

theil wird durch Wasser gefällt. Er schmilzt nach zweimaliger Krystallisation aus Aceton bei 240°. Beide Producte sind von orangegelber Farbe. Sie erwiesen sich durch die Analyse als isomere Formen des Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

Analyse des bei 240° schmelzenden  $\alpha$ -Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

0.1407 g Sbst.: 0.2589 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 23.15 ccm N (17°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.35, H 2.10, N 19.58.

Gef. » 50.18, » 2.42, » 19.60.

Analyse des bei 269° schmelzenden  $\beta$ -Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

0.1663 g Sbst.: 0.3088 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1307 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.35, H 2.10, N 19.58.

Gef. » 50.63, » 2.47, » 18.99.

Beide Isomere sind in den meisten Solventien schwer löslich. 0.1 g der  $\beta$ -Dinitroverbindung lösen sich in 27 ccm siedendem Aceton und in 8 ccm Eisessig. 0.1 g der bei 240° schmelzenden  $\alpha$ -Verbindung lösen sich in 10 ccm Aceton; die Löslichkeit in Eisessig ist gering.

### 697. A. Wohl: Ueber Diazoaminophenole und Hydroxylaminophenol.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Es ist bisher nicht gelungen, freie Diazoaminophenole darzustellen<sup>1)</sup>. Die Ursache, weshalb die üblichen Methoden hier versagen, ist leicht verständlich. Wenn man z. B. *p*-Aminophenol in salzsaurer Lösung diazotirt, so erhält man zwar glatt *p*-Diazophenolchlorid, aber das hieraus in Freiheit gesetzte Diazophenol — und um die Diazogruppe in Amine eingreifen zu lassen, muss sie zuvor

frei sein — geht in die chinoide Anhydridform  $O: \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \begin{matrix} \diagup \text{N}_2 \\ \diagdown \text{N} \end{matrix}$  über,

welche mit Aminen nicht mehr reagirt. Die Herstellung von *o*- oder *p*-Diazoaminophenolen auf einem Umwege schien nun von Interesse wegen der Möglichkeit der folgenden Umlagerung:



<sup>1)</sup> Vergl. Handbuch d. organ. Chem. von Beilstein, 4, 1544.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch: Die Diazoverbindungen; Bd. VIII, Heft 1 und 2 der Ahrens'schen Sammlung.

Verbindungen der zweiten Form sollten selbst oder vielleicht besser in Form ihrer Oxime hydrolytisch spaltbar sein und so zu einfacheren Derivaten des Triazans führen können, als die bisher<sup>1)</sup> bekannten.

Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange; es soll hier zunächst über den ersten Theil der Aufgabe, die Herstellung von freien Diazoaminophenolen, berichtet werden. Diese Verbindungen wurden erhalten aus ihren Benzoylestern, die selbst in üblicher Weise zugänglich sind. Besondere Schwierigkeiten aber bot die Verseifung. Ammoniak und Hydroxylamin in alkoholischer Lösung wirken nicht ein; Baryumoxyd oder Alkali in absolutem Methylalkohol, sowie wässrige oder alkoholische Alkalilösungen greifen an, führen aber die verseifte Verbindung sofort in dunkle, sehr zersetzliche Producte, anscheinend chinoider Natur, über. Es wurde dann versucht, um direct zu Oximen zu gelangen, Alkali und Hydroxylamin gleichzeitig einwirken zu lassen. Dabei zeigte sich nun, dass das Hydroxylamin überhaupt nicht erkennbar in Reaction tritt, aber unerwarteter Weise schützend auf die bei der Verseifung entstandenen Diazoaminophenole einwirkt, sodass dieselben so gewonnen werden können. Die freien Verbindungen erhält man aus den in der methylalkoholischen Alkali-Hydroxylamin-Lösung enthaltenen Salzen durch Fällen mit Kohlensäure als gelbe, gut krystallisirte, aber ungemein zersetzliche Körper, die nur schwer analysenrein zu erhalten sind; mit alkoholischer Salzsäure zerfallen sie in Diazophenolchlorid und das salzsaure Salz des betr. Amins.

Aehnlich wie bez. der Diazoaminophenole liegen die Verhältnisse für die Zugänglichkeit der bisher unbekanntenen Hydroxylamin-derivate der Phenole.

