

lich gefärbtes, öliges Product, welches im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin allmählich zu langen Spiessen erstarrte. Man streicht sie zur Entfernung einer ganz geringen Menge öligler Substanz auf porösen Thon und krystallisirt den Rückstand aus ganz wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält so ein bei  $110^{\circ}$  schmelzendes Präparat, das sich als Resorcin erweist, da es die Phtalsäure-Fluorescein- und die Lakmoid-Reaction giebt und benzoylirt eine Verbindung liefert, deren Schmelzpunkt bei  $117^{\circ}$  liegt: Dibenzoylresorcin.

Die, wie oben angegeben, ausgeätherte, Bicarbonat enthaltende Flüssigkeit wird auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fallen gelbbraune, schmutzige Flocken aus, die man absaugt und mit Wasser nachwäscht. Zur Reinigung löst man die Substanz in verdünnter Sodalaugue und fällt sie wiederum durch Schwefelsäure aus. Zum Schluss krystallisirt man sie unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um und erhält so lange, farblose Nadeln vom Schmp.  $180^{\circ}$ , welche alle Eigenschaften der 3.5 Dimethoxybenzoesäure zeigen.

0.1146 g Sbst.: 0.2488 g  $\text{CO}_2$ , 0.0566 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.21, » 5.43.

### 396. Friedrich J. Alway: Die Nitrosobenzaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Nebraska-Wesleyan-Universität.]

(Eingegangen am 20. Juni 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich die Bildung des *N-p*-Formylphenyläthers des *p*-Nitrobenzaldoxims, durch die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig, erwähnt. Dabei habe ich die Hoffnung ausgedrückt, dass eine gute Darstellungsmethode der Verbindung auf diesem Wege ausgearbeitet werden könne. Es hat sich jedoch ergeben, dass die Ausbeute bei dieser Methode, wegen der gleichzeitigen Bildung von anderen Körpern und der Langsamkeit der Condensation des Nitrobenzaldehydes mit dem Hydroxylaminobenzaldehyd, nicht befriedigend ist. Eine Modification der Methode hat indessen die gewünschte, glatte Darstellung des Körpers gestattet. Hierbei wird die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure herbeigeführt. Weiter hat sich herausgestellt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 793 [1903].

dass der rothe, unlösliche Körper<sup>1)</sup> das Condensationsproduct von *p*-Azoxybenzaldehyd mit *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist.

Die Darstellungsmethode des *p*-Nitrosobenzaldehydes ist inzwischen so verbessert worden, dass eine Ausbeute von 45—49 pCt. der Theorie, anstatt einer solchen von 30 pCt., in der vorläufigen Mittheilung, oder von 10 pCt. nach der elektrolytischen Methode<sup>2)</sup>, erzielt wurde. Der *m*-Nitrosobenzaldehyd<sup>3)</sup>, welcher vorher nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen worden ist, wurde gleichfalls in einer Ausbeute von gegen 45 pCt. der Theorie erhalten. Bei der Oxydation von *p*- und *m*-Hydroxylaminobenzaldehyd bilden sich sowohl die entsprechenden Azoxybenzaldehyde als auch die Nitrosobenzaldehyde.

Die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure hat sich als eine gute Darstellungsmethode auch für andere Hydroxylaminoverbindungen erwiesen. Auf diesem Wege sind im hiesigen Laboratorium Ester von *o*-, *m*- und *p*-Nitrosobenzoë Säuren erhalten worden. Diese Verbindungen sind in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Aus *p*-Nitrobenzylchlorid erhält man *p*-Nitrosobenzaldehyd anstatt des zu erwartenden *p*-Nitrosobenzylchlorids.

*p*-Nitrosobenzaldehyd reagirt mit *p*-Toluidin nicht nur nach der Gleichung:



sondern auch, unter gewissen Bedingungen, unter gleichzeitiger Bildung von *p*-Azoxybenzyliden-*p*-toluidin<sup>4)</sup>,  $\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH:N}.\text{C}_7\text{H}_7)_2$ .

