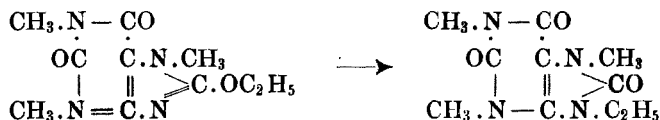


Aus 2 g Methoxycafein waren 1.8 g roher Tetramethylharnsäure entstanden, die Umwandlung war also nahezu vollständig.

Auf demselben Wege kann man aus dem Aethoxycafein (Schmp. 140°), die noch nicht beschriebene Trimethyl-äthyl-harnsäure erhalten. Sie muss aus Analogiegründen als 1.3.7-Trimethyl-9-äethyl-2.6.8-Trioxypurin aufgefasst werden:



Als günstigste Bedingung zur Umlagerung erwies sich ein 4-stündiges Erhitzen auf 240°. Im Uebrigen waren die Erscheinungen den oben erwähnten ähnlich. Das Product wurde aus Alkohol in kleinen Täfelchen von langgestreckt-sechseckigem Umriss erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 197—198°. Die Ausbeute war fast ebenso gut, wie im oben beschriebenen Fall.

0.1200 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 27.1 ccm N (15°, 750 mm.)

C₁₀H₁₄O₃N₄. Ber. C 50.42, H 5.88, N 23.53.
Gef. » 50.18, » 6.02, » 24.00.

327. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Versuche, die wir in vorliegender Arbeit beschreiben, bilden die Fortsetzung der in unserer letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand gemachten Mittheilung¹⁾; sie handeln also über die Umwandlungen, die das Licht hervorzurufen im Stande ist, bei den Körpern, welche die Nitro- oder Nitroso-Gruppe enthalten.

Nitrobenzol und absoluter Alkohol.

Die Wechselwirkung, die zwischen Nitrobenzol und Aethylalkohol unter dem Einfluss des Lichtes statt hat, wurde bisher noch nicht eingehender untersucht: in unserer jüngsten Veröffentlichung erwähnten wir jedoch, dass wir in Kurzem hierauf wieder zurückzukommen hofften. Bekannt war bisher, dass, ausser anderen Körpern, aus Nitrobenzol und Alkohol Anilin und Acetaldehyd entstehen; es war daher

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

unsere Aufgabe, die Natur den anderen, gleichzeitig mit dem Anilin entstehenden Körper aufzuklären.

Als wir nun diesen Versuch unter Anwendung von absolutem Alkohol an Stelle von verdünntem, wie bei unserem ersten Versuch seiner Zeit in Rom, wieder anstellten, erhielten wir ein etwas^s verschiedenes Resultat. Die Ausbeute an basischen Producten war, wohl besser, aber die Gegenwart von Acetaldehyd konnten wir diesmal nicht bestätigen.

Die basischen Producte bestehen vorwiegend aus Chinaldin; Anilin ist nur in geringerer Menge vorhanden und begleitet von anderen basischen Körpern, die wir bisher noch nicht näher bestimmen konnten. Die Reaction ist, wie man sieht, eine complicirte, und wir haben uns vorgenommen, sie unter Anwendung von mehr Material nochmals eingehender zu verfolgen.

Wir setzten während des vorigen Sommers im Ganzen 60^g Nitrobenzol, in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, dem Lichte aus. Die braun gewordene Lösung wurde sodann im Wasserbade destillirt: in dem übergelassenen Alkohol die Gegenwart von Aldehyd nachzuweisen, gelang uns nicht. Nachdem zu dem Rückstand verdünnte Salzsäure gegeben war, wurde im Wasserdampfstrom weiter destillirt. So ging alles unverändert gebliebene Nitrobenzol über.

Der Rückstand von dieser letzteren Destillation wurde nun mit Alkali übersättigt und die übergegangenen freien Basen mit verdünnter Salzsäure eingedampft. Aus 60 g Nitrobenzol erhielten wir so 6.6^g salzsaure Salze.

Die Trennung des Chinaldins gelingt leicht mit Hilfe des Chloroplatinats. Giebt man nämlich zu der mässig concentrirten Lösung des eben erwähnten salzsauren Salzgemisches eine concentrirte Lösung von Platiuchlorid, so fällt fast alles Chinaldin aus. Das Chloroplatinat lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, woraus wir es in Gestalt langer, orangerother, bei 229^o schmelzender Nadeln erhielten.

