

214. Walther Borsche: Zur Kenntniss des Benzolazosalicylaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Vom Oxyazobenzol sich ableitende Aldehyde, welche die Aldehyd- und Hydroxyl-Gruppe an denselben Benzolkern gebunden enthalten, sind bisher nur wenige bekannt. Was man über solche Verbindungen weiss, verdankt man einer Untersuchung von Tummel¹⁾, der mehrere Aldehyde der angegebenen Constitution durch Kuppelung von Salicylaldehyd mit den entsprechenden Diazoverbindungen erhielt.

Versuche über den Einfluss, den am Benzolring stehende Doppelbindungen auf einige Eigenschaften ausüben, die durch die Gegenwart mit ihnen an einem Kern stehender salzbildender Gruppen dem Molekül verliehen werden, liessen es mir wünschenswerth erscheinen, auch einige Condensationsproducte obiger Aldehyde darzustellen und mit ihnen zu experimentiren. Dieses Ziel schien auf zwei Wegen erreichbar zu sein: einmal, indem geeignete aromatische Oxyaldehyde mit einer »activirten« (durch Nachbarschaft einer Doppelbindung reactionsfähig gewordenen) Methylengruppe condensirt und die entstehenden Körper mit Diazobenzol gekuppelt wurden; oder zweitens, indem zuerst der Oxyazoaldehyd dargestellt und dieser dann als Component bei Condensationsversuchen verwandt wurde. Ein Vergleich der nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate liess die zweite als die vortheilhaftere erscheinen. Da aber, nach den Angaben von Tummel, die Darstellung des Benzolazosalicylaldehyds durch Kuppelung nicht immer glatt verläuft, versuchte ich, das nöthige Versuchsmaterial mir durch eine andere Reaction zu verschaffen; eine solche fand sich in der Einwirkung von Chloroform auf eine stark alkalische Lösung von Oxyazobenzol.

Darstellung von 3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyd aus 4-Oxyazobenzol.

30 g Oxyazobenzol, wie man es durch Kuppeln von Phenol mit Diazobenzol und Fällen der filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd erhält, werden mit 140 g Natronlauge in 600 ccm Wasser gelöst. Dann verbindet man den Kolben, der die Flüssigkeit enthält, mit einem Rückflusskühler und lässt langsam (im Verlauf von etwa 4 Stunden) 100 g Chloroform zutropfen, indem man durch häufiges Umschütteln für gute Mischung sorgt und die Temperatur während der ganzen Reaction zwischen 55 und 60° erhält. Man lässt bei derselben Temperatur stehen, bis alles Chloroform zersetzt ist; aus der erkal-

¹⁾ Ann. d. Chem. 251, 174.

tenden Masse scheidet sich allmählich die Natriumverbindung des gebildeten Oxyaldehyds in glänzenden Blättchen ab.

Die weiteren Operationen bis zum Umkrystallisiren des Rohaldehyds nimmt man wegen des intensiven Geruches nach Phenylcarbylamin, der den Reactionproducten anhaftet, zweckmässig unter einem gut ziehenden Abzug vor. Man filtrirt, kocht das auf dem Filter Zurückbleibende mehrfach mit heissem Wasser aus, wobei mit der Natriumverbindung zugleich abgeschiedenes Harz ungelöst zurückbleibt, und fällt aus der rothgelben Lösung seines Salzes den Aldehyd durch verdünnte Essigsäure. Er scheidet sich in voluminösen, gelben Flocken ab, die man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol leicht weiter reinigen kann.

Die dunkelrothbraune Flüssigkeit, aus der das Benzolazosalicylaldehydnatrium sich abgeschieden hat, enthält noch ziemlich viel unverändertes Oxyazobenzol. Man kann dieses leicht so weit reinigen, dass man es noch einmal auf Aldehyd verarbeiten kann, wenn man folgendermaassen verfährt. Man sättigt in einem Becherglase mit Kohlensäure, wobei sich ein zähflüssiges, dunkelrothes Harz am Boden des Gefässes abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird abgossen und das Product mit reinem Wasser durchgerührt, die entstandene lehmfarbige Suspension mit einem Ueberschuss von Essigsäure versetzt und einen Tag sich selbst überlassen. Das dann abgeschiedene Oxyazobenzol ist zwar noch sehr unrein, lässt sich aber gut abfiltriren und trocknen. Es giebt bei der Behandlung mit Chloroform und Alkali naturgemäss eine etwas geringere Ausbeute von Aldehyd als frisch vorbereitetes Material.

Aus 100 g Phenol erhielt ich so 20 g reinen Benzoylazosalicylaldehyd.

Dieser zeigte in seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit den Angaben von Tummelley; es war also, wie auch sonst bei der Darstellung von Oxyaldehyden nach dem Verfahren von Tiemann und Reimer, die Aldehydgruppe in Orthostellung zum Hydroxyl getreten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 128° schmelzenden Nadelchen und Blättchen. Die Analyse derselben ergab

$C_{13}H_{11}N_2O_2$. Ber. C 68.98, H 4.46, N 12.41
Gef. » 69.39, 68.86, » 4.65, 4.46, » 12.65.