### Experimenteller Theil.

*p*-Hydroxylamino-benzaldehyd,  $\text{HO.NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$ .

Dieser Körper wurde zuerst von Kalle & Co.<sup>5)</sup> durch die Einwirkung von Zinkstaub und der wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes auf *p*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Eine Beschreibung der Verbindung wurde dabei nicht gegeben; dem Referat<sup>6)</sup> zu Folge war die Ausbeute fast quantitativ. In Gemeinschaft mit Hrn. Welsh<sup>7)</sup> habe ich später dieselbe Verbindung nach der gleichen Methode dargestellt; die Ausbeute war indessen schlecht. Nachher habe ich durch eine private Mittheilung von Kalle & Co. erfahren, dass ihre Beobach-

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 28, 38 [1902]; diese Berichte 36, 793 [1903].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 25, 1059 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 3037 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 2437 [1902]. <sup>5)</sup> D. R.-P. 89978.

<sup>6)</sup> Chem. Centralblatt 1897, I, 351.

<sup>7)</sup> Journ. Am. chem. Soc. 24, 1057 [1902].

tungen mit den unsrigen übereinstimmen, und dass auch sie die Verbindung nur in kleiner Ausbeute erhielten.

Viel bequemer kann man den Körper darstellen, wenn man ihn gleich weiter verarbeiten will, indem man auf folgende Weise verfährt. 4 g fein pulverisirter *p*-Nitrobenzaldehyd wird mit 50 ccm Alkohol und 6 ccm Eisessig versetzt. Dann fügt man zu der Mischung 4 g Zinkstaub in kleinen Portionen, während das Ganze mit einem Wasserstrahl kühl gehalten wird. Der Zinkstaub geht in Lösung; nur wenn eine grössere Menge von Zinkstaub benutzt war, blieb ein Theil desselben unverändert. Die gelbbraune Lösung wird gleich abfiltrirt. Mit Wasser liefert das Filtrat einen gelben Niederschlag von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd. An der Luft bildet sich ein rother Niederschlag, der in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Diese Umwandlung findet viel rascher statt, wenn man einen Luftstrom durch die heisse Lösung bläst. Wenn indessen die Lösung in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd aufbewahrt wird, bildet sich nicht der rothe, sondern ein gelber Niederschlag, der äusserst schwer filtrirbar ist und ebenfalls in Berührung mit Luft allmählich roth wird, sodass er sich, ehe man ihn von der begleitenden Flüssigkeit trennen kann, grösstentheils zersetzt. Der rothe Körper ist, wie unten bewiesen werden wird, der *N-p*-Formylphenyläther des *p*-Azoxybenzaldoxims.

Wenn die klare, alkoholische Lösung des *p*-Hydroxylaminobenzaldehyds gleich in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat eingegossen wird, so bildet sich ein gelber Niederschlag. Wird dieser gleich abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, so kann der gelbe, feste Körper durch Destillation mit Wasserdampf in *p*-Nitrosobenzaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd getrennt werden. Nach diesem Verfahren erhält man aus 4 g *p*-Nitrobenzaldehyd gegen 1.8 g *p*-Nitrosobenzaldehyd und 0.9 g *p*-Azoxybenzaldehyd. Auch wenn die Oxydation bei 0° ausgeführt wird, ist die Ausbeute an Nitrosoverbindung nicht grösser. Wenn man das Oxydationsproduct zuerst trocknet oder es längere Zeit aufbewahrt und dann der Dampfdistillation unterwirft, ist die Trennung der zwei Körper sehr schwierig und unbefriedigend. Die Wirkung von Wasserdampf auf *p*-Nitrosobenzaldehyd habe ich schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> beschrieben. Wenn man als Oxydationsmittel eine 10-procentige Lösung von Eisenchlorid anwendet und die Mischung der Letzteren mit der alkoholischen Lösung des *p*-Hydroxylaminobenzaldehyds bis auf 50° erwärmt, so erhält man dasselbe Oxydationsproduct. Auch dieses kann in der oben beschriebenen Weise in seine Bestandtheile getrennt werden.

