

647. K. Brand und Ed. Stohr: Die elektrochemische Reduction des *o*-Nitroacetanilids.

[Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Institut von Prof. Elbs zu Giessen a. d. Lahn.]

(Eingeg. am 5. November 1906; mitgeth. in der Sitzung am 12. November von Hrn. J. Meisenheimer.)

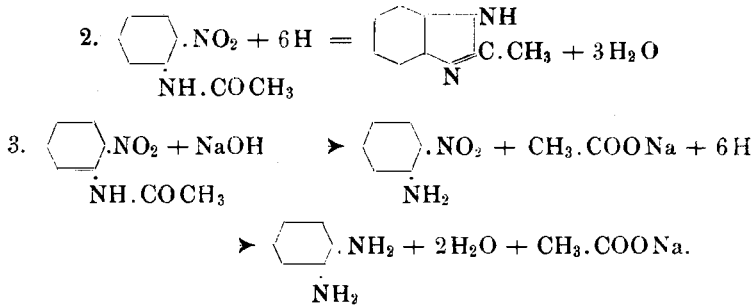
Wie Elbs¹⁾ gezeigt hat, liefern *o*- und *p*-Nitranilin und *o*- und *p*-Nitrophenol bei der kathodischen Reduction auch in alkalischer Lösung die entsprechenden Amine, während man die Bildung von Azoverbindungen bezw. deren Reductionsproducten — Azo- oder Hydr-azo-Verbindungen — erwarten sollte. In Uebereinstimmung mit der Elbs'schen Beobachtung stehen die Angaben Bamberger's²⁾, wonach *o*- und *p*-Nitranilin und *o*- und *p*-Nitrophenol sich auch bei der neutralen Reduction mit Zinkstaub insofern normal verhalten, als sie nicht die zu erwartenden Hydroxylaminoverbindungen, sondern die entsprechenden Amine liefern. Elbs³⁾ hat dieses auffallende Verhalten des *o*- und *p*-Nitranilins bezw. *o*- und *p*-Nitrophenols in einleuchtender Weise damit begründet, dass die bei der Reduction der genannten Verbindungen entstehenden Zwischenproducte — die Nitroso-bezw. Hydroxylamino-Verbindungen — sich sofort in *o*- bezw. *p*-Chinonabkömmlinge umwandeln, welche zur Azoxybildung nicht befähigt sind, wohl aber als Chinonabkömmlinge kräftige kathodische Depolarisatoren sind und daher sofort der Reduction zum entsprechenden Amin anheim fallen. Legt man im *o*- und *p*-Nitrophenol das Wasserstoffatom durch Verätherung fest, so erhält man bei der alkalischen Reduction Azoxy-, Azo- bezw. Hydrazo-Phenoläther. Desgleichen erhält man aus dem *p*-Nitroacetanilid⁴⁾ die normalen Reductionsproducte. Bei der Reduction der Nitrophenoläther ist das Auftreten von chinoïden Zwischenproducten ausgeschlossen, beim *p*-Nitroacetanilid zum mindesten erschwert. Es ist für die Beurtheilung der Vorgänge sowohl bei der elektrochemischen, als auch bei der chemischen Reduction der Nitroverbindungen vom grössten Interesse, zu untersuchen, ob *o*- und *p*-Nitroacetanilid sich auch bei der Reduction in neutraler Lösung normal verhalten, d. h. die entsprechenden Hydroxylaminoderivate liefern. Wir wandten unsere Aufmerksamkeit zunächst dem *o*-Nitroacetanilid zu, dessen Reduction auch wegen der zu erwartenden Ringschlüsse Interesse bot. Zudem bot sich hier die Ge-

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 7, 133 f. [1900].

²⁾ Diese Berichte 28, 250 f. [1895].

³⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 7, 133 f. [1900].

⁴⁾ Elbs u. Sonneborn, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 509 [1899—1900].



