

camphersulfosauren Silbers, Abfiltriren vom Jodsilber und vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge; es bildet farblose Krystalle, die höher schmelzen als das Jodid.

N-Aethyl-tetrahydroisochinolin und Aethylenjodid.

Ein Gemisch der Componenten erwärmt sich nach einiger Zeit deutlich unter lebhafter Gasentwicklung; das schwarzbraune Reactionproduct liefert durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gelbe Nadelchen, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen und durch kalte Natronlauge unter Abscheidung eines Oels zerlegt werden. (Das reine Hydrojodid des *N*-Aethyltetrahydroisochinolins schmilzt bei 170°, vergl. diese Berichte 34, 3989 [1901]). Auf dem umgekehrten Wege — Einwirkung von 2 Mol. Jodäthyl auf Aethyltetrahydroisochinolid — erhält man ein schön krystallisiertes Salz vom Schmp. 215°; dasselbe enthält 44.5 pCt. C und 5.7 pCt. H, während das erwartete Aethylendiäthyltetrahydroisochinoliniumjodid $C_{24}H_{34}N_2J_2$ 47.7 pCt. C und 5.7 pCt. H verlangt. Die Versuche zur Reindarstellung dieses Salzes werden fortgesetzt.

Den HHrn. Dr. Oechslen und Dr. Nottbohm, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im October 1903.

642. Alfred Human und Hugo Weil: Zur Kenntniss des *m*-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen.

(Eingegangen am 6. November 1903.)

In unserer vor kurzem erschienenen Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass sowohl *m*- als auch *p*-Azoxybenzaldehyd durch concentrirte Schwefelsäure in die entsprechenden Benzaldehydazobenzoësäuren übergeführt werden.

Wenn nun auch Beispiele für die Oxydation einer Seitenkette durch am Stickstoff befindliche Sauerstoffatome durchaus nicht selten sind (Ueberführung von *p*-Nitrotoluolsulfosäure²⁾ in Azoxystilbensulfosäure bezw. Nitrostilbensulfosäure, Ueberführung von *p*-Nitrotoluol³⁾ in *p*-Amidobenzaldehyd durch alkoholisches Schwefelalkali), so liegt in unserem Fall eine Besonderheit insofern vor, als der Sauerstoff jener Stellung der Aldehydgruppe nicht nur in die *p*-ständige, sondern auch in die *m*-ständige Seitengruppe

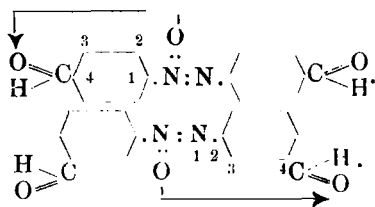
¹⁾ Diese Berichte 36, 3469 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 19, 3237 [1886].

³⁾ D. R.-P. No. 86874.

wandert, während in all' den angeführten Fällen eine Sauerstoffwanderung nur in *o*- und *p* ständige Seitengruppen stattfindet. Diese unseres Wissens bisher noch nicht beobachtete Erscheinung hat uns veranlasst, zu untersuchen, ob die Bildung der Benzaldehydazo-benzoëssäure nicht als eine einfache Oxydation eines Moleküls des Azoxykörpers durch das andere aufzufassen sei. Um hierüber zu entscheiden, haben wir die Umlagerung des *m*-Azoxyaldehyds bei Gegenwart von Bittermandelöl¹⁾ vorgenommen, um die allenfallsige oxydierende Wirkung auf die viel leichter oxydable und chemisch ähnlich constituirte Substanz abzuleiten.

Wir erhielten aber Letzteren nach dem Eingiessen in Wasser, Ueberdestilliren im Wasserdampf und Condensiren mit essigsäurem Hydrazin quantitativ als Aldazinverbindung zurück. Die Umlagerung des *m*-Azoxybenzaldehyds hatte den gewöhnlichen Verlauf genommen.

Die fragliche Umwandlung ist demnach als eine intramolekulare Sauerstoffwanderung in die *m*-Stellung aufzufassen. Indessen lässt sich annehmen, dass diese Besonderheit durch die Constitution der Azoxygruppe bedingt wird. Es würde sich z. B. eine gewisse Analogie der Umlagerung beim *p*- und beim *m*-Azoxybenzaldehyd ergeben, wenn man unter Zugrundelegung der unsymmetrischen Formel der Azoxyverbindungen annimmt, dass der Sauerstoff einmal (beim *p*-Azoxybenzaldehyd) die Aldehydgruppe des benachbarten und das andere Mal (beim *m*-Azoxybenzaldehyd) die Aldehydgruppe des entfernten Kerns oxydirt:



Der Sauerstoff würde sich dann in beiden Fällen um eine Reihe von 4 Atomen verschieben. Näheres über diesen Vorgang wird in der Dissertation des Einen von uns berichtet werden.

Basel, Chemisches Laboratorium von H. Weil.

¹⁾ Die Oxydation des Bittermandelöls in concentrirter schwefelsaurer Lösung vollzieht sich durch gelinde Oxydationsmittel, wie z. B. atmosphärische Luft, bedeutend langsamer als ohne Anwendung dieses Lösungsmittels. Immerhin konnten wir bei mehrstündigem Durchleiten von Luft bei einer Temperatur von 50° die Bildung bemerklicher Mengen von Benzoëssäure constatiren, während der Azoxyaldehyd hierbei keine analoge Veränderung erlitt.