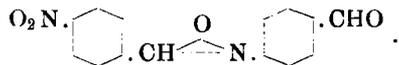
<sup>1)</sup> Journ. Am. chem. Soc. 24, 1059 [1902].

Die relativen Mengen dieser beiden Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss wie im vorigen Fall. Die klare, alkoholische Lösung des *p*-Hydroxylaminobenzaldehyds (aus 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt) wurde mit Natronlauge versetzt und in Berührung mit Luft geschüttelt, bis die rothe Färbung verschwunden war. Dann wurde die Mischung mit überschüssiger Salzsäure versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wasserhaltiger Essigsäure war der *p*-Azoxybenzaldehyd fast rein. Ausbeute 1.1 g.

Der *p*-Azoxybenzaldehyd war stets, wenn er aus *p*-Nitrobenzaldehyd, entweder direct oder indirect, erhalten wurde, etwas röthlich oder rothbraun gefärbt. Er konnte von dieser Färbung nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren befreit werden, und war dann in reinem Zustand gelb gefärbt. Die Menge dieser rothen Substanz ist jedoch so klein, dass der Schmelzpunkt durch sie nicht erniedrigt wird; sie ist wahrscheinlich *p*-Azobenzaldehyd. In mehreren Fällen wurden die Filter, welche die feuchten Rückstände von rohem *p*-Azoxybenzaldehyd enthielten, zusammengerollt und in einem Trockenschrank bei 150° getrocknet. Dabei bildeten sich im innersten Theil der Filter lange, orangefarbene Nadeln, während die röthliche Färbung des Rohproductes verschwand. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 210—220°. Die sehr kleine Menge derselben gestattete kein Umkrystallisiren. Freundler<sup>1)</sup> hat vor kurzem den *p*-Azobenzaldehyd vom Schmp. 237—238° auf ganz anderem Wege erhalten.

*p*-Azoxybenzaldehyd zersetzt sich unter Flammerscheinung, wenn man ihn in einem Reagenrohr erhitzt. Diese Eigenschaft bietet in vielen Fällen eine einfache Methode zur Erkennung des Körpers in unreinem Zustande.

*N*-*p*-Formylphenyläther des *p*-Nitrobenzaldoxims,



Dieser Körper, der zuerst durch die elektrolytische Reduction<sup>2)</sup> von *p*-Nitrobenzaldehyd in concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, bildet sich sowohl wenn eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) in Eisessig mit Zinkstaub (1 Atom) versetzt wird, als auch, wenn eine Lösung desselben (1 Mol.) in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit einer Lösung von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd (1 Mol.) vermischt wird.

2 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und während die Temperatur bei 12—18° gehalten wurde, mit 1 g Zink-

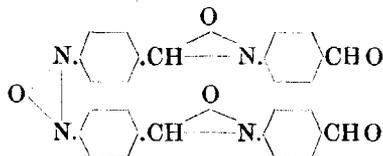
<sup>1)</sup> Compt. rend. 134, 1359 [1902].

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

staub portionsweise versetzt. Die Mischung wurde zwei Stunden stehen gelassen. Es schied sich ein gelber, fester Körper aus. Dieser wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser und schliesslich mit heissem Alkohol mehrmals gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde in siedendem Pyridin gelöst, wobei nur eine Spur ungelöst blieb. Beim Abkühlen des Pyridins schieden sich braungelbe Nadeln vom Schmp. 224° aus. Als der Versuch unter Anwendung von 2 g Zinkstaub wiederholt wurde, erhielt ich nur eine Spur des gelben Körpers und eine grosse Menge des unlöslichen, rothen Körpers.

Viel besser gelingt die Darstellung des Körpers nach folgender Methode. Die klare, alkoholische Lösung von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd (aus 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt) wird zu einer eiskalten Lösung von 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure allmählich hinzugefügt. Die Mischung wird tief roth. Nach fünf Minuten wird die Mischung in Eiswasser gegossen. Der rothe Niederschlag wird abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Der so erhaltene gelbe Rückstand wird auf einem Thonteller getrocknet und aus Pyridin umkrystallisirt. Die Ausbeute ist gut.

