

liessen sich 1.2 g, durch Ausäthern der abfiltrirten Flüssigkeit weitere 0.02 g gewinnen.

Aus erkaltendem Ligroïn krystallisirt es in bouquetartig gruppirten, glasglänzenden Nadeln, aus wässrigem Alkohol in haarfeinen, zolllangen Nadeln; langsam verdunstendes Ligroïn setzt es in prachtvollen, wasserhellen, stark lichtbrechenden Tafeln ab.

$C_6H_3Br_3O$. Ber. Br 72.50. Gef. Br 72.80

Es löst sich sehr leicht in Aetzalkalien, Alkohol, Aether, Aceton, kochendem Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn, sehr schwer in kochendem und noch viel schwerer in kaltem Wasser. Es schmilzt bei $91.5-92.5^\circ$ ist leicht mit Dampf flüchtig, riecht kresolartig und erzeugt, mit Wasser erhitzt, Hustenreiz und Kratzen im Schlund. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid bräunlich-violett, doch ist es zur Erzielung des richtigen Farbentons nothwendig, die Mengenverhältnisse der Ingredientien richtig zu bemessen.

In der wässrigen Lösung des Tribromphenols erzeugt Bromwasser trotz der starken Verdünnung einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus dem 2.3.4.5-Tetrabromphenol bestehen dürfte.

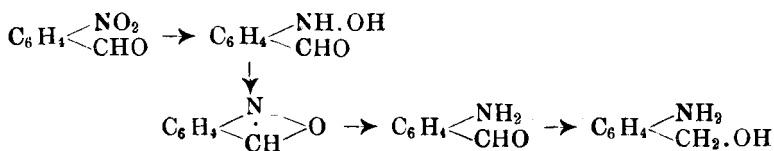
Zürich, Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnicums, 1899.

679. Eug. Bamberger: Ueber ein neues Reductionsproduct des *o*-Nitro-benzaldehyds¹⁾.

[X. Mittheilung: Ueber Anthranil²⁾.]

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Die bisher bekannten Stufen der Reduction des *o* Nitrobenzaldehyds sind der *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd³⁾ und sein Anhydrid, das Anthranil, der *o*-Aminobenzaldehyd und der *o* Aminobenzylalkohol:

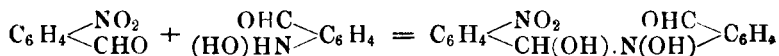


¹⁾ Nachstehende Arbeit ist als Dissertation (E. Remmert, Ueber Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd. Zürich 1902) bereits im Sommer 1902 erschienen und liegt als druckfertiges Manuscript seit August 1903 bereit. Die jetzige Publication wurde durch einen Fachgenossen veranlasst, der mich auf eine Arbeit ähnlichen Inhalts aufmerksam machte, über welche G. Heller unlängst (diese Berichte 39, 2339 [1906]) berichtet hat.

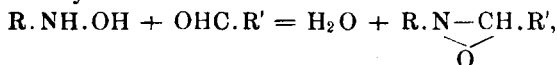
²⁾ IX. Mittheilung vergl. diese Berichte 37, 966 [1904].

³⁾ Bamberger und Demuth, diese Berichte 36, 3653 [1903].

Ich habe gefunden, dass zwischen das erste und zweite Glied dieser Reductionsreihe noch eine Zwischenphase einzuschalten ist, welche sehr leicht weiterer Reduction zu Anthranil und *o*-Aminobenzylalkohol unterliegt und daher nur unter bestimmten, eng umgrenzten Versuchsbedingungen — dann allerdings in vorzüglicher Ausbeute — erhalten werden kann. Der neue Abkömmling des *o*-Nitrobenzaldehyds besitzt nach Ausweis der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_5$, ist also so zusammengesetzt, als wäre er durch Vereinigung einer Molekel *o*-Nitrobenzaldehyd mit einer Molekel *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd entstanden. Die Annahme einer derartigen Bildungsweise, die in der Gleichung

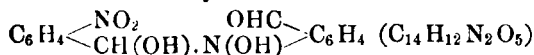


ihren natürlichsten Ausdruck finden würde, liegt in der That sehr nahe; ist es doch bekannt, dass sich primäre Hydroxylaminbasen sehr leicht mit Aldehyden zu *N*-Aldoximäthern condensiren:



deren Vorläufer vermuthlich aldolartige Additionsproducte vom Typus $R.N(OH).CH(OH).R'$

sind. Die Annahme, dass sich Nitro- und Hydroxylamino-Benzaldehyd zu einem aldolähnlichen Dihydrat von der Formel



vereinigen, weicht also nicht von der Erfahrung ab; sie verlangt nur als besondere Hilfshypothese, dass die zur Bildung des *N*-Aldoximäthers, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{OHC} \\ \text{---} \\ \text{N} \end{array} C_6H_4$, führende Wasserabspaltung im vor-

liegenden Fall aus irgend einem Grunde erschwert ist und in Folge dessen nicht — wie sonst — spontan erfolgt. Eine derartige Hemmung könnte z. B. in der räumlichen Nähe der orthoständigen Substituenten gegeben sein.

Was mich veranlasste, diese nächstliegende Hypothese über die Constitution des Körpers $C_{14}H_{12}N_2O_5$ — er sei vorläufig als Agnotobenzaldehyd bezeichnet — bis auf weiteres zu verwerfen, ist Folgendes:

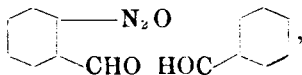
1. Ein Dihydrat vom Typus $R.N(OH).C(OH).R'$ sollte sich mehr oder minder leicht zu einem *N*-Aldoximäther, $R.N \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{O} \end{array} \text{---} CH.R'$,

anhydrisiren lassen, was indess für den Agnotobenzaldehyd nicht zutrifft.

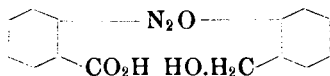
2. Liegt die Ursache der Nicht-Anhydrisirbarkeit in den oben angedeuteten sterischen Verhältnissen, so wäre zu erwarten, dass sich auch *o*-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydroxylamin zu einem aldolartigen Hydrat von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{N(OH)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(OH)} \end{matrix}$ aneinanderlagern. Ein besonderer Versuch zeigte indes, dass sich *o*-Nitrobenzaldehyd nach Art der übrigen aromatischen Aldehyde, nämlich unter Bildung des normalen Condensationsproductes $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{matrix}$,

mit Phenylhydroxylamin vereinigt.

3. Die Art der überaus rasch und schon bei niederer Temperatur vor sich gehenden Einwirkung von Natronlauge auf *o*-Nitrobenzaldehyd macht es wahrscheinlich, dass derselbe die den Azoxykörpern $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{matrix}$ eigenthümliche Atomgruppierung $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ bzw. $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{N} \\ \text{O} \end{matrix}$ enthält. Als Hauptproducte gingen aus dieser Reaction neben *o*-Nitrobenzaldehyd zwei bisher unbekannte Substanzen hervor, eine neutrale von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_3$ und eine saure von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4$. Erstere wurde als *o*, *o'*-Azoxybenzaldehyd:



letztere als *o*-Carboxyphenylazoxy-*o'*-benzylalkohol erkannt:



1) Dieses Condensationsproduct erhält man leicht, wenn man (3 g) *o*-Nitrobenzaldehyd, in wenig Alkohol gelöst, mit (2.2 g) festem Phenylhydroxylamin versetzt. Die klare Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei, welcher, nach 48 Stunden abgesaugt, 4.2 g wiegt und analysenrein ist; weitere 0.8 g werden aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser erhalten.

Feine, citronengelbe, in Lauge unlösliche Nadeln, Schmp. 93.5°; in Alkohol und in Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich.

0.1305 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 710 mm).

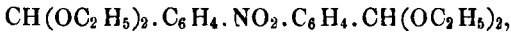
$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 64.45, H 4.13, N 11.57.

Gef. » 64.15, » 4.19, » 11.73.

Derartiger Condensationsproducte sind 1894 und in den folgenden Jahren eine grössere Anzahl von meinen Schülern dargestellt und in ihren Dissertationen beschrieben worden. Sie sind sehr nützlich zum Nachweis sowohl von Arylhydroxylaminen als von Aldehyden und für Identificirungszwecke häufig im hiesigen Laboratorium benutzt worden.

