

$C_{10}H_9O_5Cl$ . Ber. C 49.08, H 3.68.  
Gef. » 48.95, » 3.70.

Ich bitte, mir die Bearbeitung dieser neuen Substanzen für einige Zeit überlassen zu wollen.

München, im August 1910. Chem. Labor. von Dr. H. Weil.

---

**418. T. Ekecrantz und A. Ahlqvist: Über die Existenz des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin.**

(Aus der chemischen Abteilung des pharmazeutischen Instituts in Stockholm.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Durch andere Arbeiten sind wir bis vor kurzem verhindert gewesen, das Beweismaterial vorzulegen, welches nötig war, um zu zeigen, daß die zuerst von Popovici durch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Nitrobenzaldehyd in Weingeistlösung erhaltene Substanz kein *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin<sup>1)</sup> ist. Obwohl wir der Vorschrift Popovicis genau gefolgt sind, ist es uns doch nicht gelungen, zu der fraglichen Substanz zu kommen, worüber wir uns schon früher in diesen »Berichten« ausgesprochen haben<sup>2)</sup>. Die Veranlassung unseres Mißerfolgs war offenbar die, daß Popovici vorgeschrieben hatte, daß die Weingeistlösung des Aldehydes eine halbe Stunde mit Kaliumcyanid unter Anwendung des Rückflußkühlers »gekocht« werden sollte. Indessen bildet sich die fragliche Substanz nicht, wenn die Temperatur über +75° steigt. Die Reaktion geht dann ausschließlich in der von uns (loc. cit.) angegebenen Richtung, nämlich zur Bildung von *o*-Nitrosobenzoessäure und *o*-Azoxybenzoessäure. In einer späteren Abhandlung<sup>3)</sup> hat Popovici seine Vorschrift betreffs der Reaktionstemperatur zu 40—50° geändert. Bei dieser Temperatur (auch bei höherer) bildet sich, obgleich in einer relativ geringen Menge, eine krystallisierende Substanz (aus 20 g Aldehyd erhält man unter günstigen Bedingungen 1.6 g). Daß die gebildete Verbindung kein Benzoin ist, geht indessen daraus hervor, daß sie 2 Wasserstoffatome weniger enthält als ein solches, ferner aus ihrem Verhalten Oxydationsmitteln

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2562 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 878 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 1851 [1908].

gegenüber, der Leichtigkeit, womit sie sich im Sonnenlicht zersetzt usw. <sup>1)</sup>).

Durch eine große Menge Versuche teils unter Anwendung von wechselndem Alkoholgehalt, teils unter Variation der Menge des Kaliumcyanids haben wir versucht, die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Substanz aufzufinden. Folgendes Verfahren hat das beste Resultat ergeben: 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 25 g abs. Alkohol gelöst, werden bei Zimmertemperatur mit 0.75 g Kaliumcyanid, in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, versetzt; die Mischung wird zwei Stunden im Wasserbad auf 40—50° erwärmt, dann mit Wasser zur schwachen Opalescenz versetzt; sie bleibt dann 24 Stunden stehen. Der krystallisierte Niederschlag, der sich nun abgesetzt hat, wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und erst mit Wasser und danach mit Äther gewaschen. Aus 5 g Aldehyd erhält man bei diesem Verfahren 0.40 g Produkt. Bei Anwendung von Popovicis Verfahren erhält man dagegen höchstens 0.18 g. Das Rohprodukt wird durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und Wasser gereinigt. Die so gereinigte Substanz ist vollkommen farblos und schmilzt scharf bei 168—169° (korr.)<sup>2)</sup>. Die vollständige Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1756 g Sbst.: 0.3611 g CO<sub>2</sub>, 0.068 g H<sub>2</sub>O. — 0.161 g Sbst.: 13.2 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.1695 g Sbst.: 0.3473 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 0.132 g Sbst.: 11.0 ccm N (21.5°, 758.5 mm).

<sup>1)</sup> Von Hrn. Dr. J. Dahmann haben wir in diesen Tagen seine Dissertation »Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin und Benzil« erhalten, in welcher er über seine vergeblichen Versuche die fragliche, von Popovici zuerst dargestellte Substanz zu *o*-(2.2')-Dinitrobenzil zu oxydieren, berichtet. Hr. D. meint augenscheinlich, daß *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin vorliegt, nachdem er experimentell nachgewiesen hat, daß das Kondensationsprodukt nicht aus dem *o*-Nitrobenzylester der *o*-Nitrobenzoesäure besteht. Wir können Hrn. D.'s Meinung nicht teilen, und keiner der oben erwähnten Verfasser hat irgend einen Beweis dafür liefern können, daß in der Tat ein Benzoin vorliegt. In Zusammenhang hiermit erlauben wir uns darauf hinzuweisen, daß die Substanz nicht, wie Hr. D. meint, von der Luft oxydiert wird; wir haben sie vielmehr monatelang aufbewahren können, ohne daß sie dunkel wurde, vorausgesetzt, daß sie vor dem Lichte geschützt wird. Dem Tageslichte ausgesetzt, wird sie dagegen nach einigen Stunden dunkel. Den Schmelzpunkt der reinen Substanz haben wir etwas höher als die Hrrn. Popovici und Dahmann gefunden.