Wie Bamberger<sup>2)</sup> gefunden hat, bleibt bei der neutralen Reduction der Nitrophenole die Reaction auch nicht andeutungsweise bei der Hydroxylaminstufe stehen, sondern führt direct zum Amidophenol. Vermuthlich geht das primäre Reductionsproduct der Nitrostufe, die Nitrosoverbindung des Phenols, sofort in die Chinonoximform über:



und wird damit der weiteren Reduction nach dem sonst gegebenen Schema entzogen. Auch hier tritt bei den säuresubstituirten Nitrophenolen der normale Reactionsverlauf ein. Es wurde das *p*-Hydroxylaminophenolbenzoat als Benzylidenverbindung abgeschieden; es dürfte

<sup>1)</sup> A. Wohl, diese Berichte 33, 2759 [1900]; A. Wohl und H. Schiff, diese Berichte 35, 1900 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 251 [1895].

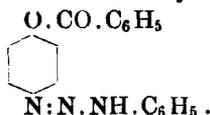
also auch hier auf dem Umwege der nachträglichen Verseifung gelingen, die Hydroxylaminophenole selbst zu erhalten.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind von Hrn. cand. chem. F. Goldenberg ausgeführt worden.

1. Ueber Diazoaminophenole und das 1-Oxy-4-[ $\alpha$ -naphthylamino-4-azobenzol].

Als Ausgangsmaterial diente das salzsaure *p*-Aminophenolbenzoat, das aus der Nitroverbindung im wesentlichen nach der von Hübner<sup>1)</sup> angegebenen Methode dargestellt wurde. Das zunächst erhaltene Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat liess sich durch starkes Abkühlen der grösste Theil des salzsauren *p*-Amidophenolbenzoates gewinnen, der Rest durch Concentriren des Filtrates in vacuo. Ausbeute 78 pCt. der Theorie; für die folgenden Versuche wurde stets wegen der Schwerlöslichkeit des getrockneten Salzes der noch feuchte Krystallbrei benutzt und sein Wassergehalt an einem Bruchtheile bestimmt.

1-Diazoanilido-4-benzoyloxy-benzol,



Die auf 3.5 g des salzsauren *p*-Amidophenolbenzoats berechnete Krystallmasse wird auf dem Wasserbade mit 250 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, zur Entfernung geringer Verunreinigungen filtrirt, stark abgekühlt, zunächst mit 17 ccm Normalsalzsäure, darauf mit 11 ccm (10-procentiger) Natriumnitritlösung allmählich versetzt und die Lösung noch eine Viertelstunde unter Kühlung durchgerührt. Man saugt alsdann die Diazochloridlösung von geringen Mengen eines flockigen Niederschlages ab, setzt 12 ccm einer gut gekühlten (40-procentigen) Natriumacetatlösung zu, filtrirt, wenn nöthig, abermals und versetzt unter lebhaftem Umrühren mit einer Auflösung von 1.5 g Anilin und 1.5 g concentrirter Salzsäure in 50 ccm Wasser. Zur Vervollständigung der Reaction werden dann noch 6 g krystallisiertes Natriumacetat zugegeben. Das Diazoanilido-*p*-phenylbenzoat scheidet sich sofort als goldgelbe, breiige Masse ab, die sich leicht zu Klumpen zusammenballt. Der Körper wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, vom Filter in eine Reibschale gebracht, mit wenig Methylalkohol zu einem feinen Schlamm verrührt, wieder abgesaugt und mit wenig kaltem Methylalkohol nachgewaschen; zu Sternen vereinigte Nadeln; aus

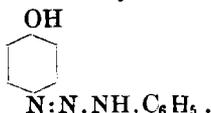
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 210, 379.

Methylalkohol umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen; Schmp. 132.5° (corr.). Rohausbeute 65 pCt. der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Benzol, schwerer in Aethyl- und Methyl-Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

0.1655 g Sbst.: 0.4360 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.3484 g Sbst.: 39.3 ccm N (15°, 773 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 71.92, H 4.73, N 13.25.  
Gef. » 71.85, » 4.75, » 13.43.