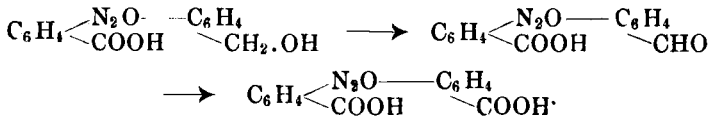
Die Constitutionsbeweise für diese beiden Abkömmlinge des Agnotobenzaldehyds liegen in folgenden Thatsachen:

Der Neutralkörper $C_{14}H_{10}N_2O_3$ ist ein Dialdehyd, denn er besitzt Reduktionsvermögen und condensirt sich mit Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin zu einem Dioxim bezw. Dihydranon. Das Dioxim ist identisch mit dem von Bamberger und Demuth¹⁾ aus Anthranil und Hydroxylamin dargestellten *o,o'*-Azoxybenzaldehyddioxim. Durch Reduction des *o*-Nitrobenzaldehydacetals, $NO_2.C_6H_4.CH(OC_2H_5)_2$, mit Natriummethylat entsteht das normale Reduktionsproduct, das *o,o'*-Azoxybenzaldehydacetal,

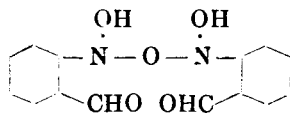


welches durch Säure in Alkohol und *o,o'*-Azoxybenzaldehyd, $OHC.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CHO$, zerlegt sind. Letzterer ist identisch mit dem Neutralkörper $C_{14}H_{10}N_2O_3$ aus Agnotobenzaldehyd.

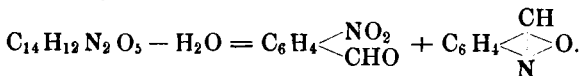
Die Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ ist eine Monocarbonsäure und zugleich ein primärer Alkohol, daher successive zu einer Aldehydsäure $C_{14}H_{10}N_2O_4$ und zu einer zweibasischen Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ oxydirbar; diese ist identisch mit der bekannten *o,o'*-Azoxybenzoesäure:



Unter Berücksichtigung der unter 1., 2. und besonders 3. angeführten Thatsachen liegt die Vermuthung nahe, dass der die Brücke zwischen dem *o*-Nitrobenzaldehyd und dem Anthranil bildende Agnotobenzaldehyd die Constitutionsformel

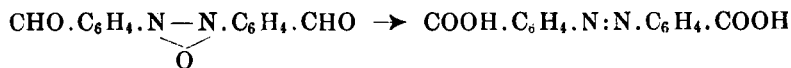


besitzt, d. h. dass er das Pyroanhydrid des hypothetischen Nitrosobenzaldehyd-Hydrats, $C_6H_4.(CHO).N \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$, darstellt. Die Herbeischaffung eines directen und unanfechtbaren Beweises scheiterte indess an der Zersetzlichkeit des neuen Körpers, welcher unter den verschiedensten Bedingungen mit ausserordentlicher Leichtigkeit in *o*-Nitrobenzaldehyd und Anthranil zerfällt:

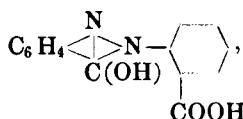


¹⁾ Diese Berichte 34, 4015 [1901].

genauer besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, dass der Aldehyd durch Chromtrioxyd (unter Sauerstoffverschiebung) zu der schon bekannten *o,o'*-Azobenzoldicarbonsäure oxydirt wird:



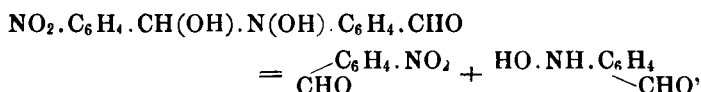
wobei als Zwischenproduct höchstwahrscheinlich die (in Form ihres Lactons thatsächlich isolirte) Indazolyl-benzoësäure,



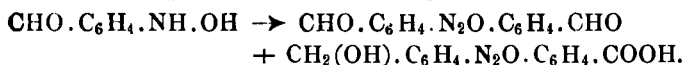
auftritt.

Durch Sonnenlicht wird der Azoxybenzaldehyd in eine noch näher zu untersuchende Substanz verwandelt, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers von ihm zu unterscheiden und mit dem eben erwähnten Lacton identisch zu sein scheint.

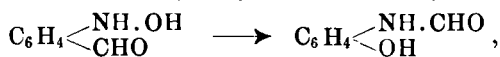
Wer die anfänglich discutirte Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ für den Agnotobenzaldehyd trotz seines leicht erfolgenden Ueberganges in Azoxyverbindungen bevorzugt, wird anzunehmen haben, dass die Natronlauge ihn zunächst in Nitro- und Hydroxylamino-Benzaldehyd zerlegt:



und dass der letztere alsdann weiterer Einwirkung der Hydroxylionen unter Bildung der beiden Azoxykörper unterliegt:



Diese dem Chemismus der Arylhydroxylamine im allgemeinen sehr wohl Rechnung tragende Deutung scheint mir den speciellen Eigenschaften des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds¹⁾ insofern zu widersprechen, als derselbe, soweit man aus dem bisherigen, freilich sehr dürftigen Beobachtungsmaterial schliessen darf, durch Hydroxylionen nicht in Azoxyverbindungen übergeführt wird. Auch sollte bei der Umlagerungsfähigkeit des Hydroxylaminobenzaldehyds²⁾



¹⁾ Bamberger und Demuth, diese Berichte 36, 3653 [1903].

²⁾ Bamberger, diese Berichte 36, 2043 [1903].

trotzte allen derartigen Bemühungen. Dass bei der Reduction von Nitrokörpern Stoffe entstehen, welche durch Hydroxylionen geröthet werden, ist wiederholt im hiesigen Laboratorium beobachtet worden.

Experimenteller Theil.

(Bearbeitet mit E. W. Remmert.)

Das Verfahren, welches gestattet, die Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds bei der der Anthranilstufe vorangehenden Phase festzuhalten, besteht in der Anwendung von Zinkstaub und wässriger Salmiaklösung *bei Abwesenheit von Aether*; letzterer hat den Zweck, das leicht veränderliche, primäre Reductionsproduct dem Angriff des Reductionsmittels nach Möglichkeit zu entziehen. Diese geringfügige, von mir schon vor vielen Jahren¹⁾ benützte Modification einer längst bekannten und vielfach angewendeten Methode dürfte sich auch in anderen Fällen zur Fixirung primärer Reductionsstufen nützlich erweisen.

Agnobenzaldehyd, $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

OH OH

25 g reiner *o*-Nitrobenzaldehyd, 500 ccm Aether und die Lösung von 15 g Salmiak in 300 g Wasser werden innerhalb einer Kältemischung (oder auch Eiswasser) im Verlauf von 15 Minuten unter fortwährendem Schütteln in derartigem Tempo mit 37.5 g Zinkstaub in Portionen zu etwa 5 g versetzt, dass die Temperatur eines dauernd in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers nicht über 5° steigt. Nach beendetem Zinkzusatz wird noch 5 Minuten geschüttelt, der Metallschlamm auf einer Porzellannutsche abgesaugt, der grösste Theil desselben in den Reduktionskolben zurückgebracht und in diesem drei Mal mit je 80 ccm Aether gründlich, aber rasch ausgewaschen; man sorge jedes Mal für Ersatz des Aethers, so lange der Zinkschlamm noch ätherfeucht ist, da der einmal auskrystallisirte Agnobenzaldehyd nur langsam wieder in Lösung geht. Die im Scheidetrichter abgehobene, wässrige Schicht wird noch drei Mal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Extracte, nachdem sie im Dunkeln zwei Stunden mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet sind, in drei Theilen auf dem Wasserbade bis zu einem Volumen von je 45–50 ccm eingengt; den gesammten Auszug auf einmal zu concentriren, ist

¹⁾ Nach dieser Methode habe ich z. B. den *m*-Nitrosobenzaldehyd schon im Sommer 1896 mit Hrn. Horne mit besserer Ausbeute als Alway dargestellt, der sein Verfahren im Journ. Amer. chem. Soc. 24, 1052, beschrieb. S. Dissertation von H. Wharton, Zürich, 1905, Ueber *m*-Nitrosobenzaldehyd.

nicht rathsam, da sich der Agnotobenzaldehyd — zu lange der Temperatur des siedenden Aethers überlassen — theilweise zersetzen könnte. Jeder der drei Antheile wird, nachdem er in dieser Weise eingeengt ist, in ein und dieselbe Krystallisirschale entleert und, nur mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt, 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist der Schaleninhalt fast vollständig erstarrt; man saugt an der Pumpe ab, wäscht mit wenig Aether nach und trocknet unter Lichtschutz auf Thon. Die nach diesem Verfahren dargestellten, schneeweissen Krystalle sind analysenreiner Agnotobenzaldehyd vom Schmp.¹⁾ 99° im Gewicht von 20—21 g; die abgeseugte Mutterlauge enthält ausser diesem Anthranil und kann leicht (z. B. mittels Quecksilberchlorid) darauf verarbeitet werden.

