

Zum Schluss stelle ich die Vortheile des beschriebenen Verfahrens zusammen: Ersparniss an Zeit, an Arbeit, an Material, an Gas, Entbehrlichkeit eines Verbrennungs-ofens und eines besonderen Verbrennungsraums. Die Verbrennung lässt sich auf jedem, durch ein einfaches Brett geschützten Arbeitstisch ausführen und bedarf keiner besonderen Wartung, so dass man dabei anderen Laboratoriumsarbeiten nachgehen kann. Ist die Verbrennung einmal im Gange, so beschränkt sich die ganze Arbeit darauf, von Zeit zu Zeit, etwa jede 10 Minuten, die zur eigentlichen Verbrennung dienende Flamme um einige Millimeter vorwärts zu rücken. Schonung der Glasröhren — ich habe bis zu 25 Verbrennungen mit demselben Rohre ausgeführt. Endlich grosse Genauigkeit der erzielten Resultate.

Herrn Dr. Göhlich, der mich bei Ausarbeitung der Methode mit unermüdlichem Eifer unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank aus.

Obwohl die für das beschriebene Verfahren nothwendigen eisernen Vorrichtungen so einfacher Art sind, dass man sie von jedem Schlosser leicht herrichten lassen kann, hat sich die Firma Kaehler & Martini in Berlin, Wilhelmstrasse 50, doch bereit erklärt, diese sowohl, wie auch die sonst nothwendigen Geräthe, wie silberne Schiffchen, Wägegäser usw. zu-ammenzu-tellen und zum Verkauf bereit zu halten.

287. Alfred Kirpal: Beitrag zur Reduction aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Im Sommersemester 1895 habe ich in Zürich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bamberger *p*-Nitrobenzaldehyd in wässriger Lösung mit Zinkstaub reducirt, in der Absicht, das Hydroxylaminderivat herzustellen. Wie Bamberger und Friedmann¹⁾ gezeigt haben, resultirt bei der Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd ein zu *m*-Nitrosobenzaldehyd oxydirbares Condensationsproduct des Hydroxylaminderivates, während das Hydroxylamin selbst nicht gefunden werden konnte.

Bei der Reduction des *p*-Nitrobenzaldehydes konnte ich ebenfalls das Hydroxylaminderivat nicht erhalten, aber auch ein dem obigen ähnliches Condensationsproduct konnte nicht erhalten werden. Das Reductionsproduct ist wenig beständig und wird in wässriger Lösung

¹⁾ Diese Berichte 28, 250.

schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Hierbei scheidet sich ein gelbrother Niederschlag ab, diesen habe ich untersucht und fand, dass er zum grossen Theil aus *p*-Azoxybenzaldehyd besteht.

Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd.

2 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 150 ccm Wasser zum Kochen erhitzt und 12 g Zinkstaub, von bekannter Qualität, in die siedende Lösung eingetragen, durch zeitweises Erhitzen wurde die Masse 5 Minuten lang in ziemlich kräftiger Reaction gehalten, dann wurde unter Luftabschluss rasch gekühlt, um unveränderten Aldehyd abzuscheiden, und vom Zinkstaub abfiltrirt. Durch das grünlich-gelb gefärbte Filtrat wurde längere Zeit Luft durchgeblasen, gelindes Erwärmen beschleunigt die Oxydation. Es scheidet sich eine reichliche Menge eines rothgelben Niederschlages ab. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und mit hochsiedendem Ligroïn extrahirt; hierbei geht der grösste Theil in Lösung, der Rückstand ist roth gefärbt und wurde nicht näher untersucht. Aus der heissen Ligroïnlösung krystallisirt ein gelb gefärbter Körper vom Schmp. 188°. Zur weiteren Reinigung wurde er in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt, hierauf aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 194°. Es lag die Vermuthung nahe, dass der Körper *p*-Azoxybenzaldehyd sei, die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Annahme.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3N_2$.

Procente: C 66.14, H 3.93, N 11.02.

Gef. » » 65.99, » 4.29, » 11.04.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Lösungsmittel Benzol. Mol.-Gew. Gef. 262,

» Ber. 254.

Wegen der verhältnissmässig schweren Löslichkeit der Substanz in Benzol wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode vorgenommen:

Lösungsmittel Benzol. Mol.-Gew. Gef. 247,

• Ber. 254.

p-Azoxybenzaldehydhydrazon.

p-Azoxybenzaldehyd (1 Mol.) wurde in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.) in Eisessig versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrazon nahezu quantitativ aus der sauren Lösung ab. Es wird abfiltrirt, mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge scheidet, mit Wasser versetzt, nur noch eine geringe Menge des Hydrazons ab.