1-Diazoanilido-4-oxy-benzol,



2 g salzsaures Hydroxylamin werden in etwa 150 ccm Methylalkohol gelöst, abgekühlt, mit 6 ccm (33-procentiger) Kalilauge versetzt, durchgeschüttelt, wieder gekühlt, vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirt und in diese Lösung unter kräftigem Umschütteln nach und nach 6 g fein gepulvertes Diazoanilido-4-phenolbenzoat eingetragen.

Diesem Reaktionsgemisch setzt man noch so viel Methylalkohol zu, bis der Diazokörper ungefähr gelöst erscheint, und lässt dann 24 Stunden (nicht länger!) unter zeitweisem Umschütteln im Eisschrank stehen. Sommertemperatur führt schon nach einigen Stunden eine tiefgreifende Zersetzung herbei; innerhalb 4 Tagen geht dieselbe auch im Eisschrank vor sich.

Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und bei 22—25° im Vacuum eingedampft. Der alkalische Rückstand wird mit etwa 200 ccm Eiswasser aufgenommen — er muss sich hierbei vollkommen klar lösen, anderen Falles ist die Zersetzung schon zu weit fortgeschritten — und in die Lösung unter ständiger Kühlung so lange Kohlensäure eingeleitet, bis das freie Diazoaminophenol sich deutlich abgesetzt hat und die vorher dunkel gefärbte Flüssigkeit hellgelb geworden ist; alsdann wird der Niederschlag schnell abgesaugt, mit kohlensäurehaltigem Eiswasser nachgewaschen, auf Thon gepresst und 18 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1789 g Sbst.: 0.4474 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1775 g Sbst.: 28.9 ccm N (18.5°, 770 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 67.60, H 5.20, N 19.71.  
Gef. » 67.86, » 5.29, » 19.02.

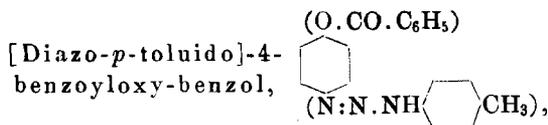
Dass die für den Stickstoff sich ergebende Differenz ausserhalb der gewöhnlich zulässigen Fehlergrenzen liegt, ist auf die ungemein leichte Zersetzbarkeit des Körpers, schon in Berührung mit Wasser, zurückzuführen. Derselbe bildet gelbliche, zu Gruppen vereinigte

Krystalle, welche unscharf bei  $80^{\circ}$  schmelzen und sich in allen gebräuchlichen Solventien, ausser Wasser und Petroläther, leicht lösen.

Die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure liefert 1.4-Diazophenolchlorid und salzsaures Anilin. Nebenher bildet sich noch ein intensiv purpurrother Farbstoff, der die vollständige Isolirung der Spaltungsproducte erschwert. Immerhin liessen der Schmelzpunkt ( $151^{\circ}$ ) und die folgenden Analysen mit Sicherheit auf die Bildung von Diazophenolchlorid schliessen:

0.1494 g Subst.: 0.1396 g AgCl. — 0.2191 g Subst.: 34.0 ccm N ( $19^{\circ}$ , 742 mm).

$C_6H_5ON_2Cl$ . Ber. N 17.89, Cl 22.61.  
Gef. » 17.41, » 23.11.



wurde in analoger Weise wie die Anilinverbindung dargestellt und lieferte fast die gleiche Ausbeute. Es bildet röthlich-gelbe, zu Warzen vereinigte Krystalle vom Schmp.  $146.5^{\circ}$  (corr.  $148.5^{\circ}$ ), welche sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w., schwerer in Alkoholen, in Wasser und Petroläther dagegen garnicht lösen.

0.1927 g Subst.: 0.5095 g  $CO_2$ , 0.0925 g  $H_2O$ . — 0.1875 g Subst.: 20.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 752 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ . Ber. C 72.29, H 5.42, N 12.65.  
Gef. » 72.11, » 5.33, » 12.73.

[Diazo-*p*-toluido]-4-oxy-benzol

entsteht wie die betreffende Anilinverbindung aus dem zuletzt beschriebenen Körper, ist aber noch unbeständiger als jene. Sein Zersetzungspunkt liegt bei  $62^{\circ}$  (corr.  $63^{\circ}$ ), doch wird es im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Stickstoffentwicklung zerstört. Frisch hergestellt, bildet es gelbe, zu Gruppen vereinigte Nadeln.