In einem anderen Fall wurden 16 g Nitrobenzaldehyd, 300 ccm Aether, 10 g Salmiak und 180 g Wasser in gleicher Weise innerhalb 10 Minuten mit 22.5 g Zinkstaub (etwa alle 2 Minuten eine Portion) reducirt, dann noch 5 Minuten weiter geschüttelt, der abgeseugte Schlamm 3 Mal mit je 75 ccm Aether im Kolben gewaschen, die wässrige Schicht nach dem Abheben noch 3 Mal mit je 75 ccm Aether extrahirt, die vereinigten und getrockneten Auszüge in vier Antheilen auf je 35—40 ccm eingeengt und dann wie oben gemeinsam weiter verarbeitet. Direct erhaltener Agnotobenzaldehyd: 13.5 g vom Schmp. 96—99°, aus der Mutterlauge: weitere 0.6 g von annähernd gleicher Reinheit; auch hier verblieb schliesslich etwas Anthranil (fast 1 g, in Form der Quecksilberverbindung rein isolirt). Auf diese gute Ausbeute (91.8 pCt. der theoretischen, ohne Berücksichtigung des Anthranils) kann nur gerechnet werden, wenn man sich möglichst genau an die gegebene Vorschrift hält.

Agnotobenzaldehyd krystallisirt (z. B. aus warm gesättigter, ätherischer Lösung bei langsamer Abkühlung) in glasglänzenden, bouquetartig gruppirten, weissen Nadeln, welche — in ein Bad von 85° getaucht und rasch weiter erhitzt — bei 98.5—99° schmelzen, bereits etwas früher sinternd; der Schmelzpunkt ist von äusseren Umständen abhängig, denn er lag bei 94°, als man die Substanzprobe in ein Bad von 65° senkte und von da ab sehr langsam weiter erhitzte. Die Krystalle des Agnotobenzaldehyds sind an einem kühlen Orte und nicht allzu lange aufzubewahren, da sie sich allmählich unter Bildung von *o*-Nitrobenzaldehyd, Anthranil und Wasser verflüssigen; aus die-
em Grunde können sie auch nicht längere Zeit gewichtsconstant erhalten werden. Löslichkeit:

Wasser: kalt äusserst wenig, kochend sehr schwer (Zersetzung s. unten). — Aether: schwer. — Petroläther: sehr schwer. — Alkohol: kalt ziemlich schwer, kochend leicht (Zersetzung, Färbung). — Chloroform:

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

kalt schwer, kochend leichter (allmählich ganz geringe Zersetzung, Gelbfärbung; das Verdunstungsproduct schmilzt ca. 3° niedriger als das ursprüngliche). — Aceton: schon kalt leicht.

Zum Zweck der Analyse wurde der Agnotobenzaldehyd gründlich mit Aether gewaschen, kurze Zeit an der Luft auf Thon belassen und im Vacuum 3 Stunden lang über concentrirter Schwefelsäure bei 0° getrocknet; das Gewicht änderte sich während dieser Zeit nicht merkbar.

0.1340 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.0776 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 721 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₅. Ber. C 58.33, H 4.16, N 9.72.

Gef. » 58.17, » 4.77, » 9.88.

Eine andere Probe wurde in möglichst wenig kaltem Aceton gelöst und rasch in Petroläther hineinfiltrirt; die sich sogleich ausscheidenden Nadeln schmolzen wie das ursprüngliche Präparat und zeigten die nämliche Zusammensetzung:

0.1470 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.: 9.7 ccm N (23.5°, 722 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₅. Ber. C 58.33, H 4.16, N 9.72.

Gef. » 58.33, » 4.58, » 9.77.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger-Lehner¹⁾
in Chloroform.

0.3954 g Sbst. in 26.13 g CHCl₃ (K = 36.3): 0.23° Erhöhung. — 0.3754 g Sbst. in 26.09 g CHCl₃ (K = 36.3): 0.22° Erhöhung.

C₁₄H₁₂N₂O₅. Mol.-Gew. Ber 288. Gef. 239—238.

Die Abweichung vom theoretischen Werth ist wahrscheinlich auf die (ganz geringe) Zersetzung herbeizuführen, welche der Agnotobenzaldehyd beim Sieden seiner Chloroformlösung erfährt (s. oben unter Löslichkeit).

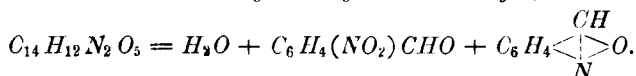
Kryoskopische, in Eisessig ausgeführte Bestimmungen ergaben weniger als die Hälfte des berechneten Werths, nämlich 123—117—116 (statt 288) und zwar deshalb, weil sich der Agnotobenzaldehyd innerhalb dieser Lösung schon während etwa 4 Minuten grösstentheils in Nitrobenzaldehyd und Anthranil zersetzt.

Die kalte, alkoholische Lösung des Aldehyds nimmt auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat eine tiefbraune, bald unter Abscheidung von Kupferoxydul in schmutziges Grün übergehende Farbe an. Verdünnte Natronlauge löst ihn zuerst mit dunkelorange-rother Farbe, die aber rasch zu Citronengelb verblasst, während die Flüssigkeit einen gelben Niederschlag abscheidet (siehe unten); diese Reaction findet auch bei Luftabschluss (z. B. in einer Wasserstoff-Atmosphäre) statt. Versetzt man die kochende wässrige Lösung mit Fehling's Reagens, so scheidet sich Kupferoxydul aus und zwar anscheinend mehr, als durch das dabei als Zersetzungsproduct auftretende Anthranil gebildet werden

¹⁾ Diese Berichte 36, 1105 [1903].

könnte. Dass der Agnotobenzaldehyd sich unter der Einwirkung von Aceton und Natronlauge in Indigo verwandelt, ist selbstverständlich, da die Lauge ihn unter Bildung von *o*-Nitrobenzaldehyd zerstört (s. später).

Selbstersetzung des Agnotobenzaldehyds,



Die weissen Krystalle des Aldehyds wurden einige Monate im offenen Präparatenglas bei etwa 15° sich selbst überlassen; sie waren nach dieser Zeit in ein braunes, stark nach Anthranil riechendes Oel verwandelt. Als dasselbe in heiss gesättigte, alkoholische Sublimatlösung gegossen wurde, schieden sich 7.55 g fast reines, bei 174° schmelzendes Anthranil-Quecksilberchlorid aus, welche 2.25 g (keine Indigoreaction gebendes, also) nitrobenzaldehydfreies Anthranil lieferten. Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat gab an Wasserdampf 2.98 g grösstentheils feste Materie ab; auf Thon gestrichen, hinterliess sie 2.31 g reinen *o*-Nitrobenzaldehyd vom Schmp 42—43° (Schmelzpunkt des Hydrazons 156.5—157°, Bad 145°). Aus dem Thon liess sich noch ein aus etwa gleichen Theilen Anthranil und Nitrobenzaldehyd bestehendes Gemisch im Gewicht von 0.25 g isoliren.

Nach obiger Gleichung berechnet sich die Ausbeute an beiden zu 2.43 bezw. 3.08 g, während 2.37 bezw. 2.43 g gefunden wurden.

Zersetzung des Agnotobenzaldehyds durch kochendes Wasser.

7.65 g des ersten und 200 ccm des letzteren wurden unter Rückflusskühlung so lange mit einander in Berührung gelassen, bis ein Tropfen der Lösung durch Natronlauge nicht mehr geröthet wurde. Die Reactionproducte — identisch mit denen des vorigen Versuchs — wurden mit Dampf abgeblasen und in ähnlicher Weise, wie es oben beschrieben ist, unter Zuhülfenahme von Quecksilberchlorid getrennt¹⁾. Erhalten 3.05 g Anthranil und 3.59 g *o*-Nitrobenzaldehyd, berechnet 3.16 g bezw. 4.01 g. Im Rückstand ganz geringe Mengen Harz.