Die Reduction in mineral-saurer Lösung liefert nicht das erwartete μ -Methylbenzimidazol als Hauptproduct, sondern unter Abspaltung der Acetylgruppe *o*-Phenylendiamin. In stark essig-saurer Lösung hingegen wird ein grosser Theil des *o*-Nitroacetanilids zum μ -Methylbenzimidazol (Gleichung 2) reducirt. Auffallend war, dass bei der Reduction des *o*-Nitroacetanilids in salzsaurer Lösung nach dem Böhringer'schen Verfahren¹⁾ Bildung von *o*-Azoxy- und *o*-Azo-Acetanilid — zusammen bis zu 10 pCt. des angewandten *o*-Nitroacetanilids — eintrat. Dies ist einerseits ein neuer Beleg für die Gültigkeit des Haber'schen Schemas²⁾ auch bei der Reduction in stark saurer Lösung, andererseits liess es vermuthen, dass auch Wasserstoffionen, wenn auch nicht in so hohem Maasse wie Hydroxylionen, die Condensation zwischen *o*-Nitroso- und *o*-Hydroxylamino-Acetanilid zum *o*-Azoxyacetanilid beschleunigen. Vor der Hand qualitative Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Die Beobachtung steht auch in einem gewissen Einklang mit den oben erwähnten Befunden v. Niementowsky's³⁾, der *o*-Azoacetanilid als Nebenproduct bei der Reduction des *o*-Nitroacetanilids mit Zink und Eisessig erhielt.

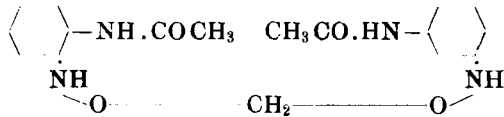
In fast neutraler Lösung wird das *o*-Nitroacetanilid zum *o*-Hydroxylaminoacetanilid reducirt, welches aber bisher trotz vieler Versuche noch nicht in fester Form erhalten werden konnte. Wir mussten uns daher darauf beschränken, es in Form eines Condensationsproductes mit Formaldehyd zu isoliren, da das Benzyliden-*o*-hydroxylaminoacetanilid ebenfalls nicht erhalten werden konnte. Dem Formaldehydcondensationsproduct dürfte auf Grund seines Ver-

¹⁾ D. R.-P. 116942 und 117007: vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. für Elektrochemie 7, 768 f. [1900—1901].

²⁾ Haber und Schmidt, Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 271—278.

³⁾ S. 742.

haltens und auf Grund der Bamberger'schen¹⁾ Arbeiten die Formel zukommen:



In befriedigender Weise gelang dagegen die Ueberführung des in Lösung befindlichen *o*-Hydroxylaminoacetanilids in das *o*-Nitrosoacetanilid und dessen Reindarstellung.

Das Nitrosoacetanilid, $\langle \rangle \cdot \text{NO}$, ist als Isomeres des Acetyl-

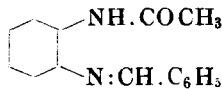


phenylnitrosamins²⁾, $\langle \rangle \cdot \text{N} \cdot \text{COCH}_3$, das man bisher als Nitroso-



acetanilid bezeichnete und dem dieser Name nicht mehr beigelegt werden darf, von Interesse. Das *o*-Nitrosoacetanilid dürfte überhaupt das erste *o*-Nitrosoanilinderivat sein³⁾. Die nähere Untersuchung desselben bitten wir uns zu überlassen.

Bei den Versuchen, das Benzyliden-*o*-hydroxylaminoacetanilid herzustellen, erhielten wir, als wir zufällig das Doppelte der berechneten Strommenge zur Reduction verwandt hatten, einen schön krystallisirenden, leicht Benzaldehyd abspaltenden Körper, der als Benzyliden-*o*-aminoacetanilid angesprochen werden muss:



Experimenteller Theil.

I. Reduction des *o*-Nitroacetanilids in alkalischer Lösung.

Die Versuchsanordnung war die von Elbs⁴⁾ für die kathodische Reduction aromatischer Nitrokörper eingeführte. Als Kathode diente ein Elbs'sches Nickeldrahtnetz. Die Kathodenflüssigkeit bestand

¹⁾ Diese Berichte 33, 955—959 [1900]; Chem. Centralblatt 1900, I, 969.

²⁾ Beilstein IV, S. 362.

