

Das Goldsalz wurde dreimal aus verdünnter Salzsäure umkry-
stallisirt und zeigte den Schmp. 173°.

0.2306 g Subst. (exsiccator trocken): 0.0905 g Au.

(C₉H₆NCl.HCl).AuCl₃. Ber. Au 39.16. Gef. Au 39.24.

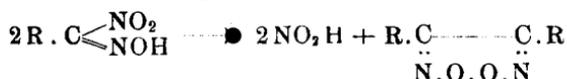
Auch das Jodmethylat und Bichromat wurden nach den An-
gaben von Edinger und Lubberger dargestellt und zeigten das an-
gegebene charakteristische Verhalten. Einer kleinen Differenz im Subli-
mationspunkt des prachtvoll krystallisirenden Jodmethylats (Edinger
fand 276°, ich 267°) scheint mir um so weniger Bedeutung zuzu-
kommen, als die Schnelligkeit des Erhitzens dabei von wesentlichem
Einfluss ist, wie ich mich an dem nach Edinger aus Chinolin zum
Vergleich dargestellten Präparat überzeugt habe.

404. Heinrich Wieland und Leopold Semper: Zur Kenntniss der Benznitrolsäure.

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Constitution der Gly-
oximperoxyde trat uns auch die Entstehung dieser Verbindungen aus
den Nitrolsäuren in den Weg:



wie sie von Behrend und Schmitz¹⁾ bei dem Oxim der Acetyl-
methylnitrolsäure, von Jovitschitsch²⁾ bei der Essigesternitrolsäure
beobachtet worden ist. In entsprechender Weise musste aus der
Benznitrolsäure C₆H₅.C $\begin{array}{l} \diagup \text{(NO}_2) \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$ das von uns näher untersuchte Di-
phenylglyoximperoxyd



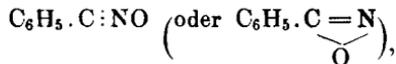
sich bilden, und dieser Zusammenhang gab uns neben dem experi-
mentellen Reiz der Aufgabe Veranlassung, die Darstellung der noch
unbekannten Verbindung zu versuchen.

Nach einer Reihe erfolgloser Versuche glückte uns ihre Gewin-
nung aus Iso-Phenylnitromethan und salpetriger Säure nach dem im
weiteren beschriebenen Verfahren, das sich im Princip an die von

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 329.

²⁾ Diese Berichte 28, 1214 [1895].

V. Meyer entdeckte Methode zur Darstellung der aliphatischen Nitrolsäuren anschliesst. Die Benznitrolsäure, die erste bekannte Nitrolsäure der aromatischen Reihe, zeigt im wesentlichen die charakteristischen Reactionen ihrer Klasse, an Beständigkeit steht sie jedoch weit hinter den Paraffin-Nitrolsäuren zurück; sie hält sich nur einige Stunden lang unzersetzt, und zerfällt dann langsam in salpetrige Säure und Diphenylglyoximperoxyd. Beim schwachen Erwärmen auf dem Wasserbad tritt die Zersetzung momentan ein: neben den rothen Dämpfen des Stickstofftrioxyds entsteht das halb molekulare Isomere des Diphenylglyoximperoxyds, das von Werner und Buss¹⁾ zuerst beobachtete Benzonitriloxyd,



ein heftig riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das nach kurzer Zeit sich zum Diphenylglyoximperoxyd polymerisirt. In Alkalien, sowie in Soda löst sich die Säure mit orangerother Farbe; die Lösungen tingiren nicht stärker, als die der äthylnitrolsauren Salze. Mit Ammoniak vollzieht sich die Umlagerung in das salzbildende Ion $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NOO} \end{smallmatrix}$ nur allmählich. Die Lösungen in Alkalien trüben sich nach kurzem Stehen, wobei die Nitrolsäure die gleiche Spaltung erfährt, wie dies geschildert ist; daneben bildet sich ein hochschmelzender, gelber Körper, der noch untersucht werden muss. Die Reduction mit Natriumamalgam, die uns besonders interessirte, lässt die erwartete Azanrolsäure, wie sie V. Meyer²⁾ bei den aliphatischen Nitrolsäuren erhalten hat, leider nicht entstehen; es findet dabei sogleich eine tiefergehende Zerstörung statt.