Der Körper hinterlässt beim Auflösen in denjenigen Lösungsmitteln, welche für die entsprechende Anilinverbindung geeignet sind, stets kleine Mengen zersetzter Substanz. Ein Mittel zum Umkrystallisiren oder Ausfällen liess sich nicht finden. Aus diesem Grunde konnte der Körper auch nicht analysirt werden. Seine Zusammensetzung wurde aus der Analogie mit der Anilinverbindung geschlossen.

[Diazo-*o*-toluido]-4-phenolbenzoat.

Aus Methylalkohol feine, zu Sternen vereinigte Nadeln (Schmp. corr. 131—132°). Es wird von denselben Lösungsmitteln wie die entsprechende Anilin- und *p*-Toluidin-Verbindung aufgenommen.

0.1515 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 12.65. Gef. N 12.67.

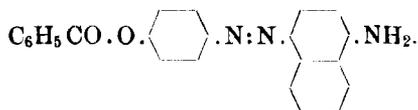
Das hieraus durch Verseifung gewonnene, mit Kohlensäure ausgefällte

[Diazo-*o*-toluido]-4-oxy-phenol

ist in Berührung mit Wasser noch unbeständiger als die übrigen Phenole und daher gleichfalls nicht analysirbar.

*p*-Amidophenol, *m*- und *p*-Nitroanilin und 1.2.4-Dinitroanilin wirken in schwach essigsaurer Lösung auf das Diazophenolbenzoat nicht ein; ebenso wenig reagierten Methylamin, Amylamin und eine fettaromatische Base, das Benzylamin, mit der Diazogruppe. In letzterem Falle wurde aber Benzylbenzamid erhalten; das Benzylamin hatte also in essigsaurer Lösung auf die Benzoylverbindung verseifend gewirkt. Diese auffallende Beobachtung soll gelegentlich weiter verfolgt werden.

Naphtylamin wirkt ausserordentlich leicht ein, liefert aber statt einer Diazoamidoverbindung einen Amidoazokörper, wie mittels Aufspaltung durch Reduction nachgewiesen wurde.

1-Benzoyloxy-4-[ $\alpha$ -naphtylamin-4-azo]-benzol,

Frisch gefällt derbe, octaëdrische Krystalle, aus Benzol glänzende, orangefarbene Nadeln; Schmp. corr. 183—184°. Der Körper wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Wasser und Petroläther aufgenommen. Er färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure tief violett; concentrirte wässrige Salzsäure zersetzt ihn sehr schnell, alkoholische dagegen löst ihn mit prachtvoller, dunkel weinrother Farbe auf. Von wässriger Kalilauge wird er selbst in der Wärme nur sehr langsam angegriffen.

0.1686 g Sbst.: 0.4663 g  $CO_2$ , 0.0735 g  $H_2O$ . — 0.1643 g Sbst.: 16.9 ccm N (15.5°, 754 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N_3$ . Ber. C 75.12, H 4.63, N 11.44.

Gef. » 75.34, » 4.84, » 11.93.

## 1-Oxy-4-[naphthylamino-4-azo]-benzol.

Wird auf demselben Wege wie die Diazoamidoverbindungen, durch Verseifung des eben beschriebenen Benzoylestere erhalten. Aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt, rothes, krystallinisches Pulver, das bei 193° (corr.) sintert und sich bei 200° (corr.) unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt<sup>1)</sup>.

0.1441 g Sbst.: 0.3853 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 24 ccm N (16°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97.

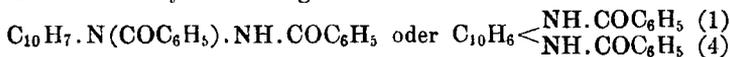
Gef. » 72.92, » 5.18, » 15.49.

Zur Feststellung der Structur wurde die Substanz mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und überschüssiger 20-procentiger Salzsäure erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit fast klar und farblos geworden war, wurde sie filtrirt, alkalisch gemacht, die Base mit Aether extrahirt, durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung gefällt, mit Wasser aufgenommen und mit Bicarbonat und Benzoylchlorid geschüttelt. Die Benzoylverbindung, aus essigsaurer Lösung mit Wasser gefällt und aus wenig Eisessig umkrystallisirt, zeigte den Schmp. 280.5° (corr.) und erwies sich als Dibenzoylderivat.