³⁾ Wie Hr. Privatdocent Dr. Fr. Sachs die Güte hatte, uns mitzutheilen, ist schon ein *o*-Nitrosoanilinderivat bekannt: das Nitroso-tetramethyl-*m*-phenyldiamin, welches Witt durch Nitrosiren von Tetramethyl-*m*-phenyldiamin erhielt (diese Berichte 18, 877 [1885]). Wir danken Hrn. Privatdocent Dr. Fr. Sachs auch an dieser Stelle für seine grosse Liebenswürdigkeit, die uns erlaubte, gleich an dieser Stelle eine Berichtigung vorzunehmen und eine Lücke in unseren Literaturangaben auszufüllen.

⁴⁾ Vergl. S. 4059, Anm. 3.

aus 20 g *o*-Nitroacetanilid, 5 g Natriumacetat, 180 ccm Alkohol, 50-ccm Wasser und 80 ccm Essigester. Die Kathodenstromdichte betrug 2—3 Ampère pro qdcm. Die Reduction führten wir in der Kälte aus, um die Verseifung des *o*-Nitroacetanilids möglichst einzuschränken. Bald nach Stromschluss färbte sich die Flüssigkeit tiefroth und nach einiger Zeit schieden sich gelbe Flocken ab. Sobald die für die Azostufe berechnete Menge Strom eingeleitet worden war, begann die Wasserstoffentwicklung, die allmählich kräftiger wurde. Nach kurzer Zeit wurde die Elektrolyse unterbrochen und zur Kathodenflüssigkeit 120 ccm Wasser gefügt, um die Abscheidung des gelben Körpers zu vervollständigen. Er wurde abgesaugt und aus heissem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt. Wir erhielten so gelbe Nadeln vom Schmp. 271°, welche identisch sind mit dem zuerst von Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ beschriebenen *o*-Azoacetanilid. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir daraus das *o*-Azoanilin, welches bei 134° schmilzt und in rothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt, wie es Willstätter und Pfannenstiel zuerst beschrieben haben. Die Ausbeute an *o*-Azoacetanilid betrug etwa 25 pCt.

In der eingedampften Mutterlauge konnten noch unverändertes *o*-Nitroacetanilid, *o*-Nitrilanilin sowie dessen Reductionsproduct *o*-Phenylendiamin und geringe Mengen μ -Methylbenzimidazol nachgewiesen werden. Aenderung der Temperatur oder Stromdichte, sowie Ersatz der Nickel- durch eine Quecksilber-Elektrode bedingten keine bessere Ausbeute. An einer Quecksilberelektrode erhielten wir noch nebenbei *o*-Azoxyacetanilid vom Schmp. 185°, auf das wir später zurückkommen werden²⁾.

II. Reduction des *o*-Nitroacetanilids in stark saurer Lösung.

Die Reduction des *o*-Nitroacetanilids nach dem Böhringer'schen³⁾ Verfahren wurde unternommen in der Erwartung, dass sich μ -Methylbenzimidazol bilden würde. Die verdünnte Salzsäure wirkte aber selbst in der Kälte so rasch verseifend auf *o*-Nitroacetanilid ein, dass in der Hauptsache *o*-Phenylendiamin erhalten wurde. Nebenher entstand immer eine beträchtliche Menge durch *o*-Azoxyacetanilid verunreinigtes *o*-Azoacetanilid, und zwar bei Anwendung von 10 g *o*-Nitroacetanilid 1 g, wenn Kupferpulver und 0.7 g, wenn Zinnchlorür als Wasserstoffüberträger angewandt wurde. Die Reduction an einem Nickeldrahtnetz ohne Zusatz eines Wasserstoffüberträgers lieferte ebenfalls *o*-Phenylendiamin als Hauptproduct. Schliesslich erhielten.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2351 [1905].

²⁾ Vergl. S. 4065.