$(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 34.49, H 2.87, Pt 27.99.
Gef. » 35.54, » 3.17, » 27.69.

Leider fehlen in der betreffenden Literatur die Angaben über Schmelzpunkte auch der charakteristischen und gewöhnlichsten Chinolin-salze fast immer. Für das Chinaldinchloroplatinat fanden wir den Schmp. 226^o angegeben, indessen genügte diese Angabe natürlich allein nicht, um die Natur unserer Base sicher festzustellen. Wir stellten uns daher aus reinem Chinaldin das Chloroplatinat und Chloroaurat dar und fanden für diese beiden Salze die entsprechenden Schmelzpunkte 229^o und 155^o. Einen Theil unseres oben erwähnten Chloro-

platinats führten wir dann in die entsprechende Chlorgoldverbindung über, und fanden deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 155°.

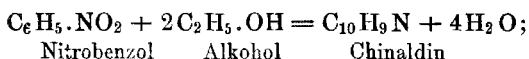
Die Schmelzpunkte der gleichfalls von uns aus reinem Lepidin dargestellten entsprechenden Verbindungen fanden wir bei 225—226° und 191—192°.

Die von uns erhaltene Base ist also zweifelsohne Chinaldin.

Die Trennung des Anilins wurde uns erschwert durch die geringe Menge des vorliegenden Products und die Gegenwart noch anderer Basen. Wir verfahren in der Weise, dass wir die ganze Menge des mit Platinchlorid nicht ausgefallten Basengemisches acetylirten, um so das Anilin in Gestalt von Acetanilid charakterisiren zu können. Wir erhielten auch in der That nach Kochen der freien Basen mit Essigsäureanhydrid ein krystallinisches Product, das indessen nur zum Theil aus Acetanilid bestand. Durch wiederholtes Krystallisiren aus siedendem Wasser gelang es uns, daraus eine schwerer lösliche Verbindung vom Schmp. 174—175° abzuscheiden, deren eingehendere Untersuchung wir jedoch leider wegen der relativ geringen Menge aufgeben mussten; der in Wasser löslichere Antheil zeigte den Schmp. 112° und erwies sich in der That als Acetanilid. Durch Eindampfen mit Schwefelsäure erhielten wir daraus schwefelsaures Anilin, das wir mit der Chromatreaction nachwiesen, und durch Umwandlung mit salpetrigsaurem Natrium Phenol, aus dem wir Tribromphenol vom Schmp. 94° erhalten konnten.

Die Mutterlaugen, aus denen sich die erwähnten Acetylverbindungen abschieden, enthielten in sehr geringer Menge noch eine andere, nicht acetylibare, wahrscheinlich tertiäre Base, verschieden vom Chinaldin; es gelang uns daraus, ein Pikrat vom Schmp. 168—169° zu erhalten.

Die Reaction, die zwischen Nitrobenzol und Alkohol statt hat, lässt sich nicht in einer Gleichung wiedergeben. Man könnte annehmen, dass die Hauptumwandlung in folgender Weise von Statten ginge:



aber natürlich würde man hierbei nicht die Bildung von Anilin und der anderen, in kleineren Mengen vorhandenen Basen berücksichtigen. Vielleicht sind aber gerade diese Letzteren geeignet, uns einen tieferen Einblick in den ganzen Mechanismus der Reaction zu gestatten. Ausserdem wäre noch zu bemerken, dass das wiedergewonnene Nitrobenzol geringe Menge einer Aldehydverbindung enthält, die durch den Geruch an die Condensationsproducte des Aldehyds erinnert. Es könnte aber auch sein, dass die ersten Producte, die durch Wechselwirkung von Nitrobenzol auf Alkohol entstehen, Anilin und Acetaldehyd sind, dass Letzteres sich condensire und mit dem

Anilin in Reaction trete, um das Chinaldin und die anderen, bisher noch unbekanntenen Basen zu liefern. Wie nun auch dieser verwickelte Process zu erklären ist, so viel steht fest, dass die Skraup'sche Synthese, die von so grosser Bedeutung für die Entwicklung eines wichtigen Kapitels der organischen Chemie war, eine Reaction ist, die auch ohne Zuhülfenahme von energischen Katalysatoren, wie es die Mineralsäuren sind, sich von selbst vollzieht.