0.1505 g Sbst.: 9.8 ccm N (19.5°, 755 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.65. Gef. N 7.42.

Je nachdem eine Diazoamido- oder Amidoazo-Verbindung vorlag, musste die Benzoylverbindung der Formel



entsprechen. Da beide Substanzen bisher nicht beschrieben sind, wurden dieselben zum Vergleich hergestellt durch Erhitzen von Naphthylhydrazin<sup>2)</sup> bezw. 1.4-Naphthylendiamin<sup>3)</sup> mit Benzoylchlorid.

 $\alpha, \beta$ -Dibenzoyl-naphthylhydrazin,

aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren aus 75-procentiger Essigsäure erhalten, bildet weisse, mikroskopisch kleine Krystalle vom

<sup>1)</sup> Die Substanz ist bereits von Weselski und Benedikt (diese Berichte 12, 229 [1879]) direct aus dem Diazophenolchlorid dargestellt, aber mit abweichenden Eigenschaften beschrieben worden; es wird angegeben, dass der Amidoazokörper drei Moleküle Krystallwasser besitze, von denen zwei bei 100° entweichen; Schmp. 170°.

Aus diesem Grunde wurde zunächst vermuthet, dass die oben beschriebene Substanz die Diazoaminoverbindung darstellt; erst als die Reduction mit Zinnchlorür das Vorliegen einer Azoverbindung erwiesen hatte, wurden die Versuche von W. und B. wiederholt, und dabei wurde die Substanz genau mit den oben angegebenen Eigenschaften erhalten. Worauf der abweichende Befund von W. und B. zurückzuführen ist, liess sich nicht feststellen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 232, 236.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1381 [1889].

Schmp. (corr.) 195—196°, welche sich in Chloroform und Aceton leicht, weniger leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether lösen, in Wasser und Petroläther unlöslich sind.

0.1597 g Sbst.: 10.8 ccm N (20.5°, 766 mm).

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.72.

#### 4-Dibenzoyl-1.4-naphtylendiamin

wird aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig in kleinen, weissen Krystallen vom Schmp. (corr.) 280.5° erhalten. Dieselben sind unlöslich in Petroläther und Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig.

Das Dibenzoyl-1.4-naphtylendiamin erwies sich durch gleichen Schmelzpunkt der beiden Substanzen, für sich wie mit einander gemengt, als identisch mit der Benzoylverbindung, die aus dem mit Zinnchlorür erhaltenen Amin entstanden war.

#### 2. Ueber ein Derivat des Hydroxylaminophenols.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst *p*-Nitrophenolacetat. 30 g wurden mit 30 g Zinkstaub, 4.5 g Chlorammonium, 250 ccm Benzol und 450 g Wasser in einer dickwandigen Stöpselflasche 4 Stunden lang geschüttelt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und die wässrige von der benzolischen Lösung im Scheidetrichter getrennt; Letztere wurde im Vacuum eingedampft und der Rückstand nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisirt. Die folgenden Analysen zeigen, dass die Azoxyverbindung, das *p*-Azoxyphenoldiacetat,



vorlag.

0.1404 g Sbst.: 0.3159 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O. — 0.1771 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{16}H_{14}O_5N_2$ . Ber. C 61.14, H 4.46, N 8.92.

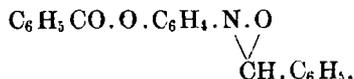
Gef. » 61.36, » 4.84, » 9.06.

Hellorangefarbene, verfilzte Nadeln vom Schmp. 165° (corr. 169°), leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

In einem zweiten Versuche wurde das Chlorammonium durch Chlorcalcium ersetzt, dann wurde die Reduction mit Zinkstaub und Chlorcalcium in siedender, alkoholischer Lösung ausgeführt; in allen Fällen war die vorbeschriebene Azoxyverbindung das Hauptproduct. Daneben liess sich durch die reducirende Wirkung auf Silbernitrat-

lösung<sup>1)</sup> das Vorhandensein einer Hydroxylaminverbindung nachweisen, die aber ungemein leicht in die Azoxyverbindung übergeht. Da ausserdem eine theilweise Abspaltung der Essigsäure beobachtet wurde, wodurch die Reindarstellung des reducirenden Productes noch weiter erschwert wird, so schien es zweckmässiger, die Versuche mit dem beständigeren Benzoyl ester fortzusetzen.

