

Acylierung des *p*-Nitro-*p*-nitroso-stilbendiols.

0.3 g wurden in ein Gemisch von 3 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eingetragen und $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, dann noch einige Minuten auf 40–45° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte sehr bald Krystallisation; die Substanz wurde mit verdünnter Natronlauge gut durchgerührt und filtriert. 0.3 g. Durch rasches Umlösen kleiner Mengen aus Alkohol läßt sich das Produkt krystallisiert erhalten und bildet ein Gemisch von sehr feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln und etwas größeren, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt gegen 213° unter lebhaftem Aufschäumen. Es liegt anscheinend ein Gemisch von viel Monoacetylverbindung des zugehörigen Benzoins und etwas Diacetylverbindung des Stilbendiols vor.

0.1231 g Sbst.: 9.0 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{16}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.35.

$C_{18}H_{14}O_7N_2$. » » 7.57. » » 8.35.

Günstiger verläuft die Benzoylierung, wobei hauptsächlich zwei Benzoylgruppen eintreten, doch konnte auch diese Substanz nicht ganz rein erhalten werden.

1 g Dinitro-desoxybenzoin-cyanid wurde mit 50 ccm Wasser und Natronlauge in Lösung gebracht und das Filtrat mit Natriumbicarbonat und 3 g Benzoylchlorid versetzt. Das Produkt wurde vollständig krystallinisch und schied sich nach dem Lösen in warmem Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure allmählich in Körnern ab, die fast völlig einheitlich erschienen. Sie schmelzen gegen 214° unter Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung und sind im allgemeinen schwer löslich, leichter in Eisessig. Die Substanz wird von alkoholischem Kali mit gelber Farbe gelöst, ebenso, aber schwieriger, von wäbrigem Alkali beim Erhitzen.

0.1133 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 759 mm).

Dibenzoyl-nitro-nitroso-stilbendiol, $C_{28}H_{18}O_7N_2$. Ber. N 5.67. Gef. N 6.26.

Benzoyl-dinitro-desoxybenzoin, $C_{22}H_{14}O_6N_2$. » » 6.96. » » 6.26.

45. C. Harries: Notiz über das Glyoxal.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. Januar 1913.)

In Gemeinschaft mit P. Temme¹⁾ habe ich gezeigt, daß das lange bekannte, feste, käufliche Glyoxal beim Erhitzen mit Phosphorperoxyd das monomere, mit grünem Dampf destillierende Glyoxal vom Sdp. 51° liefert. In der Vorlesung habe ich schon seit Jahren demonstriert, daß man das feste Glyoxal auch ohne Zusatz von Phos-

¹⁾ B. 40, 166 [1907].

phorpentoxyd durch Erhitzen in einem Reagensglas depolymerisieren kann, was durch das Auftreten von grünen Dämpfen sichtbar wird.

Man braucht also zur Depolymerisierung kein Phosphorpentoxyd. Indessen geht das so gewonnene Destillat immer sofort beim Herausnehmen aus der Kältemischung wieder in das Polymere über. Der Grund hierfür konnte nur darin bestehen, daß das feste Glyoxal Wasser enthielt. Dieses Wasser ist allerdings nicht leicht zu entfernen. Es wurde gefunden, daß man ein ziemlich wasserfreies polyméres Glyoxal durch mehrtägiges sorgfältiges Trocknen der käuflichen festen Verbindung im Vakuum bei ca. 95° über Phosphorpentoxyd erhalten kann. Destilliert man das so vorbereitete feste Glyoxal für sich und fängt die Dämpfe in guter Kältemischung auf, so erhält man das monomere Produkt von den früher angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute scheint aber nicht wesentlich günstiger als nach dem Verfahren mit Phosphorpentoxyd zu liegen, so daß ich der älteren Methode, die das langwierige Trocknen vermeidet, den Vorzug gebe.