³⁾ Vergl. S. 4060, Anm. 1.

wir das μ -Methylbenzimidazol beim Arbeiten in stark essigsaurer Lösung nach folgender Vorschrift:

Kathodenflüssigkeit: Eine heisse Lösung von 10 g *o*-Nitroacetanilid, 10 g Natriumacetat und 0.5 g Zinnchlorür in 130 ccm 80-proc. Essigsäure. Anodenflüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure. Kathode: Nickeldrahtnetz; Anode: Bleistreifen. Schon ehe die für Bildung von μ -Methylbenzimidazol nöthige Strommenge der Zelle zugeführt worden war, begann die Wasserstoffentwicklung. Die dunkelbraune Kathodenflüssigkeit wurde im Vacuum von der Essigsäure befreit und der Rückstand mit kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle behandelt. Die filtrirte Lösung liess beim Neutralisiren mit Natriumbicarbonat einen Körper fallen, der aus wenig heissem Benzol in zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten Krystallen erhalten wurde. Nach dem Abpressen auf Thon und Auswaschen mit Aether zeigten sie den Schmp. 175°. In verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge ist der Körper leicht löslich. Auf Grund dieses Verhaltens und seines Schmelzpunktes muss er als μ -Methylbenzimidazol¹⁾ angesprochen werden. Die Ausbeute betrug 30 pCt. der Theorie, da auch dieses Mal ein grosser Theil des *o*-Nitroacetanilids in *o*-Nitranilin bezw. *o*-Phenylendiamin übergeführt worden war. Das Nickeldrahtnetz wurde während der Reduction deutlich angegriffen.

III. Reduction des *o*-Nitroacetanilids in fast neutraler Lösung.

Die Reduction des *o*-Nitroacetanilids in fast neutraler Lösung wurde entsprechend den Angaben ausgeführt, die vor einiger Zeit der Eine²⁾ von uns in diesen Berichten gemacht hat. Vor allen Dingen muss für gute Kühlung und Durchmischung der Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse gesorgt werden.

Als Kathodenflüssigkeit fand eine Mischung von 10 g *o*-Nitroacetanilid, 10 g Natriumacetat, 5 ccm Eisessig und 200 ccm 50–60-proc. Alkohol Verwendung. Die Kathodenstromdichte betrug 5 Amp. pro qdem. Das anfangs suspendirte *o*-Nitroacetanilid löste sich im Laufe der Reduction auf. Die Wasserstoffentwicklung begann fast genau zu dem Zeitpunkte, wo die für die Hydroxylaminstufe berechnete Strommenge der Elektrolysezelle zugeführt worden war. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde von dem ausgeschiedenen Gemisch von *o*-Azoxy- und *o*-Azoacetanilid (meist weniger als 1 g) abfiltrirt. Die klare Lösung reducirte Silbernitrat und Fehling'sche Lösung sofort, enthielt also beträchtliche Mengen des *o*-Hydroxylaminoacetanilids. Dieses konnte weder durch Aussalzen noch durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol in fester Form gewonnen werden. Zwar reducirte auch der Aether- oder Benzol-Auszug noch Silbernitrat, aber nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb hauptsächlich *o*-Azoacetanilid. Wurde in der

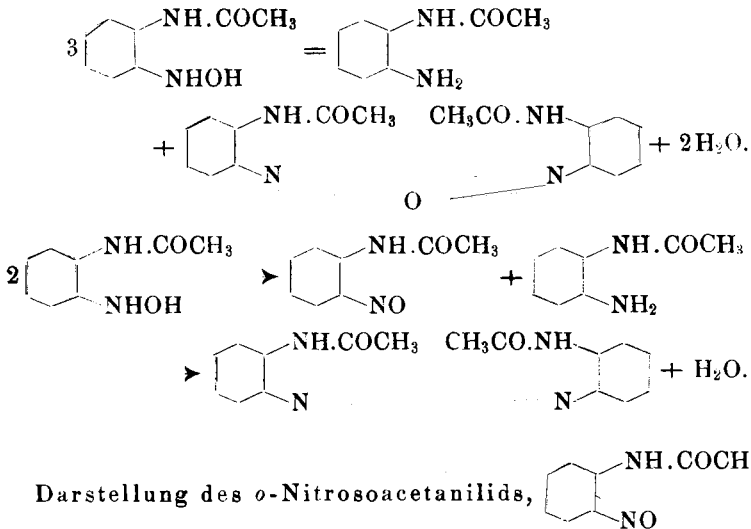
¹⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 209, 353. Ladenburg, diese Berichte 8, 677 [1875]. Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 327. Hinsberg und Funcke, diese Berichte 27, 2189 [1894].

²⁾ Brand, diese Berichte 38, 3076 [1905].

Kathodenflüssigkeit die Essigsäure durch Borsäure, das essigsaurer Natrium durch Borax ersetzt, so erhielten wir das gleiche Resultat.

