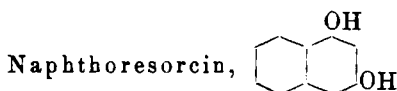


256. Richard Meyer und Kurt Wolfsleben: Zur Kenntnis des Naphthoresorcins und des 1.3-Amino-naphthols¹⁾.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Wie früher erwähnt²⁾, sind im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt worden, durch Oxydation von Naphthoresorcin oder 1.3-Aminonaphthol oder von Substitutionsprodukten derselben zu einem *m*-Chinon der Naphthalinreihe zu gelangen. Diese Versuche führten nicht zum Ziele; aber sie gaben Veranlassung, eine Anzahl von Derivaten der genannten Körper darzustellen, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll³⁾.



Durch Einwirkung von Brom auf Naphthoresorcin in Eisessiglösung wurden zwei Bromderivate erhalten: ein Di- und ein Tribromnaphthoresorcin.

Dibrom-naphthoresorcin, $C_{10}H_6Br_2(OH)_2$.

Zu einer stark abgekühlten Eisessiglösung von 1 g Naphthoresorcin ließ man aus einer Bürette die berechnete Menge Brom, 2 g, ganz langsam unter stetigem Umschütteln und Eiskühlung zutropfen. Es entwichen Ströme von Bromwasserstoff; nach einigem Stehen in der Kälte schieden sich farblose Krystalle aus, welche abgesaugt wurden. Eine weitere Menge des Bromproduktes wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden. — Reinigung durch Auflösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Wasser. Die Substanz ist feucht gegen Luft empfindlich und färbt sich leicht braun; sie muß deshalb schnell im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Feine, zuweilen auch breite Nadeln. Schmp. 128—129°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, in Wasser schwer. Alkali löst sofort, Säure fällt wieder aus.

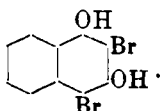
0.1356 g Sbst.: 0.1886 g CO_2 , 0.0296 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 0.2190 g CO_2 , 0.0285 g H_2O . — 0.1200 g Sbst.: 0.1431 g AgBr. — 0.1159 g Sbst.: 0.1372 g AgBr.

$C_{10}H_6Br_2(OH)_2$. Ber. C 37.7, H 1.9, Br 50.3.
Gef. » 37.9, 38.0, » 2.3, 1.9, » 50.2, 50.2.

¹⁾ Dissertation, Braunschweig 1909. ²⁾ B. 41, 2438 [1908].

³⁾ Das bei den Versuchen benutzte Naphthoresorcin und 1.3-Aminonaphthol war uns von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld freundlichst zur Verfügung gestellt.

Die Stellung der eingetretenen Bromatome findet wohl ziemlich sicher ihren Ausdruck in der Formel



Acetat, $C_{10}H_4Br_2(O \cdot C_2H_3O)_2$. Das vollkommen reine Dibromnaphthoresorcin wurde kalt in wenig Eisessig gelöst, darauf ein Überschuß von Essigsäureanhydrid und einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigem Stehen schieden sich farblose Krystalle ab, welche aus Holzgeist umkrystallisiert wurden. Schmp. 125° . Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1080 g Sbst.: 0.1652 g CO_2 , 0.0258 g H_2O . — 0.1171 g Sbst.: 0.1798 g CO_2 , 0.0288 g H_2O . — 0.1208 g Sbst.: 0.1123 g AgBr. — 0.1030 g Sbst.: 0.0965 g AgBr.

$C_{10}H_4Br_2(O \cdot C_2H_3O)_2$. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.
Gef. » 41.7, 41.8, » 2.6, 2.7, » 39.6, 39.9.

Die Darstellung eines Benzoates nach Schotten-Baumann gelang nicht wegen der Alkali-Empfindlichkeit des Dibromnaphthoresorcins; auch beim Erhitzen mit Benzoylchlorid trat Zersetzung ein.