Nitrotoluole und Alkohol.

Das Verhalten der Nitrotoluole entspricht dem des Nitrobenzols; wir haben alle drei in Arbeit genommen und gefunden, dass das *m*-Nitrotoluol die beste Ausbeute an basischen Producten liefert. Die anderen beiden ergaben uns eine so geringe Menge an Basen, dass wir von weiterer Untersuchung Abstand nehmen mussten. In jedem Fall steht fest, dass der Gang der Reaction in allen drei Fällen qualitativ derselbe ist: Es bilden sich die entsprechenden Methylchinaldine gleichzeitig mit den Toluidinen.

Während des ganzen vergangenen Sommers wurde jedes der drei Nitrotoluole (10 g), in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, dem Lichte ausgesetzt. Die folgende Behandlung war genau dieselbe, wie oben beim Nitrobenzol beschrieben. Die Ausbeute an Basen war folgende: Aus *m*-Nitrotoluol wurden 1.1 g salzsaures Salz (d. h. ca. 10 pCt., wie beim Nitrobenzol) erhalten, die beiden anderen hingegen lieferten kaum die Hälfte. In allen drei Fällen war in dem abdestillirten Alkohol kein Aldehyd nachzuweisen.

Die Basen, die wir unter den vom *m*-Nitrotoluol erhaltenen Producten charakterisiren konnten, waren das Methylchinaldin und *m*-Toluidin.

Das Erstere liess sich leicht abscheiden in Gestalt des entsprechenden Chloroplatinats, das sich bei ca. 260° zersetzt (unter vorhergehendem Dunkelwerden von ungefähr bei 230° an) und sich identisch erwies mit dem aus *m*-Toluidin, Paraldehyd und Salzsäure¹⁾ erhaltenen Product.

(C₁₁H₁₁N.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 36.47, H 3.31, Pt 26.91.

Gef. » 36.82, — , » 26.73.

Das *m*-Toluidin erhielten wir aus den Mutterlaugen, und erkannten es an der rothen Färbung, die Salpetersäure in der schwefelsauren Lösung hervorbrachte und an dem röthlichen Schimmer, welche die Aether-Lösung der freien Base beim Versetzen mit Chlorkalklösung²⁾ annahm.

¹⁾ Beilstein IV, 329.

²⁾ Beilstein II, 474.

Verhalten einiger anderer Nitroderivate in alkoholischer Lösung.

Die Reaction, die zwischen Nitrobenzol, sowie den Nitrotoluolen und Alkohol statt hat, scheint keine allgemeine zu sein, wenigstens haben wir bisher keine weiteren Körper, welche die Nitrogruppe enthalten, angetroffen, die einer analogen Umwandlung unterliegen.

Wir haben, immer unter denselben Bedingungen, noch folgende Körper untersucht: *o*-Dinitrobenzol, *m*-Dinitrobenzol, die drei Nitraniline, Nitronaphtalin, aber in allen diesen Fällen gelang es uns nicht, ebenso wenig wie voriges Jahr mit der Pikrinsäure, basische Producte zu erhalten. Die Lösungen wurden immer mehr oder weniger braun gefärbt, aber die Hauptmenge der angewandten Körper blieb unverändert.

Verhalten des *o*-Nitropiperonals.

Unser gemeinschaftlicher Freund Prof. Angeli in Palermo machte uns darauf aufmerksam, dass das *o*-Nitropiperonal, ebenso wenig wie der *o*-Nitrobenzaldehyd, seine schöne Reaction mit Nitrohydroxylamin giebt; dies veranlasste uns, das Verhalten des *o*-Nitropiperonals dem Licht gegenüber zu untersuchen, um zu sehen, ob es dem *o*-Nitrobenzaldehyd analog sich verhielte. Dem ist nun in der That so: *o*-Nitropiperonal verwandelt sich unter dem Einfluss des Lichtes in *o*-Nitrosopiperonylsäure:



und auch hier, wie beim *o*-Nitrobenzaldehyd, hat die Reaction von selbst statt, ohne Mitwirken anderer Körper. Wir haben sie in Benzollösung untersucht, aber sie vollzieht sich gleichfalls auch in anderen Lösungsmitteln.