Das Hydrazon ist rothgelb und krystallisirt aus heissem Aceton in kleinen Nadelchen, welche bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}ON_6$.

Procente: C 71.88, H 5.06, N 19.36.

Gef. » » 71.70, » 5.20, » 19.80.

p-Azoxybenzoesäure.

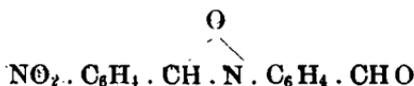
p-Azoxybenzaldehyd wird in Eisessig gelöst und hierzu die berechnete Menge Bichromat, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, hinzugefügt. Sogleich tritt eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit färbt sich grün, gleichzeitig scheidet sich ein grauweisser Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag in allen angewandten Lösungsmitteln fast unlöslich war, konnte er nur durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen gegen 240°. Eine Stickstoffanalyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5N_2$.

Procente: N 9.79.

Gef. » » 9.91.

Die Arbeit Gattermann's¹⁾ über die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper veranlasste mich, meine seinerzeit vorgenommenen Untersuchungen wieder aufzunehmen. Gattermann fand nämlich bei der Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd, auf elektrolytischem Wege, einen Körper von der Zusammensetzung



der bei der Oxydation mit Eisenchlorid in *p*-Nitroso- und *p*-Nitro-Benzaldehyd gespalten wird.

Ich habe nun erwartet durch entsprechende Modification der Reductionsmethode mit Wasser und Zinkstaub, den Gattermann'schen Körper aus *p*-Nitrobenzaldehyd darstellen zu können. Bislang ist mir dies nicht gelungen, doch habe ich durch Oxydation des Reductionsproductes mit Eisenchloridlösung *p*-Nitrosobenzaldehyd erhalten.

Hierbei gab folgendes Verfahren die beste Ausbeute:

In die siedende Lösung von 4 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Wasser wurden 20 g Zinkstaub eingetragen, die Masse 3 Minuten lang in kräftiger Reaction erhalten, dann wurde rasch vom Zinkstaub abfiltrirt. Die klare Lösung wird nun unter Durchleiten von Wasserdampf allmählich mit 10-procentiger Eisenchloridlösung versetzt. Anfangs scheidet sich aus der Lösung ein gelber Niederschlag ab, der noch nicht näher untersucht wurde, und nachdem etwa 60 ccm Eisen-

¹⁾ Diese Berichte, 29, 3037.

chloridlösung zugeflossen sind, beginnt im Kühler die charakteristische Abscheidung des Nitrosokörpers; ein gleichzeitiges Auftreten von Nitrobenzaldehyd war nicht zu bemerken, und es wurde der *p*-Nitrobenzaldehyd sofort rein erhalten, wenigstens gab er ohne weitere Reinigung genau den von Gattermann angegebenen Schmelzpunkt von 138°.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.
Prag, im Juni 1897.

288. J. Plöchl und B. Mayer: Ueber Phenylglycerinsäuren.

(Chemisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die gewöhnliche Zimmtsäure kann auf dreierlei Art in Phenylglycerinsäure übergeführt werden. Die ersten, welche Phenylglycerinsäure darstellten, waren Anschütz und Kinnicutt¹⁾. Sie gelangten auf Umwegen zur genannten Säure, indem sie die Zimmtsäure zunächst esterificirten, Brom addirten, den Dibromhydrozimmtsäureester durch Einwirkung von benzoësaurem Silber ins Dibenzoat verwandelten und dieses mit alkoholischem Kali zersetzten. Sie beschreiben die so erhaltene Phenylglycerinsäure als eine faserig-krystalinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlösliche Masse, die ungefähr bei 117° schmilzt und bei 100° schon Zersetzung erleidet.

Einige Jahre später erhielt Lipp²⁾ Phenylglycerinsäure als Zersetzungsproduct der Phenoxacrylsäure neben Phenylacetaldehyd. Er macht über die so erhaltene Säure folgende Angaben; sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether, in Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte fast unlöslich. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie in durchsichtigen glänzenden Blättchen, die dem monoklinen System angehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143—144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Die grosse Differenz im Schmelzpt. seiner Säure im Vergleich zur Anschütz-Kinnicutt'schen veranlasste Lipp, um die Identität der beiden Säuren festzustellen, den wohlcharakterisirten Dibenzylester herzustellen. Er erhitzte den Ester seiner Phenylglycerinsäure mit Benzoylchlorid auf 150° und isolirte aus dem Reactionsproduct in der That den Anschütz-Kinnicutt'schen Ester mit all seinen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte 12, 537.

²⁾ Diese Berichte 16, 1286.