Neben der Bildung der Benznitrolsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Iso-Phenylnitromethan geht eine eigenartige Reaction her, deren Endproduct das von Beckmann³⁾ durch Oxydation von Benzaldoxim erhaltene Benzaldoximsperoxyd:



ist. Es scheint, dass die Verbindung aus einem sehr labilen Additionsproduct von N_2O_3 an Iso-Phenylnitromethan, vielleicht von der Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NOOH} \\ \text{NO NO}_2 \end{smallmatrix}$ unter Abspaltung des anorganischen Restes

im Sinne der getheilten Linie hervorgeht; denn die von nitrosen Gasen vollkommen befreite Aetherlösung der Reactionsproducte färbt sich mit einem Schlag gelbgrün, während sich das Benzaldoximperoxyd in

¹⁾ Diese Berichte 27, 2200 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. 214, 328.

³⁾ Diese Berichte 22, 1591 [1889].

Krystallen abscheidet. Jetzt lässt sich durch Ausschütteln mit Wasser massenhaft salpetrige Säure nachweisen.

Die Benznitrosäure bildet sich auch bei vorsichtiger Oxydation der kürzlich beschriebenen Benznitrosolsäure¹⁾ $C_6H_5.C(NO):NOH$ mit Permanganat in alkalischer Lösung. Jedoch konnte so die Säure selbst nicht isolirt werden; ihre Entstehung verrieth sich lediglich durch die orangerothe Farbe der Lösung und durch den Nachweis ihrer Spaltungsstücke, der salpetrigen Säure und des stechend riechenden Benzonitriloyds.

Darstellung der Benznitrosäure.

3 g reines, doppelt destillirtes Phenylnitromethan vom Sdp. 125⁰ (18 mm), dargestellt nach dem ausgezeichneten Verfahren von W. Wislicenus²⁾, werden unter Kühlung durch Schütteln in 8 ccm 20-procentigem Kali gelöst, jede Spur von Verunreinigung durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether weggenommen, dann mit einer Lösung von 3.4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt und dazu bei -15⁰ 45 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung (= 3.2 g) tropfenweise zugegeben. Dann macht man durch vorsichtigen Zusatz von 20 ccm eiskalter, 10-procentiger Kalilauge wieder alkalisch und lässt nochmals die gleiche Menge Oxalsäurelösung zutropfen. Die saure Flüssigkeit wird dreimal ausgeäthert und die Aetherauszüge durch dreimaliges Waschen mit Wasser von gelösten Stickoxyden befreit. Nun schüttelt man mit einer gekühlten 2-procentigen Ammoniaklösung, die man in Portionen von je 5 ccm zufügt, die Aetherlösung durch. Die ersten Auszüge, die ungefärbt sind, giesst man weg und beginnt mit der Isolirung der Nitrosäure erst von dem Moment an, wo die Ammoniaklösung orange gefärbt bleibt. Nach zwanzigmal wiederholtem, kräftigem Ausschütteln mit je 5 ccm des verdünnten Ammoniaks, äthert man die vereinigten, stets im Kältegemisch gehaltenen Auszüge 2-3 mal mit frischem Aether aus, wobei sich gewöhnlich an einer schwachen Trübung die beginnende Zersetzung bemerkbar macht, überschichtet mit Aether und setzt dann durch Zusatz von Oxalsäurelösung die Benznitrosäure in Freiheit. Durch dreimaliges Ausäthern erhält man so die schwach gelblich gefärbte Lösung der Säure, die vor dem Trocknen noch zweimal mit Eiswasser gewaschen wird. Man lässt hierauf 2 Stunden über Chlorcalcium stehen und saugt dann den Aether im Wasserbad, ohne zu erwärmen, an der Luftpumpe ab.

Auf diese Weise erhält man bei raschem Arbeiten unter steter energischer Kühlung die Benznitrosäure sofort in reiner krystallisirter Form, und zwar in schönen, lichtgelben Nadeln, die der Aethylnitrosäure ausserordentlich ähnlich sind. Auf Thon gestrichen, wurde die Substanz noch 2 Stunden über Stangenkali und Schwefelsäure im Vacuum gehalten und dann analysirt. Schmp. 57-58⁰; wenige Grade

¹⁾ Diese Berichte 39, 1480 [1906].

²⁾ Diese Berichte 35, 1759 [1902].

höher beginnt die Zersetzung, die bei weiterem Erwärmen heftig wird. Ausbeute etwa 50 pCt. vom angewandten Phenylnitromethan.

Die Verbrennung musste bei der rapiden Abspaltung von nitrosen Gasen mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

0.1496 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 0.2183 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 15.3 ccm N (18.5°, 722 mm).

C₇H₆O₃N₂. Ber. C 50.60, H 3.62, N 16.87.

Gef. » 50.55, 49.90, » 3.84, 4.18, » 16.70.

