

**64. Eug. Bamberger: Photochemische Bildungsweise
des *o*-Nitroso-benzaldehyds. (XXI. Mitteilung über Anthranil.)**

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Sachs und Hilpert¹⁾ versuchten 1904, den damals unbekanntem *o*-Nitroso-benzaldehyd durch Belichtung einer benzolischen Lösung von *o*-Nitro-benzylalkohol gemäß der Gleichung:



darzustellen, vermochten aber nur eine braune, amorphe Säure von nicht sicher ermittelter Zusammensetzung²⁾ zu isolieren. Das Filtrat der Säure wurde nicht verarbeitet; die Verfasser würden sonst voraussichtlich den von ihnen gesuchten *o*-Nitrosobenzaldehyd darin entdeckt haben. Daß dieser tatsächlich entsteht, machten sie indirekt durch einen zweiten Lichtansatz wahrscheinlich, bei welchem der Benzollösung des *o*-Nitrobenzylalkohols Phenylhydrazin zugesetzt wurde; unter diesen Umständen entwickelte sich Stickstoff, woraus Sachs und Hilpert schlossen, daß als Zwischenprodukt *o*-Nitrosobenzaldehyd entsteht. *C*-Nitrosokörper entwickeln bekanntlich nach Clauser mit Phenylhydrazin Stickstoff.

Ohne Kenntnis der zitierten Arbeit, die mir erst nach Abschluß der nachfolgend mitgeteilten Versuche bekannt wurde³⁾, versuchte auch ich, den *o*-Nitrosobenzaldehyd⁴⁾ nach der Methode von Sachs und Hilpert darzustellen; die Versuchsanordnung wich von der ihrigen nur darin ab, daß eine ätherische (statt einer benzolischen) Lösung des *o*-Nitrobenzylalkohols belichtet wurde. Das Filtrat der auch in diesem Fall abgeschiedenen amorphen Säure lieferte bei kurzer Behandlung mit Wasserdampf den *o*-Nitrosobenzaldehyd in kristallisiertem und reinem Zustand — allerdings in so winziger Menge, daß die Methode für Darstellungszwecke ebensowenig in Betracht kommt, wie die von Bamberger und Fodor⁵⁾. Selbst bei langer Bestrah-

¹⁾ B. 37, 3425 [1904].

²⁾ Nach Sachs und Hilpert deuten die Analysenresultate auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{<} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array} - \text{H}_2\text{O}$ hin, für welche sich ein C-Gehalt von 62.2 % berechnet. Mit dieser Formel stimmen die gefundenen Zahlen (61.1—59.6—59) nur ungenügend überein. Vermutlich war das von ihnen analysierte Pulver ein Gemisch (s. unten).

³⁾ Vielleicht habe ich sie beim Erscheinen gelesen, aber den Inhalt wieder vergessen.

⁴⁾ den ich inzwischen gemeinschaftlich mit A. Fodor auf anderem Wege bereitet habe (B. 42, 2573 [1909]; 43, 3321 [1910]).

⁵⁾ s. Note 4.

lung bleibt der größte Teil des *o*-Nitrobenzylalkohols unangegriffen — schon deshalb, weil jene dunkle Säure die Gefäßwand bald firnisartig überzieht und daher den auftreffenden Strahlen keinen hinreichenden Durchtritt gestattet. Könnte diesem Übelstand allenfalls durch häufiges Abdekantieren begegnet werden, so bliebe immer noch ein zweites, in der Natur der Reaktion liegendes Hindernis: die gleichzeitige Bildung anderer Stoffe, welche die des *o*-Nitrosobenzaldehyds zum Teil überwuchern. Außer der mehrfach erwähnten Säure (resp. Säuren) ließen sich geringe Mengen *o*-Nitro-benzaldehyd und noch viel geringere Mengen Anthranil — letzteres in Form der Sublimatverbindung — rein isolieren.

Aus hier nicht zu erörternden Gründen mußte das Studium dieser Lichtreaktion nach wenigen und oberflächlichen Versuchen abgebrochen werden¹⁾. Vermutlich fällt der (wohl nach der Gleichung S. 606 erzeugte) *o*-Nitrosobenzaldehyd bei weiterer Bestrahlung einer korrelativen Oxydation und Reduktion zum Opfer. Als Oxydationsprodukt fasse ich *o*-Nitro-benzaldehyd²⁾ (und vielleicht *o*-Nitro-

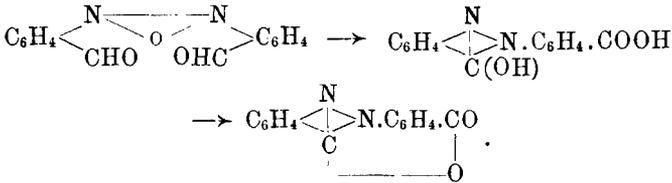
¹⁾ Die photochemische Umwandlung von *o*-Nitrobenzylalkohol in *o*-Nitrosobenzaldehyd und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des letzteren werden von Hrn. Dr. J. Lifschitz weiter untersucht.

