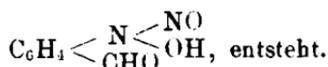


464. Oskar Baudisch: Über eine neue Synthese von *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 15. November 1912.)

o-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin ist zuerst von G. Heller¹⁾, dann von Eug. Bamberger und Jarl Lublin²⁾ aus Anthranil und salpetriger Säure dargestellt worden. G. Heller vermutete, daß bei der eben erwähnten Reaktion das Nitrosamin des Anthranils gebildet würde, jedoch haben E. Bamberger und Lublin kurz darauf einwandfrei festgestellt, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin,



Bamberger und Lublin³⁾ haben in ihrer Publikation eine außerordentlich exakte Beschreibung zur Darstellung dieses Körpers gegeben, denn nur bei genauester Einhaltung der durch die vielen Versuche gefundenen Bedingungen darf man eine gute Ausbeute dieses in saurer Lösung so unbeständigen Körpers erwarten.

Durch meine neue Darstellungsmethode wird das *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin aus der entsprechenden Nitroverbindung (*o*-Nitro-benzaldehyd) in einer Operation durch Reduktion in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung dargestellt. Ich habe schon früher gezeigt, daß man Alkali- und Ammoniumsalze von Nitroso-arylhydroxylaminen direkt aus den entsprechenden Nitroverbindungen darstellen kann, indem man diese in Gegenwart von Salpetrigsäure-alkylestern in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub (Aluminiumamalgam, Kupferpulver usw.) behandelt. In dem speziellen Fall der Darstellung von *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin verfährt man folgendermaßen:

10 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden in einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas in 100 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst, diese Lösung mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt und dann 30 ccm frisch destilliertes Amylnitrit und 30 ccm konzentriertes Ammoniak hinzugegeben.

Das Ganze wird nun mit 15 g Zinkstaub in der Weise reduziert, daß man den feinen Staub in ganz kleinen Portionen unter heftigstem Umschütteln in das Reaktionsgemisch einträgt. Der Kolbeninhalt erwärmt sich dabei bis auf 30°, das vorher kaum gefärbte Reaktionsgemisch färbt sich deutlich rötlich. Nach ca. 15 Minuten ist die Reaktion beendet, worauf man das Ganze mit überschüssiger Kupfersulfatlösung versetzt und am besten unter guter Wasserkühlung nach und nach verdünnte Salzsäure hinzusetzt. Es scheiden

¹⁾ J. pr. [2] 77, 168. ²⁾ B. 42, 1689 [1909]. ³⁾ B. 42, 1689 [1909].

sich in der immer noch stark ammoniakalischen Lösung braune Flocken reichlich ab, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. Niederschlag N, Filtrat F.

Der Niederschlag N löst sich zum Teil in Aceton auf (unlöslicher Teil U), die grüne Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol flimmernde, violettblaue Blättchen ab, die über Nacht allmählich blaugrün werden (0.1 g) (alkoholisches Filtrat A), mit Natronlauge erwärmt, entwickeln diese Blättchen reichlich Ammoniak. Auf die weitere Untersuchung dieser Blättchen wurde verzichtet.

Das alkoholische Filtrat A scheidet auf Zusatz von Wasser grüne Flocken ab, die in Wasser suspendiert und, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit alkalischer β -Naphthollösung intensiv kuppeln.

Der in Aceton unlösliche Teil U (5.6 g) ist grünlichgrau gefärbt und gibt keine Reaktionen auf $C_6H_4(CHO).N(NO).OH$.

Das Filtrat F (siehe oben) wurde nun mit verdünnter Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaktion versetzt. Es fiel ein gelbbraun gefärbter Niederschlag aus, der mit Aceton solange gewaschen wurde, bis das aufangs dunkelbraun abfließende Aceton vollkommen farblos blieb. Der zuvor gelbbraune Niederschlag färbte sich dadurch bläulich-hellgrau.

Dieses hellgraue Salz ist das gesuchte innere komplexe Kupfersalz des *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamius (konst. Gewicht = 3.6 g).

Aus dem Kupfersalz gelangt man auf folgendem Wege zu der freien Säure: Man verreibt das Kupfersalz mit alkoholischem Kali und wenig Wasser zu einem Brei, filtriert hierauf das gebildete Kupferhydroxyd ab und versetzt das Filtrat mit Alkohol und Äther. Es scheidet sich nun $C_6H_4(CHO).N(NO).OK$ in schwach gelb gefärbten Kryställchen aus.

Diese werden filtriert, in Wasser gelöst und die schwach bellgelb gefärbte Lösung mit Meta-Phosphorsäure angesäuert. Es fällt hierauf die freie Säure in weißen Nadeln aus, die den Schmp. 52.5° zeigen. Die Säure ist mit der von Heller und von Bamberger und Lublin beschriebenen vollkommen identisch.

Diese Arbeit war bereits im Mai 1909 vollendet.

Zürich, Eidg. techn. Hochschule, analytisch-chem. Laboratorium.