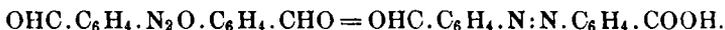


**439. Friedrich J. Alway und Walter D. Bonner:
Ueber die Umlagerung der Azoxybenzaldehyde.**

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

(Eingegangen am 10. Juli 1905).

In mehreren Veröffentlichungen¹⁾ haben Human und Weil die Umlagerung von sowohl *m*- als auch *p*-Azoxybenzaldehyden durch concentrirte Schwefelsäure beschrieben:



Während Beispiele der Oxydation einer Seitenkette durch an Stickstoff gebundene Sauerstoffatome wohl bekannt sind, liegt in diesem Falle eine Besonderheit insofern vor, als der Sauerstoff nicht nur in die *p*-ständige, sondern auch in die *m*-ständige Seitengruppe wandert²⁾. Denn in allen anderen Fällen der Sauerstoffwanderung erleidet unseres Wissens nur eine *o*- oder *p*-ständige Seitengruppe eine Oxydation. Weiterhin war im Falle der Azoxykörper eine derartige Reaction nicht zu erwarten, weil die interessanteste Reaction der Azoxyverbindungen die leichte Umlagerung im Oxyazokörper ist³⁾. Besonders im Falle des *m*-Azoxybenzaldehydes ist diese Reaction auffallend, da sowohl die *o*- als auch die *p*-Stellung zum Sauerstoff eintritt frei ist.

Vor dem Erscheinen der oben erwähnten Abhandlungen hatte der Eine⁴⁾ von uns mitgetheilt, dass *p*-Azoxybenzaldehyd unter dem Einfluss von heisser, concentrirter Schwefelsäure eine braune Substanz liefert, welche sich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung mit rother Farbe löst, und dass diese Lösungen die Haut gelb färben. Da die Einführung einer Carboxylgruppe ein Chromogen nicht in einen Farbstoff⁵⁾ verwandelt, war es uns auffallend, dass *p*-Benzaldehydazobenzoësäure ein Farbstoff sein sollte, während *p*-Benzolazobenzaldehyd⁶⁾ kein Färbevermögen besass. Deshalb haben wir das Studium der Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *m*- und *p*-Azoxybenzaldehyd wieder aufgenommen.

Aus unsern Untersuchungen können wir schliessen, dass die beiden Azoxybenzaldehyde keine Ausnahme von der Regel bei ihrer

¹⁾ Diese Berichte 36, 3469, 3801 [1903], Inauguraldissertation von A. Human, Basel 1904.

²⁾ Diese Berichte 36, 3801 [1903].

³⁾ Meyer u. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2, 1, 251.

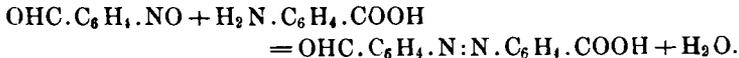
⁴⁾ Amer. chem. Journ. 28, 476, [1902].

⁵⁾ Meyer u. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2, 1, 270.

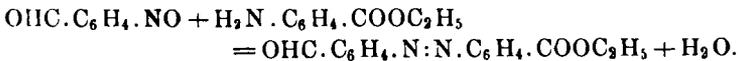
⁶⁾ Amer. chem. Journ. 38, 47 [1902].

Umlagerung durch concentrirte Schwefelsäure bilden. Die Umlagerungsproducte gleichen den wahren Aldehydazobenzoësauren nicht, sondern besitzen die charakteristische Eigenschaften der Oxyazokörper.

m-Benzaldehydazobenzoësaure haben wir durch Condensation von *m*-Nitrosobenzaldehyd mit *m*-Amidobenzoësaure und auch durch die Verseifung ihres Aethylesters erhalten:



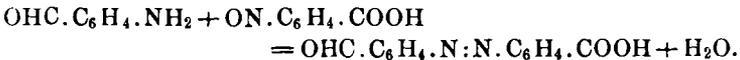
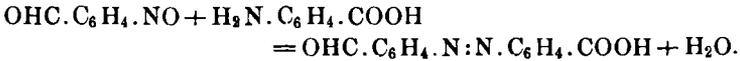
Sie bildet bräunlich gelbe Nadeln von Schmp. 230° (cor.) Ihre Salze sind beständig und färben weder die Haut, Seide, noch Wolle. Ihr Aethylester wurde aus *m*-Nitrosobenzaldehyd und dem Aethylester der *m*-Amidobenzoësaure dargestellt:



Er bildet roth-gelbe Nadeln vom Schmp. 90° (cor.). Das Phenylhydrazon der Säure $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N:HC.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$, ist gelb gefärbt und besitzt den Schmp. 195° (cor.).