Tribrom-naphthoresorcin, $C_{10}H_3Br_3(OH)_2$.

In der Absicht, ein dem Pentabromresorcin entsprechendes Tetra-bromnaphthoresorcin, $C_{10}H_4O_2Br_4$, zu erhalten, ließ man in eine abgekühlte Eisessiglösung von 5 g Naphthoresorcin die für 8 Atome berechnete Menge Brom (20 g) langsam zufließen. Nach einiger Zeit schied sich ein Körper ab, der nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Eisessig ein graues Pulver darstellte. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde er in silberglänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 186° unter Zersetzung und heftiger Gasentwicklung; in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme löslich.

0.1370 g Sbst.: 0.1522 g CO_2 , 0.0191 g H_2O . — 0.1345 g Sbst.: 0.1904 g AgBr. — 0.1390 g Sbst.: 0.1977 g AgBr.

$C_{10}H_3Br_3(OH)_2$. Ber. C 30.2, H 1.3, Br 60.4.
Gef. » 30.3, » 1.5, » 60.2, 60.5.

Statt des erwarteten Ketobromids war also ein Tribromnaphthoresorcin erhalten worden. Das dritte Bromatom war in den hydroxylfreien Benzolkern eingetreten, seine nähere Stellung innerhalb desselben bleibt aber ungewiß. — Daß wirklich ein Tribromnaphthoresorcin vorlag, wurde durch die Darstellung der Acylderivate bestätigt.

Acetat, $C_{10}H_3Br_3(O \cdot C_2H_3O)_2$. Tribromnaphthoresorcin wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eben

aufgekocht. Beim Erkalten schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, teils Nadeln, teils Prismen von monoklinem Habitus. Sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Schmp. 182°.

0.1385 g Sbst.: 0.1757 g CO₂, 0.0232 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.1707 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 0.1549 g AgBr.

C₁₀H₃Br₃(O.C₂H₃O)₂. Ber. C 34.9, H 1.9, Br 49.9.
Gef. » 34.6, 34.7, » 1.9, 1.9, » 50.1.

Benzoat, C₁₀H₃Br₃(O.C₇H₅O)₂. Auch das Tribromnaphthoresorcin ließ sich nicht nach Schotten-Baumann benzoylieren: es gelang aber, als die vollkommen trockne Verbindung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbade 1—2 Stunden auf 150° erwärmt wurde. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde die Schmelze mit wäßriger Natronlauge ausgekocht und das zurückbleibende Benzoat aus Aceton umkrystallisiert. Undeutliche, verfilzte Nadeln, welche unscharf bei 129° schmelzen. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.1374 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1220 g AgBr.

C₁₀H₃Br₃(O.C₇H₅O)₂. Ber. C 47.6, H 2.15, Br 39.7.
Gef. » 47.8, » 2.4, » 39.8.

Isomeres des Tribrom-naphthoresorcins, C₁₀H₅O₂Br₃.

Wird die Bromierung des Naphthoresorcins in Wasser ausgeführt, so ist das Ergebnis ein ganz anderes. Nach mehrfachen Versuchen blieb man bei dem folgenden Verfahren stehen: 20 g Brom wurden mit Wasser übergossen und unter Eiskühlung bei fortwährendem Rühren eine abgekühlte wäßrige Lösung von 5 g Naphthoresorcin langsam hinzugegeben. Das ausgeschiedene hellgelbe Rohprodukt wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Ligroin oder Benzin versetzt. Zuerst schied sich eine amorphe, braune Substanz aus, welche abfiltriert wurde. Das Filtrat setzte dann nach einiger Zeit schöne, gelbe Krystalle ab, die sich bei 85° zersetzen. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, kaum löslich aber in Benzin und Ligroin.

0.1358 g Sbst.: 0.1511 g CO₂, 0.0174 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.1450 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 0.1890 g AgBr.