Die Benznitrolsäure lässt sich aus niedrig siedendem Petroläther oder aus lauwarmem Wasser umkrystallisiren; man erhält sie aus beiden Lösungsmitteln in feinen, farblosen Nadeln. In allen anderen Lösungsmitteln ist sie spielend löslich. Ihr Geschmack ist ungemein bitter, zusammenziehend. Ueber ihre Reactionen ist schon im theoretischen Theil berichtet; ihr stetes Umwandlungsproduct, das Diphenylglyoximperoxyd, wurde in allen Fällen aus Alkohol umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt (114°, auch bei der Mischprobe) und seine Eigenschaften identificirt. Die Unbeständigkeit der Benznitrolsäure ist so gross, dass ein über Nacht im Vacuum in Eis aufbewahrtes Präparat am anderen Tag schon merklich in Zersetzung begriffen war; nach zwei Tagen haben sich die feinen Nadeln der Nitrolsäure vollständig in die breiten Nadeln des Peroxyds umgewandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam, die bei dem Ausbleiben der Azaurolsäurebildung nicht genau untersucht wurde, tritt neben anderen Produkten Benzonitril auf. Mit Natronlauge erhält man ausser dem Glyoximperoxyd und Nitrit und einem gelben, schwer löslichen Körper vom Schmp. 238° (unter Zersetzung) in geringer Menge Benzhydroxamsäure, die sich durch die charakteristische Eisenchloridfärbung der essigsauren Lösung anzeigt.

Benzaldoximperoxyd.

Um diese Verbindung aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf Iso-Phenylnitromethan zu isoliren, hält man den ersten Aetherauszug der zum zweiten Mal mit Oxalsäure angesäuerten Iso-Phenylnitromethansalz- und Nitrit-Lösung getrennt, schüttelt ihn, um alle nitrosen Gase zu entfernen, zwei Mal rasch mit Eiswasser aus und giebt einige Körner Chlorcalcium zu. Gewöhnlich tritt nach wenigen Secunden Farbvertiefung nach Grün ein, und das Benzaldoximperoxyd scheidet sich in prächtigen, glänzenden, farblosen Blättchen aus, die nach kurzem Stehen abgesaugt werden, vollkommen rein sind und bei 114—116° unter Zersetzung schmelzen. Das aus Chloroform-Aether umkrystallisirte Präparat büsst an Reinheit ein; sein Schmelzpunkt liegt dem von Beckmann¹⁾ angegebenen (105°) näher.

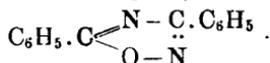
¹⁾ Diese Berichte 22, 1591 [1889].

0.1005 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.0771 g Sbst.: 8.43 ccm N (20°, 713 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.70.

Gef. » 70.18, » 5.42, » 11.72.

Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den Angaben des Entdeckers vollkommen überein, ebenso die Lichtempfindlichkeit der Substanz. Beim Erwärmen mit Chloroform erlitt sie die von Beckmann entdeckte, höchst merkwürdige Umwandlung in das bei 108° (anstatt bei 109°) schmelzende Diphenylazoxim:



Hinzuzufügen haben wir, dass das Benzaldoximeroxyd die Liebermann'sche Reaction giebt. Mit Schwefelsäure-Phenol entsteht unter heftiger Zersetzung intensive Grünfärbung, die beim Verdünnen in Roth und mit Alkali in Blaugrün übergeht.

Nach der Krystallisation des Benzaldoximeroxyds enthält die Aetherlösung grosse Mengen höherer Sticksoxyde, die sich nach dem Ausschütteln mit Wasser durch Jodabscheidung nachweisen liessen.

405. Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig: Ueber die Reduction aromatischer *o*- und *p*-Dinitroverbindungen¹⁾.

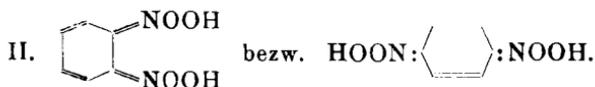
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Vor einigen Jahren wurde gefunden²⁾, dass durch vorsichtige Reduction des *o*- oder *p*-Dinitrobenzols mit Zinnoxidul oder Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali tiefgefärbte Lösungen entstehen, welche die Reductionsproducte der genannten Substanzen in Form von Alkalisalzen enthalten. Die Beobachtung liess sich durch die Annahme erklären, dass der Reductionsvorgang sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:



d. h. also, dass primär zwei Wasserstoffatome in 1.6- bzw. 1.8-Stellung an die Sauerstoffatome der Nitrogruppen angelagert werden unter Bildung von *diaci*-Dihydrodinitrobenzolen der Formel:



¹⁾ Vergl. Inauguraldissertation von E. Patzig, Berlin 1906.

²⁾ J. Meisenheimer, diese Berichte 36, 4174 [1903].