*N-p*-Formylphenyläther des *p*-Azoxybenzaloxims,



Diese Verbindung ist schon als Körper von unbekannter Constitution beschrieben<sup>1)</sup>. Sie ist jetzt nach vier verschiedenen Methoden erhalten worden: 1. Durch die elektrolytische Reduction des *p*-Nitrobenzaldoxim-*N-p*-Formylphenyläther in concentrirter Schwefelsäure. 2. Bei der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd. 3. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig. 4. Bei der Condensation von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd (2 Mol.) mit *p*-Azoxybenzaldehyd (1 Mol.) vermittelt concentrirter Schwefelsäure. Da das Verfahren in diesem Falle der oben angegebenen Darstellungsmethode des *p*-Nitrobenzaldoxim-*N-p*-Formylphenyläthers ganz analog ist, brauche ich es nicht zu beschreiben.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder mit einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure liefert dieser Körper *p*-Nitrosobenzaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd. Beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3037 [1896]; Amer. chem. Journ. 28, 38 [1902].

verdünnten Säuren entsteht nur *p*-Azoxybenzaldehyd. Die Synthesen 1. und 4., sowie die Oxydations- und Zersetzungs-Producte führen zur angegebenen Formel. Da der Körper unlöslich und unschmelzbar ist, kann man der Reinheit eines Präparates desselben nicht sicher sein. Die Analyse einer Portion, die mit Alkohol und endlich mit Pyridin ausgekocht wurde, stimmte mit der Formel überein.

$C_{10}H_9O_3N$ . Ber. C 68.3, H 4.1, N 11.4.  
Gef. » 68.5, 68.8, » 4.4, 4.5, » 11.7.

#### Darstellung von *p*-Nitrosobenzaldehyd aus *p*-Nitrobenzaldehyd.

Die Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure wird ausgeführt, wie sie oben bei der Darstellung von *p*-Hydroxylaminobenzaldehyd beschrieben ist; es hat jedoch in diesem Falle keinen Zweck, die Mischung zu filtriren. Das rohe Reductionsproduct wird gleich in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat eingegossen. Die so erhaltene Mischung wird sofort der Dampfdestillation unterworfen, wobei der *p*-Nitrosobenzaldehyd mit dem Dampf übergeht, während der Rückstand im Kolben aus fast reinem *p*-Azoxybenzaldehyd besteht. Die Ausbeute an Ersterem beträgt gegen 50 pCt. der Theorie und diejenige an Letzterem 22–25 pCt. Aendert man die Versuchsbedingungen, so ändert sich auch die relative Ausbeute der beiden Körper. Wenn nur halb so viel Zinkstaub benutzt wird, und die Mischung eine halbe Stunde stehen bleibt, erhält man gegen 30 pCt. der Theorie an Nitroso- und nur 7.5 pCt. an Azoxy-Benzaldehyd. Im letzten Falle ging eine grosse Menge von unverändertem *p*-Nitrobenzaldehyd mit dem *p*-Nitrosobenzaldehyd über. Die beiden Körper sind leicht von einander trennbar. Aus der heissen Lösung der beiden in Eisessig scheidet sich der *p*-Nitrosobenzaldehyd beim Abkühlen vollständig aus. Das Filtrat liefert dann mit Wasser den weissen *p*-Nitrobenzaldehyd. Die relativen Ausbeuten sind denjenigen ähnlich, die man durch die Oxydation des *N*-*p*-Formylphenyläthers des *p*-Nitrobenzaldoximes erhält, wobei nur eine minimale Menge von *p*-Azoxybenzaldehyd zusammen mit fast der theoretischen Menge des *p*-Nitrosobenzaldehydes erhalten wird. Eisenchlorid kann ebenfalls als Oxydationsmittel benutzt werden; doch erschwert dasselbe die Reindarstellung des Azoxykörpers; auch übermangansaures Kalium mit Schwefelsäure kann als Oxydationsmittel dienen. Ausser Zinkstaub und Essigsäure dürfen die folgenden Reductionsmittel benutzt werden: Zinnchlorür mit Salzsäure, Zinkstaub mit Schwefelsäure, Zinkstaub mit Salzsäure. Die Ausbeuten sind jedoch nicht so befriedigend wie bei der oben beschriebenen Methode.