Verhalten der *o*-Hydroxylaminoacetanilidlösung gegen Natronlauge.

Lässt man die *o*-Hydroxylaminoacetanilidlösung längere Zeit stehen, so scheidet sich *o*-Azoacetanilid ab. Macht man sie mit Natronlauge alkalisch, so geht die Umwandlung des Hydroxylaminoderivats in die Azoverbindung sehr viel rascher vor sich. Nebenher entsteht noch *o*-Azoxyacetanilid und μ -Methylbenzimidazol, welches aus der eingedampften Mutterlauge neben etwas *o*-Nitranilin isolirt wurde. Die Umwandlung, welche das *o*-Hydroxylaminoacetanilid durch Natronlauge erleidet, kann man nach den Untersuchungen von Bamberger und Brady¹⁾ einerseits und Haber und Schmidt²⁾ andererseits durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Zur Herstellung des *o*-Nitrosoacetanilids aus dem in Lösung befindlichen *o*-Hydroxylaminoacetanilid wurde zuerst Silbernitrat unter Zusatz von Natriumacetat als Oxydationsmittel angewandt. Später verwandten wir ausschliesslich Kupfersulfat oder Eisenchlorid. Auch bei diesen beiden Oxydationsmitteln ist die Gegenwart von Natriumacetat erforderlich, um die entstehende Mineralsäure zu binden, welche das gebildete *o*-Nitrosoacetanilid mit noch unverändertem *o*-Hydroxyl-

¹⁾ Diese Berichte 33, 271—274 [1900].

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 32, 279.

aminoacetanilid sehr rasch zum *o*-Azoxyacetanilid condensirt und so die Ausbeute an *o*-Nitrosoacetanilid herabsetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bei Zugabe des Oxydationsmittels grün und oftmals scheidet sich ein grosser Theil des *o*-Nitrosoacetanilids als grünes Pulver ab, das man absaugt. Das Filtrat schüttelt man mehrmals mit Aether oder Benzol aus. Nach Verdunsten des Aethers bezw. Benzols hinterbleibt eine nicht unbeträchtliche Menge *o*-Nitrosoacetanilid mit *o*-Azoxyacetanilid verunreinigt. Zur Reinigung zieht man das rohe *o*-Nitrosoacetanilid im Soxhlet-Apparat fractionirt mit Aether aus. Die mittleren Fractionen scheiden reines *o*-Nitrosoacetanilid in derben Nadeln oder Prismen, manchmal auch in Blättchen ab, die dem Nitrosodimethylanilin im Aussehen ähneln. Der Schmelzpunkt liegt bei 105—106°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol verwandelt es sich in *o*-Azoxyacetanilid. Die gleiche Umwandlung erfährt es schon in der Kälte durch verdünnte Säuren oder Alkalien. Die Abspaltung der Acetylgruppe, um das *o*-Nitrosoanilin zu erhalten, gelang bisher noch nicht.

Die Ausbeute an *o*-Nitrosoacetanilid betrug 30—50 pCt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

$C_8H_8N_2O_2$. Ber. C 58.74, H 5.05, N 17.00.
Gef. » 58.54, » 4.90, » 17.10.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode ergab folgende Werthe:

1. Gelöste Substanz:	0.15.	Erniedrigung:	0.21 ⁰ = 162.
2. »	» 0.30.	»	0.40 ⁰ = 170.
3. »	» 0.45.	»	0.59 ⁰ = 172.

Lösungsmittel: 22.1 g Benzol.

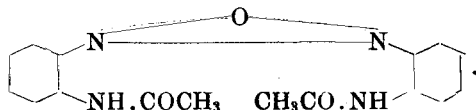
Nach der Siedemethode erhielten wir folgende Werthe:

1. Gelöste Substanz:	0.199.	Erhöhung:	0.20 ⁰ = 152.
2. »	» 0.341.	»	0.32 ⁰ = 160.

Lösungsmittel: 17.4 g Benzol.

$C_8H_8N_2O_2$. Ber. Mol.-Gew. 164.

