

Weitere Versuche zeigten, dass die von Wicke zuerst dargestellten Ather  $C_7H_6(C_2H_5O)_2$  wie  $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$  identisch sind, gleichviel ob man bei ihrer Darstellung vom künstlichem oder natürlichem Oele ausgeht.

Endlich konnte das künstliche Oel mit dem gewöhnlichen chemisch identisch aber physikalisch isomerisch sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Dichte des aus Toluol erhaltenen Oels bei  $0^\circ C.$  bestimmt und 1.067 gefunden. H. Kopp, der die Ausdehnung des Benzoëaldehyds zwischen  $0^\circ - 152^\circ C.$  bestimmt hat, hat die Dichte des aus Mandeln gewonnenen Oels bei  $0^\circ C. = 1.063$  gefunden. Hiermit erscheinen beide Verbindungen nicht bloss chemisch, sondern auch physikalisch identisch.

Wien, Laboratorium von Prof. Bauer.

### 388. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das Nitrobenzoyl.

(Aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften.)  
Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung von Hr. E. Salkowski.

Bertagnini hat bereits vor längerer Zeit gefunden, dass das Bittermandelöl nitriert werden kann. Derselbe verwendet hierzu „entweder rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von 1 Vol. Salpeter- und 2 Vol. Schwefelsäure.“ Wir fanden die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure selbst von der Dichte 1.5 stets verschieden von jener des Säuregemenges. Im ersteren Falle bildet sich nur Benzoësäure, also kein Nitroprodukt, wenn man die Einwirkung auch unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen lässt.

Vollkommen abweichend hiervon wirkt hier ein Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure. Beobachtet man die von Bertagnini angegebenen Vorschriften, so gelingt auf diesem Wege die Darstellung des Nitrobittermandelöls ohne Schwierigkeiten. Nachdem man das Volumen des Bittermandelöls genau bestimmt, lässt man langsam das 20fache Volumen des Säuregemenges hinzutropfen. Man erhält so einen von einer Flüssigkeit durchtränkten Krystallbrei. Bertagnini hat nur die Krystalle untersucht, während er die Constitution wie Zusammensetzung des schwer fassbaren Oeles vollkommen vernachlässigte. Die Krystalle erhält man durch Pressen, wie durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol leicht rein, während das Oel sich in der Mutterlauge ansammelt.

Man erhält so kleine, weisse, bei  $58^\circ C.$  schmelzende Nadeln. Der in den Lehrbüchern angeführte Schmelzpunkt von  $46^\circ C.$  gilt nur für

eine noch verunreinigte Substanz. Die reinen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3992 Substanz gaben 0.8151  $\text{CO}_2$  und 0.0123  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0.3285 Substanz lieferte  $26^\circ\text{C}$ . Stickgas bei 741 Mm. Druck und bei  $12^\circ\text{C}$  =  $23.943^\circ\text{C}$ . Stickgas bei  $0^\circ\text{C}$ . und 760 Mm. Druck entsprechend 0.03007 Grm. Stickstoff.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COH}$	Gefunden.
C	55.62	55.68
H	3.42	3.31
N	9.27	9.14.

Diese Substanz ist nach den Untersuchungen von Bertagnini wie Beilstein und Kuhlberg als Aldehyd der Metanitrobenzoësäure zu betrachten, da sie oxydirt dieselbe liefert. Schwieriger gelingt es das Oel zu isoliren. Rasch zum Ziele führt folgendes Verfahren. Man schüttelt das in der Mutterlauge befindliche Gemenge mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium, wobei der Aldehyd in Verbindung tritt, während das unverändert gebliebene Oel leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Nach der Entfernung des Aethers wird im Vacuum auf  $105\text{--}110^\circ\text{C}$ . erhitzt, um Wasser und Alkohol zu entfernen. Das nun zurückbleibende gelbliche Oel von sehr hohem specifischen Gewichte ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum bei 6 Linien Druck. Die Analyse der unzersetzten Substanz ergab folgende Resultate:

0.235 Substanz lieferten 0.482  $\text{CO}_2$  und 0.074  $\text{H}_2\text{O}$

0.3215 gaben  $25.5^\circ\text{C}$ . Stickgas bei 749 Mm. Druck und bei  $11.6^\circ\text{C}$ .

	berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}$	gefunden
C	55.62	55.93
H	3.42	3.49
N	9.27	9.28

hiernach wäre das Oel als ein Nitrosubstitutionsprodukt des Bittermandelöls anzusehen. Auskunft über die Lagerung der Nitrogruppe konnte wohl zunächst die Oxydation geben. Es wurde demnächst eine bestimmte Menge des Oeles mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Die Reaction erfolgt heftig ohne  $\text{CO}_2$  Entwicklung, Nach einigen Stunden wurde der Kolbeninhalt mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit Aether extrahirt. Die in den Formen der Benzoësäure krystallisirende Säure wurde wiederholt sublimirt und schliesslich der Analyse unterworfen.

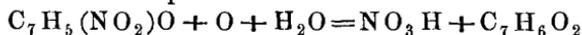
0.204 gaben 0.516  $\text{CO}_2$  und 0.089  $\text{H}_2\text{O}$ .

	berechnet	gefunden für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
C	68.97	68.85
H	4.91	4.84.

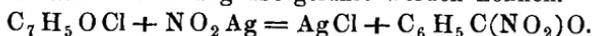
Schmelzpunkt der Säure war  $120\text{--}21^\circ\text{C}$ ., also jener der gewöhnlichen Benzoësäure. Im wässrigen Kolbeninhalt konnte durch Destil-

lation die Salpetersäure isolirt, dann mit Indigotinktur etc. scharf nachgewiesen werden.

Man sieht also, dass die neue Nitroverbindung bei der Oxydation in Benzoessäure und Salpetersäure zerfällt:



da die 3 theoretisch denkbaren Nitroaldehyde Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoylwasserstoff, wenn die Substitution im Benzolkerne erfolgt, bei der Oxydation die drei entsprechenden Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoensäuren liefern müssten, so ist die Substitution der Nitrogruppe in der Seitenkette erfolgt, wesshalb  $C_6H_5C(NO_2)O$  als rationelle Formel dieser Substanz, für die ich den Namen Nitrobenzoyl vorschlage, zu betrachten ist. Wenn dies der Fall ist, so bleibt der die Aldehyde charakterisirende Rest CHO nicht mehr intakt, also muss die Verbindung den aldehydartigen Charakter entbehren. Dies ist in der That der Fall, da das Nitrobenzoyl, wie aus obigem ersichtlich, keine Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Alkali eingeht. Das Nitrobenzoyl zeigt eine ähnliche Struktur wie das Chlor-, Brom- und Jodbenzoyl. Ob die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe überführt wird, ob bei anderen Aldehyden ähnliche Nitroverbindungen entstehen, müssen weitere Versuche erst lehren. Ebenso muss das Experiment entscheiden, ob die Säurechloride wie  $C_7H_5OCl$  durch salpetrigsaures Silber in die entsprechende hier beschriebene Nitroverbindung übergeführt werden können.



### 389. H. D. Krusemann: Ueber die Reduction der Levulose.

(Auszug aus des Verfassers Inaugural-Dissertation. Haarlem 1876.)

(Eingegangen am 3. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachdem es Linnemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII p. 136) gelungen war, aus Invertzucker durch Behandlung mit Natriumamalgam Mannit zu erhalten, stellte Dewar (Phil. Mag. 4, XXXIX, p. 345; Proceedings of the R. S., Edinburgh 1869—70) die Frage, ob bei diesem Versuche der Mannit aus der Glucose, aus der Levulose oder aus diesen beiden entstanden war.

Weil Dewar, Bouchardat<sup>1)</sup> und Krecke<sup>2)</sup> nachher dieselben Versuche mit Glucose und mit invertirtem Rohrzucker wiederholt haben und Alle Mannit enthielten, Keiner aber, so viel ich weiss, mit reiner Levulose experiment hat, schien es mir nicht unwichtig zu entscheiden, ob auch Levulose zu einem sechswerthigen Alkohol reducirt werden könnte, umsomehr als nach Fittig's Auffassung [Ueber die

<sup>1)</sup> Comptes rendus 1872 p. 1008,

<sup>2)</sup> Archives Neerlandaises 1872 p. 202.