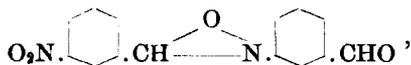
Darstellung von *p*-Nitrosobenzaldehyd aus *p*-Nitrobenzylchlorid.

Zu einer Lösung von 20 g *p*-Nitrobenzylchlorid in 150 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig fügt man, in kleinen Portionen, 20 g Zinkstaub. Ein orangefarbener Niederschlag bildet sich, während der Zinkstaub in Lösung geht. Das Reactionsproduct wird in eine Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gegossen. Das Ganze wird dann mit Wasserdampf destillirt. So erhält man eine Nitrosoverbindung, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp.  $137\frac{1}{2}^{\circ}$  bildet. Die Krystalle enthalten kein Chlor. Ausbeute 2 g. Eine grosse Menge eines röthlich gefärbten Körpers bleibt im Destillirkolben zurück. In der Hoffnung, dass *p*-Nitrobenzylchlorid sich dabei bilden würde, wurde der Versuch mit Eisenchlorid als Oxydationsmittel wiederholt, doch wurde wieder nur *p*-Nitrosobenzaldehyd erhalten.

Reduction des *m* Nitrobenzaldehyds.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Eisessig und Zinkstaub auf diesen Körper nur sehr langsam ein. Dass der *m*-Nitrobenzaldehyd jedoch theilweise reducirt wird, ist aus der Bildung der entsprechenden Nitrosoverbindung bei der Oxydation ersichtlich. Mischungen von Eisessig (20 g), Zinkstaub (2 g) und *m*-Nitrobenzaldehyd (2 g) wurden sechs Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am Ende dieser Zeit war die Reaction noch nicht weit vorgeschritten. Ganz anders ist die Reactions geschwindigkeit, wenn Alkohol und Eisessig gleichzeitig benutzt werden.

In einen Kolben bringt man 5 g fein pulverisirten *m*-Nitrobenzaldehyd, 5 g Zinkstaub und 50 ccm Alkohol. 12 g Eisessig werden tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich gelbbraun, und ein flockiger, weisser Niederschlag scheidet sich aus, während das Zink in Lösung geht. In einem Fall wurde der Niederschlag abfiltrirt und mehrmals auf dem Filter mit heissem Wasser und endlich mit heissem Alkohol gewaschen. Der graue Rückstand wurde getrocknet und mit Pyridin ausgekocht. Der grösste Theil blieb ungelöst. Beim Abkühlen des Pyridins schied sich eine kleine Menge eines grauen, körnigen Körpers vom Schmp.  $189-190^{\circ}$  aus. Dieser Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem *N-m*-Formylphenyläther des *m*-Nitrobenzaldoximes,



welcher durch die elektrolytische Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd in concentrirter Schwefelsäure erhalten worden ist, überein. Die unlös-

liche, graue Substanz ist in ihren Eigenschaften mit dem unlöslichen Körper, welcher durch die elektrolytische Reduction des *m*-Nitrobenzaldoxim-*N-m*-Formylphenyläthers<sup>1)</sup> erhalten wurde, identisch, während der weisse Niederschlag sich gewöhnlich sehr rasch ausscheidet, kann man zuweilen die Mischung filtriren, ehe die Ausscheidung von weisser Substanz anfängt. Die so erhaltene gelbbraune Lösung von *m*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist sehr unbeständig.