Eutstände bei dieser Reaction primär *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd, so sollte man unter den Zersetzungsproducten auch *o*-Aminophenol²⁾ erwarten; ein zweiter, zum eventuellen Nachweis dieses Körpers mit 10 g Agnotobenzaldehyd und 400 ccm Wasser durchgeführter Versuch verlief negativ, denn er gab ausser dem 8.94 g be-

¹⁾ Näheres in der Dissertation von Remmert, S. 18.

Siehe die Einleitung.

tragenden, dampffüchtigem Gemisch von Nitrobenzaldehyd und Anthranil 0.19 g Harz und Spuren unbekannter Stoffe, welche weder Formyl *o*-Aminophenol noch *o*-Aminophenol selbst enthielten.

Agnotobenzaldehyd und verdünnte Schwefelsäure.

5 g Aldehyd, 130 ccm Wasser und 10 ccm doppelt normale Schwefelsäure wurden bei Zimmertemperatur 10 Stunden auf der Maschine geschüttelt, nach welcher Zeit¹⁾ die Zersetzung vollständig war. Man zog mit Aether aus und behandelte den Rückstand (4.3 g) wie oben. Auch in diesem Fall wurden nur *o*-Nitrobenzaldehyd und Anthranil neben etwa 0.25 g Harz erhalten. *o*-Aminophenol oder sein Formylderivat war nicht nachweisbar²⁾.

Reduction von Agnotobenzaldehyd zu Anthranil und o-Aminobenzylalkohol.

4 g Aldehyd werden mit 250 ccm trockenem Aether übergossen und mit 4 g Aluminiumamalgam, sowie mit 1 ccm Wasser versetzt. Die Reaction setzt langsam ein; man schüttelt öfter um und verdoppelt nach einigen Minuten die Wassermenge. Allmählich wird die Gasentwicklung lebhaft und — wenn man nicht durch rechtzeitige Kühlung mit fließendem Wasser vorbeugt — sogar stürmisch. Man regulirt den Gang der Reaction so, dass die Flüssigkeit in schwachem Sieden bleibt; sobald der Agnotobenzaldehyd vollständig gelöst ist und die Wasserstoffentwicklung nachlässt, beschleunigt man die Reduction durch nochmaligen Zusatz von 2 ccm Wasser.

Drei Stunden nach Beginn war in der nunmehr weinrothen Lösung kein Agnotobenzaldehyd mehr nachweisbar. Man saugte vom Thonerdeschlamm ab, wusch mit Aether nach und brachte das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand — glänzende, gelbe. von Oel durchtränkte Nadeln — enthält, wie der Geruch zeigt, *Anthranil*; auf Thon gestrichen, hinterlässt er 2.75 g feste Substanz vom Schmp. 80–82°, fast reinen *o*-Amino-benzylalkohol; der Thon liefert neben Anthranil weitere 0.3 g desselben Körpers. Einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt, ist er weiss und schmilzt constant bei 82°, wie ein Controlpräparat und wie eine Mischung beider.

0.1433 g Sbst.: 0.358 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₇H₉NO. Ber. C 68.29, H 7.39.

Gef. » 68.13, » 7.42.

¹⁾ Wohl schon viel früher; nach 5–10 Min., war der Agnotobenzaldehyd bereits verflüssigt.

²⁾ Bamberger, diese Berichte 36, 2043 [1903].

*Agnotobenzaldehyd und Phenylhydrazin: NO₂.C₆H₄.CH:N₂H.C₆H₅
+ Einhorn-Buhlmann's Verbindung C₁₃H₁₃N₃O.*

1 g Agnotobenzaldehyd und 0.75 g Phenylhydrazin, jedes in wenig Pyridin gelöst, wurden unter Kühlung vermischt und eine Stunde stehen gelassen. Aus der alsdann orangeröthen Lösung fällt auf Zusatz hinreichender Mengen verdünnter Salzsäure ein schweres, beim Reiben zu bordeauxrothen Krystallen erstarrendes Oel aus. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Säure, dann mit Wasser und trocknet auf Thon. Gewicht 1.6 g. Schmp. 128—135°.

Das Reactionsproduct ist ein durch heisses Benzol trennbares Gemisch einer in diesem Mittel sehr schwer löslichen und einer darin leichter löslichen Substanz, deren Reindarstellung keine Schwierigkeiten darbietet. Die erstere krystallisirt aus Alkohol in dunkelstrohgelben, atlasglänzenden, flachen, am Licht bald grün werdenden Nadeln vom Schmp. 158.5—159° (Bad 140°) und erweist sich (bei directem Vergleich) identisch mit der von Einhorn und Buhlmann aus Anthranil und Phenylhydrazin dargestellten Substanz¹⁾.

0.1490 g Sbst.: 0.377 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 727 mm).

C₁₃H₁₃N₃O. Ber. C 68.72, H 5.72, N 18.50.

Gef. » 69.00, » 5.94, » 18.72.

Die in Benzol am leichtesten löslichen Antheile unterschieden sich von der eben beschriebenen Substanz schon durch ihre rothe Farbe. Sie liessen sich durch Krystallisation aus Benzol unschwer auf den, auch beim Umlösen aus Alkohol constant bleibenden Schmp. 156.5—157° (Bad 145°) bringen und erwiesen sich in allen Beziehungen mit dem vergleichshalber dargestellten *o*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon identisch. Lepetit²⁾ hat den Schmelzpunkt zu 152° Pickel³⁾ zu 153° angegeben.

Agnotobenzaldehyd und Natronlauge.

11.5 g Agnotobenzaldehyd wurden in einer Porzellanschale mit 22 ccm 17 procentiger Natronlauge und 11 g zerstückeltem Eis während einer Viertelstunde verrieben; der Aldehyd löst sich im ersten Moment mit orangeröther Farbe (Salzbildung) auf, die Nuance der Flüssigkeit verblasst aber äusserst rasch zu Gelb unter gleichzeitiger Ausschei-

¹⁾ Nach brieflicher Mittheilung von Hrn. Prof. Einhorn liegt der Schmelzpunkt bei 163°, während er ihn in diesen Berichten 34, 3792 [1901] zu 155° angegeben hat. Die Differenzen sind wohl nur auf den Einfluss äusserer Umstände (Rohrweite, Erhitzungstempo) zurückzuführen, von welchem wir uns überzeugt haben.

²⁾ Diese Berichte 20, 1343 [1887]. ³⁾ Ann. d. Chem. 232, 232 [1886].

dung gelber Krystallflocken und geseht innerhalb 5 Minuten zu einem dicken, nach *o*-Nitrobenzaldehyd riechenden Brei. Man spritzt das Pistill ab, lässt die mit einer Glasplatte bedeckte Lösung zwei Stunden im Eisschrank stehen, sammelt die gelben Krystalle auf einer Porzellannutsche und wäscht sie bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction; zur Ersparung an Waschwasser empfiehlt es sich, den Niederschlag jedesmal in ein Becherglas überzuführen und hier einige Zeit mit Wasser zu verreiben. Nachdem in gleicher Weise nochmals 13.6 g Agnotobenzaldehyd verarbeitet waren, wurden die entsprechenden Antheile — Krystalle und Mutterlauge — vereinigt und gemeinsam weiter behandelt; die Mutterlauge bestand aus dem Filtrat M_1 und den Waschwässern M_2 , welche beiden Antheile besonders gesammelt wurden.

Die Krystalle (8.58 g¹⁾ vom Schmp. 102—110° sind ein Gemisch von *o,o'*-Azoxybenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd; löst man in kochendem Alkohol, so sind die aus der erkaltenden Lösung erscheinenden Nadeln reiner Azoxyaldehyd. Man saugt ihn ab, kocht aus dem Filtrat den grössten Theil des Lösungsmittels über freier Flamme unter fortwährendem Schütteln weg und erhält beim Erkalten einen zweiten Anschuss von fast reinem Azoxykörper. Die letzten Mutterlauen werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand der Dampfdestillation unterworfen; dabei verflüssigt sich der *o*-Nitrobenzaldehyd, während die letzten (geringen) Antheile des begleitenden Azoxybenzaldehyds verharzen. In reinem Zustand isolirt: 6.52 g des letzteren und 1.14 g des ersteren. Der *Nitrobenzaldehyd* wurde durch den Schmelzpunkt von 43°, durch die Indigoreaction und durch folgende Analyse identificirt:

0.1062 g Sbst.: 9.25 ccm N (18°, 729 mm).

