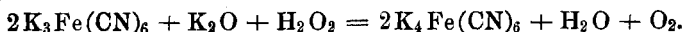


5 g Ferricyankalium wurden im 250 ccm-Kolben in Wasser gelöst, mit Kali stark alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und eine Ferrosulfatlösung aus 5 g Eisenpulver in verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Alsdann wurde auf dem Wasserbade noch 15 Min. weiter erhitzt und nach dem Erkalten auf die Marke aufgefüllt. 25 ccm des alkalischen Filtrates wurden mit Essigsäure neutralisirt, mit etwas Bicarbonat und 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt und, wie unter Ferricyankalium angeführt, zurücktitrirt.

Der Jodverbrauch belief sich auf 15.15 ccm, entsprechend 0.4995 g  $K_3Fe(CN)_6 = 99.9$  pCt. der angewandten Menge, da  $1 K_3Fe(CN)_6 = 1 J, 0.03297$  g  $K_3Fe(CN)_6 = 1$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Es wurden auch Reductionsproben nach dem Verfahren von G. Kassner<sup>1)</sup> mittels Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung ausgeführt, das ausserordentlich rasch zu arbeiten gestattet.



Eine Schwierigkeit scheint uns nur in der richtigen Bemessung der erforderlichen Wasserstoffsperoxydmengen zu liegen. Ist der Ueberschuss hieran zu gross, so nehmen die in Folge der Reduction ziemlich entfärbten Lösungen wieder dunklere Färbung an und sind dann für eine Bestimmung unbrauchbar, weil sie zu hohe Werthe geben. Es wirkt in diesem Falle das Wasserstoffsperoxyd offenbar wieder oxydierend.

10 ccm einer  $\frac{n}{10}$ -Ferricyankaliumlösung wurden mit einigen Cubikcentimetern Normalalkalilauge und 10 ccm ca. 2.5-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Die beinahe momentan entfärbte Lösung wurde zwecks Zerstörung von überschüssigem Peroxyd rasch zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde, wie mehrfach erwähnt, mit Jodlösung titrirt und hiervon 9.95—10 ccm verbraucht. Dieselben entsprechen 99.5—100 pCt. der angewandten Substanzmenge.

Chem. Universitäts-Laborat. (Philos. Abth.), Freiburg i. B.

### 398. Friedrich J. Alway: Ueber Azoxybenzylidenbasen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Nebraska Wesleyan Universität.]

(Eingegangen am 27. Juni 1902.)

Im Frühling des Jahres 1896 hat Gattermann<sup>2)</sup> durch die elektrolytische Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd einen Körper erhalten, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und bei der Oxydation mit Eisenchlorid sowohl *p*-Nitroso-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1890, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3037 [1896].

benzaldehyd als auch einen Aldehyd vom Schmp.  $190^{\circ}$  lieferte. Es wurde zuerst vermuthet, dass hier *p*-Azoxybenzaldehyd vorläge; aber der bei  $190^{\circ}$  schmelzende Körper war gegen Säuren sehr beständig, während Azoxyverbindungen beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sich leicht in Oxyazoverbindungen umlagern. Im Sommer des folgenden Jahres hat Kirpal<sup>1)</sup> einen Körper  $C_{14}H_{10}O_3N_2$  erhalten, der, seiner Darstellungsmethode nach, als *p*-Azoxybenzaldehyd zu betrachten war. Kirpal hat den Schmp.  $194^{\circ}$  gefunden. Seitdem ist, unter dem Titel »Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen«<sup>2)</sup> die folgende kurze Beschreibung erschienen: »Behandelt man *p*-Nitrobenzylanilin oder seine Homologen mit Aetzkalkien in der Wärme, so erhält man das Azoxybenzylidenanilin ( $R.N:CH.C_6H_4$ )<sub>2</sub>( $N_2O$ ), Schmp.  $167^{\circ}$ , bezw. dessen Homologe: *p* Azoxybenzyliden-*o*-toluidin, Schmp.  $185^{\circ}$ , *p*-Azoxybenzyliden-*p*-toluidin, Schmp.  $180^{\circ}$ . Die *p*-Azoxybenzylidenbasen werden durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt in die Anilinbase und *p*-Azoxybenzaldehyd; Letzterer krystallisirt aus heissem Alkohol in gelblichen, kugeligen Aggregaten vom Schmp.  $180^{\circ}$ .«

