

Gesamtmtergebniss: 82 g Orthoaminobenzaldehyd ergaben bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure:

23.2 g »Orthoisohydroxylaminobenzaldehyd«, Schmp. 126—127°
(17 g analysenrein, Schmp. 129—129.5°).

etwa 25 g Anthranil,

» 8 » einer amorphen, braunen Säure,

» 10 » gelber, amorpher, indifferenten Pulver.

Harz.

Ungefähr 1.6 g Aminobenzaldehyd hatte sich der Oxydation entzogen; er wurde zum kleinen Theil als solcher, zum grösseren Theil in Form eines hochschmelzenden Condensationsproducts von der Formel $C_{21}H_{17}N_3O$ (?) zurückgewonnen.

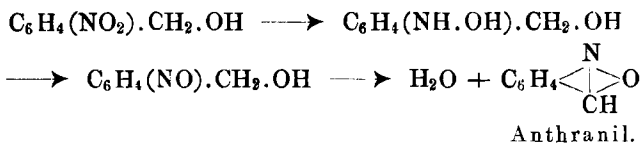
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

162. Eug. Bamberger: Orthohydroxylamino-, Orthonitroso- und Orthoazoxy-Benzylalkohol.

[V. Mittheilung über Anthranil.]

(Eingeg. am 23. Februar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die im Folgenden mitgetheilte Bildungsweise des Anthranils beruht auf der Anhydrisirung des *o*-Nitrosobenzylalkohols, welchen man nach bekannten Methoden aus *o*-Nitrobenzylalkohol darstellen kann:



o-Hydroxylaminobenzylalkohol, $C_6H_4(NH.OH).CH_2.OH$.

In die auf 65° erwärmte, in andauernder Bewegung gehaltene Lösung von 5 g *o*-Nitrobenzylalkohol in 10 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser wurden nach Zusatz von 5 ccm doppelnormale Salmiaklösung 8 g Zinkstaub derart portionenweise eingetragen, dass sich die Temperatur bei zeitweiser Kühlung mit einem feinen Wasserstrahl dauernd auf 65—70° erhielt; die dazu erforderliche Zeit betrug etwa 10 Minuten. Das Schütteln wurde noch so lange fortgesetzt (5 Min.), bis die Temperatur deutlich zu sinken begann, und alsdann die circa 62° heisse Flüssigkeit abgesaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirten weisse Blättchen, welche — mit etwas Wasser gewaschen und

auf Thon getrocknet — ganz reinen Hydroxylaminobenzylalkohol im Gewicht von 3 g darstellten.

Nachdem das alkoholisch-wässrige Destillat im luftverdünnten Raum auf kochendem Wasserbade stark eingengt war, schieden sich 0.5 g des nachher zu beschreibenden Azoxybenzylalkohols in Form feiner, schwachgelber Nadeln aus. Die mit dem Waschwasser der Hydroxylaminverbindung vereinigte Mutterlauge wurde ausgeäthert und aus dem zuvor hinreichend concentrirten Aetherextract durch Zusatz von Petroläther weitere 0.5 g reinen Hydroxylaminobenzylalkohols gefällt. Aus den petrolätherisch-ätherischen Filtraten liess sich noch etwas Azoxybenzylalkohol gewinnen; aus kochendem Wasser umkrystallisirt, war er rein (0.15 g).

o-Hydroxylaminobenzylalkohol bildet atlasglänzende, weisse, bei 104.2—104.7° (Bad 83°) schmelzende¹⁾ Blättchen von folgenden Löslichkeitsverhältnissen:

Wasser: kochend sehr leicht, kalt ziemlich leicht. — Alkohol: kochend äusserst leicht, kalt leicht. — Aceton: äusserst leicht. — Chloroform: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Benzol: ähnlich wie Chloroform. — Aether: heiss leicht, kalt ziemlich leicht. — Petroläther: schwer, auch in der Wärme.

0.1560 g Sbst.: 0.8446 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 732 mm).

C₇H₉NO₂. Ber. C 60.43, H 6.47, N 10.07.