Wendet man Methyl- oder Aethyl-Alkohol an, so erhält man zweifelsohne, wie beim *o*-Nitrobenzaldehyd, die entsprechenden Esterverbindungen; da sich hierbei indessen mehr braune und harzige, unerquickliche Körper bilden, so gelingt die Reinigung dieser Verbindungen weniger leicht; aus diesem Grunde haben wir uns nun auf die Untersuchung der Bildung der *o*-Nitrosopiperonylsäure beschränkt.

Setzt man eine Lösung von *o*-Nitropiperonal in Benzol (2 g in 50 ccm) dem Sonnenlicht aus, so nimmt die anfangs leicht gelb gefärbte Lösung nach kurzer Zeit eine grüne Farbe an, und nach einem Tage — wir führten diesen Versuch im December aus — beginnt die Abscheidung von gelben, an den Rohrwandungen fest haftenden Krystallen. Je mehr die Abscheidung der Säure fortschreitet, um so mehr verliert die Lösung die grüne Farbe und beginnt sich

zu bräunen. Man thut gut, nicht zu warten, bis die Umwandlung eine vollständige ist, denn die *o*-Nitrosopiperonylsäure verändert sich, zum Unterschiede von der *o*-Nitrosobenzoëssäure, leicht und färbt sich, länger dem Licht ausgesetzt, braun. Zum Zweck der Reinigung entfernt man die Lösung einfach durch Abgiessen und krystallisirt den an den Wänden haftenden krystallinischen Niederschlag aus Essigäther um. Die Nitrosopiperonylsäure erhält man so in Gestalt kleiner, gelber Nadelchen, die zu kleinen Warzen vereint sind und unter Zersetzung zwischen 160° und 165° schmelzen.

$C_8H_5O_5N$. Ber. C 49.23, H 2.56, N 7.18.
Gef. » 49.15, » 2.79, » 7.16.

Aller Wahrscheinlichkeit nach unterliegen auch noch andere aromatische Aldehyde, welche die Nitrogruppe in Nachbarstellung zur Aldehydgruppe enthalten, am Licht einer ähnlichen Umwandlung wie *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitropiperonal. Es scheint aber, dass, wenn die Aldehydgruppe sich in einer Seitenkette befindet, die Nitrogruppe auf Erstere keinen Einfluss mehr hat, denn Nitrozimmtaldehyd z. B. bleibt am Licht unverändert, oder verändert sich wenigstens nur sehr langsam in anderem Sinne.

Verhalten der *o*-Nitrosobenzoëssäure und ihrer Esterverbindungen.

Gelegentlich unserer letzten Mittheilung¹⁾ bemerkten wir, dass, wenn man eine alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd während längerer Zeit dem Lichte aussetzt, die Krystalle von Nitrosobenzoëssäureester, die sich anfangs abscheiden, nach und nach sich wieder auflösen und andere Producte entstehen. Ueber diese weitere Umwandlung der *o*-Nitrosobenzoëssäure und ihrer Ester sind wir heute in der Lage, nähere Mittheilung zu machen.

Zunächst wollen wir hier erwähnen, dass die *o*-Nitrosobenzoëssäure in Benzol fast vollständig unverändert bleibt. Aus 2 g *o*-Nitrobenzaldehyd, der in 10 ccm Benzol gelöst war, erhielten wir nach 9-monatlicher Belichtung 1.85 g *o*-Nitrosobenzoëssäure. Der Rest bestand aus einer schwarzen, harzigen Masse. In methyl- oder äthylalkoholischer Lösung verläuft die Reaction anders; gleichgültig, ob man direct vom *o*-Nitrobenzaldehyd oder vom Ester der Nitrosobenzoëssäure ausgeht, erhält man eine stark braunroth gefärbte Lösung, die ein ziemlich complicirtes Gemisch verschiedener Körper darstellt. Wir haben hauptsächlich die Producte untersucht, die man bei Anwendung einer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Aethylalkohol erhält, aber auch in diesem Falle ist es uns sicher nicht gelungen, schon bei dem

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

geringen in Arbeit genommenen Material, alle Körper, die bei dieser Reaction entstehen, zu bestimmen. Der Alkohol als solcher scheint an der Reaction nicht Theil zu nehmen, denn es lassen sich keine bemerkenswerthen Mengen von Aldehyd beobachten.