Wegen dieser nicht übereinstimmenden Angaben über den *p*-Azoxybenzaldehyd habe ich eine gründliche Untersuchung dieses Körpers und seiner Derivate unternommen. Ich hoffe, bald den völligen Beweis seiner Structur erbringen zu können. In einer späteren Abhandlung<sup>3)</sup> werde ich mittheilen, dass die beiden erwähnten Aldehyde von Gattermann und Kirpal identisch sind, und dass der Schmelzpunkt derselben  $189-190\frac{1}{2}^{\circ}$  (uncorr.) oder  $194-195\frac{1}{2}^{\circ}$  (corr.) ist. Nach der Einsendung dieser Abhandlung an die Redaction des Amer. chem. Journ. habe ich ferner gefunden, dass der aus *p*-Nitrobenzylanilin hergestellte Aldehyd identisch ist mit dem nach den Methoden von Gattermann und Kirpal erhaltenen Körper, und dass das *p*-Azoxybenzylidenanilin bei  $185^{\circ}$  (uncorr.), das entsprechende *o*-Toluidin-Derivat bei  $182^{\circ}$  (uncorr.), das *m*-Toluidin-Derivat bei  $133^{\circ}$  (uncorr.) und das *p*-Toluidin-Derivat bei  $188-190^{\circ}$  (uncorr.) schmilzt. Weiter habe ich gefunden, dass das *p*-Azoxybenzylidenanilin und die drei analogen Toluidine direct aus *p*-Nitrobenzylchlorid, Anilin oder Toluidin und Aetzkali, ohne vorhergehende Darstellung des *p*-Nitrobenzylanilins oder des entsprechenden Toluidins, erhalten werden können. Beim verlängerten Erhitzen des Aldehydes mit concentrirter Schwefelsäure bei hoher Temperatur bildet sich ein Oxyazofarbstoff.

1) Diese Berichte 30, 1598 [1897].

2) Chem. Centralblatt 1900, II, 612; D. R.-P. Nr. 111384.

3) Amer. chem. Journ., Juli 1902. »On Paraazoxybenzaldehyde«.

## Experimenteller Theil.

*p*-Azoxybenzylidenanilin,  $C_{14}H_{10}ON_2(:N.C_6H_5)_2$ .

