

510. Eug. Bamberger und A. Fodor: Bildungsweisen des *o*-Nitroso-benzaldehyds¹⁾.

[XVIII. Mitteilung über Anthranil von E. Bamberger²⁾.]

(Eingeg. am 8. November 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Der nächst liegende Weg zur Darstellung des *o*-Nitrosobenzaldehyds — Oxydation von *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd — ist vorläufig nicht gangbar, da dieser Körper bisher nur in Form wäßriger, durch unbekannte Fremdkörper verunreinigter Lösungen und auch so nur in winzigen Mengen erhalten werden konnte³⁾.

Auch die Übertragung der zur Darstellung des *p*-Nitrosobenzaldehyds benützten Methoden⁴⁾ auf die entsprechenden Körper der Orthoreihe führt nicht zum Ziel: bei der Elektrolyse von *o*-Nitrosobenzaldehyd entsteht an der Kathode nach einigen, freilich nicht hinreichend verfolgten Versuchen Dr. Hedigers Anthranil, aber kein Nitrosobenzaldehyd; auch ließ er sich nicht durch Reduktion einer alkoholisch-essigsäuren Lösung von *o*-Nitrosobenzylchlorid mit Zinkstaub⁵⁾ darstellen.

Bei der Oxydation von *o*-Hydroxylamino-benzaldoxim,



mit kaltem konzentriertem Eisenchlorid und besonders von »Anthranil-Phenylhydrazin⁶⁾« mögen wohl Spuren von *o*-Nitrosobenzaldehyd auf-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, diese Berichte **42**, 2573 [1909].

²⁾ XVII. Mitteilung, Journ. f. prakt. Chem. [2] **81**, 254 [1910].

³⁾ Diese Berichte **36**, 3653 [1903].

⁴⁾ Gattermann, diese Berichte **29**, 3037 [1896].

⁵⁾ Alway, *ibid.* **36**, 2309. Bei der Flüchtigkeit dieses Versuchs können wir nicht behaupten, daß nicht kleine Mengen entstehen.

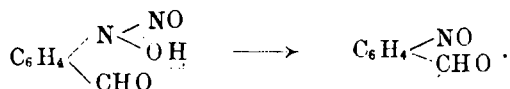
⁶⁾ Beide Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da sie später überholt wurden. Vergl. S. 3324, Note 4. — Das »Anthranil-Phenylhydrazin« (Buhlmann u. Einhorn, diese Berichte **34**, 3792 [1901]) ist wahrscheinlich nach einigen vorläufigen Versuchen — entsprechend der früher geäußerten Vermutung (diese Berichte **36**, 820, Note 6 [1903]) — *o*-Hydroxylamino-benzaldehydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH.OH} \\ \text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{cases}$. Erwärmt man es im Reagensglas mit etwas Eisenchlorid und verdünnter Schwefelsäure, so wird es sofort zersetzt; die Lösung riecht nach Benzol und anscheinend auch nach *o*-Nitrosobenzaldehyd. Destilliert man nach Vorschaltung eines Miniaturkühlers etwas ab, so zeigen die im Knierohr sich verdichtenden, noch warmen Tröpfchen eine deutlich grüne Farbe, und das klare Kondensat scheidet auf Zusatz von salzsäurem *p*-Nitrophenylhydrazin bräunlich orange, durch Alkohol mit fuchsinroter Farbe in Lösung gehende Flocken ab. Alles das deutet mit größter Wahrscheinlichkeit auf *o*-Nitrosobenzaldehyd.

treten; er konnte indes nicht in hinreichend überzeugender Weise nachgewiesen oder gar isoliert werden.

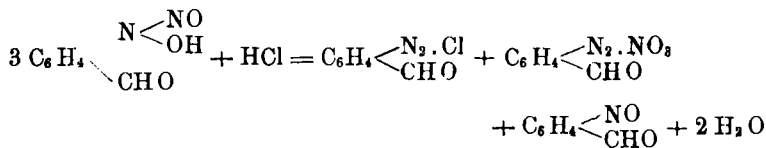
Gelinde Reduktion des *o*-Nitrobenzaldehyds führt zwar zu einer (als Agnotobenzaldehyd¹⁾ bezeichneten) Substanz, die nach ihrer Zusammensetzung ein Hydrat des *o*-Nitrosobenzaldehyds sein könnte [$C_{14}H_{12}N_2O_5 = 2 C_6H_4(NO).CHO + H_2O$], in Wirklichkeit aber ein äquimolekulares Additionsprodukt von Nitro- und Hydroxylaminobenzaldehyd ist²⁾.

Nach vielen ergebnislosen Versuchen gelang es schließlich, den gesuchten Aldehyd³⁾ nach folgenden Methoden zu isolieren, von denen freilich — wie gleich hier bemerkt sei — keine einzige den Anforderungen einer befriedigenden Darstellungsweise entspricht⁴⁾:

1. Hydrolysiert man *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_4 \begin{matrix} N \begin{matrix} \swarrow NO \\ \searrow OH \end{matrix} \\ \swarrow CHO \end{matrix}$, mit Mineralsäuren, so entsteht u. a. eine bereits von Bamberger und Lublin⁵⁾ beiläufig erwähnte, aber nicht untersuchte Substanz, in der damals ein Umwandlungsprodukt des von ihnen erwarteten *o*-Nitrosobenzaldehyds vermutet wurde. Wir haben die Untersuchung dieses Stoffes inzwischen ausgeführt und zu unserer angenehmen Überraschung in ihm den *o*-Nitrosobenzaldehyd selbst entdeckt:



Wie der Vorgang im einzelnen verläuft, ist vorerst nicht mit Bestimmtheit zu sagen; wir zweifeln nicht, daß die früher⁶⁾ gegebene Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 4252 [1906].