$C_7H_5NO_3$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.62.

o,o'-Azoxybenzaldehyd, $N_2O[C_6H_4.CHO]_2$.

o,o'-Azoxybenzaldehyd, zum Zweck der Analyse nochmals unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erscheint aus letzterem beim Erkalten in goldgelben, seidenglänzenden Nadeln; der mit der Art des Erhitzens variirende Schmelzpunkt liegt bei 118.5—119°, wenn man die Substanzprobe in ein auf 110° vorgeheiztes Bad taucht und von da ab ziemlich rasch weiter erwärmt; 15—20° über dem Schmelzpunkt bläht sich die braunschwarze, flüssige Masse stark auf. Im Glühröhrchen erhitzt, verkohlt der Aldehyd, und gleichzeitig sublimirt ein Netzwerk feiner Nadeln. Auch bei

¹⁾ In anderen Fällen 7 g, 6.9 g.

längerem Aufbewahren zersetzt er sich, wie an einer 11 Monate bei Lichtabschluss im Präparatenglas aufbewahrten Probe zu bemerken war; sie schmolz nach dieser Zeit, ohne äusserlich verändert zu sein, etwa 10° niedriger wie vorher. Löslichkeit:

Alkohol: kochend leicht, kalt schwer. — Aether: kalt schwer, heiss ziemlich schwer. — Aceton: heiss sehr leicht, kalt leicht. — Benzol: kochend sehr leicht, kalt mässig leicht. — Wasser: kalt sehr schwer, kochend leichter unter allmählicher Zersetzung. — Chloroform: schon kalt sehr leicht.

0.1168 g Sbst.: 0.2856 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.0696 g Sbst.: 7.4 ccm N (18.5°, 722 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₃. Ber. C 66.10, H 3.93, N 11.03.

Gef. » 66.69, » 4.60, » 11.49.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger-Lehner¹⁾
in Aceton.

0.5599 g Sbst. in 13.29 g Aceton (K = 16.51): Erhöhung 0.271°.

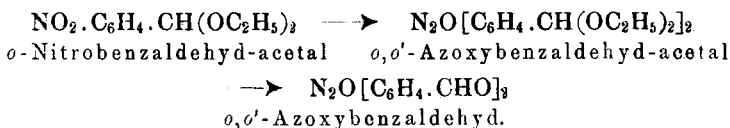
C₁₄H₁₀N₂O₃. Mol.-Gew. Ber. 254. Gef. 256.

Die alkoholische Lösung des Azoxybenzaldehyds reducirt ammoniakalisches Silbernitrat äusserst schwach, selbst nach minutenlangem Kochen kaum merkbar — dagegen sehr rasch bei Gegenwart von Natronlauge.

Handelt es sich — ohne Rücksicht auf sonstige Reactionsproducte — nur um die Ueberführung des Agnotobenzaldehyds in *o,o'*-Azoxybenzaldehyd, so ist folgende Arbeitsweise (nach Versuchen von Hrn. Dr. Hediger) der oben angegebenen vorzuziehen: Man vermischt 10 g Agnotobenzaldehyd mit der gleichen Menge zerstoßenem Eis, stellt auf Eis und giebt auf einmal 9 ccm einer Lösung von 10 g Kali in 100 ccm 70-procentigem Alkohol hinzu. Aus der zu allererst klaren, blutrothen Lösung scheiden sich beim Reiben mit dem Pistill nach wenigen Augenblicken Flocken aus, die Flüssigkeit verblasst und verwandelt sich rasch in einen orangerothen Brei; nach 4–5 Minuten vom Beginn ab (während welcher Zeit das Verreiben nicht unterbrochen wird) besteht der Gefässinhalt aus einer helleigelben Paste. Man lässt noch eine Viertelstunde bei 0° stehen, saugt die braunrothe Lösung scharf ab, rührt die Krystalle auf der Nutsche öfters mit kaltem Wasser auf und wäscht mit letzterem bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus. Das anfangs milchig ablaufende Waschwasser fällt den im Filtrat enthaltenen *o*-Nitrobenzaldehyd als bald erstarrendes Oel aus. Der rohe, bei 80–105° schmelzende Azoxybenzaldehyd wiegt 5.1 g, der daraus erhaltene reine 3.35 g.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1105 [1904].

Als Darstellungsmethode ist am meisten der durch die folgende Formelreihe angedeutete und später im Zusammenhang mit anderem genauer zu besprechende Weg zu empfehlen.



o, o'-Azoxybenzaldehyd-Bisphenylhydrazon,
 $\text{N}_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$.

0.35 g Azoxybenzaldehyd und 0.29 g Phenylhydrazin, beide in wenig heissem Alkohol gelöst, werden mit einander vermischt und mit 1--2 Tropfen verdünnter (oder auch concentrirter) Salzsäure versetzt, was sofortige Röthung zur Folge hat. Das sich bald abscheidende Hydrazon wird nach viertelstündigem Stehen von der inzwischen abgekühlten Lösung filtrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Gewicht 0.4 g, Schmp. 182°; weitere, bei 180° schmelzende 0.04 g erhält man durch Einengen der Mutterlauge. Zum Zweck der Analyse wird das Hydrazon aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Hellorange gefärbte, glänzende, unter Aufschäumen bei 185.5--186° (Bad 170°, Quecksilberfaden bis 150° im Bad) schmelzende Nadeln, ziemlich leicht, aber langsam in kochendem Alkohol löslich und reichlich, wenn auch erst allmählich beim Erkalten wieder auskrystallisirend; leicht in kochendem und ziemlich leicht in kaltem Benzol löslich.

0.1350 g Subst.: 0.3542 g CO₂, 0.0628 g H₂O.
 C₂₆H₂₂N₆O. Ber. C 71.88, H 5.06.
 Gef. » 71.56, » 5.16.

o, o'-Azoxybenzaldehyd-Dioxim, $\text{N}_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OH}]_2$.

Zur Lösung von 0.14 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Alkohol giebt man portionenweis 0.25 g gepulverten Azoxybenzaldehyd, anfangs durch Erwärmen seine Auflösung beschleunigend. Man kühlt ab, lässt 24 Stunden stehen, sammelt die alsdann auskrystallisirten, gelben, bei 201° schmelzenden Nadeln auf einem Filter und gewinnt weitere Partheen durch fractionirtes Eindunsten der Mutterlauge in flachen Schalen. Nachdem noch vier solcher Portionen Azoxybenzaldehyd, also insgesamt 1.25 g, in gleicher Weise verarbeitet waren, erhielt man alles in allem 1.32 g des Oxims vom oben bezeichneten Schmelzpunkt. Durch Krystallisation aus siedendem Alkohol unter Verwendung von Thierkohle ist es leicht zu reinigen.

Es bildet ganz schwach strohgelbe, verfilzte, bei 211° schmelzende Nadeln und erweist sich bei unmittelbarem Vergleich identisch mit dem von Bamberger und Demuth¹⁾ aus Anthranil und Hydroxylamin dargestellten Oxim.

0.1204 g Subst.: 0.2616 g CO₂, 0.019 g H₂O.
 C₁₄H₁₂N₄O₃. Ber. C 59.15, H 4.22.
 Gef. » 59.22, » 4.15.

¹⁾ Diese Berichte 34, 4021 [1901].

Einwirkung des Lichtes auf o,o'-Azoxybenzaldehyd.

Veranlassung zum folgenden Versuch gab die Beobachtung, dass der Azoxybenzaldehyd stark lichtempfindlich ist:

22.5 g wurden in 465 ccm Aceton gelöst und vom 11—17. Juli 1902 dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, indem durch öfter erneute Wasserkühlung einer allzu starken Erwärmung durch das Sonnenlicht vorgebeugt wurde.

Nach der angegebenen Zeit wurde die anfangs hellgelbe, zum Schluss dunkelbraun gefärbte Lösung auf dem Wasserbade vom grössten Theil des Acetons befreit und der Rest freiwilliger Verdunstung überlassen. Der schwarze, dickflüssige Rückstand liess sich durch Natronlauge in einen darin löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegen.

Ersterer (20.7 g) wurde durch Extraction mit Lauge und Wiederausfällen mit Säure so oft gereinigt, bis er aschenfrei war. Er bildet ein dunkelbraunes, amorphes Pulver von ganz unscharfem Zersetzungspunkt und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

C 65.30, H 3.17, N 11.46.

» 65.48, » 3.29, » 11.35.