Diese Verbindung, welche ich schon aus *p*-Azoxybenzaldehyd und Anilin erhalten habe<sup>1)</sup>, bildet sich auch, wenn man zu der siedenden alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzylanilin Stücke von festem Aetzkali oder Aetznatron fügt. Die Lösung nimmt eine tiefrothe Färbung an, und gleich darnach scheiden sich reichlich glänzende, goldgelbe Blättchen aus. Die Reaction ist nach einigen Minuten vollendet, und die Lösung dann zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Sobald das Reaktionsgemisch kalt geworden ist, werden die Krystalle abfiltrirt und auf dem Filter mit Alkohol gewaschen, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr röthlich gefärbt ist. Der so erhaltene Körper ist ohne weitere Behandlung rein. Umkrystallisiren desselben aus heissem Benzol erhöht den Schmelzpunkt nicht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge. Es ist nicht nöthig, das *p*-Nitrobenzylanilin vor der Behandlung mit Aetzkali zu reinigen. Die heisse, alkoholische Lösung desselben, welche durch sechsständiges Kochen von Anilin (2 Mol.) mit *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) in concentrirter, alkoholischer Lösung entsteht, darf man von den abgeschiedenen Krystallen von Bis-*p*-nitrobenzylanilin abfiltriren und gleich mit Aetzkali versetzen. In besserer Ausbeute und weit bequemer erhält man, nach einer der folgenden Methoden, die Base aus Anilin und *p*-Nitrobenzylchlorid direct. Ein Gemisch von Chlorid (1 Mol.) und Anilin (6 Mol.) wird zum gelinden Sieden erhitzt, gleich darauf abgekühlt und dann mit 6 Vol. Alkohol versetzt. Man bringt diese Mischung zum Sieden, fügt festes Aetznatron und gleich darnach 2 Vol. heisses Wasser hinzu. Es beginnt alsbald eine heftige Reaction, die Lösung wird roth und schliesslich beinahe schwarz. Dann tritt eine rasche Abscheidung von gelben Blättchen ein. Von diesem Punkt an fährt man wie bei der oben beschriebenen Methode fort. 1 g *p*-Nitrobenzylchlorid lieferte 0.9 g *p*-Azoxybenzylidenanilin, also etwa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Erscheinung ist so eigenthümlich, dass sie vielleicht zur Erkennung von kleinen Mengen des *p*-Nitrobenzylchlorids von Werth sein wird. Wenn man kleinere Mengen von Anilin (2—4 Mol.) benutzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, in welchem keine deutlichen Krystalle erkennbar sind. Doch besteht er zum Theil aus dem Azoxybenzylidenanilin. Will man Anilin oder Toluidin sparen, so bedient man sich der folgenden Methode. Ein Gemisch von Anilin (4 Mol.), *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und 60—70-procentigem Alkohol (8 Vol.) wird drei Minuten zum Sieden erhitzt und dann mit festem Aetznatron vermischt. Die

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ., Juli 1902.

Erscheinung ist der schon beschriebenen ähnlich, aber nicht so glänzend. Die Ausbeute ist gleich gross. Das Hinzufügen von Wasser oder die Benutzung von wässrigem Alkohol (schwächer als 95 pCt.) ist zur directen Darstellung der Base aus *p*-Nitrobenzylchlorid unentbehrlich. Wenn man mit *p*-Nitrobenzylanilin arbeitet, kann man sogar dagegen absoluten Alkohol ohne Nachtheil benutzen. Obgleich die Reaction in zwei Phasen zu verlaufen scheint, ist es mir nicht gelungen, die Bildung von *p*-Nitrobenzylanilin als Zwischenproduct festzustellen.

Das *p*-Azoxybenzylidenanilin bildet glänzende, goldgelbe Blättchen, welche bei 185° (uncorr.) schmelzen. Es ist in Aether und in Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Benzol, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es beim Abkühlen.

$C_{26}H_{20}ON_4$ . Ber. N 13.8. Gef. N 13.8, 13.8.

*p*-Azoxybenzyliden-*o*-toluidin,  $C_{14}H_{10}ON_2(:N.C_7H_7)_2$ .

Diese Verbindung erhielt ich sowohl aus *p*-Azoxybenzaldehyd und *o*-Toluidin, als auch aus *p*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Toluidin und Aetznatron. Die Erscheinung ist, im letzteren Fall, ebenso glänzend wie bei der Darstellung des entsprechenden Benzylidenanilins. 3 g *p*-Nitrobenzylchlorid lieferten 3.03 g dieser Base. Der Körper bildet glänzende, orangegefärbte Blättchen vom Schmp. 182—183° (uncorr.), die in Alkohol sehr schwer löslich, in kaltem Benzol ziemlich leicht löslich und in heissem Benzol sehr leicht löslich sind. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt die Base in grossen Blättchen.

$C_{28}H_{24}ON_4$ . Ber. N 13.0. Gef. N 13.0.

*p*-Azoxybenzyliden-*m*-toluidin.