²⁾ l. c. und diese Berichte **42**, 3585, Fußnote [1909]; s. a. Heller *ibid.* **41**, 373 [1908].

³⁾ Vielleicht entstehen geringe Mengen bei der üblichen Anthranil-Darstellung (?), vergl. diese Berichte **42**, 1683, Note 3 [1909].

⁴⁾ Nach Abschluß der heut mitgeteilten Versuche ist es mir mittels des (aus *o*-Nitrobenzaldehyd leicht darstellbaren) Agnotobenzaldehyds geglückt, eine solche zu finden. Näheres später.

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 1683, 1692, 1694 [1909].

⁶⁾ l. c. 1682.

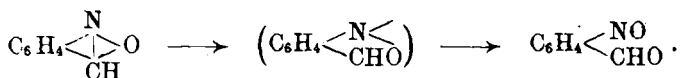
(in der auf das zweite, noch ununtersuchte Diazoniumsalz¹⁾ keine Rücksicht genommen ist), zurecht besteht, fügen aber hinzu, daß sie die Einwirkung von Säuren auf *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin insofern unvollständig wiedergibt, als neben dem *o*-Nitrosobenzaldehyd geringe Mengen einer bei 69—70° schmelzenden Säure auftreten und der Ertrag an Diazoniumsalzen stark, unter Umständen nahezu auf Null, herabsinken kann; diese letzte Bemerkung bezieht sich auf den Fall, daß das Nitrosamin in sehr feiner Verteilung verwendet wird. Die Aufklärung der anscheinend verwickelten Verhältnisse muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2. Bei der Einwirkung von Salzsäure und Natriumnitrit auf Anthranil bilden sich neben *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin Nebenprodukte²⁾ in großer Zahl. Eines derselben, in äußerst geringer Menge entstehend und in früheren Abhandlungen nicht erwähnt, ist als reiner Nitrosobenzaldehyd erkannt worden. Wahrscheinlich entsteht er durch Einwirkung der Wasserstoffionen auf Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.

Unter den »Nebenprodukten« befindet sich auch eine mit der Säure vom Schmp. 69—70° wahrscheinlich identische Substanz³⁾.

3. *o*-Nitrosobenzaldehyd kann aus *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer als alkalischer Lösung erhalten werden. Diese Bildungsweise entspricht der Oxydation des Nitrosophenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol⁴⁾. In mineral-saurer Lösung ausgeführt, deckt sich die Methode — wenigstens teilweise — mit der unter 1. angeführten.

4. Bei bestimmter Versuchsanordnung ist es möglich, Anthranil mittels Permanganat zu *o*-Nitrosobenzaldehyd zu oxydieren:



Ist die Menge des übermangansaurigen Kaliums zu reichlich bemessen, so entsteht vornehmlich *o*-Nitrobenzaldehyd.

Man kann also nicht nur *o*-Nitrobenzaldehyd stufenweise über die entsprechende Nitroso-⁵⁾ und Hydroxylaminoverbindung⁶⁾ zum *o*-Amino-

¹⁾ l. c. 1693. ²⁾ Diese Berichte 42, 1684 [1909].

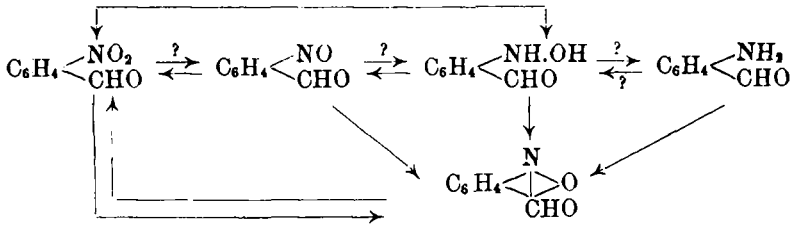
³⁾ l. c. 1684, 1697, 1699.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 576 [1898]; 42, 3570 [1909].

⁵⁾ Die Reduzierbarkeit zu Nitrosobenzaldehyd ist nicht erwiesen. Diese Berichte 42, 1683, Note 3 [1909]. Die Reduktion des Nitroso- zu Hydroxylamino- und Amino-benzaldehyd ist noch nicht ausgeführt.

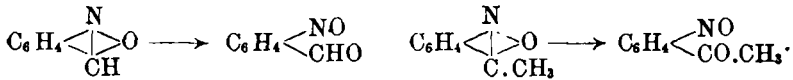
⁶⁾ Diese Berichte 36, 3653 [1903].

benzaldehyd¹⁾ reduzieren, sondern auch umgekehrt den letzteren folge-
weis (über das Anthranil) zum Hydroxylamino-²⁾, Nitroso- und Nitro-
benzaldehyd oxydieren:



G. Heller hat bereits vor uns Anthranil (und C-Methylantranil) oxydiert und zwar unter Anwendung von Bichromat und Schwefelsäure³⁾; er erhielt aus Anthranil *o,o'*-Azoxybenzoesäure³⁾, COOH . C_6H_4 . N—N. C_6H_4 . COOH , aus Methylantranil dagegen *o*-Nitroso-

acetophenon $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{CO.CH}_3 \end{array} \right.$ und schloß daraus, daß beide Basen nicht im Verhältnis der Homologie stehen. Ich machte ihn darauf aufmerksam, daß und warum seine Folgerung falsch ist⁴⁾. Die folgenden Versuche beweisen die Berechtigung jener Kritik. Sie zeigen, daß sich Anthranil und Methylantranil⁵⁾ auch bei der Oxydation, wenn sie sachgemäß ausgeführt wird, wie Homologie verhalten:



¹⁾ Friedländer und seine Schüler, diese Berichte **15**, 2572 [1882]; **17**, 456 [1884]; **25**, 1752 [1892].