C₁₀H₅O₂Br₃. Ber. C 30.2, H 1.3, Br 60.4.
Gef. » 30.3, 29.95, » 1.4, 1.3, » 60.7.

Um die Konstitution des Körpers zu ermitteln, haben wir ihn acetyliert, wobei sich die Anwendung von Acetylchlorid vorteilhafter erwies als Essigsäureanhydrid. Die Bromverbindung wurde mit Acetylchlorid 3—4 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei Abspaltung von Brom zu bemerken war. Das mit Wasser abgeschiedene Acetat wurde durch mehrfache Krystalli-

sationen aus Alkohol und schließlich aus Holzgeist rein erhalten. Es erwies sich identisch mit dem Acetat des Dibrom-naphthoresorcins (s. o.). Farblose Krystalle. Schmp. 125°.

0.1352 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 0.1164 g AgBr.

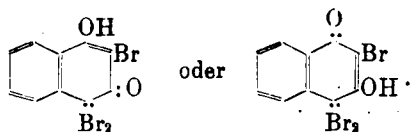
C₁₀H₄Br₂(O.C₂H₃O)₂. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.

Gef. » 41.4, » 2.6, » 40.1.

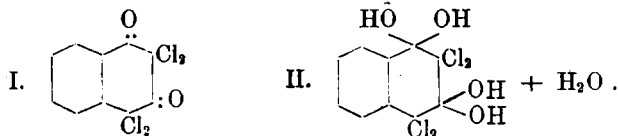
Die Bildung dieses Acetates aus dem Isomeren des Tribrom-naphthoresorcins beweist, daß 2 Bromatomen dieselbe Stellung zukommt, wie im Dibromnaphthoresorcine. Das dritte Bromatom wurde bei der Acetylierung abgespalten. Dies entspricht dem Verhalten des Pentabromresorcins, welches bei der Acetylierung unter Abspaltung von Brom in Tribromresorcindiacetat übergeht:



Danach muß das Isomere des Tribromnaphthoresorcins ein Ketobromid sein, welches in seiner Konstitution teilweise dem Pentabromresorcine entspricht, aber nur ein Sauerstoffatom in Form der Ketogruppe enthält, das zweite als Hydroxyl:



In der Hoffnung, daß sich ein Dichlornaphthoresorcine eher als die Bromverbindung zu einem Chinon oxydieren lassen würde, suchten wir ein solches durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung des Naphthoresorcins unter Eiskühlung zu gewinnen. Das Produkt erwies sich als das schon von Th. Zincke und G. Egly¹⁾ auf gleiche Weise dargestellte »2.4-Tetrachlor-1.3-diketo-tetrahydronaphthalin«. Auch wir erhielten den Körper in der wasserfreien (I) und der hydratischen Form (II):



An der Luft getrocknet, hat der Körper die Zusammensetzung des Hydrats; im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verliert er

¹⁾ A. 300, 190 [1898].

3 Mol. Wasser. Auch sonst zeigte er die von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Das Hydrat schmilzt gegen 80° zu einer trüben Flüssigkeit, die über 90° klar wird; der Schmelzpunkt des wasserfreien Ketochlorids wurde bei $88-90^{\circ}$ beobachtet.

Analyse des Hydrats. 0.1410 g Sbst.: 0.2288 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_4 + 3H_2O$. Ber. Cl 40.3. Gef. Cl 40.1.

Analyse des wasserfreien Ketochlorids. Dasselbe wurde aus Benzin in sternförmig gruppierten Nadeln erhalten.

0.1325 g Sbst.: 0.1945 g CO_2 , 0.0160 g H_2O . — 0.1314 g Sbst.: 0.2522 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_4$. Ber. C 40.3, H 1.3, Cl 47.6.

Gef. » 40.0, » 1.3, » 47.4.

Mol.-Gew. nach der Siedemethode in Alkohol [K = 11.7].