Die Darstellung dieses Körpers ist derjenigen des *o*-Toluidinderivates ganz analog. 3 g *p*-Nitrobenzylchlorid lieferten 2.95 g reines Azoxybenzyliden-*m*-toluidin. Orangegefärbte Blättchen vom Schmp. 133° (uncorr.). In kaltem Benzol ist diese Verbindung sehr leicht löslich. Dadurch unterscheidet sie sich von den entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen. Aus heissem, absolutem Alkohol, in welchem der Körper sehr schwer löslich ist, krystallisirt er beim Abkühlen.

$C_{28}H_{24}ON_4$ . Ber. N 13.0. Gef. N 13.1.

*p*-Azoxybenzyliden-*p*-toluidin.

Dieser Körper bildet sich sowohl aus *p*-Azoxybenzaldehyd und *p*-Toluidin, als auch aus *p*-Nitrobenzylchlorid, *p*-Toluidin und Aetznatron. Im Aussehen ist er den oben beschriebenen *o*- und *m*-Verbindungen ähnlich, aber in Benzol weit weniger löslich. Schmp. 188—190° (uncorr.).

$C_{28}H_{24}ON_4$ . Ber. N 13.0. Gef. N 13.0.

*p*-Azoxybenzaldehyd, (ON<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHO)<sub>2</sub>.

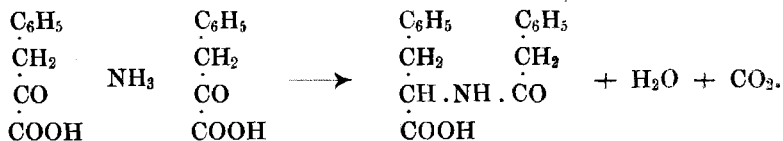
Zur Zersetzung der Azoxybenzylidenbasen in Azoxybenzaldehyd und Anilin oder Toluidin wird die fein vertheilte Substanz mit verdünnter Salpetersäure (etwa 27 proc.) übergossen, wobei sie eine rothe Färbung annimmt. Nach zweistündigem Stehen wird der feste Körper abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. Das letztere Lösungsmittel ist vorzuziehen. Besonders schöne Krystalle bilden sich, wenn man die gesättigte, heisse Lösung mit noch zweimal soviel heissem Eisessig versetzt und das Ganze langsam abkühlen lässt. Der Aldehyd scheidet sich in 1—2 cm langen, gelblichen Nadeln aus und ist ohne weitere Behandlung rein. Er schmilzt ohne Zersetzung bei 189—190<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>o</sup> (uncorr.) oder 194—195<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>o</sup> (corr.). Beim Abkühlen scheiden sich bei 188<sup>o</sup> aus der geschmolzenen Substanz orangegefärbte Blättchen ab. Durch wiederholtes Schmelzen und darauffolgendes Erstarren ändern sich die Schmelz- und Erstarrungs-Punkte nicht. Der *p*-Azoxybenzaldehyd löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe. Durch einstündiges Erhitzen dieser Lösung auf 110—120<sup>o</sup> entsteht ein Oxyazofarbstoff, der die wohlbekanntenen Reactionen von Gliedern dieser Farbstoffgruppe zeigt. Näheres über diesen Farbstoff, sowie über *m*-Azoxybenzaldehyd und die Umwandlungsproducte des Letzteren werde ich später mittheilen.

University Place (Neb., U. S. A), im Juni 1902.

## 399. E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin: Ueberführung der Glyoxylsäure in Glykocoll durch Einwirkung von Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Wie wir früher zeigten <sup>1)</sup>, wird die Phenylbrenztraubensäure durch Einwirkung von Ammoniak in der folgenden Weise in Phenylacetylphenylalanin verwandelt:



Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Réaction haben wir schon an einigen anderen Beispielen gezeigt <sup>2)</sup> und hatten die Absicht geäußert, dieselbe auch auf die Brenztraubensäure und die Glyoxylsäure anzuwenden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 307, 147 [1899].

<sup>2)</sup> Ebenda 307, 145 [1899] und 316, 145 [1901].