

Gelbe, bei 261—262° schmelzende Nadeln von grosser Beständigkeit und daher keinesfalls das gewünschte Nitrosohydrazon darstellend. In der eisessigsäuren Mutterlauge befinden sich, ausser weiteren Mengen dieses Körpers, noch andere, niedriger schmelzende Stoffe, deren Untersuchung abgebrochen wurde, nachdem inzwischen im Methylphenylhydrazon des Anisaldehyds ein für unsere Zwecke geeigneteres Untersuchungsobject aufgefunden war.

Herrn Dr. Rüst danken wir bestens für seine geschickte Assistenz.
Zürich, analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

75. Eug. Bamberger und Ed. Demuth:

Ueber die Einwirkung von Aetzlauge auf *o*-Azidobenzoësäure.

(Eingegangen am 3. Januar 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachdem wir die Einwirkung von Aetzlaugen auf verschiedene Orthoazidobenzolderivate studirt hatten¹⁾, interessirte es uns, auch das Verhalten der Orthoazidobenzoësäure in dieser Beziehung kennen zu lernen.

6 g derselben wurden 20 Stunden lang der Einwirkung von 60 ccm siedender, doppelt normaler Natronlauge überlassen, während welcher Zeit die Lösung unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung eine gelbbraune Farbe annahm. Sie wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersäuert, von einem braungelben Niederschlag abfiltrirt und zunächst so wie sie war, dann nach Zusatz überschüssigen Kaliumacetats erschöpfend ausgeäthert; die Extracte (S u. E) werden nachher besprochen.

Die durch Salzsäure erzeugte Fällung — 2.88 g vom Schmp. 235—237° — nimmt beim Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig die Form glasglänzender, compacter, schwerer, farbloser Prismen an, welche bei 250—251° — bei sehr raschem Erhitzen um einige Grade höher — unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen (etwas vorher Bräunung; Bad 235°, Quecksilber bis 225° im Bad).

Löslichkeit: Eisessig: heiss leicht, kalt schwer — Benzol, Ligroin, Wasser: fast garnicht — Anisol: sehr wenig — Alkohol: heiss sehr leicht, kalt leicht — Pyridin: sehr leicht.

0.1517 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 9.6 ccm N (16° 728 mm). — 0.1474 g Sbst.: 13.3 cm N (19°, 729 mm).

¹⁾ Diese Berichte 34, 1309 [1901] u. 35, 1885 [1902].

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.70, H 3.5, N 9.79.
Gef. » 58.44, » 4.32, » 9.83, 9.93.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist diejenige einer Azoxybenzoësäure; in der That erwies sich unser Präparat identisch mit der von Peter Griess¹⁾ und später von Homolka²⁾ beschriebenen *Ortho-azoxybenzoësäure*, welche wir zum Zweck directen Vergleiches aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Cyankalium³⁾ darstellten. Sehr charakteristisch und zum Nachweis des Azoxykörpers geeignet ist sein Phenylhydrazinsalz; es scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Azoxybenzoësäure und Phenylhydrazin je nach der Concentration sogleich oder nach kurzem Stehen als ganz schwach gelblicher, fast farbloser, verfilzter Nadelbrei ab. Das Salz schmilzt — je nachdem das Bad auf 150^o oder 159^o vorgeheizt wird — unter Aufschäumen bei 160^o bzw. 162^o (corr.). löst sich leicht in kochendem, sehr schwer in kaltem Alkohol und krystallisirt als papierähnlicher Filz aus.