²⁾ Diese Berichte **36**, 829, 2043 [1903]; vergl. auch **42**, 1672 [1909]; über die Oxydation zu Nitroso- und Nitrobenzaldehyd vergl. das Folgende. Diejenige des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Nitrosobenzaldehyd läßt sich leicht bewerkstelligen, wenn man ersteren in Form der *N*-Acetylverbindung verwendet. Näheres später.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 164. Wie sich Azoxybenzoesäure bildet, ist nicht festgestellt; vergl. diese Berichte **36**, 2043 [1903]; **42**, 1672 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1671 [1909].

⁵⁾ Ich habe die Homologie beider u. a. auch daran erkannt (l. c. S. 1687, 1695), daß sie sich gegen salpetrige Säure qualitativ gleichartig verhalten und, wie Phenylhydroxylamin und seine Homologen, Nitrosoarylhydroxylamine $\text{Ar.N} \left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ bilden, die an der Äther-Eisenreaktion (diese Berichte **29**, 2412 [1896]; **42**, 1679, 1695, 2308, 2315, 3575, 3580 [1909]), sowie an der Reduzierbarkeit zu Diazoniumsalzen (diese Berichte **42**, 1679, 1681, 1708 [1909])

Sowohl bei der Oxydation des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins wie bei der des Anthranils entstehen beträchtliche Mengen Säuren; sie wurden nicht untersucht, da es lediglich auf den Nachweis und die Isolierung des *o*-Nitrosobenzaldehyds ankam.

Experimenteller Teil.

I. o-Nitroso-benzaldehyd aus Anthranil und salpetriger Säure.

Läßt man Natriumnitrit und Salzsäure in der seinerzeit¹⁾ angegebenen Weise auf Anthranil (3 g) einwirken, so geseht die Flüssigkeit zum Schluß zu einem Krystallbrei, der früher so vollständig wie möglich auf einem Glastrichter abgesaugt wurde. Diesmal haben wir die am Boden und besonders am untersten Teil der Gefäßwand festhaftenden, rein weißen Krystallkrusten nicht mit der Hauptmenge der schwach gelbstichigen, flockigen Ausscheidung — dem Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin — vereinigt, sondern dies durch Dekantieren entfernt, dann die Krusten abgekratzt und bis zur Entfernung sämtlichen Nitrosamins mit Eiswasser ausgewaschen; unter vielen derart ausgeführten Operationen mißlang die mechanische Trennung nur selten. Die Krusten — bestenfalls wenige cg, also der Menge nach gegenüberdem Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin verschwindend — sind fast reiner *o*-Nitrosobenzaldehyd; sie werden in kleinen Portionen nach der S. 3328 gegebenen Vorschrift mit Dampf destilliert. Die so erhaltenen Nadeln zeigen alle Eigenschaften des nachher zu beschreibenden *o*-Nitrosobenzaldehyds.

Bamberger und Lublin²⁾ haben das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil ausfallende Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin filtriert, mit Salzsäure und wenig Wasser gewaschen (das Filtrat ergab³⁾ Ätherextrakt »A«) und die Hauptmenge des Waschwassers, in dem bald winzige Mengen⁴⁾ Kryställchen erschienen, verworfen. Wir sammelten die letzteren — seideglänzende, farblose, ungereinigt bei etwa 60° schmelzende Nadeln — gelegentlich einer Reihe neuerdings vorgenommener Darstellungen des Nitrosamins und stellten fest, daß sie sich leicht in Ätzalkalien und Soda lösen, beim Ansäuern der nicht zu verdünnten Lösung wieder krystallinisch

und die Zitate l. c. S. 1682, Note 1) sicher erkennbar sind. Wenn der Nachweis beim Methylantranil auch nur durch einen Reagensglasversuch erbracht wurde, so ist er für jeden Urteilsfähigen trotzdem entscheidend; es gibt keine andere Körperklasse außer den Nitrosoarylhydroxylaminen, welche diese *Reihe von Erscheinungen* zeigt.

¹⁾ l. c. 1690.

²⁾ Diese Berichte 42, 1690 [1909].

³⁾ l. c. S. 1699.

⁴⁾ l. c. S. 1690, 1691; nach Bamberger und Lublin vielleicht »Bz-Chlor-antranil?« (dem Aussehen nach).

ausfallen und auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin citronengelbe, in wäßriger Ätzlauge mit bläulich-roter Farbe lösliche Flocken abscheiden. Die bisher zusammengebrachte Menge der Säure — so wenig, daß sie nicht bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert werden konnte — reichte zu näherer Untersuchung nicht aus; aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie mit der unten als M bezeichneten Substanz identisch.

Es ist ratsam, das Washwasser, aus dem die Säure auskrystallisiert, bei etwa 0° und nicht zu lange aufzubewahren, widrigenfalls sie braun und harzig wird; bisweilen verharzte sie so schnell, daß eine Reinigung nicht mehr möglich war. Ursache dieser Veränderung ist wahrscheinlich das in derselben Lösung noch vorhandene¹⁾, äußerst zersetzliche *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.

Im Ätherextrakt »A«²⁾ befindet sich jedenfalls noch mehr der Säure, doch dürfte sie — in Anbetracht der geringen Mengen, um die es sich auch hier handelt — schwer in reinem Zustande isolierbar sein, zumal sie in diesem Extrakt mit anderen Säuren gemischt ist.