Benzyliden-*p*-Hydroxylamino-phenolbenzoat,



9 g *p*-Nitrobenzoat wurden in 450 ccm 60-procentigen Alkohols gelöst, 4 g Chlorcalcium zugegeben, zum Sieden erhitzt, 8 g Zinkstaub so rasch, als es die eintretende Reaction erlaubte, eingetragen und die Mischung noch kurze Zeit im Sieden erhalten. Das stark reducirende Filtrat wurde mit 4 g Benzaldehyd kräftig durchgeschüttelt, wobei sich eine weisse Fällung abschied. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird die Substanz aus Benzol oder Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 205°.

0.1803 g Sbst.: 0.5039 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.2856 g Sbst.: 12.1 ccm N (14.5°, 761 mm).

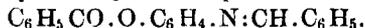
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 75.71, H 4.73, N 4.92.

Gef. » 76.22, » 4.87, » 4.98.

Wird die mit Zinkstaub reducirte Lösung, ohne mit Benzaldehyd versetzt zu sein, in Wasser gegossen, so erhält man einen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 120—122° (corr.) zeigt und Silbernitrat nicht reducirt; es liegt also wohl das *p*-Azoxyphenolbenzoat vor, doch wurde die Verbindung nicht weiter untersucht.

Zum Vergleich mit der beschriebenen Benzylidenverbindung des Hydroxylaminophenolbenzoats wurde noch die entsprechende Benzylidenverbindung des Aminophenolbenzoats hergestellt. Die Verbindungen erwiesen sich völlig verschieden.

Benzyliden-*p*-aminophenolbenzoat,



2.5 g salzsaures *p*-Aminophenolbenzoat wurden in 75-procentigem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1.2 g Benzaldehyd versetzt. Auf Zusatz von 1 g Natriumbicarbonat fiel beim Erkalten ein flockiger Niederschlag, der durch Verdünnen mit der sechsfachen Menge Wasser vervollständigt wurde. Nach dem Ab-

<sup>1)</sup> Wohl, diese Berichte 27, 1433.

saugen und Nachwaschen mit kaltem Wasser wurde der Körper aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Während des Erkaltes der filtrirten Lösung scheidet sich die Benzalverbindung in Form zu Federn vereinigter Nadeln ab. Schmp. 148° (corr.).

0.1613 g Sbst.: 0.4703 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 0.1257 g Sbst.: 5.5 ccm N (16.5°, 767 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.

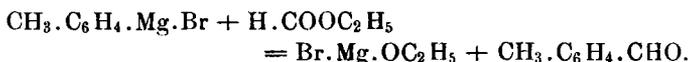
Gef. » 79.52, » 4.99, » 4.86.

Die Versuche über Diazoaminophenole und die neutrale Reduction der säuresubstituirtten Nitrophenole werden fortgesetzt.

### 698. L. Gattermann und F. Maffezzoli: Ueber die Darstellung von Aldehyden aus Organomagnesiumverbindungen.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Wie Grignard gezeigt hat, bilden sich bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen (2 Mol.) auf Ameisensäureester (1 Mol.) secundäre Alkohole bezw. die Formiate dieser. Wir haben nun gefunden, dass, wenn man auf einen Ueberschuss von Ameisensäureester (3 Mol.) die Organomagnesiumverbindung (1 Mol.) einwirken lässt, hierbei neben secundären Alkoholen in allerdings noch zu verbessernder Ausbeute Aldehyde entstehen, deren Bildung, über noch aufzuklärende Zwischenreactionen verlaufend, in letzter Linie auf folgende Gleichung hinauskommt: z. B.



Wir geben als Beispiel die Darstellung von *o*-Toluylaldehyd aus *o*-Bromtoluol. Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Aether, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether auf —50° abgekühlt wird, lässt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid fließen, die man sich aus 17.1 g *o*-Bromtoluol, 2.4 g Magnesium und 40 g Aether dargestellt hat. Man säuert darauf das Reactionsgemisch sofort mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destillirt den Aether ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wässriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf von ungelöst gebliebenem Oel durch ein feuchtes Filter abfiltrirt, mit wasserfreiem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf über-