

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	69.11	68.06	67.88	67.96	— pCt.
H	6.81	6.84	6.91	6.90	— »
N	7.33	—	—	—	7.35 »

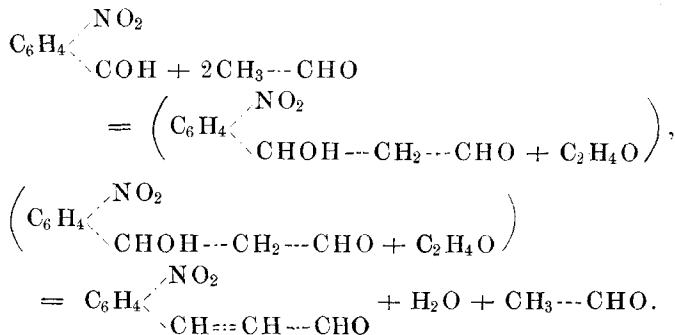
Indessen nähern sich die gefundenen Zahlen doch so weit den berechneten, dass man annehmen darf, in dem Körper liege in der That der gesuchte nitrirte Kohlenwasserstoff vor, eine Annahme, mit der auch neben seiner Bildungsweise seine Fähigkeit im Einklang steht, in Chloroformlösung Brom zu addiren.

468. Alfred Einhorn: Ueber Condensationen mit Ortho-nitrozimmtaldehyd.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Untersuchungen von Baeyer und Drewsen¹⁾ haben gelehrt, dass der Orthonitrobenzaldehyd sich mit Aldehyd in der Weise zu verbinden im Stande ist, dass Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd entsteht, welches noch ein Molekül Aldehyd locker gebunden enthält. Dieser Körper geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bekanntlich in Orthonitrozimmtaldehyd über, wobei Aldehyd und Wasser abgespalten werden:



Es ist mir nun gelungen, den Orthonitrozimmtaldehyd nochmals mit Acetaldehyd zu condensiren, und zwar auf folgende Weise: Der Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2205.

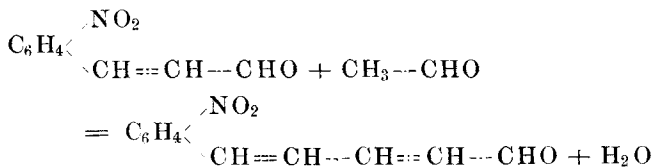
zimmtaldehyd wird mit der 7—8fachen Menge Aldehyd, welcher frisch hergestellt sein muss, übergossen. Trotzdem dabei keine vollständige Auflösung erfolgt, lässt man hierzu nach und nach tropfenweise 6procentige Natronlauge fließen. Die alkalische Reaktion verschwindet zunächst regelmässig, worauf zu achten ist, und mit der Zeit löst sich der in der Flüssigkeit noch suspendirte Nitrozimmtaldehyd auf. Erst wenn man auf 5 g desselben 9—10 ccm Natronlauge zugegeben hat, bleibt die alkalische Reaktion dauernd bestehen, was eine Prüfung mit Curcumapapier anzeigt. Während man Anfangs, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, das Gefäss, in dem die Reaktion ausgeführt wird, mit Eiswasser kühlt, lässt man gegen Ende desselben die immer auftretende beträchtliche Wärme sich vollständig entwickeln. Die Lösung wird hierbei allmählich gefärbt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. Beim Erkalten erscheinen nun zarte, glänzende Kryställchen in der Flüssigkeit, deren vollständige Abscheidung man entweder dadurch herbeiführt, dass man die Lösung an der Luft verdunsten lässt, oder, und das ist vortheilhafter, sie in Wasser einträgt. Hierbei scheidet sich dann nach einiger Zeit das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab. Nach dem Abfiltriren wird es am besten nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dann in schönen, schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° erhalten.

Die neue Substanz zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird von saurem schwefligsaurem Alkali aufgenommen, ausserdem entfärbt ihre Lösung in Chloroform und Aether Brom.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

$C_{11}H_9NO_3$ verlangt	Gefunden
C 65.02	64.92 — pCt.
H 4.43	4.85 — »
N 6.89	— 6.9 »

Es ist mithin wahrscheinlich, wenn auch noch nicht sicher erwiesen, dass die vorliegende Verbindung Orthonitrocinnamylacrolein ist, dessen Bildung man durch folgende Gleichung ausdrücken könnte:



In Gemeinschaft mit Hrn. Paul Schillow bin ich mit dem eingehenden Studium dieser Verbindung beschäftigt, deren Reduktion

besonders interessante Resultate verspricht. Condensationen des Ortho-nitrozimmtaldehyds mit Aceton, Brenztraubensäure u. s. w., sollen versucht werden, der Perkin'schen Reaktion ist derselbe schon mit Erfolg unterworfen worden, auch auf den Zimmtaldehyd wird diese Untersuchung ausgedehnt.

München, den 12. August 1884.

469. A. Reuter: Zur analytischen Bestimmung der drei Xylole des Steinkohlentheeröls.

(Eingegangen am 14. August.)

Einige Beobachtungen über das Verhalten der drei Xylole gegen Salpetersäure und Schwefelsäure lassen mir die Zulässigkeit einer approximativen Werthbestimmung des Xylols im Steinkohlentheer, wie sie von Iw. Lewinstein (diese Berichte XVII, 444) angewandt, zweifelhaft erscheinen. Sie mögen hier folgen:

Die Arbeiten von Brückner (diese Berichte IX, 406), Wroblewsky (diese Berichte XII, 1226), Ador und Rilliet (diese Berichte XII, 2300) zeigen, dass man ganz reines Metaxylole durch Behandlung der Xylole mit verdünnter Salpetersäure nicht erhält, auch wenn man, wie die beiden Letztgenannten, durch das gereinigte metaxyloleulfosaure Natron hindurchgegangen. Lewinstein wendet zur Entfernung des Ortho- und Paraxylole aus dem Rohxylole bedeutend stärkere Salpetersäure an. In diesem Falle wird aber das Metaxylole angegriffen. Ich kann eine Salpetersäure von der angegebenen Concentration direkt zur Darstellung der Metatoluylsäure empfehlen. Die Ausbeute ist befriedigend und man umgeht das lästige Arbeiten mit Salpetersäure bei 130—150°, wie es von Brückner und Ador und Rilliet ausgeführt. Aus gereinigtem metaxyloleulfosaurem Natron dargestelltes Metaxylole kocht man mehrere Stunden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (2 Volumen Säure vom specifischen Gewicht 1.4 mit 3 Volumen Wasser verdünnt). Man bläst den unangegriffenen Kohlenwasserstoff im Dampfstrom ab, bis der Kolbenrückstand schwerer als Wasser. Reinigt man nun in bekannter Weise den Kohlenwasserstoff von mitgerissenen Nitroprodukten und Säuren, die freilich schon grösstentheils Metaxyloleprodukte sind, so erhält man leicht ein innerhalb eines Grades siedendes Metaxylole. Dies habe ich nun mit Salpetersäure von oben erwähnter Concentration behandelt, das oben stehende Oel im Dampfstrom destillirt, bis der Rückstand schwerer als Wasser, das Uebergegangene wieder mit der ursprünglichen Sal-