<sup>2)</sup> In seinem erstgenannten Aufsatz gibt Popovici an, daß die Substanz aus »blaßgelben Nadeln« besteht, schmelzend bei 155.5° (korr.) und in dem letzten Aufsatz, daß sie aus farblosen Nadeln besteht, die bei 161—162° schmelzen.

$C_{14}H_8N_2O_6$ . Ber. C 56.00, H 2.67, N 9.33.  
Gef. » 56.08, 55.88, » 2.98, 2.97, » 9.33, 9.43.

Die Zusammensetzung eines Dinitrobenzins entspricht der Formel  $C_{14}H_{10}N_2O_6$  (H 3.31). Bei einer großen Anzahl von Bestimmungen haben wir indessen den Wasserstoffgehalt immer zwischen 2.68—2.98% gefunden.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt.

- I. 1.2602 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.19%.  
— II. 1.2557 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.18%.

$C_{14}H_8N_2O_6$ . Ber. 300. Gef. I. 301. Gef. II. 304.

In Benzollösung wurden anomale Werte erhalten.

- I. 0.6442 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.18%.  
— II. 1.1728 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.34%.

Gef. I. 233, II. 225.

Bei Oxydationsversuchen mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung unter den von Popovici angegebenen Bedingungen<sup>1)</sup> erhielt man beinahe die ganze Substanzmenge unverändert zurück. Schmp. 168—169°. Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Behandlung der Substanz mit Chromsäuremischung (1 g Substanz + 15 g Natriumdichromat, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 65 g Wasser) zu demselben Resultat führten. Popovici gibt an, bei der Oxydation *o*-(2.2')-Dinitrobenzil mit dem Schmp. 151° (korr.) erhalten zu haben. Daß letztgenannte Verbindung farblos sein sollte, was auch von Popovici angegeben wird (aus Alkohol »in farblosen Stäben« krystallisierend), ist, wie wir glauben, unmöglich, da die Farbe des gewöhnlichen, stark gelben Benzils durch Anwesenheit zweier Nitrogruppen im Gegenteil gesteigert werden müßte.

Die äußeren Eigenschaften der Verbindung Popovicis stimmen im ganzen mit den vom genannten Verfasser angegebenen überein, mit der Ausnahme, daß die Löslichkeit in Alkohol weit geringer ist. Der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, verändert sich, wie schon angeführt ist, die Substanz sehr schnell und nimmt erst eine gelbe und dann immer dunklere Farbe an — ein äußerst charakteristisches Verhalten, was nirgends von Popovici erwähnt wird. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen der fraglichen Substanz müssen mit großer Vorsicht und mit Anwendung einer relativ geringen Substanzmenge vorgenommen werden, da die Verbrennung im entgegengesetzten Fall beinahe explosionsartig vor sich geht. Ein derartiges

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2563 [1907].

Verhalten wäre kaum bei Verbindungen mit so stabiler Molekülkonfiguration wie bei den Benzoinen zu erwarten.

Wir wären dankbar, uns die fortgesetzte Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten zu wissen.

#### 419. Wolf. Johannes Müller: Über die Geschwindigkeiten der Umlagerung von Oxoniumbasen, Farbbasen und -cyaniden in die Carbinolbasen und Leukocyanide.

[Mitteil. aus der Phys.-chem. Abteil. der städt. Chemieschule Mülhausen i. E.]  
(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem bestimmte ich auf Ersuchen von Hrn. Kehrman die Geschwindigkeit, mit der sich die aus dem von ihm dargestellten Chlorid des 3.6-Dimethyl-oxyphenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters<sup>1)</sup> durch Zusatz von Natronlauge erhaltliche Oxoniumbase in ihre nicht leitende Form umwandelt. Hierbei benutzte ich die von Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup>, sowie Hantzsch und Osswald<sup>3)</sup> in ihren, auf diesem Gebiet grundlegenden Arbeiten angewandten Methoden. Wie nachfolgende Tabelle 1 zeigt, ergibt sich auch hier ein rascher Rückgang der Leitfähigkeit bei 0°. Die Zahlen folgen, wie aus der in Kolonne III angegebenen Konstanten ersichtlich ist, dem Gesetz der Reaktion II. Ordnung.

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion II. Ordnung bei gleicher Konzentration der reagierenden Stoffe lautet bekanntlich in symmetrisch integrierter Form  $K = \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right) \left(\frac{1}{C_{t_2}} - \frac{1}{C_{t_1}}\right)$ , wo K eine Konstante,  $C_{t_2}$  und  $C_{t_1}$  die Konzentration eines der bei der Reaktion verschwindenden Stoffes zu den Zeiten  $t_2$  und  $t_1$  bedeuten. In unserem Falle wird die Konzentration der verschwindenden, leitenden Base durch die molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Restwertes für das entstehende NaCl  $\mu_t$  gemessen; die Formel lautet also entsprechend  $K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{\mu_{t_2}} - \frac{1}{\mu_{t_1}}\right)$ . Für die Reaktion I. Ordnung ergibt sich ganz analog  $K_2 = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log \frac{\mu_{t_1}}{\mu_{t_2}}$ .

Wie nachfolgende Tabelle zeigt, stimmen die nach dem Gesetz II. Ordnung berechneten Konstanten ganz gut, während die nach dem Gesetz I. Ordnung berechneten entschieden einen Gang zeigen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **372**, 326 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 3109 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 278 [1900].