0.9950 g Sbst.: 17.0 g Alkohol, $d = 0.225^{\circ}$. — 1.0036 g Sbst.: 11.59 g Alkohol, $d = 0.335^{\circ}$.

$C_{10}H_4O_2Cl_4$. Ber. M 298. Gef. M 304, 302.

Zincke und Egly haben das Ketochlorid zu dem entsprechenden Dichlornaphthoresorcin reduziert. Wir haben auf die Darstellung des letzteren verzichtet, da inzwischen die Gewinnung eines Metachinons durch Oxydation desselben jede Wahrscheinlichkeit verloren hatte.

Von den zahlreichen Oxydationsversuchen, die wir mit Naphthoresorcin und seinen Substitutionsprodukten anstellten, und die fast ausnahmslos zu schmierigen Produkten führten, erwähnen wir hier nur den folgenden:

Durch eine alkalische Lösung von Naphthoresorcin wurde während 6 Stunden kohlenstofffreie Luft geleitet. Die Lösung färbte sich dunkelbraun und schied große, tiefrote Kristalle ab. Sie wurden abgesaugt, und da sie in Wasser leicht löslich waren, mit Äther gewaschen. Die wäßrige Lösung gab beim Ansäuern einen gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser in gelben Nadelchen kristallisierte. Er erwies sich als das bekannte Oxynaphthochinon. Schmp. 190° . Schmp. des Acetats 130° . Die roten Kristalle waren das Natriumsalz.



Ein Monoacetat des 1.3-Aminonaphthols wurde von den Farbfabriken Fr. Bayer & Co. dargestellt¹⁾. Versuche, zu dem Diacetat zu gelangen, führten nur zu harzigen Produkten.

Dibenzoat, $C_7H_5O.O.C_{10}H_6.NH.C_7H_5O$. Salzsäures Aminonaphthol, erhalten durch Abdampfen von Aminonaphthol mit Salzsäure, wurde mit

¹⁾ D. R.-P. 77 802, 31. März 1893.

etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid eine Stunde im Ölbade auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, in der üblichen Weise verarbeitet, wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 188°. Benutzt man statt Benzoylchlorid das Bromid, so ist die Ausbeute besser.

0.1527 g Sbst.: 0.4404 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1766 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₀H₇ON(C₇H₅O)₂. Ber. C 78.5, H 4.6, N 3.8.
Gef. > 78.6, > 4.7, > 3.8.

1.3-Oxynaphthyl-oxaminsäure, HO.C₁₀H₆.NH.CO.COOH. Der Äthylester dieser Säure wurde erhalten durch 3—4-stündiges Kochen von 15 g 1.3-Amino-naphthol mit 45 g Äthylloxalat. Das Aminonaphthol ging in Lösung. Beim Erkalten erstarrte die Masse krystallinisch; das Reaktionsprodukt konnte aber erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten werden. Schwach gelbliche, verfilzte Nadeln; Schmp. 171°. In Äthylalkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton leicht löslich.

0.1350 g Sbst.: 0.3226 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 752 mm).

HO.C₁₀H₆.NH.CO.COO C₂H₅. Ber. C 64.9, H 5.0, N 5.4.
Gef. > 65.2, 64.6, > 4.8, 5.1, > 5.1.

Durch Aufkochen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester verseift, und auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit die freie Oxaminsäure krystallinisch ab. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Holzgeist mit Hilfe von Tierkohle rein erhalten. Nadeln, die bei 219° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aceton, Holzgeist leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, aus dem die Säure in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisiert.

0.1322 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1310 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 758 mm).

HO.C₁₀H₆.NH.CO.COOH. Ber. C 62.3, H 4.0, N 6.0.
Gef. > 62.1, > 4.0, > 6.4.

Löst man den Äthylester in heißem Ammoniak und übersättigt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das 1.3-Oxynaphthyl-oxamid krystallinisch aus. Es wurde durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Gelbliche, flache Nadeln; Schmp. 260°. Leicht löslich in Holzgeist, Aceton, Äthylalkohol, Eisessig und heißem Wasser.