Das Umlagerungsproduct des Azoxybenzaldehyds ist dagegen ein gelbes bis bräunlich gelbes Pulver, vom Schmp. 165° (cor.), (Human und Weil geben 163° an), schwer löslich in kalter Sodalösung, aber leicht löslich in heisser. Die verdünnten Lösungen sind gelb, die concentrirten roth. Die alkalischen Lösungen färben die Haut, Seide und Wolle orange. Der Körper ist ein wahrer Farbstoff. Das Natriumsalz dissociert sich, wie Human und Weil beobachtet haben, in Berührung mit reinem Wasser. Versuche, den Körper zu esterificiren, sind uns nicht gelungen. Wir halten den sogenannten Aethylester von Human und Weil, vom Schmp. 156° für unreine, unveränderte Substanz vom Schmp. 165°. Der Körper vom Schmp. 165° bildet mit überschüssigem Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin das Bisphenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2:(\text{N.NH.C}_6\text{H}_5)_2$, braune Krystalle vom Schmp. 234° (cor.), das Dioxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2:(\text{N.OH})_2$, bräunlich gelbe Krystalle vom Schmp. 207—211° (cor.) und das Dianilid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2:(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2$, gelbe Krystalle vom Schmp. 141° (cor.). Das Dianilid wird durch wässrigen Alkohol in Anilin und das Monanilid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2:(\text{N.C}_6\text{H}_5)$, gelbe Krystalle vom Schmp. 126—130° zer setzt. Das letztere Anilid wurde auch nach der Methode von Human und Weil erhalten. Die oben erwähnten Eigenschaften und Abkömmlinge bestätigen die Formel $\text{OHC.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{matrix}$ für den Körper vom Schmp. 165°. Die Stellung der Oxygruppe haben wir nicht bestimmt.

p-Benzaldehydazobenzoësäure haben wir durch Condensation sowohl von *p*-Nitrosobenzaldehyd mit *p*-Amidobenzoësäure als auch von *p*-Amidobenzaldehyd mit *p*-Nitrosobenzoësäure¹⁾ erhalten.



Sie bildet ein röthlich gelbes Pulver, ist unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und schmilzt nicht unter 300°. Die Salze sind beständig und verhalten sich nicht wie Farbstoffe. Der Aethylester bildet rothe Krystalle vom Schmp. 159° (cor.). Wir haben ihn aus *p*-Nitrosobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Amidobenzoësäure einerseits und aus *p*-Amidobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Nitrosobenzoësäure²⁾ andererseits erhalten.

Das Umlagerungsproduct des *p*-Azoxybenzaldehyds ist ein brauner Körper, der nicht unter 300° schmilzt und sich in Ammoniak, Natronlauge und heisser Sodalösung mit tiefrother Farbe löst. Es ist ein wahrer Farbstoff und färbt die Haut, Seide und Wolle orange. Aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten ein rother, in Wasser unlöslicher Körper ab. Nach den Angaben wiederholter Analysen haben wir daraus keinen reinen Körper isoliren können.

Die ausführliche Beschreibung der oben erwähnten Verbindungen und ihrer Darstellungsmethoden wird in naher Zukunft in einer amerikanischen Zeitschrift erfolgen.

University Place, Nebraska, U.-S.-A. den 27. Juni 1905.

440. L. Tschugaeff: Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel.

[Aus dem chem. Laboratorium der kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1905.)

Zur Zeit kennt man keine spezifische und zugleich genügend empfindliche Nickel-Reaction. Namentlich sind keine brauchbaren Mittel vorhanden, um Spuren von Nickel in Gegenwart von grösseren Mengen Kobalt zu erkennen.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 32, 389 [1904].

²⁾ Amer. chem. Journ. 32, 399 [1904].