

Mittheilungen.

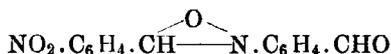
154. Friedrich J. Alway:

Ueber die Darstellung der Nitrosobenzaldehyde.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. der Nebraska Wesleyan Univ.]

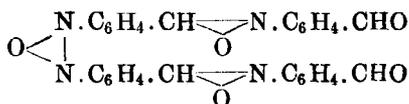
(Eingegangen am 24. Januar 1903.)

In einer [früheren Mittheilung¹⁾] habe ich die Reduction von *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyden in neutralen wässrigen und alkoholischen Lösungen mittelst Zinkstaubes und in ätherischer Lösung mittelst amalgamirten Aluminiums beschrieben. Die Bildung der *N*-Formylphenyläther der Nitrobenzaldoxime²⁾ von der Formel



konnte dabei nicht nachgewiesen werden, obwohl es das Ziel der Versuche war, eine gute Darstellungsmethode derselben zu finden. Jetzt habe ich eine einfache Methode hierfür gefunden; obgleich sie noch nicht ganz ausgearbeitet ist, berichte ich kurz über sie, um für einige Zeit ungestört die angefangenen Versuche über die Darstellung und Reactionen von *p*- und *m*-Nitrosobenzaldehyd fortsetzen zu können.

Fügt man Zinkstaub zu einer Lösung von *p*-Nitrosobenzaldehyd in Eisessig, so erhält man drei Körper, den *N*-*p*-Formylphenyläther des *p*-Nitrosobenzaloxims, einen rothen unlöslichen Körper, anscheinend von folgender Formel³⁾



und einen gelben Körper von unbekannter Constitution, welcher, wie es scheint, ein Condensationsproduct von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist. Dieselben drei Körper erhält man bei der elektrolytischen Reduction von *p*-Nitrosobenzaldehyd in conc. Schwefelsäure⁴⁾. (Die Bildung des gelben Körpers ist in dem Referat nicht erwähnt. Zu jener Zeit wurde er als Mischung von unverändertem Aldehyd mit dem *N*-*p*-Formylphenyläther angesehen.) Alle drei Körper lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrosobenzaldehyd. Die relativen

¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 24, 1052 [1902].

²⁾ Diese Berichte 29, 3037 [1896].

³⁾ Amer. chem. Journ. 28, 37 [1902].

⁴⁾ ibid. 28, 38 [1902]; diese Berichte 29, 3037 [1896].

Mengen hängen von den Versuchsbedingungen ab. Bei raschem Hinzufügen von Zinkstaub, darauf folgendem Filtriren und Versetzen mit Wasser erhält man den letztgenannten Körper; bei langsamem Hinzufügen von zwei Atom-Gew. Zinkstaub zu einem Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzaldehyd, in der Kälte, erhält man vorwiegend den ersten Körper. Wenn man im letzten Fall noch 2 Atom-Gew. Zinkstaub mehr benutzt, erhält man den rothen, unlöslichen Körper, anstatt des ersten. Die Reaction verläuft auch ähnlich, wenn man eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Alkohol mit Zinkstaub und dann mit Essigsäure oder mit Salzsäure versetzt.

Der rothe Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Er zersetzt sich, unter Verpuffen, ohne vorhergehendes Schmelzen. Durch Oxydation mit Eisenchlorid liefert er *p*-Nitrosobenzaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die oben erwähnte Formel dieses Körpers.



Versetzt man 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd, in Eisessig gelöst, mit 2 g Zinkstaub, ohne Kühlung, so findet eine heftige Reaction statt. Wenn man die Reaktionsmasse mit Wasser und Kaliumbichromat versetzt und der Dampfdestillation unterwirft, so erhält man 0.6 g *p*-Nitrosobenzaldehyd. Die Ausbeute ist nach dieser Methode besser als die nach den früher beschriebenen. Mit der Ausarbeitung der obigen Methode bin ich noch beschäftigt.

Der *m*-Nitrobenzaldehyd verhält sich, wie bei seiner allgemeinen Aehnlichkeit mit der *p*-Verbindung zu erwarten war, analog.

University Place (Neb., U. S. A.), am 6. Januar 1903.

155. J. H. Wigner: Ueber die Nitrate des Mannits und Dulcits.
(Eingegangen am 15. Januar 1903).

Den Nitraten des Mannits hat man bis in die neueste Zeit linein wenig Aufmerksamkeit geschenkt, nachdem bereits 1864 Tichanowitsch¹⁾ eine Reihe von Analysen des Hexanitrats veröffentlicht und aus Letzterem zwei bis dahin unbekannte niedrigere Nitrate dargestellt hatte. Er nitrirte den Mannit nach der damals allgemein üblichen Methode durch Lösen in gekühlter Salpetersäure und Eintragen dieser Lösung in Schwefelsäure. Es entstand hierbei ein bei 72° schmelzendes Product, welches auf die Formel eines Hexanitrates stimmende Analysenzahlen ergab. Die grosse Differenz jedoch zwischen dem

¹⁾ Zeitschr. für Chemie, 1864, 482.