Condensation des *o*-Nitrosoacetanilids mit *o*-Hydroxylaminoacetanilid zum *o*-Azoxyacetanilid,



Man stellt sich eine Lösung von äquimolekularen Mengen *o*-Nitrosoacetanilid und *o*-Hydroxylaminoacetanilid in verdünntem Alkohol her und teilt diese in drei Theile. Der erste Theil erhält keinen Zusatz, zum zweiten fügt man einige Tropfen Salzsäure und zum

dritten etwas Natronlauge. Letztere Portion trübt sich sofort und scheidet *o*-Azoxyacetanilid ab; die mit Salzsäure versetzte Portion färbt sich bald roth und scheidet nach einiger Zeit, aber immer noch viel schneller als die erste Portion, welche fast neutral ist, *o*-Azoxyacetanilid ab. Hydroxylionen beschleunigen also die Bildung des *o*-Azoxyacetanilids in ausserordentlichem, Wasserstoffionen in geringerem, aber immer noch deutlichem Maasse.

Zur Herstellung des *o*-Azoxyacetanilids wurden 2 g *o*-Nitrosoacetanilid in wenig Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge *o* Hydroxylaminolösung versetzt und schliesslich Natronlauge zugefügt. Sofort tritt unter Trübung der Flüssigkeit Abscheidung braungelber Krystalle ein, die man aus heissem Alkohol, in dem sie viel leichter löslich sind, als *o*-Azoacetanilid, umkrystallisirt und so in Form braunorange gelber, tafelförmiger Blättchen, seltener Nadeln, vom Schmp. 185° gewinnt. Beim Zerreiben liefern sie ein grüngelbes Pulver. Auf Grund der folgenden Versuche müssen sie als *o*-Azoxyacetanilid angesehen werden.

Kocht man mit mässig concentrirter alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler, so erhält man aus dem *o*-Azoxyacetanilid das *o*-Azoxyanilin in Form des salzsauren Salzes, welches in graugelben, bei 220° unscharf unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das salzsaure *o*-Azoxyanilin hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_4O + 2HCl$, wie durch Titriren mit Natronlauge ermittelt wurde. Schon beim Lösen in verdünntem Alkohol wird das salzsaure *o*-Azoxyanilin zum grossen Theil in Salzsäure und *o*-Azoxyanilin zerlegt, wie sich durch die Röthfärbung des Alkohols erkennen lässt.

Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natronlauge gewinnt man das freie *o*-Azoxyanilin als rothes Pulver. Aus heissem Alkohol krystallisirt die freie Base in Form rother Nadeln vom Schmp. 115°. Von dem *o*-Azoanilin, welches in Blättchen krystallisirt, unterscheidet es sich auch noch durch Fehlen des Metallglanzes. Die Analyse nach Dennstedt ergab folgende Werthe:

$C_{12}H_{12}N_4O$. Ber. C 63.16, H 5.2.

Gef. » 63.20, » 5.3.

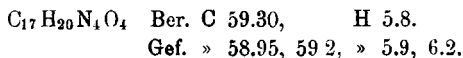
In Pyridin benzoylirt, lieferte das *o*-Azoxyanilin das zuerst von Mixer¹⁾ beschriebene *o*-Azoxybenzanilid, dessen Schmp. wir zu 193° fanden, während Mixer 195° angiebt.

Condensationsproduct aus *o*-Hydroxylaminoacetanilid und Formaldehyd.

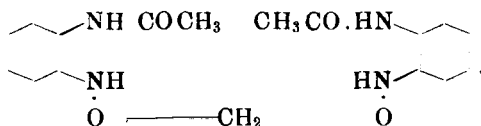
Fügt man zu der *o*-Hydroxylaminoacetanilidlösung, wie man sie bei der Reduction des *o*-Nitroacetanilids in fast neutraler Lösung er-

¹⁾ Beilstein 4, 1337.

hält, 40 pCt. Formaldehydlösung im Ueberschuss, so scheiden sich nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadelchen ab, die abgesaugt und auf Thon abgepresst werden. In fast allen organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Mit Benzol ausgekocht, welches das bei der Reduction nebenher gebildete *o*-Azoxy- und *o*-Azoacetanilid aufnimmt, schmelzen sie scharf bei 144° unter Gasentwicklung und Bildung einer tiefdunkelrothen Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkohol geht der Körper allmählich unter Abspaltung von Formaldehyd in Lösung, indem sich in der Hauptsache *o*-Azoxyacetanilid bildet. Die gleiche Zersetzung erleidet der Körper beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkali. Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

