueber die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur quantitativen Trennung der Halogene.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Januar 1906.)

Die erste directe quantitative Trennung der drei Halogene Jod, Brom und Chlor gelang 1892 dem Einen von uns und K. Aschoff durch Wasserdampfdestillation des mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzten Jods im Einschliffkolben und darauf folgende Abscheidung des Broms in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat. Später ersetzten wir (Jannasch und W. Storp) noch die Essigsäure durch Phosphorsäure, sowie das natronalkalische Wasserstoffperoxyd als Absorptionsmittel durch ammoniakalisches Hydrazinsulfat¹⁾, welche Methoden sich in jahrelanger Laboratoriumspraxis vollkommen bewährten.

Neuerdings fanden wir nun, dass das Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung ganz ausgezeichnet geeignet ist, das Jod genau und rasch von Brom und Chlor zu trennen.

Zur Ausführung der Trennung benutzten wir den auf S. 394 a. a. O. abgebildeten Apparat und legten zur sicheren Absorption des Jods noch ein zweites Péligot-Rohr vor. Man löst jetzt das vorliegende Halogengemenge im Destillirkolben mit 120—150 ccm Wasser auf, giebt 15 ccm reinen Eisessig, schliesslich wenigstens 3 ccm 30-procentiges Merck'sches Wasserstoffperoxyd hinzu und bewerkstelligt

¹⁾ Siehe das Nähere hierüber in: Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl. 1904, S. 393.