Gef. » 60.25, » 6.49, » 10.21.

o-Hydroxylaminobenzylalkohol zeigt die typischen Eigenschaften der Arylhydroxylamine; er reducirt Fehling's Lösung augenblicklich schon in der Kälte, oxydirt sich bei Gegenwart von Hydroxylionen sehr rasch an der Luft zum Azoxybenzylalkohol, liefert in wässriger Lösung auf Zusatz von Diazobenzolchlorid das betreffende Azohydroxyanilid, (CH₂.OH).C₆H₄.N(OH).N₂.C₆H₅, in Form eines gelblichen, alkalilöslichen und die charakteristische Eisenreaction zeigenden Krystallniederschlags etc. Die wässrige Lösung des Hydroxylaminobenzylalkohols wird durch Kupferacetat schmutzig braun gefärbt und scheidet sehr bald dunkle Flocken ab.

o-Azoxybenzylalkohol, (OH.CH₂).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(CH₂.OH), entsteht, wie schon bemerkt, sehr leicht aus *o*-Hydroxylaminobenzylalkohol. Zur Darstellung empfiehlt es sich, 1 g des Letzteren in 2 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser zu lösen und nach Zugabe von 5 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure bei 0°

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

mit 0.1 ccm Natriumbichromatlösung (10 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf 20 g Wasser) zu oxydiren. Die sich sofort rothbraun färbende Flüssigkeit scheidet nach halbstündigem Stehen im Eisschrank reinen Azoxybenzylalkohol und nach Zusatz der gleichen Menge des Oxydationsmittels im Verlauf weiterer anderthalb Stunden nochmals Krystalle desselben Körpers (insgesammt 0.5 g) ab. Vielleicht wäre es zweckmässiger, die wässrige, schwach alkalisirte Lösung der Hydroxylaminverbindung durch einen Luftstrom zu oxydiren. In einem Fall entstand neben dem Azoxykörper auch ein wenig Anthranil.

o-Azoxybenzylalkohol stellt schwach strohgelbe, lange, seidglänzende Nadeln vom Schmp. 123° (einige Grade vorher Sintern, Bad 110°) dar, löst sich in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer, ganz leicht in Alkohol, ziemlich schwierig in Aether, ziemlich leicht in kochendem und recht schwer in kaltem Ligroin.

0.1146 g Sbst.: 0.2739 g CO_2 , 0.0571 g H_2O . — 0.0650 g Sbst.: 6.6 ccm N (22.5° , 723 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 65.12, H 5.42, N 10.86.

Gef. » 65.18, » 5.53, » 10.88.

o-Nitrosobenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

Die Darstellung des Nitrosokörpers aus dem Arylhydroxylamin — sonst eine unschwer ausführbare Operation — gelingt in diesem Fall in einigermaassen befriedigender Weise nur bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen.

1. Oxydation mit Sulfomonopersäure: 5.9 g fein gepulverter *o*-Hydroxylaminobenzylalkohol werden bei 0° mit 100 ccm neutraler Caro'scher Lösung (= 0.7 g activem Sauerstoff) übergossen. Die Letztere färbt sich im ersten Moment gelbgrün, dann sehr rasch gelb, und gleichzeitig fallen gelbe Harzflocken aus, die sich zusammenballen und nach 10 Minuten langem Schütteln bei Winterkälte hart und krystallinisch werden. Nach einstündigem Verweilen im Eisschrank wird das Feste abgesaugt und mit gekühltem Wasser nachgewaschen. Es ist, wie der Schmelzpunkt von 97° zeigt, fast reiner Nitrosobenzylalkohol. Gewicht 5 g.

2. Oxydation mit Eisenchlorid: Die Lösung von 1 g Hydroxylaminobenzylalkohol in möglichst wenig lauwarmem Weingeist wird unter fleissigem Umrühren langsam in 11 ccm gut gekühlte, mit einigen Eisstücken versetzte Ferrichloridlösung (0.21 g FeCl_3 pro ccm) eingegossen. Die Flüssigkeit färbt sich zu allererst grün, dann rothbraun, trübt sich und scheidet im Verlauf halbstündigen Stehens bei 0° einen dicken Krystallbrei von fast reinem, bei 99 — 100° schmelzendem Nitrosobenzylalkohol (0.7 g) ab.

Zum Zweck der Analyse wurde derselbe rasch (die Lösungen sind etwas empfindlich) aus wenig heissem Aceton oder Chloroform umkrystallisirt. Er bildet ganz schwach gelbliche, fast farblose, feine, kurze Nadeln und schmilzt, in ein auf 96° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 101° zu einer grüngelben, sich gleich darauf dunkelroth färbenden und schwach aufschäumenden Flüssigkeit; senkt man die Substanzprobe in ein auf 101° erwärmtes Reservoir, so schmilzt sie bei 102° mit zuerst deutlich olivgrüner, einige Augenblicke später dunkelrother Farbe. Die grüne Schmelzfarbe sieht man am deutlichsten, wenn man etwas grössere Mengen verflüssigt; dann kann man sich auch durch den Geruch überzeugen, dass die Zersetzungsproducte der Schmelze Anthranil enthalten.

