

Naphtophenazonium durch Alkalien in Aposafanon bezw. in Rosindon verwandelt werden.

Ferner haben wir zuerst gefunden¹⁾, dass Naphtophenazonium, gleichgültig, ob aus Rosindulin oder aus dem Nietzki'schen Isorosindulin gewonnen, durch alkoholisches Ammoniak in Rosindulin verwandelt wird. Letztere Thatsache ist von den HHrn. Fischer u. Hepp nachher²⁾ bestätigt worden.

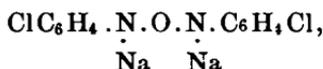
Genf, Universitätslaboratorium, 16. April 1897.

279. Walther Löb: Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.

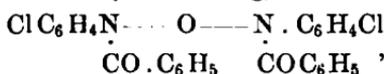
[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

A. W. von Hofmann und A. Geyger³⁾ haben durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Bromnitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste. Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetzlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:



welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung,



findet.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

Eine zufällige Beobachtung führte mich zu der folgenden Reaction, welche leicht und sicher die Erzeugung der Metallverbindung des Nitrobenzols sowie anderer aromatischer Nitroderivate gestattet und deren Ergebnisse ich schon jetzt in aller Kürze mittheile, weil die hier auftauchenden Fragen dem Gange meiner Untersuchungen zu fern

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316, 2968.

²⁾ Diese Berichte 29, 2760.

³⁾ Diese Berichte 5, 915.

liegen, als dass ich in absehbarer Zeit mich eingehender mit ihnen beschäftigen könnte.

Lässt man metallisches Natrium auf eine siedende Benzollösung von Nitrobenzol einwirken, so überzieht sich allmählich die Oberfläche des Metalles mit einem braunen Anflug, der die weitere Reaction selbst bei tagelangem Sieden verhindert. Ich beschloss deshalb, über den Schmelzpunkt des Natriums hinauszugehen, und wählte Toluol als Lösungsmittel. Trägt man metallisches Natrium in eine siedende Toluollösung von Nitrobenzol ein, so erfolgt eine äusserst stürmische Reaction, welche leicht zu einer explosionsartigen Entzündung des Kolbeninhaltes führt.

Nach einigen Versuchen erwies sich das folgende Verfahren als das bequemste; es gestattet, ohne jede Gefahr grössere Mengen zu verarbeiten.

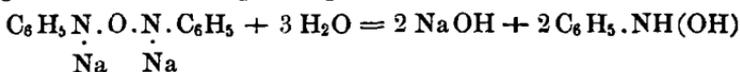
2 — 3 Theile fein vertheilten metallischen Natriums werden in 50 Theile Toluol gebracht und das Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schmilzt das Natrium, welches durch Bewegung des Kolbens in vertheiltem Zustande gehalten wird. Durch den Rückflusskühler giesst man nun in kleinen Portionen eine nicht erwärmte Lösung von 10 Theilen Nitrobenzol in 20 Theilen Toluol, wobei man die Vorsicht beobachtet, die Flamme während des Nitrobenzolzusatzes unter dem Reactionskolben zu entfernen, weil bei zu starkem Sieden durch die Reaction leicht Flüssigkeit aus dem Kühler hinausgeschleudert wird. Nach dem Zusatz der ersten Theile der Nitrobenzollösung lässt man das Sieden so lange ununterbrochen, bis die Flüssigkeit beginnt, sich mit einem schwarzen amorphen Körper zu erfüllen. Dann setzt man nach und nach den Rest des Nitrobenzols zu, welches nach Einleitung der Reaction schnell der Einwirkung des Natriums anheimfällt. Nach vollendetem Zusatz lässt man die Mischung noch einige Stunden im Kochen und schüttelt von Zeit zu Zeit den Kolben, um ein Einschliessen von metallischem Natrium zu verhindern, welches leicht beim Filtriren Entzündung der Masse hervorruft.

Die Flüssigkeit ist nun von einem schwarzbraunen Körper dicht erfüllt; derselbe wird nach dem Abkühlen abgesogen und erst mit Toluol, dann mit wasserfreiem Aether zur Entfernung des Nitrobenzols, welches stets im Ueberschuss angewandt werden muss, ausgewaschen und sofort in eine fest schliessende trockene Flasche gefüllt.

In diesem Zustande lässt sich der Körper aufbewahren; die geringsten Spuren Feuchtigkeit rufen Zersetzungserscheinungen hervor.

In Wasser geworfen, reagirt die Substanz unter Bildung von Natronlauge; es entsteht zunächst eine gelbliche, von Oeltröpfchen getrübe Lösung mit reducirenden Eigenschaften, in welcher bald Ausscheidung eines Harzes beginnt. Es liegt nahe, an die inter-

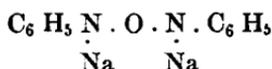
mediäre Bildung von Phenylhydroxylamin, das in alkalischer Lösung die gleichen Erscheinungen zeigt, zu denken;



Die dem Natriumkörper entsprechende, anscheinend nicht isolirbare Wasserstoffverbindung wäre dann als das Anhydrid des Phenylhydroxylamins aufzufassen.

Benzoylchlorid wirkt in ätherischer Lösung auf den in Aether oder Toluol suspendirten Natriumkörper momentan ein, während Jodmethyl und Jodäthyl zur Reaction höherer Temperaturen bedürfen, wie die anfangs genannten Forscher auch bei der Natriumverbindung des Chlornitrobenzols beobachtet hatten.

Ob der Substanz die Formel:



zukommt, kann nur durch ein genaues Studium der Umsetzungsproducte festgestellt werden.

Herr Dr. H. Hof hat sich zu dieser Untersuchung bereit erklärt und gedenkt die Reaction auf eine Reihe anderer Nitroderivate auszudehnen.

280. G. Meissner: Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihre Imide.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei Gelegenheit anderer Versuche fand Herr Geheimrath Ladenburg, dass Weinsäure beim Kochen mit Alkali inactivirt wird. Im Anschlusse an diese Beobachtung bemühte ich mich, die für diesen Vorgang günstigsten Bedingungen festzustellen und zu versuchen, ob sich der erwähnte Weg nicht zur Darstellung von Mesoweinsäure einschlagen liesse.

Es wurden mehrere Versuche angestellt und Weinsäure sowohl mit Natron als auch mit Kali in verschiedener Concentration längere oder kürzere Zeit gekocht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; No. 1—3, 5—6 giebt unter *g* den Drehungswinkel einer 10-procentigen Lösung der Säure an. Später wurden der Einfachheit wegen die genommenen Proben direct polarisirt, sodass bei No. 4 und 4a unter *g* der Drehungswinkel der Alkalisalze zu finden ist; derselbe konnte hierbei allerdings nicht genau abgelesen werden, da die Lösungen bei längerem Kochen (im Kupferkolben)