

dabei in ein gelbes, dickflüssiges Öl, das mit ziemlich viel Äther aufgenommen wurde. Da der Diazoessigester mit Ätherdämpfen flüchtig ist, wurde der Äther verdunstet, um etwa überschüssig vorhandenen zu entfernen. Der Rückstand wurde wieder in Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Baryt geschüttelt. Dabei scheidet sich eine Bariumverbindung in Gestalt eines braunefärbten Niederschlages ab, während im Äther ein rotes Öl zurückbleibt. Diese Bariumverbindung wird zur Reinigung mehrmals mit Äther ausgezogen; trotzdem bleibt dem nach dem Trocknen braunen Pulver eine rötliche Substanz beigemischt, die ich nicht von ihm trennen konnte. Um die Bariumverbindung wieder zu zersetzen, suspendierte ich sie in Äther, gab tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu und schüttelte jedesmal kräftig mit dem Äther durch. Nach dem Abdestillieren des größeren Teils des Äthers wurde der Rest der spontanen Verdunstung ausgesetzt. Dabei schieden sich gelbe Nadeln ab, die noch mit einer geringen Menge Öl überzogen waren. Durch vorsichtiges Auswaschen mit geringen Quantitäten verdünnten Alkohols ließ sich dasselbe größtenteils entfernen. Hierauf wurde aus wenig warmem, verdünntem Alkohol umkristallisiert und der sich dabei abscheidende Kristallbrei scharf abgesaugt. Ausbeute 1.2 g. Nach dem nochmaligen Umkristallisieren aus 1 Teil Benzol und 2 Teilen Ligroin (Sdp. 60—80°) erhielt ich derbe, hellgelbe Nadeln, die in Aussehen, Eigenschaften und Schmp. 76° mit dem von W. H. Perkin jun. und Bellmot<sup>1)</sup> aus Phenylpropionsäure dargestellten *p*-Nitrobenzoylessigester identisch sind. Die Zusammensetzung wurde überdies durch die Analyse bestätigt.

0.0959 g Sbst.: 0.2049 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O. — 0.1883 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 55.7, H 4.6, N 5.90.  
Gef. » 55.9, » 4.7, » 5.93.

### 378. Eug. Bamberger und A. Fodor: Über *o*-Nitrosobenzaldehyd.

[15. Mitteilung von E. Bamberger über Anthranil<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 18. Juni 1909.)

Ich sagte kürzlich in der 12. Mitteilung über Anthranil (diese Berichte **42**, 1683 [1909]; s. a. 1671): »Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint der *o*-Nitrosobenzaldehyd selbst ein äußerst veränderlicher (vielleicht gar nicht isolierbarer) Stoff zu sein.« Diese Prognose hat sich zum Teil als Irrtum erwiesen; der lang von mir gesuchte Aldehyd *ist* existenzfähig; er entsteht, wie ich vermutete (l. c. 1683), bei Zersetzung des nitrosierten *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Mineral-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **49**, 446.

<sup>2)</sup> Die 14. Mitteilung, diese Berichte **42**, 1723 [1909].

säuren und wurde von Dr. Fodor und mir in Form weißer, glänzender, bei 109—110° schmelzender Nadeln in reinem Zustand isoliert; daß *o*-Nitrosobenzaldehyd vorliegt, ergibt sich mit Sicherheit aus der Bildungsweise, den Eigenschaften und der Analyse.

Der neue Aldehyd ist so leicht veränderlich, daß er bei der Oxydation des Anthranils *unter den von Hrn. Heller gewählten Versuchsbedingungen* schwerlich aufgefunden werden kann (l. c. 1671); er<sup>1)</sup> entsteht jedoch bei geeigneter Oxydationsweise auch aus Anthranil. Nach einer vorläufigen Beobachtung scheint er sich ferner bei der Oxydation des Nitroso-*o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zu bilden.

Wir haben uns zu dieser vorläufigen Notiz nur deshalb entschlossen, weil die in Aussicht genommene Untersuchung des *o*-Nitrosobenzaldehyds aus persönlichen und sachlichen Gründen (der Aldehyd ist sehr schwer zugänglich) voraussichtlich geraume Zeit erfordern wird.

#### Nachschrift zur XII. Mitteilung über Anthranil.

(Diese Berichte **42**, 1676 [1909]).

Nach einer von meinem früheren Privatassistenten Dr. O. Baudisch aufgefundenen Methode können aromatische Nitrokörper mit Zinkstaub bei Gegenwart von Amylnitrit direkt — ohne Isolierung der intermediären Arylhydroxylamine — in Nitrosoarylhydroxylamine verwandelt werden:  $\text{Ar} \cdot \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Ar} \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Dr. Baudisch hat dies Verfahren im hiesigen Laboratorium — einem Wunsch von mir entsprechend — auch auf den *o*-Nitrobenzaldehyd ausgedehnt und so das *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , erhalten, das sich erwartungsgemäß mit der aus Anthranil und salpetriger Säure von Hrn. Heller<sup>2)</sup> sowie von Lublin und mir<sup>3)</sup> dargestellten Säure identisch erwies.

Damit ist von neuem bewiesen, daß die Reaktion zwischen den letztgenannten Stoffen zutreffend von mir gedeutet wurde. Hr. Dr. Baudisch wird selbst Näheres über seine Versuche berichten.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polyt.

<sup>1)</sup> Und ebenso *o*-Nitrobenzaldehyd.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **77**, 168 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1689 [1909].