

wärmung eintrat. Sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war und die Lösung eine fast neutrale Reaktion zeigte, wurde sie vom Äther befreit und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Verjagen des Lösungsmittels die Benzoylverbindung in Form eines zähflüssigen Öles, das ebenso wenig Neigung zum Krystallisieren zeigte, wie das Benzoylprodukt des Cinchoninon-jodmethylats. Beim Verreiben mit Äther gelingt es jedoch, das Öl in feste Form zu bringen. Zur Analyse wurde sorgfältig bei 90° getrocknet.

0.2920 g Sbst.: 0.1220 g AgJ.

$C_{28}H_{31}O_2N_3J$ . Ber. J 22.92. Gef. J 22.58.

#### 154. S. Ekcrantz und A. Ahlqvist: Über die Reaktion zwischen Cyankallium und *o*-Nitrobenzaldehyd.

[Aus der Chemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts in Stockholm.]

(Eingegangen am 26. Februar 1908.)

Seit längerer Zeit haben wir den Einfluß studiert, den verschiedene Substituenten ausüben, sowohl auf die Möglichkeit, die Benzoinkondensation überhaupt zu veranlassen, als auch auf die Verzögerung, die sie beim Eintritt der Reaktion verursachen. Wir beabsichtigen, die Gesamtergebnisse unserer Untersuchung demnächst zu veröffentlichen. Während unserer Arbeit haben wir auch versucht, unter Anwendung verschiedener Modifikationen von Zinckes<sup>1)</sup> Methode, dinitrosubstituierte Benzoinde zu erhalten, aber dies ist uns ebenso wenig wie Homolka<sup>2)</sup> gelungen. Mit Interesse und etwas Erstaunen haben wir kürzlich gelesen, daß es Hrn. Popovici<sup>3)</sup> unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln gelungen ist, das *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin darzustellen. Trotzdem wir aus guten Gründen überzeugt waren, daß die Unmöglichkeit, die genannten Benzoinde darzustellen, in engem Zusammenhange steht mit der Leichtigkeit, mit der bei dieser Reaktion gewisse Säuren gebildet werden, haben wir dennoch unter Anwendung desselben Aldehyds, wie Popovici, d. h. mit *o*-Nitrobenzaldehyd, unsere Versuche wiederholt. Obschon wir dabei mit peinlichster Sorgfalt die von dem genannten Verfasser als notwendig angegebenen Bedingungen eingehalten haben, sind wir doch zu ganz verschiedenen Resultaten gekommen, welche wir hier mitteilen wollen.

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte **17**, 1903 [1884].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 2562 [1908].

Beim Erwärmen von 20 g *o*-Nitrobenzaldehyd, in 40 g 50-prozentigem Alkohol gelöst, mit 2 g Cyankalium<sup>1)</sup> während einer halben Stunde unter Rückfluß, haben wir eine rotbraune Lösung erhalten. Einen Krystallbrei konnten wir, obgleich der Kolben nach 24-stündigem Stehen an einem kalten Ort außerdem noch abgekühlt wurde, nicht beobachten. Nach dem Abdampfen des Alkohols bei gelinder Wärme wurde der Rückstand mit Äther extrahiert. Von den gesamten Ätherauszügen wurde der Äther verdampft und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Beim Abkühlen des Destillats erhielten wir eine reichliche Krystallisation von langen, blaßgelben Nadeln, welche durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und der Löslichkeitsverhältnisse ohne Schwierigkeit als unangegriffener *o*-Nitrobenzaldehyd identifiziert werden.

#### *o*-Azoxybenzoesäure.

Die wäßrige Lösung, welche nach der Behandlung mit Äther zurückblieb, wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und nachher mehrmals mit Äther extrahiert, wobei sich eine graubraune Substanz abschied. Diese war unlöslich oder wenigstens schwerlöslich in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln. In warmem Alkohol ist sie löslich, die Lösung kann aber nur mit Schwierigkeit zur Krystallisation gebracht werden. Die Substanz wird am besten durch Umkrystallisieren aus warmem Eisessig oder Amylalkohol gereinigt. Nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig erhielt man schließlich ein gelblichweißes, krystallinisches Pulver, Schmp. 250—251°. Durch den Schmelzpunkt und die leicht krystallisierende Phenylhydrazinverbindung wurde die Substanz als *o*-Azoxybenzoesäure, die schon Homolka<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten hat, erkannt. Die genannte Verbindung ist auch später von Bamberger und Demuth<sup>3)</sup> durch dieselbe Reaktion dargestellt worden. Die bei der Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Äther erhaltene Lösung gab nach dem Verdunsten des Äthers als Rückstand fast reine *o*-Azoxybenzoesäure.

#### *o*-Nitroso-benzoesäure.

Beim Kochen der unreinen *o*-Azoxybenzoesäure mit Eisessig oder Amylalkohol erhielt man eine in der Wärme grüne Lösung. Da die reine *o*-Azoxybenzoesäure keine grüngefärbte Lösung gibt, war es klar, daß in der Mutterlauge noch eine Substanz anwesend sein mußte; es

<sup>1)</sup> Beim Ausführen unserer Kondensationsversuche haben wir Cyankalium »Kahlbaum« gebraucht.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 375 [1904].

zeigte sich sogar, daß diese andere Substanz das Hauptprodukt der Reaktion war. Nachdem bei der Konzentration der Mutterlauge eine auskrystallisierende kleine Menge *o*-Azoxybenzoesäure abgetrennt war, gab das Filtrat nach weiterer Konzentrierung eine relativ reichliche Menge von kleinen, harten Prismen. Diese zeichneten sich durch ihre geringe Löslichkeit in Äther aus, und ferner dadurch, daß die Lösungen in Eisessig und Amylalkohol eine smaragdgrüne Farbe hatten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man den Körper in Form schwach gelblicher, kleiner Krystalle, die unter Zersetzung unscharf bei 210° schmolzen.