Die Körper, die wir haben erkennen und trennen können, sind die folgenden: Der Azoxybenzoësäureäthylester, Nitrobenzoësäureäthylester, ferner die Azoxybenzoësäure und wahrscheinlich auch in sehr geringer Menge Anthranilsäure.

Quantitativ wiegen die beiden ersten vor, die dritte erhielten wir nur in geringerer Menge; ausser diesen Körpern bildet sich in recht beträchtlicher Menge eine harzige oder dickflüssige, unerquickliche, braune, allen Trennungsversuchen Widerstand leistende Masse. Dieses Verhalten des *o*-Nitrosobenzoësäureesters in alkoholischer Lösung bietet die grösste Analogie mit dem des Nitrosobenzols unter Einwirkung wässriger Natronlauge dar, das in ausführlicher Weise von Bamberger¹⁾ untersucht wurde. Ausser anderen Körpern erhielt er hierbei hauptsächlich Azoxybenzol und Nitrobenzol. Wie er ganz richtig bemerkt, handelt es sich hier um einen gegenseitig sich ergänzenden Reductions- und Oxydations-Process: nach allen Beobachtungen, die wir bisher gemacht haben, sind es aber gerade diese Prozesse, die das Licht begünstigt.

Aber ausser den oben erwähnten Hauptproducten, bilden sich aller Wahrscheinlichkeit nach noch viele andere, wie dies aus den Bamberger'schen Beobachtungen am Nitrosobenzol hervorgeht. Der Alkohol übt hier, wie man sieht, eine der wässrigen Natronlauge analoge katalytische Wirkung aus, aber während derselbe in der Kälte und im Dunkeln ein sehr schwacher Katalysator ist, wird im Lichte die Wirkung beschleunigt. Möglicherweise bewirkt dies auch die Wärme. Um vollständigen Aufschluss hierüber zu erhalten, müsste man die Einwirkung des Alkohols auf Nitrosobenzol²⁾ unter dem Einfluss des Lichtes und die der Alkalien auf Nitrosobenzoësäure näher untersuchen.

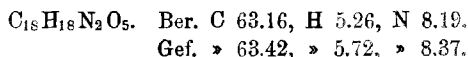
Ein Rohr, enthaltend eine Lösung von 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 100 ccm Alkohol, wurde während des ganzen Sommers der Belichtung ausgesetzt. Die anfangs gebildeten Krystalle, wie wir schon erwähnten, verschwinden nach und nach wieder, während die Lösung eine immer stärkere, rothbraune Färbung annimmt. Bei der oben angegebenen Concentration findet indessen keine völlige Lösung der Krystalle statt. Der unverändert gebliebene Antheil des Esters betrug

¹⁾ Diese Berichte 33, 1939 [1900].

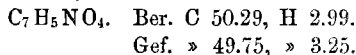
²⁾ Inzwischen hat Bamberger gefunden, dass Nitrosobenzol in analoger Weise auch durch das Licht (in Benzollösung) verändert wird, vgl. diese Berichte 35, 1606 [1902].

in diesem Falle 1.9 g. Nach Abdestilliren des Alkohols, der keine bemerkenswerthen Spuren von Aldehyd enthielt, blieb ein rothbrauner Syrup zurück, der nach und nach krystallinisch erstarrte (8.5 g). Er wurde in der Wärme zunächst mit Petroläther, dann mit Benzol ausgezogen.

Der in Petroläther lösliche Antheil stellt ein intensiv roth gefärbtes Oel dar, das mit Krystallen stark durchsetzt ist. Durch eine Behandlung des ganzen Auszugs mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gelingt es, in geringen Mengen einen sauren Antheil daraus zu entfernen, den wir jedoch schon der geringen Menge wegen nicht näher charakterisiren konnten; der Hauptantheil, aus neutralen Verbindungen bestehend, wurde aus Petroläther weiter gereinigt. Als relativ schwer löslich scheiden sich nach wiederholten Krystallisationen verästelte, licht-fleischfarbene, bei 81—82° schmelzende Prismen ab. Sie haben die Zusammensetzung des Diäthylesters der *o*-Azoxybenzoësäure:



Als relativ leicht löslich in Petroläther wird ein Oel erhalten, das unter 17 mm Druck bei 155—160° überging. Trotz der Destillation behielt dasselbe die intensiv rothe Färbung, die einer Verunreinigung sicher zuzuschreiben ist, denn das Oel bestand fast ausschliesslich aus dem Aethylester der *o*-Nitrobenzoësäure, neben kleinen Mengen von dem entsprechenden Ester der *o*-Amidobenzoësäure. Behandelt man nämlich die ätherische Lösung des ganzen Oeles mit gasförmiger Salzsäure, so scheidet sich Letzterer in Gestalt des Chlorhydrats sofort daraus ab. Die Menge war leider eine so geringe, dass sie zur Analyse nicht ausreichte; trotzdem glauben wir bestimmt annehmen zu können, dass unter den Umwandlungsproducten der *o*-Nitrosobenzoësäure sich auch der Anthranilester befindet. Er würde dem Anilin entsprechen, das Bamberger, ebenfalls in geringer Menge, aus dem Nitrosobenzol erhielt. Der Aethylester der *o*-Nitrobenzoësäure schmilzt bei 30°¹⁾; es erschien uns jedoch vortheilhafter, das Oel, welches sich mit Salzsäure nicht verbunden hatte, in die entsprechende Säure überzuführen und als solche zu analysiren. Wir erhielten sie durch Hydrolyse mit Salzsäure im Rohr und krystallisirten sie aus heissem Wasser weiter um. Die *o*-Nitrobenzoësäure, die so in relativ beträchtlicher Menge erhalten werden konnte, schmolz, entsprechend der Angabe von Widman, der 147° fand, bei 148°.



¹⁾ Beilstein II, 1230.

Der in Benzol lösliche Antheil des ursprünglichen Products besteht aus einer braunen, harzigen Masse, aus der es uns nicht gelang, irgend eine analysirbare Substanz abzuschneiden.

Der schliesslich in Petroläther und Benzol ganz unlösliche Rückstand, ein braungraues Pulver darstellend, wurde aus Methylalkohol unter Zugabe von Thierkohle weiter gereinigt. Wir erhielten so nahezu farblose (mit einem schwachen Stich in's Gelbliche), unter Zersetzung bei 248^o schmelzende Tafeln; dieselben hatten die Zusammensetzung der *o*-Azoxybenzoësäure:



und entsprachen auch völlig deren Eigenschaften¹⁾.

Die Bildung dieser Säure ist zweifelsohne auf die *o*-Nitrosobenzoësäure zurückzuführen, die immer gleichzeitig mit ihrem Aethyl-ester, in mehr oder weniger grösserer Menge, aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss des Lichtes auch in alkoholischer Lösung entsteht.

Nach allem dem hätte man erwarten müssen, unter den Umwandlungsproducten auch die *o*-Nitrobenzoësäure anzutreffen, diese scheint aber zu fehlen; man muss daher annehmen, dass die Nitrosobenzoësäure, indem sie sich zu Azoxybenzoësäure reducirt, einen Theil ihres Sauerstoffs an den Nitrosobenzoëster abgibt und sich so der Nitrobenzoësäureester bildet, der in der That, abgesehen von den verharzten Antheilen, mit das Hauptreactionsproduct darstellt.

Bologna, 6. April 1902.

328. H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden: Addition von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure an Aldehyde.

(Eingegangen am 16. März 1902, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Fr. Sachs.)

Die Substitutionsproducte des Phenylhydrazins reagiren auf Aldehyde und Ketone, soweit bisher bekannt ist, ebenso wie Phenylhydrazin selbst: unter Wasseraustritt bilden sich substituirte Phenylhydrazone, von denen in neuerer Zeit eine grössere Anzahl dargestellt und beschrieben worden ist. Eine Sonderstellung nimmt die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure ein. Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure geht mit Al-

¹⁾ Die *o*-Azoxybenzoësäure (Beilstein IV, 1343) wird von Armschewsky beschrieben als in gelbbraunen Tafeln krystallisirend, die nach Homolka bei 237–242^o schmelzen sollen. Wir haben uns die Verbindung zum Vergleich nach den Angaben von Peter Griess (diese Berichte 7, 1611 [1874]) aus der *o*-Nitrobenzoësäure dargestellt und sie völlig übereinstimmend mit unseren obigen Angaben erhalten.