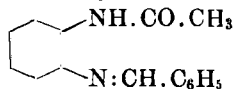


Nach den Arbeiten von Bamberger¹⁾ darf man dem Körper wohl die Formel zuschreiben:



Eine Bestimmung des Molekulargewichtes war wegen der Unlöslichkeit des Körpers nicht ausführbar. Da es uns hier nur darauf ankam, einen weiteren Beleg für das Vorhandensein von *o*-Hydroxylaminoacetanilid in der Reduktionsflüssigkeit zu haben, und da das mit Formaldehyd erhaltene Condensationsproduct zweifelsohne sich als ein Abkömmling des *o*-Hydroxylaminoacetanilids erwies, so haben wir die Verbindung nicht näher untersucht.

Darstellung des Benzyliden-*o*-aminoacetanilids,



Wir haben verschiedene Male versucht, das Benzyliden-*o*-Hydroxylaminoacetanilid zu erhalten, jedoch stets ohne Erfolg. Bei dieser Gelegenheit erhielten wir durch Zufall das Benzyliden-*o*-aminoacetanilid. Da diese Verbindung bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist, so seien ihre Darstellung und ihre Eigenschaften im Folgenden kurz beschrieben.

Man führt die Reduction des *o*-Nitroacetanilids genau so aus, wie dies bei der Darstellung der *o*-Hydroxylaminoacetanilidlösung²⁾ beschrieben ist, jedoch leitet man die doppelte Strommenge ein, welche

¹⁾ Vergl. S. 4061.

²⁾ Vergl. S. 4063.

für letztere Verbindung nötig ist. Auf 1 Molekül *o*-Nitroacetanilid fügt man dann zur Reductionsflüssigkeit 1 Molekül Benzaldehyd und rührt kräftig durch. Die Lösung färbt sich tief rothgelb und nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber, krystalliner Körper ab, den man absaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so sehr schöne, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 125°. Die Verbrennung nach Dennstedt ergab folgende Werthe.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.60, H 5.9.
Gef. » 75.15, 75.56, » 5.8, 6.12.

In heissem Alkohol ist das Benzyliden-*o*-aminoacetanilid leicht löslich, ebenso in Benzol, schwer dagegen in Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet sich Benzaldehyd ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert Benzyliden-*o*-aminoacetanilid Benzaldehyd und μ -Methylbenzimidazol vom Schmp. 175°.

Giessen, im October 1906.

648. Alfr. Burger: Ueber das Verhalten des Chroms gegen Schwefelsäure.

(Eingegangen am 14. November 1906).

Gelegentlich einer Arbeit über Reduction von Metalloxyden, spec. Chromoxyd mit metallischem Calcium, versuchte ich unter anderem auch das Chrom dadurch zu bestimmen, dass ich eine gewogene Menge des Reductionsproductes unter Luftabschluss in verdünnter Säure löste und aus dem Volumen des dabei gebildeten Wasserstoffes den Gehalt an metallischem Chrom berechnete. Enthält das Chrom nur wenig oder gar kein Silicium, so löst es sich leicht in verdünnter Salzsäure und beim Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure.

Th. Döring¹⁾ hatte in seiner ausführlichen Arbeit über das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren festgestellt, dass sich immer beide Oxydationsstufen, sowohl Halogenür wie Halogenid bilden, und zwar letzteres durch secundäre, katalytisch oxydirende Wirkung des Siliciumoxydes auf das Halogenür. Wollte ich also mit Hülfe des Wasserstoffvolumens den Gehalt an metallischem Chrom berechnen, so blieben mir zwei Wege offen, entweder durch Zugabe einer katalytisch wirkenden Substanz²⁾ das Chromsalz unter entsprechender Wasserstoff-

¹⁾ Döring, Journ. für pract. Chem. 66, 65; 73, 393.

²⁾ R. Peters, Zeitschr. für phys. Chem. 26, 217, W. Ostwald, Abh. der math.-phys. Classe der Kgl. S. Ges. der Wiss. 25, 4, S. 241, Döring a. a. O.