0.1340 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 756 mm).

HO.C₁₀H₆.NH.CO.CO.NH₂. Ber. C 62.6, H 4.3, N 12.2.
Gef. > 62.4, > 4.0, > 12.0.

1.3-Oxynaphthyl-phthalaminsäure, $\text{HO.C}_{10}\text{H}_6.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$ ¹⁾. 2 g 1.3-Aminonaphthol wurden in heißem Xylol gelöst und die berechnete Menge, 1.8 g, Phthalsäureanhydrid, gleichfalls in Xylol gelöst, hinzugefügt. Es fiel sofort ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen mit Äther aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 220°; er ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton leicht löslich, kaum dagegen in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute war sehr gering.

0.1402 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{HO.C}_{10}\text{H}_6.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Ber. C 70.4, H 4.2, N 4.6.

Gef. » 70.0, » 4.4, » 4.5.

α -Naphthyl-phthalaminsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Durch Erhitzen von 1 Mol. α -Naphthylamin und 1 Mol. Phthalsäureanhydrid erhielt A. Piutti²⁾ das α -Naphthylphthalimid, und aus diesem durch Kochen mit Alkali die α -Naphthylphthalaminsäure; in entsprechender Weise stellte er β -Naphthylphthalimid und β -Naphthylphthalaminsäure dar. Bei Gelegenheit des vorstehenden Versuches wünschten wir festzustellen, ob im indifferenten Lösungsmittel die beiden Naphthylphthalaminsäuren direkt aus den Komponenten entstehen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

5 g α -Naphthylamin wurden in heißem Toluol gelöst und 5 g Phthalsäureanhydrid, gleichfalls in Toluol gelöst, hinzugefügt. Es fiel sofort ein krystallinischer Niederschlag, der mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Rosettenförmig gruppierte, glänzende Nadeln. Schmp. 183—185°. Löslichkeitsverhältnisse entsprechend den Angaben Piuttis.

0.1324 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 752 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.6.

β -Naphthyl-phthalaminsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Darstellung und Reinigung wie bei der α -Verbindung. Silberglänzende Nadeln, Schmp. 200°, unter Zerfall in Wasser und das Imid.

0.1400 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 752 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.9.

Monobrom-aminonaphthol-dibenzoat, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}(\text{NH.C}_7\text{H}_5\text{O}).\text{O.C}_7\text{H}_5\text{O}$. 1.3-Aminonaphtholdibenzoat wurde in Alkohol gelöst und die heiße alkoholische Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt; darauf noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten schieden sich allmählich farblose Krystalle ab, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

¹⁾ Vergl. R. Meyer und W. Sundmacher, B. 32, 2123 [1899].

²⁾ G. 15, 480.

0.1292 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 0.0540 g AgBr. — 0.1500 g Sbst.: 0.0640 g AgBr.

C₁₀H₆ONBr(C₇H₅O)₂. Ber. C 64.6, H 3.6, Br 17.9.
Gef. » 64.8, » 3.5, » 18.2, 18.1.

Es war also nur 1 Atom Brom eingetreten, vermutlich in die Stellung 2 oder 4.

Dibrom-aminonaphthol-monoacetat, HO.C₁₀H₄Br₂.NH.C₂H₃O. Das Monoacetat des 1.3-Aminonaphthols wurde nach der Vorschrift der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.¹⁾ mittels Essigsäureanhydrid dargestellt. Schmp. 179°. Es wurde in Eisessig gelöst und die für den Eintritt von 2 Atomen Brom berechnete Menge Brom hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich Nadeln ab, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert wurden. Der Körper wurde so in dicken Nadeln erhalten, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Er ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus.

0.1433 g Sbst.: 0.2103 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 0.1322 g AgBr.