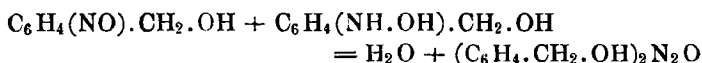
0.1376 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 11.8 cem N (15.5°, 724 mm).

C₇H₇NO₂. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 61.64, » 5.07, » 10.41.

Löslichkeit. Wasser: kalt sehr wenig, warm ziemlich schwer (rasche Zersetzung, s. u.). Alkohol: heiss sehr leicht, kalt leicht. Aether: sehr schwer, auch in der Wärme. Aceton oder Chloroform: heiss sehr leicht, kalt schwer (beim Erkalten sehr reichliche, aber langsame Krystallisation). Petroläther: selbst in der Hitze sehr schwer. Ligroin: kochend ziemlich leicht, kalt schwer. Eisessig: heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht. — Die verschiedenen Lösungen haben eine je nach der Concentration mehr oder minder intensive grasgrüne Farbe.

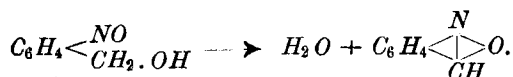
In seiner Eigenschaft als aromatischer Nitrosokörper combinirt sich *o*-Nitrosobenzylalkohol mit Arylaminen sehr leicht (z. B. in eisessigsaurer Lösung) zu Azokörpern, die jedoch mangels an Interesse nicht isolirt wurden; das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Benzidinderivat krystallisirt nach kurzem Stehen in rothbraunen Nadeln aus.

Nitroso- und Hydroxylamino-Benzylalkohol vereinigen sich in alkoholischer Lösung (besonders beim Erwärmen) äusserst rasch und quantitativ im Sinne der Gleichung:



zum Azoxybenzylalkohol (Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 123°).

Anthranil aus o-Nitrosobenzylalkohol,



Diese Reaction kann auf verschiedene Weise verwirklicht werden, z. B. auf folgende:

1 g ganz reiner Nitrosobenzylalkohol wird mit 70 ccm Wasser übergossen und am Rückflusskühler erwärmt.

Zunächst entsteht eine vollkommen klare Lösung, deren anfänglich grasgrüne Farbe allmählich in Gelbgrün und schliesslich in reines Gelb übergeht; am Boden der nach kurzer Zeit trüben Flüssigkeit ist ein wenig dunkles Harz abgeschieden. Sendet man jetzt einen Dampfstrom durch die Lösung, so nimmt derselbe 0.4 g reines Anthranil mit sich; es wurde aus dem Destillat in bekannter Weise isoliert und in alkoholischer Lösung in die Sublimatverbindung übergeführt. Letztere war ohne Weiteres analysenrein (Schmp. 178.5°):

0.1723 g Sbst.: 6.3 ccm N (17°, 726 mm).

$C_7H_9NOHgCl_2$. Ber. N 3.6. Gef. N 4.04.

Die vom Anthranil befreite und kochend von etwa 0.2 g dunklem Harz abfiltrirte wässrige Lösung setzte beim Erkalten 0.35 g *o*-Azoxybenzylalkohol in Form haarfeiner, schwach gelblicher, langer Nadeln ab.

0.1102 g Sbst.: 10.95 ccm N (16°, 729 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 10.86. Gef. N 11.04.

Wie leicht sich Azoxyverbindungen aus aromatischen Nitrosokörpern bilden, ist ja aus früheren Arbeiten hinreichend bekannt.

Hrn. Dr. Leo Rudolf danke ich für seine vortreffliche Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

163. W. H. Perkin jun: Ueber den Abbau des Brasilins.

(Eingegangen am 11. Februar 1903.)

Unter diesem Titel erschien in diesen Berichten im August letzten Jahres (Seite 2946) eine kurze Notiz, in welcher ich darauf aufmerksam machte, dass Kostanecki und Paul bei der Veröffentlichung ihrer Abhandlung »Ueber den Abbau des Brasilins« (diese Ber. 35, 2608 [1902]) meine Notiz über den gleichen Gegenstand nicht kannten, welche kurz zuvor in den Proceedings of the Chemical Society (18, 147 [1902]) erschienen war. Ich würde diese Angelegenheit nicht nochmals erwähnt haben, wenn nicht Kostanecki in einer neueren Abhandlung (diese Berichte 35, 4285 [1902]) einige Bemerkungen gemacht hätte, welche zu berichtigen ich für nöthig halte.

Seine Abhandlung enthält auf Seite 4287 die folgenden Worte: »Wenn die experimentellen Angaben Perkin's auch nach drei Jahren nicht controllirt werden dürften, so wären seine Einwände zuweilen überhaupt nicht zu prüfen«.