#### Darstellung von *m*-Nitrosobenzaldehyd.

Das rohe, nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Reductionsproduct wird in eine Lösung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure eingegossen. Diese Mischung wird mit Wasserdampf destillirt. Der Nitrosobenzaldehyd, welcher mit dem Wasserdampf übergeht, beträgt gegen 45 pCt. der Theorie. Eine beträchtliche Menge von *m*-Azoxybenzaldehyd bleibt im Destillirkolben zurück. Als Oxydationsmittel kann auch Eisenchlorid benutzt werden. Die Mischung von *m*-Nitrosobenzaldehyd und *m*-Azoxybenzaldehyd, welche bei der Oxydation entsteht, verhält sich anders als die Mischung der isomeren *o*-Verbindungen. Wird das rohe Oxydationsproduct abfiltrirt, so erhält man einen weissen Rückstand, welcher sich auch nach längerem Aufbewahren durch Wasserdampf leicht in seine Bestandtheile trennen lässt. Wenn *m*-Nitrobenzaldehyd mit Alkohol, Wasser, Zinkstaub und Salmiak 8 Stunden mit Rückflusskühler gekocht wird, so erhält man einen gelben festen Körper, der durch Oxydation 45 pCt. der Theorie an *m*-Nitrosobenzaldehyd liefert.

#### Einwirkung von *p*-Toluidin auf *p*-Nitrosobenzaldehyd.

Mischt man die heissen Lösungen der beiden Körper in Eisessig, so findet die Reaction nach der oben angegebenen Gleichung statt. Wenn man eine Mischung von *p*-Toluidin (2 Mol.), *p*-Nitrosobenzaldehyd (1 Mol.) und Eisessig (2 Mol.) einige Minuten erhitzt, ist die Reaction nicht so einfach. Eine bedeutende Menge des *p*-Nitrobenzaldehydes verändert sich nach der obigen Gleichung. Zur gleichen Zeit bildet sich *p*-Azoxybenzyliden-*p*-toluidin. Das erkaltete, rohe Reactionsproduct wurde in einem Mörser zerkleinert und dann mehrmals mit heissem Benzol gewaschen. Der Rückstand bestand aus orange gefärbten Blättchen (vom Schmp. 188—190<sup>o</sup>). Die Krystalle waren demnach denjenigen des *p*-Azoxybenzyliden-*p*-toluidins<sup>2)</sup> sowohl im Schmelzpunkt als auch in Farbe und Form ähnlich. Zum weiteren Beweis der Identität dieser beiden Körper wurden die Krystalle mit

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 28, 477 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2437 [1902].

verdünnter Salpetersäure versetzt und das so erhaltene Product aus Eisessig umkrystallisirt. Dadurch wurde *p*-Azoxybenzaldehyd erhalten. Beim Verdunsten des Benzols schied sich das unten beschriebene Toluidinderivat in unreinem Zustande zusammen mit anderen Körpern von unbekannter Natur aus.

*p*-Toluol-azo-*p*-benzyliden-*p*-toluidin,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Eine heisse Lösung von 2 g *p*-Nitrosobenzaldehyd in 20 ccm Eisessig wurde in eine heisse Lösung von 4 g *p*-Toluidin in 20 ccm Eisessig langsam eingegossen. Die Lösung wird roth, und beim langsamen Abkühlen scheiden sich orangeroth gefärbte Krystalle aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit Eisessig, Alkohol und Benzol gewaschen und endlich aus Benzol umkrystallisirt. Dieses Toluidinderivat bildet orangerothe Blättchen vom Schmp. 170—171° (corr.), ist leicht löslich in heissem Eisessig und in heissem Benzol, ziemlich löslich in kaltem Benzol und schwer löslich in Alkohol und in kaltem Eisessig.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.2.

*p*-Toluol-azo-*p*-benzaldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

Das vorhergehende Toluidinderivat wird mit 27-procentiger Salpetersäure versetzt. Nach einer halben Stunde wird das rothe Product abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet lange rothe Nadeln vom Schmp. 177.5° (corr.), leicht löslich in heissem und schwer löslich in kaltem Eisessig. Der Körper sublimirt in grossen, orange gefärbten Blättchen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ . Ber. N 12.5. Gef. N 12.3.

Die Untersuchung der Condensationsproducte von *p*-Nitrosobenzaldehyd mit *m*-Toluidin, *o*-Toluidin und mit den drei Nitranilinen ist noch nicht vollendet.

University Place (Neb., U. S. A.), den 5. Juni 1903.