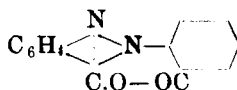
Der alkalionlösliche Theil im Gewicht von 1.2 g stellt ein gelbgrünes, bei etwa 270° schmelzendes Pulver dar, das bis auf etwa 0.1 g einer amorphen, schwarzgrünen, bis 300° noch nicht schmelzenden Masse von siedendem Chloroform vollständig aufgenommen wird. Es wurde in warmem Chloroform gelöst, von etwas braunem, amorphem Pulver filtrirt, mit Aether gefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant war. Unter Berücksichtigung sämtlicher Mutterlaugen wurden von diesem Präparat 0.21 g in analysenreinem Zustand erhalten. Es stellt äusserst feine, schwach citronengelbe, bronceglänzende Blättchen dar, unlöslich in Laugen und Säuren, schwer löslich in kaltem Chloroform und sehr wenig löslich in Aether. Uncorr. Schmp. 295°. (Bad 250°; bei 270° beginnende Bräunung und Sintern.)

0.1150 g Subst.: 0.2986 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1029 g Subst.: 10.6 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₄H₈N₂O₂. Ber. C 71.20, H 3.40, N 11.86.

Gef. » 70.81, » 3.55, » 11.39.

Ich verfügte über so wenig Substanz, dass eine Wiederholung der Analyse unmöglich war; vermuthlich liegt hier das durch Anhydrisirung und Isomerisation entstandene Lacton der Indazolybenzoesäure



vor. Ich beabsichtige, in einer späteren Publication über den *o,o'*-Azoxybenzaldehyd auf diese Frage zurückzukommen.

Verhalten des o, o'-Azoxybenzaldehyds gegen Chromtrioxyd¹⁾,
 $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}.$

1.5 g Azoxybenzaldehyd wurden in 16 ccm warmem Eisessig gelöst, nach dem Erkalten mit 0.76 g gepulvertem Chromtrioxyd versetzt und 8 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt; man unterbrach nur ab und zu, um das Oxydationsmittel mit dem Glasstab zu zerdrücken und auf diese Weise rascher in Lösung zu bringen. Danu wurde mit Wasser gefällt, filtrirt, mit Ammoniak aufgeköcht, von 0.34 g Zurückbleibendem (Schmelzpunkt etwa 235°) abermals filtrirt und die entstandene Säure durch wiederholte Behandlung ihrer ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Zum Schluss folgte Krystallisation aus Alkohol bis zur Schmelzpunktsconstanz.

Orangerothe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 245—245.5° (Bad 230°).

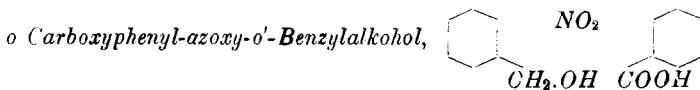
0.1557 g Subst.: 0.3560 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂O₄. Ber. C 62.22, H 3.70.

Gef. » 62.35, » 3.68.

Das Oxydationsproduct erwies sich bei directem Vergleich identisch mit einer von Hrn. Joh. Maier aus *o*-Nitrobenzaldehyd²⁾ erhaltenen und uns freundlichst zur Verfügung gestellten Säure. Vielleicht isomerisirt sich der Azoxybenzaldehyd zuerst zur *o*-Aldehydo-azo-*o'*-benzoëssäure, CHO · C₆H₄ · N : N · C₆H₄ · COOH, um sich nachträglich zur Azobenzoëssäure zu oxydiren.

Jene oben erwähnten, bei der Extraction mit Ammoniak hinterbleibenden 0.34 g sind identisch mit dem bei der Einwirkung von Eisessig auf *o, o'* Azoxybenzaldehyd entstehenden und bei anderer Gelegenheit zu besprechenden Lacton der Indazolylbenzoëssäure vom Schmp. 299—300° (vergl. S. 4268).



Die S. 4265 im Kapitel »Agnotobenzaldehyd und Natronlauge« als M₁ und M₂ bezeichneten alkalischen Lösungen wurden nach mehr-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig bemerkt, dass, wenn man nach Homolka's Vorgang (diese Berichte 17, 1903 [1884]) zum Zweck der Darstellung von *o, o'*-Azoxybenzoëssäure eine Suspension von *o*-Nitrobenzaldehyd mit concentrirter Cyankaliumlösung versetzt, fast momentan eine grasgrüne Farbe auftritt, welche nach dem Ansäuern in Aether übergeht. Offenbar wirkt Cyankalium in diesem Falle umlagernd auf den Nitrobenzaldehyd, gerade so wie sonst das Sonnenlicht. Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte 34, 2041 [1901].

²⁾ Griess, diese Berichte 10, 1868 [1877]; J Maier, ibid. 34, 4132 [1901].

tägigem Stehen jede für sich erschöpfend ausgeäthert (wässrige Schichten M_{1a} und M_{2a}) und die Extracte vereinigt. Der Aetherrückstand (6 g vom ungefähren Schmp. 35°) wurde auf Thon gestrichen und das Zurückbleibende (5.12 g) mit Dampf abgeblasen. Im Rückstand war fast nichts, im Destillat ein Gemisch von *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitro-benzylalkohol, das zur Hauptsache in seine Gemengtheile zerlegt werden konnte¹⁾; der Thon gab, ebenfalls mit Dampf behandelt, weitere Mengen der nämlichen Stoffe. Im ganzen liessen sich isoliren: 3.47 g reiner *o*-Nitrobenzaldehyd (Schmp. 43°), 0.87 g reiner *o*-Nitrobenzylalkohol (Schmp. $71.5-72.5^{\circ}$) und 1.14 g des Gemenges beider. Der Nitrobenzylalkohol wurde durch directen Vergleich mit einem ebenfalls bei $71.5-72.5^{\circ}$ schmelzenden Controllpräparat, sowie durch folgende Analyse identificirt:

0.1413 g Sbst.: 0.2858 g CO_2 , 0.06 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 54.90, H 4.57.

Gef. » 55.16, » 4.71.

M_{1a} schied, mit 20 ccm concentrirter Salzsäure unter Kühlung angesäuert, ein schweres, braunes, bei längerem Verweilen im Eisschrank zu Krystallen K erstarrendes Oel aus; das Filtrat wurde zunächst 2 Mal (Extract C), dann weitere 2 Mal (Extract D) und schliesslich im Hagemann'schen Apparat ausgeäthert (Extract E). M_{2a} wurde nach dem Ansäuern ebenfalls mit der Hand und im Apparat mit Aether ausgeschüttelt und die beiden Auszüge mit D bzw. E vereinigt.

C gab ein dickes, schweres, nur an den Randparthieen krystalinisches Oel. D und E schieden, schon während der Aether abdestillirte, hellbraune, bei $145-147^{\circ}$ schmelzende Prismen ab, die Mutterlaugen lieferten Gemische von Oel und Krystallen. Totalausbeute an Säuren 9.78 g.

Man vereinigte alles Feste (einschliesslich K) einerseits und alles Flüssige andererseits und reinigte letzteres zunächst, indem man es in ätzalkalischer, siedender Lösung längere Zeit mit Thierkohle behandelte, nach dem Ansäuern theils direct auf dem Filter, theils mit Aether sammelte, die erstarrten Antheile von den flüssigen absonderte und letztere wieder der nämlichen Behandlungsweise unterwarf. Auf diese Weise wurde schliesslich die gesammte Säure in starrem Zustand erhalten; um die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz in analysirbare Form zu bringen, verfuhr ich folgendermaassen:

Ich löste in sehr viel kochendem Wasser, filtrirte allfällig vorhandene Oeltröpfchen und Harz²⁾ durch ein Nassfilter, behandelte die

¹⁾ Näheres in der Dissertation von E. W. Rømmert, Zürich 1902, S. 45, 46 und 27, 28.