II. *o*-Nitroso-benzaldehyd aus *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und verdünnter Schwefelsäure.

Das aus 3 g Anthranil bereitete, fast farblose und gründlich mit Eiswasser gewaschene Nitrosamin wird unmittelbar nach der Darstellung, noch filterfeucht, möglichst rasch und energisch mit einem Porzellanpistill mit 6—8 ccm doppeltnormaler, auf 0° abgekühlter Natronlauge verrieben und die schwach weingelbe (wenn nötig, von einem geringen Rückstand filtrierte) Lösung in eine eiskalte Mischung von 4 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser unter lebhaftem Umrühren eingegossen. Man turbiniert nun, ohne zu filtrieren, das in Form weißer, feiner Flocken ausfallende Nitrosamin so lange bei 0°, bis eine filtrierte und gründlich mit Eiswasser gewaschene Probe nicht mehr die besonders empfindliche Nitrosamin-Reaktion zeigt, d. h. bis sie nach minutenlangem Schütteln mit etwas verdünnter Schwefelsäure beim Eingießen in α -Naphtholat nicht mehr rot wird; hierzu sind in der Regel 2—3 Stunden erforderlich. Der Rückstand R — vom Filtrat L ist später die Rede — wiegt, nachdem er von anhaftender Schwefelsäure befreit und getrocknet ist, 0,6 g und stellt ein schwach bräunliches Krystallpulver dar, das meist bei 102—106° schmilzt, aber schon bei etwa 60—70° zu sintern beginnt; es ist ein Gemisch von *o*-Nitrosobenzaldehyd³⁾ und geringen Mengen einer Säure,

¹⁾ l. c. S. 1690, letzte Reihe.

²⁾ l. c. S. 1690.

³⁾ Ein kleiner Teil desselben kann der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin seine Entstehung verdanken; vergl. diese Berichte 27, 1553 [1894] (das dort erwähnte Diazosalz ist dasjenige des Phenyldiazoniums) und 31, 575, 587 [1898].

die wir vorläufig als M bezeichnen und die wahrscheinlich mit der S. 3325 erwähnten (ungereinigt bei etwa 60° schmelzenden) identisch ist. Man verreibt rasch — der Nitrosoaldehyd ist gegen Soda empfindlich — mit einigen Kubikzentimetern einer Lösung von 0.5 g Natriumcarbonat in 10 g Wasser, saugt ab (Filtrat = S) und wäscht nach. Der hell fleischfarbige Filterinhalt (0.54 g vom Schmp. 107.5—108°) ist noch nicht ganz reiner Nitrosobenzaldehyd. Man löst ihn in Chloroform, fällt aus der klaren Flüssigkeit einige rötlichbraune Flocken durch Zusatz von etwas Gasolin und dunstet die erst nach dem Filtrieren leuchtend grüne Flüssigkeit in einer Krystallisierschale im luftverdünnten Raum ein; ist sie nicht rein grün, so füge man etwas mehr Gasolin hinzu und filtriere abermals. Der Verdampfungsrückstand wird auf Ton gepreßt und aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert; langes Kochen ist zu vermeiden. Ausbeute 0.3 g.

0.1126 g Sbst.: 0.2570 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 717 mm).

C₇H₅NO₂. Ber. C 62.20, H 3.73, N 10.38.

Gef. » 62.25, » 3.95, » 10.52.

o-Nitroso-benzaldehyd bildet weiße, seideglänzende Nadeln, die sich bei etwa 109° färben, bald darauf zu sintern beginnen und bei 113—113.5° (Vorbad 100°) schmelzen¹⁾, nachdem sie vorher völlig schwarz geworden sind; wegen dieses Dunkels ist es bisweilen schwer, die Verflüssigung scharf zu erkennen. Unmittelbar nach der angegebenen Temperatur schäumt der Inhalt des Schmelzröhrchens meist empor; wenn die Lösung des Aldehyds (z. B. in Tetrachlorkohlenstoff) einige Zeit, etwa eine Minute, mit Tierkohle gekocht wurde, trat letztere Erscheinung nicht auf²⁾.

In unserer vorläufigen Mitteilung ist der Schmelzpunkt zu 109—110°, also etwas zu niedrig angegeben; damals konnten wir zur Reinigung wegen Mangel an Material nur die Dampfdestillation benutzen, bei welcher leicht teilweise Zersetzung eintritt.

¹⁾ Die Schmelzpunktsangaben beziehen sich bei reinen Stoffen stets auf Zinckesche Thermometer.

²⁾ Als die Lösung nur eben mit wenig Tierkohle aufgeköcht wurde, schäumten die Krystalle auf. (Die Erscheinung dürfte von schwer definierbaren Umständen abhängig sein.) Bei einem zwei Monat alten, nicht mit Tierkohle gereinigten Präparat war dies nicht mehr der Fall, obwohl sich der Schmelzpunkt nicht geändert hatte; beim Erhitzen einer Probe mit Wasser verflüchtigten sich noch erhebliche Mengen Nitrosobenzaldehyd, doch schien mehr Harz zurückzubleiben, als beim frischen Präparat. Tierkohle adsorbiert den Aldehyd (aus der Tetrachlorkohlenstoff- oder Chloroformlösung) nicht in merkbarer Menge.

o-Nitrosobenzaldehyd kristallisiert in der Regel in der bereits angegebenen Form; aus erkaltendem Tetrachlorkohlenstoff erscheint er in moosartig gruppierten, kleinen Wäzchen, zwischen denen übrigen des öfteren vereinzelte Nadelbüschel (Durchwachsungszwillinge?) erkennbar sind. Bei gewöhnlicher Temperatur ist seine Dampfspannung gering — unter einem Druck von etwa 100 mm über Schwefelsäure im Exsiccator 72 Stunden aufbewahrt, nahm er nicht an Gewicht ab —, doch verflüchtigt er sich beim Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung eines stechenden Geruches äußerst leicht, wohl so leicht wie Nitrosobenzol. Im Gegensatz zu letzterem zersetzt ihn kochendes Wasser rasch unter Bräunung und (bei größeren Mengen, wie 0.1 g) unter Harzbildung; daher bedienen wir uns für Reinigungszwecke der Dampfdestillation nur dann, wenn es sich um ganz kleine Mengen (höchstens 0.005 g) handelt¹⁾.

