

dem sie 2 Mal mit Aether ausgezogen war — der Letztere nahm 0.2 g eines stark nach Essigsäure riechenden, nitroäthanfreien Oeles auf — wurde sie mit Pottasche annähernd neutralisirt, dann mit Kaliumacetat und etwas verdünnter Essigsäure und zum Schluss mit Kupferacetat versetzt. Dabei schied sich sofort die charakteristische grüne Fällung des acethydroxamsauren Kupfers aus. Es wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Acethydroxamsäure, welche beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung strahlbig krystallinisch zurück blieb (0.15 g), war nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Essigester analysenrein: glänzende, farblose, constant bei 89—90° schmelzende Prismen, in sämtlichen Eigenschaften mit einem Controllpräparat übereinstimmend.

Etwaigen weiteren Oxydationsproducten sind wir nicht nachgegangen.

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

159. Richard Seligman: Notiz über die Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrobenzaldehyde.

(Eingegangen am 4. März 1903.)

Gelegentlich einer Untersuchung, die ich vor Jahresfrist unter Leitung von Hrn. Prof. E. Bamberger ausführte, habe ich beobachtet, dass alle drei Mononitrobenzaldehyde sich in Natronlauge auflösen. Zur Untersuchung dieser unerwarteten Erscheinung würden sich wohl elektrochemische und vor allem kryoskopische Messungen, wie sie Bruni und Berti bei ähnlichen Versuchen¹⁾ angewandt haben, am besten eignen, und ich hatte gehofft, den Fall selber näher studiren zu können, doch wird mir dieses in absehbarer Zeit nicht möglich sein. In der Hoffnung dass sich einer meiner Fachgenossen für die Frage interessiren wird, will ich die Thatsachen kurz erwähnen²⁾.

Ogbleich verschiedentlich über die Einwirkung von Natronlauge auf die Nitrobenzaldehyde gearbeitet worden ist, ist aus der Literatur nicht ersichtlich, dass die Löslichkeit in Letzteren bekannt ist. Thatsächlich lösen sich alle drei in kleiner Menge beim Verreiben mit verdünnten Aetzkali-Lösungen. Die nahe liegende Vermuthung, dass es sich um einen Zerfall im Sinne der Cannizzaro'schen Reaction handelt, hat sich nicht bestätigt, da, wie aus folgendem Versuch hervorgeht, bei hinreichend schnellem Arbeiten, die Aldehyde aus ihrer

¹⁾ Atti dei Lincei [5], 9, I, 393.

²⁾ Inzwischen hat sich Hr. Bruni bereit erklärt, die Untersuchung zu übernehmen.

alkalischen Lösung durch Säuren unverändert und quantitativ wieder ausgefällt werden.

Eine Lösung von 0.2 g *o*-Nitrobenzaldehyd in ca. 0.5 ccm Alkohol wird in 4 ccm doppeltnormale Natronlauge gegossen. Die so entstandene *ganz schwach gelblich gefärbte* Lösung bleibt auch beim Verdünnen klar. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt *o*-Nitrobenzaldehyd aus (Schmp. 43⁰, corr. Gew. 0.18 g).

Ganz analog verhalten sich die *p*- und *m*-Verbindungen mit der Ausnahme, dass im letzten Falle etwas mehr Natronlauge nöthig ist, um eine klare Lösung zu erhalten.

Bei längerer Berührung mit Aetzkali-Lösungen tritt selbstredend die Cannizzaro'sche Reaction ein, wie es auch Friedländer und Henriques ¹⁾ beim *o*-Nitrobenzaldehyd und Basler ²⁾ bei der *p* Verbindung gezeigt haben. Auch aus Metanitrobenzaldehyd entsteht beim Verreiben mit 30-procentiger Natronlauge nach 5 Minuten die entsprechende Carbonsäure.

Besonderes Interesse besitzen diese Erscheinungen mit Rücksicht auf die Arbeiten von Meisenheimer ³⁾, durch welche die chinoide Natur der von ihm untersuchten Nitroaryl-Verbindungen festgestellt wurde. Da die Lösungen der Nitrobenzaldehyde in Natronlauge so gut wie farblos sind, dürfte eine ähnliche Bindung, wie die von Meisenheimer nachgewiesene, hier nicht anzunehmen sein ⁴⁾.

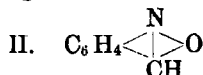
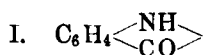
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

160. Eug. Bamberger: Ueber die Constitution des Anthranils.

[III. Mittheilung über Anthranil ⁵⁾.

(Eingang. am 23. Februar 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Zu den beiden von Friedländer ⁶⁾ aufgestellten Anthranilformeln



haben in neuerer Zeit eine ganze Reihe von Forschern Stellung genommen. Ernst Erdmann ⁷⁾, Buhlmann und Einhorn ⁸⁾,

¹⁾ Diese Berichte 14, 2801 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 16, 2714 [1883].

³⁾ Ann. d. Chem. 323, 205 [1902].

⁴⁾ In dieser Hinsicht scheint es nicht ohne Interesse zu sein, dass sich *m*-Nitroacetophenon, wenn überhaupt, nur in äusserst geringer Menge in Alkali löst.

⁵⁾ Die beiden ersten Mittheilungen über Anthranil, s. diese Berichte 34, 3874 und 4015 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 15, 2105 [1882]; 28, 1883 [1895].

⁷⁾ Diese Berichte 32, 2162 [1889]. ⁸⁾ Diese Berichte 34, 3788 [1901].