

derivate der Cyansäure und der Stickstoffwasserstoffsäure vorliegen, welche den elektrischen Strom nicht leiten und die Atomkomplexe NCO und N_3 in nicht-ionogenem Zustande enthalten. Die fast vollständig unlöslichen, rotbraunen Krystalle der Verbindung $[\text{CoPyN}_3\text{D}_2\text{H}_2]$ zeichnen sich obendrein noch durch große Beständigkeit aus, was in Anbetracht der Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure recht auffallend erscheint.

0.1628 g Sbst.: 0.0609 g CoSO_4 . — 0.1310 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. Co 14.37, N 27.36.

Gef. » 14.28, » 27.31.

Indem wir uns auf diese wenigen Angaben beschränken, schließen wir unsere Mitteilung mit einer Zusammenstellung der sämtlichen, von uns dargestellten und analysierten, nicht dissoziierbaren Komplexverbindungen der Kobaltidioximinreihe und verweisen betreffs der weiteren Details auf die demnächst erscheinende ausführliche Publikation.

Derivate des Dimethyl-glyoxims.

$[\text{CoNH}_3\text{ClD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{BrD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{JD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoNH}_3\text{NO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$.

$[\text{CoPyClD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyJD}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyNO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$,

$[\text{CoPySCND}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyNCO}\text{D}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPyN}_3\text{D}_2\text{H}_2]$.

$[\text{CoIsochClD}_2\text{H}_2]^1)$, $[\text{CoAcrClD}_2\text{H}_2]^2)$.

Derivate des Methyl-äthyl-glyoxims.

$[\text{CoNH}_3\text{NO}_2\text{D}_2\text{H}_2]$, $[\text{CoPySCND}_2\text{H}_2]$.

Derivate des Methyl-glyoxims.

$[\text{CoClNH}_3\text{D}_2\text{H}_2]$.

497. J. Popovici: Nitrierung des Benzoyl-vanillins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 9. August 1907.)

Nach den Versuchen von Tiemann³⁾ verhalten sich das Vanillin und die Vanillinsäure bei der Nitrierung durch Lösen in konzentrierter Salpetersäure völlig analog, indem sie beide vollständig oxydiert werden. Zu neuen Nitroderivaten des Aldehyds gelangte Pschorr⁴⁾, indem er an Stelle des Vanillins die Derivate desselben, das Acetvanillin und den Vanillinmethyläther, in Salpetersäure löste und die Nitroprodukte durch Ausfällen mit Wasser isolierte.

¹⁾ Isoch = Isochinolin. ²⁾ Acr = Acridin.

³⁾ Diese Berichte 9, 945 [1876]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 3405 [1899].

Pschorr stellte fest¹⁾, daß die Nitrogruppe in den beiden Fällen eine verschiedene Stellung einnahm. Es wurde nun das Verhalten des Benzoyl-vanillins, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO C_6H_5)(1:3:4)$, beim Nitrieren durch Lösen in kalter, konzentrierter Salpetersäure untersucht. Die analytische Untersuchung des mit Wasser aus der Salpetersäurelösung gefällten und isolierten Benzoylnitrovanillins ergab, daß in den Kern des Vanillins nur eine Nitrogruppe eintrat, die die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe einnahm.

Diese Stellung ergibt sich aus dem Vergleich mit dem durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf (*v*)-*o*-Nitrovanillin erhaltenen (*v*)-*o*-Nitrobenzoylvanillin. Beide Vanillinderivate erweisen sich in ihren physikalischen Eigenschaften als völlig identisch. Eine Mischprobe der beiden Produkte hat keine Änderung des Schmelzpunktes hervorgerufen.

Die beiden Phenylhydrazone erwiesen sich ebenfalls als identisch. Durch Alkali wurde die Verbindung in Benzoësäure und (*v*)-*o*-Nitrovanillin gespalten. Daraus geht hervor, daß, wenn im Vanillin die Hydroxylgruppe den Benzoylrest enthält, ebenso wie beim Acetvanillin, die Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe eintritt und ein vizinales Derivat entsteht. Die Ausbeute von ca. 70% der Theorie an (*v*)-*o*-Nitrobenzoylvanillin läßt leicht erkennen, daß die Reaktion hauptsächlich nur in einer Richtung verlaufen ist.

Experimentelles.

Benzoyl-vanillin, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(O.CO C_6H_5)$.

Die von Tiemann²⁾ in nicht ganz reinem Zustande erhaltene Verbindung wurde später von Wörner³⁾ beschrieben. In einer Stöpselflasche werden 5 g Vanillin und 4.6 g (die berechnete Menge) Benzoylchlorid mit 30—40 ccm 10-prozentiger Kalilauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs geschüttelt. Die entstandene Emulsion erstarrt allmählich und setzt sich in farblosen Kugeln am Boden der Flasche ab. Es wird abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in weißen Prismen, die bei 78° schmelzen. Die Verbindung stimmt völlig überein mit der von Wörner beschriebenen. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie.

Das in Eisessiglösung dargestellte Phenylhydrazon des Benzoylvanillins krystallisiert in gelblichen, gut ausgebildeten Prismen aus, die bei 209—210° (korrig.) schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

¹⁾ Ibid.

²⁾ Diese Berichte 7, 620 [1874].

³⁾ Diese Berichte 29, 144 [1896].

0.2001 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{21}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.10.

(*v*-)*o*-Nitro-benzoylvanillin,
 $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O.CO.C_6H_5)(1:2:3:4)$.

Die Nitrierung des Benzoylvanillins wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie sie von Pschorr bei der Darstellung des (*v*-)*o*-Nitroacetovanillins¹⁾ beobachtet worden sind, vorgenommen.

5 g gut getrocknetes Benzoylvanillin werden in die 4-fache Menge gut gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen und die Temperatur der Lösung zwischen 0° bis —10° gehalten. Nachdem alles zugegeben worden ist, gießt man die Reaktionsmasse in Eiswasser, wobei sich das Nitroprodukt als anfangs öliger, bald fest werdender Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Aus Eisessig (löslich 1:5) krystallisiert das Nitrobenzoylvanillin in farblosen, dicken Prismen, die bei 97° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger löslich in Wasser.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf (*v*-)*o*-Nitrovanillin nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Verbindung zeigt dieselben Eigenschaften.

0.1388 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{15}H_{11}O_6N$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.61.

Das Phenylhydrazon des (*v*-)*o*-Nitrobenzoylvanillins wurde aus Eisessiglösung in goldgelben Tafeln erhalten, die bei 192° schmolzen.

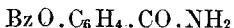
0.1314 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{21}H_{17}O_5N_3$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.60.

498. K. Auwers: Über die Acylderivate des Salicylamids und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Vor etwa zwei Jahren²⁾ wies ich darauf hin, daß die von Titherley und Hicks³⁾ beschriebenen isomeren Benzoate des Salicylamids nicht desmotrope Substanzen im Sinne der Formeln



Schmp. 144°, labil



Schmp. 208°, stabil

darstellen könnten, sondern daß die höher schmelzende Modifikation als das *N*-Benzoat, $HO.C_6H_4.CO.NH.Bz$, aufzufassen sei, und schloß

¹⁾ Diese Berichte 32, 3405 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3256 [1905].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 1207 [1905].