²⁾ Die harzigen und öligen Antheile werden in sehr viel kochendem Wasser gelöst und ebenso wie das Rohproduct gereinigt.

andauernd stark siedende Lösung etwa eine viertel Stunde lang mit (nicht zu wenig) Thierkohle und filtrirte; nachdem sich die Flüssigkeit auf etwa 60—70° abgekühlt und einen Theil der Säure emulsionsartig abgeschieden hatte, wurde sie unter starkem Umrühren so lange weiter erhitzt, bis die Oeltröpfchen erstarrt waren und die Krystalle dann rasch von der *noch heissen* Mutterlauge filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen; so behandelt, zeigten sie annähernd den richtigen Schmp. (155—157°). Das Filtrat F wurde auf dem Wasserbade systematisch eingeengt und die jedesmal nach dem Erkalten von der Lauge getrennten Krystalle der eben beschriebenen Reinigungsart unterworfen; das Wesentliche bei Letzterer ist, dass man die durch kurzes Erhitzen der zuerst ausgeschiedenen Oeltröpfchen erhaltenen Krystalle *noch in der Hitze* von der Mutterlauge trennt und mit kochendem Wasser nachwäscht; man kann sicher sein, dass sie dann direct etwa den oben angegebenen Schmelzpunkt zeigen; auch beachte man, dass die Thierkohle lange genug zur Wirkung kommt. Die allerletzten Mutterlauge von F enthalten die verhältnissmässig leicht lösliche und schon durch ihren Krystallhabitus, sowie ihren süssen Geschmack von der Azoxysäure leicht zu unterscheidende *o-Nitrobenzoësäure*; sie wurde durch wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser auf den constanten Schmelzpunkt 144—145° gebracht und dann analysirt; ihre Menge war unbedeutend (etwas mehr als 1 g).

0.0812 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 719 mm).

$C_7H_5NO_4$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.75.

Alle bei etwa 155—157° schmelzenden Fractionen wurden durch Waschen mit etwas Aether von gewissen, in diesem Mittel leicht löslichen Beimengungen befreit (was übrigens auch bisweilen unterblieb) und dann aus wenig siedendem Alkohol oder aus sehr viel kochendem Wasser bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt. Die ganz reine Säure, von der im ganzen 5.2 g isolirt wurden, scheidet sich auch aus siedender, wässriger Lösung direct in schweren, sich rasch zu Boden setzenden Kryställchen und nicht zuerst in Oeltropfen aus. Die zur Uebersättigung neigende alkoholische Lösung setzt die Säure erst im Verlauf längeren Stehens vollständig ab.

In einem anderen Fall erhielt man aus 52 g Agnotobenzaldehyd¹⁾, 127 ccm 17-procentige Natronlauge und 52 g Eis, 21.6 g feste Rohsäure und daraus 14 g analysenreinen *o*-Carboxyphenyl-azoxy-*o*-Benzylalkohol.

Letzterer krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in stark lichtbrechenden, glasglänzenden, compacten und harten, kleinen Prismen, welche sich in Folge ihrer Schwere am Boden sammeln; die reine

¹⁾ in 3 Portionen verarbeitet, vergl. Remmert's Dissertation S. 21 etc.

Säure schmilzt bei 160–161° (Bad 150°) und ist fast farblos, löst sich aber mit schwach citronengelber Farbe in heissem Wasser oder in Alkohol auf; die kalte, wässrige Lösung ist in Folge ihrer geringen Concentration nur äusserst schwach gelblich. Die Lösung reagirt sauer, schmeckt nicht süß und zeigt gegenüber Fehling's Reagens oder Silbernitrat keine reducirenden Eigenschaften. Löslichkeit:

Wasser: kochend mässig leicht, kalt sehr schwer — Aether oder Chloroform: schwer — Aceton: schon kalt leicht; die concentrirte Lösung wird durch Chloroform gefällt. — Alkohol: kochend sehr leicht, kalt ziemlich leicht.

0.1361 g Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1173 g Sbst.: 11.4 ccm N (18.5°, 711 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.
Gef. » 61.68, » 4.53, » 10.47.

Silbersalz, CH₂(OH).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.COO Ag. Man stellt eine neutrale Ammoniumsallzölösung her, indem man die kochende, wässrige Lösung der Säure (0.4 g) mit reinem Ammoniak versetzt und den Ueberschuss des letzteren durch Kochen entfernt. Auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Silbernitrat (0.5 g) fällt das Silbersalz weiss und krystallinisch aus (0.52 g). Es scheidet sich aus kochender, wässriger Lösung fast vollständig in seidenglänzenden, langen, verfilzten Nadeln wieder aus. Bei 95° zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2618 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.245 g Sbst.: 0.0691 g Ag.

C₁₄H₁₁AgN₂O₄. Ber. C 44.32, H 2.90, Ag 28.49.
Gef. » 44.42, » 3.05, » 28.20.

Kupfersalz, CH₂(OH).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.COO $\frac{\text{Cu}}{2}$. Aus der neutralen Ammoniumsallzölösung (s. oben) auf Zusatz von Kupfervitriol (0.38 g) sofort als bläulich-grüner Krystallniederschlag ausfallend. Mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und im Dampfschrank zur Constanz getrocknet.

0.2391 g Sbst.: 0.0320 g CuO.

C₁₄H₁₁ $\frac{\text{Cu}}{2}$ N₂O₄. Ber. Cu 10.50. Gef. Cu 10.62.

Bleisalz, CH₂(OH).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.COO $\frac{\text{Pb}}{2}$. Wie das Vorige mittels 0.48 g Bleinitrat als schwach gelbliche, krystallinische Fällung (0.53 g) erhalten und in gleicher Weise getrocknet.

0.2164 g Sbst.: 0.0855 g Bleisulfat.

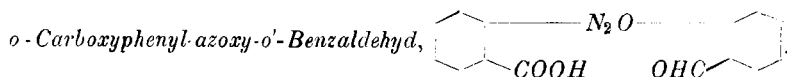
C₁₄H₁₁ $\frac{\text{Pb}}{2}$ N₂O₄. Ber. Pb 27.55. Gef. Pb 27.46.

Ergebniss des Versuchs »Agnotobenzaldehyd und Natronlauge«:
Aus 25.1 g des Ersteren wurden erhalten

1. <i>o</i> , <i>o</i> -Azoxybenzaldehyd . . . 6.52 g 2. <i>o</i> Nitrobenzaldehyd 4.61 » 3. <i>o</i> -Nitrobenzylalkohol 0.87 » Gemisch von 2. u. 3. 1.14 »	} rein	4. <i>o</i> -Nitrobenzoë Säure etwa 1 g 5. <i>o</i> -Carboxyphenylazoxy- <i>o</i> -benzylalkohol 5.2 » Harz.	} rein
---	--------	---	--------

Ausser diesen Stoffen fand sich noch *o*-Aminobenzaldehyd und zwar in M_1 und M_2 vor, aber in so geringer Menge, dass er nur durch das Verhalten gegen salpetrige Säure und nachfolgende Behandlung mit α -Naphtholat erkannt werden konnte.

o-Nitrobenzylalkohol und *o*-Nitrobenzoë Säure sind indirecte, durch die Wirkung der Natronlauge auf *o*-Nitrobenzaldehyd erzeugte Reactionsproducte; sie entstehen daher in einigermassen beträchtlicher Menge nur dann, wenn die alkalischen Lösungen M_1 und M_2 erst nach mehrtägigem Stehen verarbeitet werden, und ihre Menge wächst um so mehr auf Kosten derjenigen des *o*-Nitrobenzaldehyds, je länger man die genannten Filtrate aufbewahrt¹⁾. Als dies in einem besonderen Fall während 12 Tagen geschah, fand sich unter den Säuren auch etwas *o*,*o*'-Azobenzoë Säure (orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 245—245.5°); sie blieb beim Aufkochen des ersteren mit Wasser auf dem Filter zurück. Auch sie entsteht durch Einwirkung der Lauge auf *o*-Nitrobenzaldehyd²⁾.



Die siedende Lösung von 0.5 g *o*-Carboxyphenyl-azoxy-*o*'-Benzylalkohol in 50 ccm Wasser + 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure wurde mit 0.3 g Kaliumbichromat, gelöst in 5 ccm Wasser, versetzt und unter Rückfluss $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht; sie wird zusehends dunkler und nimmt schliesslich eine dunkel-bordeauxrothe Farbe an, während sich zugleich hellgelbe Nadelchen A abscheiden. Man filtrirt sie von der noch siedenden Flüssigkeit ab und erhält beim Abkühlen des Filtrats einen zweiten Krystallanschuss B; die Mutterlauge giebt an Aether etwas harzige, braune Materie C ab. Auf diese Weise wurden im ganzen 4 Portionen, also 2 g der Azoxysäure, verarbeitet und daraus erhalten: 0.25 g A (schmilzt unvollständig bei 169—172°), 1 g B (Schmp. 170—174°) und 0.18 g C (Schmp. unscharf 144°); in anderen Fällen bestand A nur aus minimalen Mengen eines unlöslichen und

¹⁾ Näheres in der Dissertation von Remmert, S. 65 und 68.