Kürzlich hat J. Meisenheimer ¹⁾ mitgeteilt, daß ihm die Überführung des polymeren Methylglyoxals in monomeres durch einfaches Erhitzen gelungen sei. Er hat dabei festgestellt, daß das monomere Methylglyoxal eine gelbe Flüssigkeit bildet, welche bei 72° unter Bildung eines grünen Dampfes siedet. In der oben erwähnten Arbeit waren bereits Vorversuche abgegeben, die gezeigt hatten, daß beim Destillieren des polymeren Methylglyoxals mit Phosphorpentoxyd eine gelbe Flüssigkeit entsteht, die etwas höher als Glyoxal mit grünem Dampfes siedet; der Siedepunkt, der damals zu ca. 71° beobachtet wurde, ist leider anzugeben unterlassen worden.

J. Meisenheimer hat diese Angabe zwar zitiert, aber nur nebenbei in einer Fußnote, während sie doch wohl etwas mehr Würdigung verdient hätte, da dadurch die Möglichkeit, daß das polymere Methylglyoxal, ebenso wie das Glyoxal depolymerisiert werden könne, vollständig klargelegt war.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch kurz auf einen anderen Punkt in der Arbeit von Meisenheimer zurückkommen.

Er zählt am Schluß seiner von mir in experimenteller Beziehung sehr geschätzten Arbeit die verschiedenen Methoden zur Gewinnung von Methylglyoxal auf und erwähnt dabei, daß er mit dem von mir gefundenen, auf der Spaltung des Mesityloxyd-ozonids mit Wasser beruhenden Verfahren keine »guten Erfahrungen« gemacht habe. Diese Bemerkung halte ich für nicht recht angebracht, denn ich habe schon

¹⁾ B. 45, 2635 [1912].

in Gemeinschaft mit Türk¹⁾ früher ganz ausführlich dargelegt, wieso die geringen Ausbeuten an Methylglyoxal aus den Ozoniden zu erklären sind, und warum sich die Ozonidmethode zur Darstellung des Methylglyoxals nicht empfiehlt.

46. Otto N. Witt und D. Uerményi: Untersuchungen über substituierte Aryl-sulfamide.

(Eingegangen am 23. Januar 1913.)

Die substituierten Aryl-sulfamide, welche sich durch die Einwirkung von Sulfochloriden auf primäre und sekundäre aromatische Aminbasen leicht darstellen lassen, sind schön krystallisierende Substanzen, welche ohne Mühe in reinem Zustande gewonnen werden können. Die von Primärbasen sich ableitenden haben sauren Charakter und sind in Alkalien leicht löslich, während die Abkömmlinge der Sekundärbasen neutral und in wäßrigen Flüssigkeiten unlöslich sind. Auf diesen Unterschied gründete Hinsberg schon 1890²⁾ ein elegantes Verfahren zur Unterscheidung und Trennung von Primär-, Sekundär- und Tertiärbasen, während der eine von uns in Gemeinschaft mit Georg Schmitt³⁾ 1894 zeigte, daß die von den Primärbasen sich ableitenden Verbindungen dieser Art nicht nur alkalilöslich sind, sondern auch in anderer Hinsicht ein Verhalten zeigen, welches an das der Phenole erinnert.

Wenn trotz des gutartigen Charakters dieser Substanzen das Hinsbergsche Verfahren nicht die Verbreitung gefunden hat, welche es verdient, so liegt dies hauptsächlich wohl an den Schwierigkeiten, welchen man begegnet, wenn man aus den im Zustande der Reinheit hergestellten Sulfamiden durch Verseifung die in ihnen enthaltenen Basen zu isolieren versucht. Gegen starke Alkalien sind die Sulfamide ganz unempfindlich, aber auch dem Angriff durch Säuren setzen sie Widerstand entgegen.

Für eine Untersuchung, über welche später berichtet werden soll, wurden möglichst reine aromatische Sekundärbasen gebraucht, dies war die Veranlassung zu der vorliegenden Studie, welche zunächst nur eine Revision der für die Verseifung substituierter Arylsulfamide sich anbietenden Methoden ins Auge faßte, in ihrem weiteren Verlauf aber auch zu unerwarteten Resultaten führte.

Hinsberg empfahl (loc. cit.) die Verseifung der nach seinem Verfahren durch Alkalibehandlung getrennten Sulfamide durch Er-

¹⁾ A. 374, 338 [1910]. ²⁾ B. 23, 2963 [1890]. ³⁾ B. 27, 2370 [1894].