HO.C₁₀H₄Br₂.NH.C₂H₃O. Ber. C 40.1, H 2.5, Br 44.6.
Gef. » 40.0, » 2.8, » 44.4.

Die beiden Bromatome sind offenbar in die Stellen 2 und 4 getreten:



Dibrom-aminonaphthol-diacetat, C₁₀H₄Br₂(NH.C₂H₃O).O.C₂H₃O. Diese Verbindung wurde auf zweierlei Art erhalten.

1. Durch Bromieren des 1.3-Aminonaphthols suchte man zu einer Dibromverbindung zu gelangen, das erhaltene Produkt konnte aber nicht kristallisiert werden; es gelang jedoch, den Körper in Gestalt seines Acetates zu charakterisieren. 5 g Aminonaphthol wurden in Alkohol gelöst und die für das Dibromderivat berechnete Menge Brom, 10 g, hinzugefügt. Das Produkt wurde mit Wasser gefällt, getrocknet und einige Stunden mit Eisessig und Essigsäureanhydrid gekocht. Durch heißes Wasser ausgefällt und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Nadelchen. Schmp. 230°.

0.1632 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.1020 g AgBr. — 0.1627 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

C₁₀H₅Br₂ON(C₂H₃O)₂. Ber. C 41.9, H 2.7, Br 39.9.
Gef. » 41.8, » 2.6, » 39.8, 39.75.

2. Durch weiteres Acetylieren des obigen Monoacetats mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Nach

¹⁾ a. a. O.

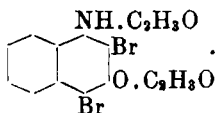
einigem Erwärmen scheidet sich das Diacetat aus, welches mittels Eisessig und Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp. 230°.

0.1386 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 0.1300 g AgBr.

C₁₀H₅Br₂ON(C₂H₅O)₂. Ber. C 41.9, H 2.7, Br 39.9.

Gef. » 42.2, » 2.7, » 40.1.

Die nähere Konstitution der Verbindung entspricht wohl ziemlich sicher der Formel:



Braunschweig, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

257. Eug. Bamberger: Über *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd.

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

Im Folgenden wird der Bericht über eine vor 5 Jahren veröffentlichte Untersuchung¹⁾ über Agnotobenzaldehyd fortgesetzt. Diese Molekularverbindung von *o*-Nitro- und *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd wird durch Natronlauge in ein Gemisch verschiedener Stoffe zerlegt, unter denen sich der in der Überschrift genannte, inzwischen auch aus Anthranil erhaltene Aldehyd²⁾, HOC.C₆H₄(N₂O).C₆H₄.CHO, befindet. Eine seiner hervorstechendsten Eigenschaften ist seine Umlagerungsfähigkeit.

Wie bemerkt, entsteht er bei *vorsichtiger* Behandlung des Agnotobenzaldehyds mit kalter Ätzlauge. Wirkt diese in der Wärme auf Azoxybenzaldehyd, so verwandelt er sich in eine gleich zusammengesetzte Säure C₁₄H₁₀N₂O₅. Die nämliche Säure wird erhalten, wenn man ihn mit Eisessig behutsam auf dem Wasserbad erhitzt; unter diesen Umständen bildet sich zugleich eine zweite Säure von der Formel C₁₄H₁₀N₂O₄ und eine Neutralsubstanz C₁₄H₈N₂O₂. Letztere geht beim Erwärmen mit Alkalien in die Säure C₁₄H₁₀N₂O₃ über, die sich umgekehrt leicht — z. B. beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, Ligroin und anderen hochsiedenden Mitteln oder mit (selbst verdünnten) Mineralsäuren — in C₁₄H₈N₂O₂ zurückverwandelt.

¹⁾ B. 39, 4252 [1906].

²⁾ l. c. S. 4265. Bildung aus Anthranil s. Bamberger und Lublin B. 42, 1683 [1909].