In solchem Fall bringen wir jedesmal 1 — 1½ ccm Wasser, in denen der Aldehyd suspendiert ist, in einem mit Miniaturkühler verbundenen Reagensglas schnell zum Kochen und destillieren 12 — 14 Tropfen unter lebhaftem, ununterbrochenem Schütteln ab; bei scharfem Aufpassen sieht man — aber nur bei bereits ziemlich reinem Material und selbst bei diesem nicht immer — während einiger Augenblicke am Knie des Kühlrohrs ganz schwach grün gefärbte Wassertröpfchen; der übergelassene Aldehyd setzt sich teils im Kühler, teils in der Vorlage ab. Im Wasser bleibt sehr wenig, doch immerhin soviel gelöst, daß das filtrierte Destillat auf Zusatz einiger Stäubchen von *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat sofort eine Trübung und nach kurzem Umschütteln braunrote Flocken absondert; fügt man zur Suspension etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzu, so gehen die Flocken mit gelber, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Ätzlauge in Violetrot umschlagender Farbe in Lösung. (Offenbar Bildung eines Nitrophenylhydrazons; sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis des Aldehyds.)

o-Nitrosobenzaldehyd löst sich mit grasgrüner Farbe auf, deren Intensität sehr von der Natur des Mediums abhängt. Manche dieser Färbungen werden beim Kochen infolge von Zersetzung rasch zerstört; das gilt z. B. für die alkoholische und besonders für die eisessigsäure Lösung, die beim Erhitzen sehr bald braungelb wird. Aber

¹⁾ Als wir einmal 0.6 g ziemlich unreinen Aldehyd (Schmp. 60—62°) mit Wasserdampf destillierten, gingen ganz kleine Mengen in der ersten viertel bis halben Minute in schönen, weißen Nadeln über, dann aber wurde das Destillat klar und der Kolbenrückstand war in eine schmutzig dunkelbraune, mit viel Harz durchsetzte Flüssigkeit verwandelt.

auch bei längerem (1—2-tägigem¹⁾) Stehen bei Zimmertemperatur verschwindet das charakteristische Grün dauernd; die blaßgrüne Acetonlösung ist bereits nach 3¹/₂—4 Stunden malagafarben und wird schließlich rot.

Wie bei vielen andern C-Nitrosoverbindungen vertieft sich auch beim *o*-Nitrosobenzaldehyd die Lösungsfarbe beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder zu verblassen; das tritt in Tetrachlorkohlenstoff kaum, sehr deutlich aber in Chloroform, Eisessig und Alkohol hervor; die wäßrige Lösung ist in der Kälte farblos, in der Hitze äußerst schwach grün.

Hervorzuheben ist, weil es beim Nachweis des Nitrosobenzaldehyds berücksichtigt werden muß, daß die geringsten Verunreinigungen die grüne Lösungsfarbe ganz verdecken können. Dies und der Umstand, daß der Aldehyd keine farbige (grüne) Schmelze gibt, ferner daß er so leicht durch kochendes Wasser zersetzt wird, mag daran Schuld sein, daß er sich bisher der Entdeckung entzogen hat.

Löslichkeit. Alkohol: heiß leicht, kalt ziemlich schwer. — Äther: schwer. — Chloroform: kalt ziemlich leicht, heiß spielend. Äther oder Petroläther fällen. — Tetrachlorkohlenstoff: heiß leicht, kalt schwer. — Petroläther: sehr schwer. — Aceton: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht. — Eisessig: kalt leicht, heiß sehr leicht. — Benzol: kalt mäßig, heiß sehr leicht.

Zum Umkrystallisieren ist kochender Alkohol oder gar Eisessig wegen der Zersetzlichkeit dieser Lösungen mit Vorsicht zu benutzen; am empfehlenswertesten ist Chloroform oder siedendes Kohlenstofftetrachlorid. Auch Aceton ist brauchbar, wenn man die Lösung nicht ganz zum Sieden erhitzt und bald auf 0° oder stärker abkühlt.

Trägt man in die eisessigsäure Lösung des *o*-Nitrosobenzaldehyds Anilin ein, so schlägt die grüne Farbe sofort in Gelb oder — je nach der Konzentration — in helles Gelbbraun um.

Die Sodalösung S (S. 3327) liefert einen Teil der Säure M beim Ansäuern als Niederschlag (0.02 g), den Rest beim Ausäthern (0.07 g) in ziemlich reinem Zustand, denn diese schmilzt ohne weiteres bei 66—68° bezw. 67—69°; durch einmalige Krystallisation aus heißem Wasser steigt der Schmelzpunkt auf 69—70°, um bei nochmaligem Umlösen aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder beim Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser auf dieser Höhe zu bleiben. M bildet hell strohgelbe (wenn ganz rein, wahrscheinlich farblose), glänzende Nadeln und ist — wenn auch nicht ganz leicht — mit Dampf flüchtig. Sehr wahrscheinlich ist es mit der S. 3225 erwähnten, wegen Substanzmangel nicht hinlänglich gereinigten Säure identisch; wenigstens zeigt es alle dort angegebenen Reaktionen. Ob es durch Einwir-

¹⁾ Bezieht sich z. B. auf Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid.

kung von Wasserstoffionen auf Nitrosobenzaldehyd entsteht, wurde noch nicht ermittelt.

Das Filtrat L (S. 3326) enthält weitere Mengen M nebst sehr spärlichen Quantitäten der in einer früheren Abhandlung¹⁾ erwähnten Diazoniumsalze; letztere verbleiben beim Ausäthern in der wäßrigen Schicht und können mittels β -Naphthol in den »beständigen Azofarbstoff« bezw. in β -Oxynaphthyl-*Iz-C-Oxyindazol*²⁾ übergeführt werden; Ansbeute an ersterem kaum 0.05 g (Rohprodukt), an letzterem noch sehr viel weniger — in manchen Fällen fast Null³⁾.