0.2130 g Sbst.: 0.4344 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.2824 g Sbst.: 21.8 ccm N (14°, 755 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 55.62, H 3.31, N 9.27.

Gef. » 55.62, » 3.72, » 9.03.

Die Substanz war also *o*-Nitroso-benzoesäure, die zuerst von E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellt wurde durch Oxydation von *Pr*-2-Phenyl-oxyindol mit Kaliumpermanganat und Natronlauge und später von Ciamician und Silber<sup>2)</sup> durch Belichtung der Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol erhalten worden ist. Bamberger<sup>3)</sup> hat es früher als recht wahrscheinlich bezeichnet, daß *o*-Nitrosobenzoesäure intermediär bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd gebildet werde. Das Endprodukt der Reaktion, *o*-Azoxybenzoesäure, würde dann aus 2 Molekülen *o*-Nitrosobenzoesäure durch die reduzierende Einwirkung des Cyanides gebildet werden. Wahrscheinlich ist, daß die von Hrn. Popovici befürwortete kurze Reaktionszeit die Veranlassung dazu ist, daß die Nitrosoverbindung in solcher Menge vorhanden ist, daß sie isoliert werden kann. Aus 20 g *o*-Nitrobenzaldehyd haben wir 6 g eines Rohprodukts erhalten, welches größtenteils aus *o*-Nitrosobenzoesäure bestand und nur in untergeordneter Menge aus *o*-Azoxybenzoesäure. Aus dem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillat konnten wir dabei nahezu 9 g *o*-Nitrobenzaldehyd wiedergewinnen.

Da kein anderes isolierbares Reaktionsprodukt als die beiden erwähnten bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd gebildet wird, muß das von Hrn. Popovici gefundene *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin entweder *o*-Nitrosobenzoesäure oder *o*-Azoxybenzoesäure sein. Die erste Säure hat denselben Stickstoffgehalt wie Dinitrobenzoin, 9.27% (Hr. Popovici hat 9.39% gefunden): Der Stickstoffgehalt der letzteren Säure liegt etwas höher (9.8%). Die für das Dinitrobenzoin angegebenen Löslichkeitsverhältnisse stimmen ziemlich gut mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 2064 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2040 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 375 [1903].

denen der *o*-Nitrosobenzoesäure überein. Der von Hrn. Popovici angegebene Schmp. 155.5° (korr.) kommt dagegen keiner der genannten Säuren, wenigstens nicht in reinem Zustande, zu. Auch hat weder eine von den Säuren noch der *o*-Nitrobenzaldehyd selbst das von Hrn. Popovici angegebene Aussehen »lange, blaßgelbe Nadeln«.

*o*-Nitro-benzoesäure.

Bei der Oxydation mit Chromsäure nach dem von Hrn. Popovici angegebenen Verfahren lieferte die Nitrosobenzoesäure die leicht charakterisierbare *o*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 147°. Daß die *o*-Nitrobenzoesäure wirklich vorhanden war, wurde durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung kontrolliert.

0.1638 g Sbst.: 0.3024 g CO<sub>2</sub>, 0.046 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 50.30, H 3.00.

Gef. » 50.35, » 3.12.

Die bei der Oxydation gebildete *o*-Nitrobenzoesäure entspricht unverkennbar dem von Hrn. Popovici angenommenen, »in farblosen Stäbchen« krystallisierenden *o*-(2.2')-Dinitrobenzil, Schmp. 151° (korr.)

Wir glauben hiermit gezeigt zu haben, daß das von Hrn. Popovici angenommene *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin unter den angegebenen Bedingungen durch die Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd nicht gebildet wird, sondern daß das Reaktionsprodukt aus der von Homolka erwähnten *o*-Azoxybenzoesäure und aus *o*-Nitrosobenzoesäure besteht, und daß das von Hrn. Popovici beschriebene *o*-(2.2')-Dinitrobenzil nichts anderes als *o*-Nitrobenzoesäure ist.

Wir beabsichtigen, die von Zugumenny<sup>1)</sup> durch Nitrierung von Benzoin dargestellten beiden isomeren Dinitrobenzile näher zu studieren.  
Stockholm, den 17. Februar 1908.

**155. Philip Blackman: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.**

[Zweiter Teil.]

(Eingegangen am 27. Februar 1908.)

Der von mir verwendete Apparat (vergl. die Abbildung auf S. 882) besteht aus einem dickwandigen, langen Glasrohr *A*, das an seinem einen Ende *Y* zugeschmolzen ist, während es sich an seinem anderen Ende *X* zu einem kurzen, offenen Ansatzrohr verjüngt, welches jedoch noch weit genug ist, um das Einführen eines Hofmannschen Wägegläschens zu gestatten. Das Rohr *A* ist in ccm eingeteilt, und zwar beginnt diese Teilung von dem geschlossenen

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Physik.-chem. Ges. 4, 278.