

Für diese Untersuchung haben mir die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst in liebenswürdigster Weise Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

311. J. Popovici: Über die Reaktion zwischen Cyankalium und *o*-Nitrobenzaldehyd.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 14. Mai 1908.)

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd konnte ich ein Reaktionsprodukt erhalten, welches von mir als *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin bezeichnet wurde¹⁾. Im 5. Heft der Berichte 41, 878 [1908] haben später die HHrn. S. Ekecrantz und A. Ahlquist die Gesamtergebnisse ihrer Untersuchungen der verschiedenen Modifikationen von Zinckes Methode, die zur Anwendung kamen, um dinitrosubstituierte Benzoinen zu erhalten, veröffentlicht, und sind dabei zu einem von dem von mir erhaltenen, verschiedenen Ergebnisse gelangt.

Nachdem sich beim Erwärmen von Cyankalium mit *o*-Nitrobenzaldehyd nach 24-stündigem Stehen und Abkühlen aus der rotbraunen Lösung kein Krystallbrei ausschied, haben die HHrn. Autoren nun die Reaktionsflüssigkeit weiter verarbeitet. Als Endprodukte haben sie die von Homolka²⁾, Ciamician³⁾, und Bamberger⁴⁾ beschriebene *o*-Nitrosobenzoesäure und *o*-Azoxybenzoesäure erhalten. Die *o*-Nitrosobenzoesäure wurde zuerst von E. Fischer⁵⁾ durch Oxydation von *Pr*-2-Phenyloxyindol mit Kaliumpermanganat und Natronlauge dargestellt.

Die Behauptung der HHrn. Autoren, daß das von mir erhaltene Reaktionsprodukt eine oder ein Gemisch der beiden Säuren sei, hat mich veranlaßt, die Substanz von neuem zu untersuchen. Die von mir erhaltene Substanz ist keine Säure; ist unlöslich in verdünnter Carbonat- und Ammoniaklösung. In verdünnter Natronlauge bleibt sie auch beim Erwärmen unverändert; auch gibt sie nicht die von den Autoren für die *o*-Nitrosobenzoesäure erwähnte smaragdgrüne Färbung.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die beiden Säuren in Alkalien lösen, ist das Weiterbestehen bei einer solchen Behandlung

¹⁾ Diese Berichte 40, 2562 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 17, 1903 [1884].

³⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 36, 375 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2064 [1896].

derselben ausgeschlossen. Eine nähere Untersuchung der Entstehungsbedingungen, die deren Wiederherstellung möglich machen, erwies sich demnach als notwendig.

Wie ich gelegentlich meiner ersten Mitteilung erwähnt habe, kann das Kondensationsprodukt bei einer kurzen Reaktionszeit und bei Anwendung kleiner Quantitäten Cyankalium entstehen. Bamberger¹⁾ hatte den Übergang des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoesäure nachgewiesen, indem er eine lauwarmer Lösung des Aldehyds mit einigen Tropfen stark konzentrierter Cyankaliumlösung behandelte, wobei eine grasgrüne Färbung auftritt, welche nach dem Ansäuern in Äther übergeht.

Bei zu hoch gelegenen Temperaturen und bei längerer Einwirkungszeit wird aller Wahrscheinlichkeit nach die Reduktionskraft des Cyankaliums zu sehr erhöht und hierdurch dem Verlaufe der Reaktion ein Hemmnis entgegengestellt. Bei meinen erst beschriebenen Versuchen wurden Temperaturmessungen nicht vorgenommen, und war ich demnach sicherlich innerhalb der für die Reaktion zulässigen Temperaturgrenzen geblieben.

Es wurde deshalb bei 40—50° mit einigen Modifikationen, die hier angegeben sind, gearbeitet. Mehrere Versuche, die bei diesen Temperaturen vorgenommen worden sind, gaben stets dasselbe Reaktionsprodukt.

Der so erhaltene Körper sieht nach dem Reinigen ganz farblos aus und wird beim Aufbewahren erst allmählich gelb. Der Schmp. 161—162° (korr.) ist etwas höher als der früher 155.5° (korr.) angegebene, was jedoch nur mit dem Reinheitsgrade der Substanz in Zusammenhang gebracht werden kann.

5 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden in 30 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, so daß die Temperatur der Flüssigkeit ca. 40° erreicht. Zu dieser Lösung wird eine solche von 0.5 g Cyankalium (96—98%) in 5 ccm Wasser, welche ungefähr dieselbe Temperatur besitzt, hinzugefügt. Beim Zusammenbringen der Lösungen nimmt das Gemisch eine braune Färbung an, und die Temperatur steigt um einige Grade. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen setzt sich ein gelb gefärbter Krystallbrei zu Boden; derselbe wird abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und schließlich mit verdünnter, kalter Salzsäure digeriert. Behufs Scheidung einer eventuell gebildeten Säure wurde die Substanz in 30 ccm Wasser suspendiert, mit 5 ccm normaler Kalilauge versetzt und 2—3 Minuten gelinde erwärmt. Der ungelöste Rückstand wird nun abfiltriert, mit Wasser und verdünnter Salzsäure

¹⁾ Ibid.

nachgewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther endgültig gereinigt. Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 161—162° schmelzen.

Aus der beschriebenen Darstellungsweise der Substanz geht unzweideutig hervor, daß es sich hier weder um eine Säure, noch um ein Säuregemisch handeln kann. Die Stickstoffbestimmung stimmt recht gut mit dem von mir vorausgesetzten *o*-(2.2')-Dinitro-benzoin überein.

0.1212 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_6$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.49.

Der Umstand, daß es sich bei der Darstellung des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin um gewisse Temperaturbedingungen handelt, deren Einhaltung das Zustande- oder Nichtzustandekommen der Substanz bedingt, würde das Anstellen weiterer Versuche in dieser Richtung wünschenswert erscheinen lassen, um eventuell vorteilhaftere Temperaturgrenzen für die Reaktion festzustellen.

312. A. Bertheim:

Diazophenyl-arsinsäure und ihre Umwandlungsprodukte.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Mai 1908.)

p-Diazophenyl-arsinsäure, deren Bereitung aus *p*-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) und Überführung in Azofarbstoffe Ehrlich und Bertheim¹⁾ früher beschrieben haben, unterliegt in normaler Weise den typischen Diazospaltungen. Man gelangt mit Hilfe derselben einerseits zur Phenyl-arsinsäure selbst, andererseits zu *p*-substituierten Phenylarsinsäuren. Erstere sowie *p*-Carboxy- und *p*-Äthoxyphenylarsinsäure waren bereits bekannt, aber nur auf sehr umständliche Weise erhältlich²⁾; nach dem vorgedachten Verfahren können sie nun leicht und in beliebiger Menge bereitet werden. Neu dargestellt wurden *p*-Oxy- und *p*-Chlorphenylarsinsäure; weitere Umsetzungen der Diazophenylarsinsäure, wie der Ersatz der Diazogruppe durch J, .SO₂H, .HN.NH₂, .CNS usw. sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3297 [1907].

²⁾ La Coste und Michaelis, Ann. d. Chem. 201, 203 [1880]; La Coste, ebenda 208, 3 [1881]; Michaelis, ebenda 320, 303 und 300 [1901].