

Stäbchen, die an beiden Enden unregelmäßig zugespitzt waren. Schmp. 280° unter Schäumen im zugeschmolzenen Röhrchen.

Der synthetisch gewonnene Körper zeigte sich in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen, aus natürlichem *d*-Isoleucin erhaltenen identisch.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.2041 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 774 mm).

$C_6H_{13}NO_2$ . Ber. N 10.69. Gef. N 10.83.

Drehung in wäßriger Lösung. 0.3053 g Sbst. in Wasser gelöst. Gewicht der Lösung 12.7704 g. Prozentgehalt 2.39. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 0.69° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -14.44^\circ.$$

Drehung in salzsaurer Lösung. 0.4224 g Sbst. in 20-prozentiger Salzsäure gelöst. Gewicht der Lösung 8.9954 g. Prozentgehalt 4.70. Spez. Gew. 1.094. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 3.80° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -36.95^\circ.$$

Der bei der Vergärung entstandene Alkohol wurde aus dem Destillat mit Pottasche abgetrennt und getrocknet. Bei der Fraktionierung der Hauptmenge des Äthylalkohols hinterblieb eine alkoholische Flüssigkeit (21 g), die deutlich links drehte. Ihr Drehungswinkel betrug  $\alpha_D = -0.65^\circ$  ( $l = 2$ ).

Die beobachtete Linksdrehung läßt auf einen wesentlichen Gehalt des Spiritus an *d*-Amylalkohol schließen. Daraus folgt, daß bei der Synthese aus *d*-Valeraldehyd sich neben *d*-Allo-Isoleucin auch beträchtliche Mengen *d*-Isoleucin gebildet haben.

Berlin N., Institut für Zuckerindustrie.

### 345. J. Popovici: Über *o*-(2.2)-Dinitro-benzoin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 6. Mai 1907.)

Die Umlagerung des Benzaldehyds zu Benzoin mittels Cyankalium erfolgt nach den Angaben von Zincke<sup>1)</sup> sehr leicht; die des substituierten *o*-Nitrobenzaldehyds läßt sich aber nach allen Versuchen nur unter Bedingungen bewirken, die viel von der Konzentration der Lösung, vom Erwärmen und von der Quantität des angewandten Cyankaliums abhängen.

Ähnliche Beobachtungen sind von Magnus Bösl<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Cuminoins und Anisoins gemacht worden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 198, 150.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 323 [1881].

Größere Quantitäten Cyankalium und längeres Erwärmen wirkten auf den Aldehyd stets nachteilig, indem sich harzartige Zersetzungsprodukte bildeten.

Von den Dinitroderivaten des Benzoin, und der Benzile sind die drei isomeren  $\alpha, \beta, \gamma$ -Dinitrodesoxybenzoin<sup>1)</sup> und die zwei Dinitrobenzile<sup>2)</sup> bekannt, die durch Nitrieren des Desoxybenzoin bzw. des Benzils erhalten worden sind.

Das *o*-(2,2')-Dinitrobenzoin selbst ist nicht beschrieben worden. Dasselbe wurde nun direkt durch Umlagerung des *o*-Nitrobenzaldehyds hergestellt.

Durch die Überführung in das *o*-(2,2')-Dinitrobenzil konnte der Vergleich mit den bei dem Nitrieren des Benzils entstandenen und von Zagumenny<sup>3)</sup> beschriebenen zwei Dinitrobenzilen ausgeführt werden. Durch Auslesen getrennt, schmolz das eine bei 131°, das andere bei 147°. Das aus *o*-Dinitrobenzoin durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhaltene *o*-Dinitrobenzil schmilzt bei 151°.

Bei dem kleinen Unterschied der beiden Schmelzpunkte könnte das von Zagumenny mit dem Schmp. 147° beschriebene Produkt als das *o*-(2,2')-Dinitrobenzil aufgefaßt werden.

*o*-(2,2')-Dinitrobenzoin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

20 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 2 g Cyankalium, 20 g Alkohol und 20 g Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach 24-stündigem Stehen setzte sich das Produkt als Krystallbrei ab. Es krystallisiert aus Alkohol (1 : 50) in langen, blaßgelben Nadeln, die bei 155.5° (korr.) schmelzen. Das *o*-Dinitrobenzoin ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

0.1315 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.39.

*o*-(2,2')-Dinitrobenzil.

In die kochende Eisessiglösung von 1 g *o*-Dinitrobenzoin gibt man portionsweise die Lösung von 1 g Chromsäure (etwas mehr als die theoretische Menge) ebenfalls in Eisessig zu, erwärmt nach der Operation noch 10—15 Minuten und läßt erkalten. Beim Versetzen mit Wasser fällt das Produkt in Flocken aus und ballt sich in der grünen Lösung zusammen. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Stäben, die bei 151° (korr.) schmelzen.

<sup>1)</sup> Ж 13, 23.

<sup>2)</sup> Ibid. 4, 278.

<sup>3)</sup> Ibid.