Das ätherische Extrakt von L hinterläßt 0.15 g eines krystallinischen, beinahe restlos in Soda mit brauner Farbe löslichen Rückstands. Seine alkalische Lösung wird stufenweis mit Salzsäure gefällt und die zweite, hellgelbe Fraktion (0.04 g; Schmp. 65—67°) — die erste, sehr geringe, braunrote verwirft man — samt dem aus dem Filtrat durch Ätherextraktion erhältlichen Anteil (0.07 g nach dem Pressen auf Ton; Schmp. 52—60°) mit den aus S (s. o.) stammenden Partien von M vereinigt, nachdem sie aus Wasser unkrystallisiert ist.

Man kann den Rückstand R (S. 3326) auch durch Waschen mit Alkohol von beigemengten Säuren befreien und auf reinen *o*-Nitrosobenzaldehyd verarbeiten, doch ist diese Methode schon deshalb weniger empfehlenswert, weil dabei nicht unerhebliche Mengen Aldehyd in Lösung gehen.

Verwendet man *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin nicht im Zustand feiner Verteilung, sondern so, wie es direkt aus Anthranil (3 g) und salpetriger Säure erhalten wird, so enthält der oben (S. 3326) als R bezeichnete Filterrückstand nur wenige cg *o*-Nitrosobenzaldehyd, während der sodalösliche Teil im Gewicht von 0.7 g aus einem leicht verharzenden Gemisch von unangegriffenem Nitrosamin und M besteht, dessen Reindarstellung großen Schwierigkeiten begegnet. Filtrat L enthält in diesem Fall größere Mengen der öfter erwähnten Diazoniumsalze⁴⁾, die nach früherer Vorschrift⁵⁾ auf den »beständigen« Azofarbstoff (Rohprodukt 1.2 g, Schmp. 340°) und Oxynaphthyl-Oxyindazol (0.7 g vom Schmp. 226—227°, aus Eisessig bis zur Schmelzpunktconstanz krystallisiert 0.43 g, Schmp. 250°) verarbeitet werden. Wir betonen, daß bei der Trennung des letzteren vom β -Naphthol (Extraktion der ätzalkalischen Lösung mit Äther) eine nicht zu stark verdünnte Lauge zu verwenden ist, widrigenfalls ein Teil des Naphthols in der Ätherschicht verbleibt⁶⁾.

Die Gesamtmenge der Diazoniumsalze ist auch bei anscheinend gleichartiger Arbeitsweise wechselnd; so wurden bei einem andern, in derselben

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1697—1700 und 1709 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1689, 1699 [1909].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1699, letzter Abschnitt [1909].

⁴⁾ Weil die Reaktion länger dauert, allenfalls auch Salicylaldehyd; vergl. diese Berichte **42**, 1680, 1684 [1909].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 1697—1700 [1909]. ⁶⁾ l. c. S. 1699.

Weise durchgeführten Versuch nur 0.09 g des »beständigen« Farbstoffs und 0.25 g Oxynaphthyl-Oxyindazol erhalten.

III. o-Nitroso-benzaldehyd aus o-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und Kaliumpermanganat.

a) Oxydation in alkalischer Lösung.

Wir benützten das uns gerade zur Verfügung stehende Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin-Kupfer¹⁾, das zunächst in das Natriumsalz übergeführt wurde.

1.5 g der Kupferverbindung werden mit 8—10 ccm kalter, doppeltnormaler Natronlauge verrieben, die vom Kupferhydroxyd filtrierte Lösung bei 0° mit Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Nitrosamin mit wenig Soda wieder in Lösung gebracht. Alsdann versetzt man die von einer geringen Trübung befreite, innen und außen mit Eis gekühlte Flüssigkeit aus einer Bürette mit 3-prozent. Permanganat; die violette Farbe verschwindet augenblicklich unter Abscheidung von Braunstein. Obwohl nach Zugabe von 13 ccm das Violett kaum einen Moment bestehen bleibt, unterbrechen wir den Versuch zum Schutze etwa schon entstandenen Nitrosoaldehyds und zogen den gesamten Gefäßinhalt häufig mit Äther aus. (Wäßrige, rotbraune Schicht samt Braunstein = F.) Das mit Glaubersalz getrocknete und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeeengte, grasgrüne Extrakt hinterläßt einen schwach bräunlichen, krystallinischen Rückstand; erhitzt man ihn, nachdem er durch Verreiben mit etwas kaltem Äther von wenig Öl befreit ist, in kleinen Portionen (s. o.) mit Wasser, so verflüchtigen sich farblose, glänzende Nadeln, die durch die Lösungsfarbe, den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen *p*-Nitrophenylhydrazin als *o*-Nitrosobenzaldehyd gekennzeichnet sind. Ausbeute 0.05 g vom Schmp. 108—109°.

F wird vom Braunstein filtriert und der gelöste Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt; dabei scheiden sich strohgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln (V) vom Schmp. 109—110° aus (0.05 g), die leicht aus erkaltendem Wasser krystallisieren und durch Mangel an Dampflichkeit und Geruch, sowie durch andere Eigenschaften vom Nitrosobenzaldehyd unterschieden sind. Die nähere Untersuchung des vielleicht noch etwas unreinen Körpers, der vermutlich erst durch die Einwirkung der erwärmten Sodalösung auf den Nitrosoaldehyd erzeugt wird, steht noch aus. Das Filtrat zeigt gegenüber Eisenchlorid und Äther noch immer die Reaktion des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins; es wird daher mit weiteren 12 ccm des Oxydationsmittels bei 0° behandelt. Die violette Farbe der letzten Tropfen

¹⁾ Dargestellt nach Baudisch; vergl. unsere Notiz diese Berichte **42**, 2574 [1909].

verschwindet nicht mehr augenblicklich. Durch Wiederholung der bereits beschriebenen Operationen lassen sich wieder je 0.05 g *o*-Nitrosobenzaldehyd und 0.05 g V gewinnen

Als schließlich nochmals 14 ccm Permanganat sehr allmählich hinzugefügt wurden, war kein Nitrosamin, aber auch kein Nitrosoaldehyd mehr nachweisbar, wohl aber schied das letzte Braunstein-Filtrat beim Ansäuern 0.15 g einer krystallinischen, nicht untersuchten Säure ab. Die vereinigten drei Manganrückstände enthielten nichts durch Chloroform Extrahierbares.

b) Oxydation in saurer Lösung.