²⁾ Vergl. z. B. Joh. Maier, diese Berichte 34, 4132 [1901].

anschmelzbaren, rothbraunen Pulvers, dann war die Menge von B entsprechend grösser.

B liess sich leicht durch Umlösen aus wenig Eisessig in analysenreinen Zustand bringen, C bedurfte mehrmaligen Umkrystallisirens aus dem gelben Medium, und A musste zunächst durch Auskochen mit ein wenig Eisessig von etwas rothbraunem, in diesem Mittel unlöslichen Pulver getrennt werden; es krystallisirte dann in ziemlich reinem Zustand aus dem erkaltenden Filtrat aus.

o-Carboxyphenyl-azoxy-*o'*-Benzaldehyd erscheint aus Eisessig oder Wasser beim Erkalten in goldgelben, seideglänzenden, bouquetartig gruppirten Nadelchen, welche bei 179—180° (Bad 170°) unter Aufschäumen schmelzen.

0.1554 g Sbst.: 0.3567 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1012 g Sbst.: 10.56 ccm N (21.5°, 718 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₄. Ber. C 62.20, H 3.70, N 10.40.
Gef. » 62.60, » 4.03, » 10.56.

Löslichkeit: Wasser: kalt fast garnicht, kochend schwer. — Alkohol: kalt leicht, heiss spielend. — Eisessig: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Xylol: kalt sehr schwer, kochend schwer.

Gegen Silbernitrat verhält sich die Säure wie der *o,o*-Azoxybenzaldehyd (s. oben), nur erfordert die Reduction bei Gegenwart von Aetzlauge etwas längeres Kochen.

Mit Phenylhydrazin und mit *p*-Nitrophenylhydrazin condensirt sie sich zu schön krystallisirten Hydrazonen.

Phenylhydrazon, (COOH)C₆H₄.N₂O.C₆H₄(CH:N₂H.C₆H₅).

0.5 g in wenig kaltem Alkohol gelöste Aldehydsäure werden mit so viel Wasser (etwa dem Fünffachen) versetzt, dass die dadurch erzeugte Trübung eben noch verschwindet; dann giebt man die Lösung von 0.2 g frisch destillirtem, farblosem Phenylhydrazin in 3 ccm Alkohol (starke Röthung) und schliesslich nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch 12 Tropfen doppeltnormale Salzsäure hinzu, wodurch eine gelbe, emulsionsartige Trübung hervorgerufen wird. Wenn man nun abermals Wasser (15—20 ccm) einspritzt und über Nacht im Eisschrank stehen lässt, findet man das in der Ueberschrift bezeichnete Hydrazon am nächsten Morgen in ziemlich reinem Zustand (Schmp. 145°) und in einer Menge von 0.45 g auskrystallisirt; das Filtrat liefert weitere 0.1 g.

Zur Reinigung krystallisirt man entweder aus wenig heissem Benzol um, wobei in der Regel geringe Mengen unveränderter (in diesem Mittel sehr wenig löslicher) Aldehydsäure zurückbleiben, oder man benützt das unten erwähnte Natriumsalz.

Die Hydrazonsäure bildet orangerothe, bronceglänzende Blättchen mit grüngoldigem Oberflächenschimmer, welche sich — in ein Bad von 145° getaucht — einige Grade vorher sinternd bei 156° verflüssigen; der Schmelz-

punkt ist etwas vom Erhitzungstempo abhängig. In Alkohol schon in der Kälte leicht, in kaltem Benzol sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich.

0.0982 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 720 mm).

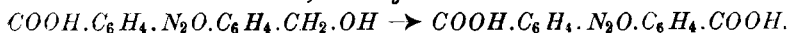
$C_{20}H_{16}N_4O_3$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.44.

Suspendirt man die Säure in Wasser und giebt ganz wenig, stark verdünnte Natronlauge hinzu, so löst sie sich sofort klar auf; versetzt man mit stärkerer Lauge, so wird das Natriumsalz sehr reichlich in Form goldgelber, bronceglänzender Blättchen ausgesalzen; es eignet sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit in natronhaltigem Wasser zur Reindarstellung der Hydrazonsäure.

*Oxydation des o-Carboxyphenyl-azoxy-o'-Benzaldehyds
zu o,o'-Azoxybenzoesäure.*

0.3 g der Aldehydsäure wurden mit 100 ccm Wasser und 15 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt und, nachdem sie fast ganz in Lösung gegangen, mit 0.8 g in 5 ccm Wasser befindlichem Kaliumbichromat versetzt; nach vierstündigem Kochen wurde die alsdann dunkelbordeauxrothe Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt und erkalten gelassen. Dann krystallisirten am Boden des Gefäßes schwere, fast farblose, derbe Prismen vom Schmp. 235—239° in einer Menge von 0.15 g aus, denen sich durch Ausäthern des Filtrats weitere 0.05 g hinzufügen liessen. Einmal aus Eisessig krystallisirt, war das Oxydationsproduct analysenrein. Es schmolz constant bei 250.5—251° (Bad 235°), lieferte ein in Alkohol schwer lösliches, in papierähnlich verfilzten Nadeln krystallisirendes Phenylhydrazinsalz vom Schmp. 162° (Bad 159°), kurz zeigte alle Eigenschaften der o-Azoxybenzoesäure¹⁾, mit der sie sich auch bei directem Vergleich identisch erwies.

*Oxydation des o-Carboxyphenyl-azoxy-o'-Benzylalkohols
zu o,o'-Azoxybenzoesäure.*



Wie die stufenweise über den Aldehyd führende Oxydation des Carboxyphenylazoxybenzylalkohols zur Azoxybenzoesäure, so lässt sich auch die directe Ueberführung des Alkohols in die Säure bewerkstelligen:

2 g des Ersteren werden in 220 ccm Wasser und 80 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure bei Kochhitze gelöst, mit 4.8 g Kaliumbichromat und 20 ccm Wasser versetzt und am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Ein bald erscheinender, stark gelber, krystallinischer Niederschlag geht bei längerem Kochen fast ganz wieder in Lösung,

¹⁾ Vergl. Bamberger und Demuth, diese Berichte 36, 375 [1903].

um später durch schwach gelbe, am Boden sich ausscheidende Prismen ersetzt zu werden. Nach 3 $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen werden diese von der noch heissen Flüssigkeit filtrirt (0.6 g vom Schmp. 225—232°) und letztere auf 0° abgekühlt; dadurch werden abermals 0.85 g von annähernd demselben Schmelzpunkt zur Abscheidung gebracht; die Mutterlauge giebt an Aether weitere 0.14 g unreinere Substanz ab.

Alle diese Oxydationsproducte erweisen sich — einmal oder eventuell zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt — als reine, constant bei 250.5—251° (Bad 235°) schmelzende *o,o'*-Azoxybenzoësäure.

0.1283 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0449 g H₂O.
 C₁₄H₁₀N₂O₅. Ber. C 58.74, H 3.50.
 Gef. » 59.18, » 3.88.

Zum Ueberfluss wurde sie noch in Form des charakteristischen Phenylhydrazinsalzes (Schmp. 162°, Bad 159°) identificirt.

Die eisessigsuren Mutterlauge ergaben bei fractionirtem Eindunsten zunächst weitere Mengen *o*-Azoxybenzoësäure, schliesslich aber eine durch ihren Krystallhabitus und ihre Farbe von letzterer unterschiedene Substanz von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt. Auch sie liess sich durch Umlösen leicht reinigen und durch den Schmelzpunkt (179—180°), Löslichkeitsverhältnisse etc. als die oben beschriebene Aldehydsäure COOH.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.CHO identificiren.

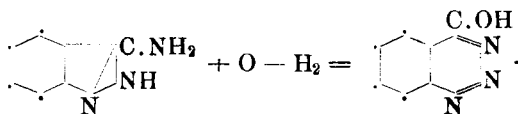
Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums, Juli 1903.

680. Eug. Bamberger und S. Wildi:

Ueber die Oxydation von Amino-indazolen und über eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichlor-indazols.

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Nach Beobachtungen von Bamberger und v. Goldberger¹⁾ lassen sich die im Pyrazolkern amidirten Indazole durch die verschiedensten Sauerstoffquellen (Permanganat, Bichromat, Persulfat, Peroxyd . . .), wenn dieselben in saurer Lösung zur Einwirkung gelangen, in Oxyphentriazine überführen:



¹⁾ Diese Berichte 31, 2637 [1898] und Ann. d. Chem. 305, 295, 333, 359, 370.