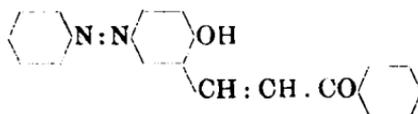
Mischt man eine warme alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer solchen von Phenylhydrazin, so scheidet sich alsbald das Benzolazosalicylaldehydphenylhydrazon krystallinisch ab. Aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, gelbe Blättchen, die bei 198—199° schmelzen (Tummelley giebt als Schmelzpunkt 200° an).

$C_{19}H_{16}N_4O$. Ber. N 17.75. Gef. N 17.97.

Benzolazosalicylidenanilin wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Anilin erwärmt; es krystallisirt aus Alkohol in braunen, bei 135—136° schmelzenden Nadeln.

$C_{19}H_{15}N_3O$. Ber. N 13.98. Gef. N 14.31.

3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenon,



5 g Benzolazosalicylaldehyd wurden in der zehnfachen Menge siedenden Alkohols gelöst, 3 g Acetophenon und nach und nach 20 ccm 25-procentiger Natronlauge hinzugefügt. Nach einigen Stunden beginnt die Natriumverbindung des Benzolazosalicylidenacetophenons sich in Krystallen abzuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt und durch Zusatz von Essigsäure das Oxyketon in Freiheit gesetzt. Dasselbe löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, wenig in beissem Benzol. Aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform wurde es in orangeröthen Krystallwarzen erhalten; es schmilzt unter Zersetzung bei 187—188°.

$C_{21}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 76.79, H 4.91, N 8.56.
Gef. » 76.84, » 4.81, » 8.90.

Das Natriumsalz der Verbindung bildet prachtvoll granatrothe Blätter mit grünem Metallreflex auf den Flächen; es ist in Wasser sehr wenig löslich, leichter in verdünntem Alkohol und wird schon durch Kohlensäure zerlegt.

Benzolazosalicylidenacetophenon aus *o*-Oxybenzalacetophenon und Diazobenzol.

Das Resultat einiger Versuche in dieser Richtung war, wie bereits in der Einleitung bemerkt, nicht sehr befriedigend.

Das zu diesem Zweck erforderliche *o*-Oxybenzalacetophenon wurde in Anlehnung an die Angaben von Bablich und v. Kostanecki¹⁾ in folgender Weise dargestellt.

2 g Salicylaldehyd und 2 g Acetophenon wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natronlauge in 2 ccm Wasser versetzt; die Mischung erstarrte fast momentan zu einer gelblichen, harten Masse, die sich auf Hinzufügen von 10 ccm Wasser jedoch rasch und vollständig mit rother Farbe löste. Nach zweitägigem Stehen wurde die klare Lösung mit viel Wasser verdünnt

¹⁾ Diese Berichte 29, 233.

Ausscheidung von *o*-Oxybenzalacetophenon beobachtete ich dabei nicht —, filtrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das entstandene *o*-Oxybenzalacetophenon in gelblichen Krystallblättchen gefällt¹⁾, die, auf Thon getrocknet, bei 150° schmolzen; die oben genannten Autoren fanden für die durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Verbindung den Schmp. 153—155°.

1 g Oxybenzalacetophenon wurde in üblicher Weise mit Diazobenzol gekuppelt; das Natriumsalz der Azoverbindung, das sich bei der Reaction mit viel Harz vermischt abschied, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem, verdünntem Alkohol gereinigt, dann durch Essigsäure zerlegt. Aus dem immer noch mit viel Harz gemengten Niederschlag wurde durch weiteres Reinigen eine Substanz erhalten, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als identisch mit dem auf die andere Weise gewonnenen Benzolazosalicylidenacetophenon erwies.

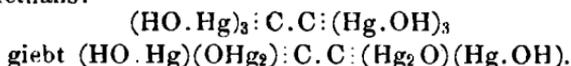
Ich bin mit Hrn. Bolser zusammen beschäftigt, diese Verbindung nach verschiedener Richtung etwas eingehender zu studiren. Wir beabsichtigen, auch andere Oxyazoaldehyde darzustellen und in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, und hoffen, in einiger Zeit Weiteres über ihre Ergebnisse berichten zu können.

215. K. A. Hofmann: Ueber das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie ich vor längerer Zeit in diesen Berichten²⁾ veröffentlicht habe, entsteht aus gelbem Quecksilberoxyd beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge eine Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_4H_2$. Aus der Existenz des sehr beständigen Chlorids, $C_2Hg_6Cl_6$ ³⁾, folgt ohne Weiteres, dass alle Quecksilberatome an Kohlenstoff gebunden sind; die allerdings sehr schwierige Zersetzung mit Hydrazinhydrat in der Hitze lieferte Aethan⁴⁾, woraus sich für das Chlorid die Constitution $Cl_3Hg_3:C:C:Hg_3Cl_3$ ergibt. Die Base lässt sich aus diesem Chlorid regeneriren, weshalb ich sie auffasse als ein theilweises Anhydrid des durch sechs $Hg.OH$ -Gruppen substituirtten Aethans:



¹⁾ Man vermeidet so leicht die Verunreinigung des Oxybenzalacetophenons mit HCl (cf. diese Berichte 29, 234).

²⁾ Diese Berichte 31, 1904. ³⁾ loc. cit. 1906. ⁴⁾ loc. cit. 1905.