Man zerlegt 1.9 g *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin-Kupfer mit Lauge, übersäuert nach der Filtration mit 200 ccm doppelt-normaler Schwefelsäure unter Eiskühlung und läßt zu dem fein suspendierten Nitrosamin bei 0° unter lebhaftem Turbinieren 18 ccm 3-proz. Permanganat hinzutropfen; die Farbe des letzteren verschwindet auch zum Schluß augenblicklich. In der nunmehr grünlich gelben, stechend riechenden Flüssigkeit setzen sich die anfänglich suspendierten Flocken bald als schweres Sediment zu Boden und vertragen schon durch ihr Aussehen, daß sie kein unverändertes Nitrosamin sind. Wenn eine sorgfältig ausgewaschene Probe nach minutenlangem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure beim Eintragen in α -Naphtholat nicht mehr kuppelt, wird alles filtriert, der hellgelbe Rückstand in Äther aufgenommen und dieser zur Entfernung von Säuren mit sehr verdünnter Sodalösung (die sich dabei braun färbt und von einer geringen Suspension getrübt wird) extrahiert. Der Rückstand des Ätherauszugs bildet, mit wenigen Tropfen Alkohol gewaschen und auf Ton gepreßt, fast farblose Krystalle (0.2 g), die schon bei 93° schmelzen und sich als nicht ganz reiner, beim Kochen mit Wasser in glänzend weißen Nadeln übergelbender *o*-Nitrosobenzaldehyd zu erkennen geben.

Daß er bei der Digestion von Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin mit Schwefelsäure bei Abwesenheit von Kaliumpermanganat in erheblich größerer Menge entsteht (s. o.), mag seinem geringen Widerstand gegen das Oxydationsmittel zuzuschreiben sein.

IV. Oxydation von Anthranil zu *o*-Nitroso-benzaldehyd.

Wir stellten zunächst fest, daß beim Befolgen der Hellerschen Oxydationsvorschrift¹⁾, wie zu erwarten war, auch dann kein *o*-Ni-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 164 [1908].

trosobenzaldehyd nachweisbar ist, wenn während der Reaktion strömender Dampf durch die Flüssigkeit streicht¹⁾.

Folgendes Verfahren führt indes unschwer zum gesuchten Aldehyd: Man läßt zur klaren Lösung von 0.1 ccm Anthranil ($D_4^{19.8} = 1.1827$)²⁾ in 25 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure bei 0° so langsam 3-proz. Kaliumpermanganat aus einer Bürette zutropfen, daß erst nach dem Verschwinden der violetten Farbe jedes Tropfens ein neuer folgt. Obwohl der Farbumschlag nach Verbrauch von 4.5 ccm immer noch augenblicklich eintritt, begnügten wir uns mit diesem Volumen, da kaum mehr Anthranil zu riechen war; die Flüssigkeit enthält viel einer braunen, harzigen Ausscheidung. Nach Verarbeitung von 5 Portionen, also von 0.5 ccm Anthranil, werden die Lösungen vereinigt, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und von der wäßrigen Schicht getrennt. Das schwach gelbliche, etwas grünstichige Ätherextrakt gibt die darin suspendierte Ausscheidung (s. o.) beim Durchschütteln mit stark verdünnter Sodalösung ab und färbt sich dabei sofort rein

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen zu einer unlängst erschienenen (nicht das Anthranil betreffenden) Mitteilung von G. Heller (diese Berichte **43**, 1907 [1910]), in welcher einer im Vorjahr von Pyman und mir (diese Berichte **42**, 22—98 [1909]) veröffentlichten Untersuchung »neue Erwägungen und Ergänzungen bezw. Berichtigungen« hinzugefügt werden. Es genügt, nur auf die letzteren — und zwar Folgendes — zu erwidern:

a) Nach Heller löst sich Benzisoxazolone »in konzentrierter Salzsäure leichter als in Wasser (entgegen den Angaben von Bamberger und Pyman)«. Unsere Angabe lautete (S. 2317): »Es löst sich in Säuren nicht leichter als in Wasser«. Wir hielten es für selbstverständlich, daß darunter verdünnte Säuren verstanden sind; ob und wie es sich in rauchender Salzsäure löst, haben wir gar nicht untersucht.

b) Heller beschreibt *N*-Methyl-benzisoxazolone als farblose Tafeln vom Schmp. 49—50°, wir als strohgelbes, in Eis nicht erstarrendes Öl (S. 2328). Hellers Angabe ist zweifellos die richtige; sein günstiger Erfolg dürfte daher kommen, daß er mit Methylsulfat, wir mit Jodmethyl methyliert haben. Unser Präparat enthielt offenbar Spuren von Beimengungen, die den Schmelzpunkt stark herabdrücken, ohne die Analysenzahlen — wir führten zwei vollständige Analysen aus — zu beeinflussen. Wir haben das Methylbenzisoxazolone sogar in die *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoessäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3) \cdot OH \\ COOH \end{matrix}$, deren bei 97° liegender Schmelzpunkt von Heller bestätigt wird, übergeführt, aus dieser mit kalter, verdünnter Salzsäure regeneriert (S. 2330) und es trotzdem wieder als Öl erhalten. Man sieht, wie schwierig in diesem Fall die Entfernung minimaler, chemisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen ist.