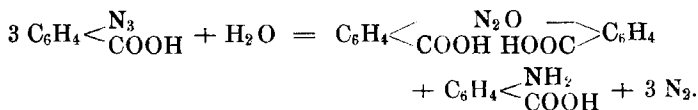
Aetherauszug S hinterliess 1.5 g. röthlicher, harzdurchsetzter Krystalle einer Säure, die sich auf directem Wege selbst bei Anwendung von Thierkohle nicht hinreichend reinigen liess. Sie wurde daher mittels Kupferacetat in das Cuprisalz übergeführt und dieses — ein blaugrüner, in verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag — in bekannter Weise mit Hülfe von Schwefelwasserstoff in die Säure zurückverwandelt. Dieselbe krystallisirte nun beim Erkalten der wässrigen Lösung in harzfreien farblosen Nadeln, war aber noch nicht ganz rein, da sie aus saurer Lösung durch Acetate nicht bleibend gefällt wurde und mit salpetriger Säure bald eine rothe Färbung, später einen rothen pulvrigen Niederschlag, gab. Erst durch die Behandlung der heissen wässrigen Lösung mit Thierkohle verloren sich diese Eigenschaften; die so gereinigte Säure schmolz constant bei 144—145^o und erwies sich bei unmittelbarem Vergleich identisch mit *Anthranilsäure*.

Aetherextract E gab 0.7 g direct fast reiner Anthranilsäure.

1) Diese Berichte 7, 1611 [1874]. 2) *ibid.* 17, 1904 [1884].

3) Der von Homolka entdeckte Uebergang des *o*-Nitrobenzaldehyds in Azoxybenzoësäure durch Cyankalium beruht vermuthlich darauf, dass der Nitrobenzaldehyd wie durch Sonnenlicht (Ciamician und Silber), so auch durch Cyankalium zunächst in Nitrosobenzoësäure umgelagert wird, welche dann durch Cyankalium zur Azoxyssäure reducirt wird. Wenn man nämlich *o*-Nitrobenzaldehyd in lauwarmem Wasser löst oder suspendirt, so tritt auf Zusatz von einigen Tropfen stark concentrirter Cyankaliumlösung eine grasgrüne Färbung auf; schüttelt man nach dem Ansäuern mit Aether, so färbt sich derselbe grün.

Orthoazidobenzoësäure erleidet also durch Hydroxyionen eine unter Stickstoffabspaltung vor sich gehende Oxydation und Reduction zu Azoxybenzoësäure und Anthranilsäure:



Nebenher finden, wie die Ammoniakentwicklung und die Reaction der direct erhaltenen Anthranilsäure zeigen, noch andere Vorgänge in untergeordnetem Betrage statt. Es scheint, dass sich bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction ein Zwischenproduct festhalten lässt, das möglicherweise Aufschluss über die Art des Vorgangs geben wird. Vielleicht verwandelt sich die Azidobenzoësäure zunächst in Orthohydroxylaminobenzoësäure.

Der Uebergang der Azidobenzoësäure in Azoxybenzoësäure hat den Einen von uns überrascht, da er bei seinen langjährigen (grossentheils noch unveröffentlichten) Untersuchungen über Azidverbindungen unter den Zersetzungsproducten derselben niemals einen Azoxykörper angetroffen hat; allerdings beziehen sich diese Untersuchungen ausnahmslos auf das Verhalten von Azidokohlenwasserstoffen gegen Mineralsäuren.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

76. M. Gomberg: Ueber Triphenylmethyl. Condensation mittels Salzsäure zum Hexaphenyläthan.

[VII. Mittheilung].

(Eingegangen am 17. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn W. Marckwald.)

In meiner letzten¹⁾ Abhandlung über Triphenylmethyl habe ich angegeben, dass mittels gechlorter Aether der ungesättigte Kohlenwasserstoff sich zum Hexaphenyläthan condensiren lässt. In der Verfolgung des Problems, in wie weit die Geschwindigkeit der Polymerisation von der Constitution der angewendeten Aether abhängt, habe ich gefunden, dass die Condensationsfähigkeit der gechlorten Aether zum wenigsten zweifelhaft ist, und dass die Condensation lediglich glatt durch Salzsäure hervorgerufen wird. Sodann wurde die verschiedenartig verlaufende Wirkung von Zink auf Triphenylchlormethan,

¹⁾ Diese Berichte 35, 3914 [1902].