²⁾ Brühl, diese Berichte **36**, 3642 [1903].

grasgrün; die Sodaschicht nimmt 0.1 g nicht untersuchter, brauner Säuren auf. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad, ein weiterer Teil im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entfernt; alsbald scheiden sich am Rand der Krystallisierschale fast farblose Nadeln vom Schmp. 105—106° (0.2 g) ab, die mit dem Verdunstungsrückstand der Mutterlauge vereint werden, nachdem er auf gekühltem Ton von etwas Anthranil befreit ist (wenige Milligramm vom Schmp. 103°). Die aus Chloroform-Gasolin umkrystallisierten Nadeln erweisen sich durch Schmelzpunkt und Reaktionen als *o*-Nitrosobenzaldehyd. Ausbeute an reinem Präparat etwa 0.15 g.

Die Methode würde sich allenfalls zur Darstellung des Aldehyds eignen, wenn man nicht jedesmal so geringe Mengen Anthranil verarbeiten müßte — wenigstens war die Ausbeute erheblich geringer, als das zehnfache Volumen der Base verwendet wurde¹⁾:

Die Lösung von 1 cem Anthranil in 130 cem vierfachnormaler Schwefelsäure wurde auf 0° abgekühlt — dabei fiel ein Teil des Anthranils emulsionsartig wieder aus — und unter Turbinieren innerhalb 1³/₄ Stunden 45 cem 3-prozentiges Permanganat unter Eiskühlung tropfenweise hinzugefügt; die violette Farbe verschwand auch zum Schluß fast momentan. Dann schüttelte man die von einem braunen, restlos in Soda löslichem Harz getrübbte, noch immer nach Anthranil riechende Flüssigkeit erschöpfend mit Äther aus und vertrieb die inzwischen abgesonderten Harzklümpchen im Scheidetrichter mit einem Glasstab bis zur vollständigen Lösung; im ganzen wurden etwa 500 cem Äther verbraucht. Das Extrakt ergab, nachdem die sauren Stoffe mit ganz verdünnter Sodalösung entzogen waren, 0.2 g etwas gelblichen, schon bei 95° schmelzenden, also noch etwas unreinen Nitrosobenzaldehyd. Die aus der angesäuerten Sodalösung teils direkt, teils beim Stehen, teils nach dem Einengen auf dem Wasserbad ausfallenden Säuren — insgesamt 0.35 g — ließen sich größtenteils aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und schienen, nach dem Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Phenylhydrazin zu urteilen, u. a. auch *o*, *o'*-Azoxybenzoesäure (?) zu enthalten. Sie wurden nicht näher untersucht.

V. Oxydation von Anthranil zu *o*-Nitro-benzaldehyd

erfolgt bei Anwendung überschüssigen Permanganats:

Die durch kräftiges Schütteln von 1 g Anthranil mit 300 cem verdünnter Schwefelsäure (enthaltend 12 g 96-prozentige Säure) bereitete klare Lösung wird tropfenweise unter Eiskühlung und Turbinieren mit 100 cem 3-prozentigem Kaliumpermanganat versetzt. Der Geruch nach Anthranil ist zum Schluß kaum noch merkbar; das Oxyda-

¹⁾ Allerdings war auch die Konzentration der Schwefelsäure bei diesem Versuch doppelt so groß als beim vorigen.

tionsmittel wird gegen Ende nur noch langsam entfärbt. Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Braunstein enthält außer einem braunen, dampf- und flüchtigen Pulver wenige mg *o*-Nitrosobenzaldehyd. Das rotgelbe Braunsteinfiltrat gibt an Äther eine anfangs ölige, bald strahlig-krystallinisch erstarrende Substanz ab; man zieht sie nach Beseitigung des Äthers schnell mit wenig alkalisiertem Wasser aus, saugt ab und destilliert den Rückstand mit Dampf. Die übergehenden weißen, seideglänzenden Nadeln geben sich durch Schmelzpunkt, Geruch und durch die Indigo-Reaktion als reiner *o*-Nitrobenzaldehyd zu erkennen¹⁾. Ausbeute unter Berücksichtigung des in Lösung verbleibenden Teils annähernd 0.3 g²⁾.

Das alkalische Extrakt enthält nicht unbeträchtliche Mengen saurer Stoffe.

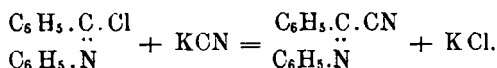
Zürich. Anal.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

511. Otto Mumm und Georg Münchmeyer: Überführung des Oxymethylen-acetophenons in Benzoyl-brenztraubensäure und einige neue Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Anilid-imidchloride aromatischer Säuren lassen sich, wie der eine von uns³⁾ kürzlich gezeigt hat, durch Behandeln mit wäßriger Cyankalium-Lösung leicht in die zugehörigen Cyan-azomethine überführen, z. B.:



¹⁾ Das *p*-Nitrophenylhydrazon desselben scheint noch nicht beschrieben zu sein; es scheidet sich aus, wenn man alkoholische Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrophenylhydrazin vermischt, wobei die Flüssigkeit rot wird. Es krystallisiert aus Alkohol bei langsamer Abkühlung in orangegelben, glänzenden Blättchen, die unter Aufschäumen — wenige Grade vorher sinternd — bei 257.5—258.5° schmelzen (Vorbad 230°). Es ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, geht aber auf Zusatz von etwas Alkohol sofort mit permanganatartiger Farbe in Lösung.

²⁾ Infolge lokaler Überoxydation kann etwas *o*-Nitrobenzaldehyd auch bei Verwendung geringerer Mengen Permanganat erhalten werden. Der im Text mitgeteilte Versuch ist — wie der IV. — als Ergänzung der Arbeit von Bamberger und Demuth (diese Berichte 36, 829 [1903]) zu betrachten.

³⁾ Mumm, diese Berichte 43, 886 [1910].