²⁾ Da dieser durch Belichtung äußerst schnell in *o*-Nitroso-benzoesäure umgelagert wird, dürfte auch diese entstehen. Bei längerer Belichtung verwandelt sich letztere in *o*-Azoxybenzoesäure und anderes. Ich stellte mit Hrn. Salzberg Folgendes fest: Eine alkoholische Lösung von *o*-Nitrosobenzoesäure wird bei sehr langer Insolation tiefgehend zersetzt. Nach 1 1/2-jähriger Belichtung (Ende März 1911 bis August 1912) auf dem Dache des Züricher Instituts war die Lösung fast undurchsichtig dunkelbraun und hatte einen angenehm erfrischenden, an Oxalsäureäthylester erinnernden Geruch angenommen. Bei der Aufarbeitung fand man Spuren von *o*,*o*'-Azoxybenzoesäure (vergl. E. Bamberger und Elger, A. 371, 323 [1910]) und eine Reihe anderer Säuren — unter ihnen eine aus erkaltendem Benzol oder Eisessig reichlich in rubinroten, stark glänzenden Nadeln krystallisierende, welche bei etwa 202° unter Zersetzung schmilzt und ungefähr 20° höher aufschäumt. Möglicherweise liegt hier *o*-hydroxylierte Azobenzoesäure $\begin{matrix} (\text{HO}) \\ \text{HOOC} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ vor; sie könnte in analoger Weise durch photochemische Umlagerung primär erzeugter *o*,*o*'-Azoxybenzoesäure erzeugt sein, wie (nach Untersuchungen von Kniepscheer) *o*-Oxy-azobenzol aus Azoxybenzol. Leider ging fast der ganze Inhalt der belichteten Lösung durch einen Unfall verloren, so daß die genaue Aufarbeitung unterbleiben mußte. Eine Wiederholung des Versuchs war wegen äußerer Umstände nicht möglich.

benzoesäure¹⁾), als Reduktionsprodukt Anthranil und den (nicht isolierten, sondern nur als Zwischenprodukt vermuteten) *o*-Azoxybenzaldehyd auf, der — selbst lichtempfindlich — im Verlauf der Bestrahlung in

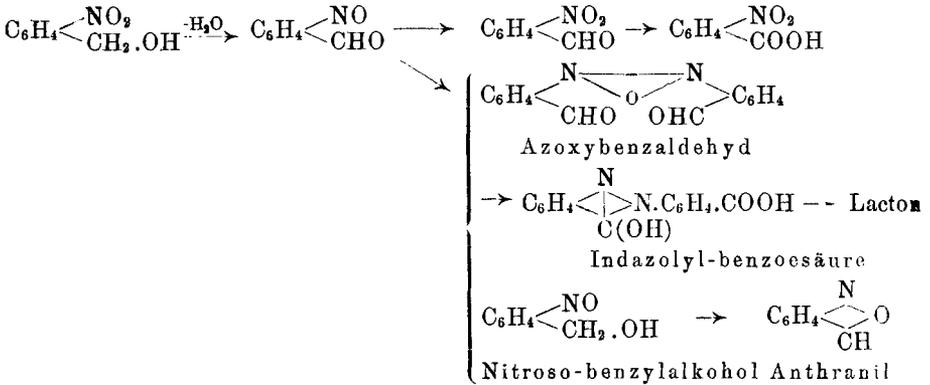
Indazolyl-benzoesäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{N.C}_6H_4.COOH$, und deren Lacton,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{N.C}_6H_4.CO$ übergehen dürfte²⁾:



Beim trocknen Erhitzen einer der oben erwähnten Säuren im luftverdünnten Raum sublimieren, indem der größte Teil verkohlt, winzige Mengen schwach strohgelber, glänzender Nadeln, in denen möglicherweise obiges Lacton vorliegt (s. S. 611).

Ob die photochemische Zersetzung des *o*-Nitrobenzylalkohols tatsächlich in dem vermuteten Sinne verläuft:



müßte durch ein genaueres Studium des qualitativen und quantitativen Reaktionsverlaufs ermittelt werden; ich selbst bin dazu nicht in der Lage.

¹⁾ Unter den von mir nicht näher untersuchten Säuren — es handelt sich jedenfalls um mehrere — ist eine, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser löst, mit Dampf (etwas schwer) flüchtig ist und süß schmeckt (s. p. 611). Diese Eigenschaften kommen der *o*-Nitrobenzoesäure zu.

²⁾ E. Bamberger, B. 44, 1970 [1911].

Nachtrag: Lange nach Abschluß der folgenden Versuche entdeckte ich zufällig, daß Carré¹⁾ — auf »rein chemischem« Weg — durch Einwirkung wäßriger Natronlauge auf *o*-Nitrobenzylalkohol: *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Amino-benzaldehyd, Anthranilsäure (als Hauptprodukt), *o*-Azobenzoesäure und *o*-Azobenzoesäurealdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ (letzteren in Form von Derivaten) erhalten hat. Es scheint mir, daß meine Deutung der Lichtreaktion mit diesen Ergebnissen übereinstimmt.

Wahrscheinlich bildet sich auch bei Carrés Versuchen zunächst *o*-Nitrosobenzaldehyd, der indes durch die Ätzlauge wieder zerstört wird. Diese Wirkung der Lauge auf den Aldehyd habe ich schon vor Jahren festgestellt²⁾.

Versuchs-Teil.

Versuch I (Vorversuch).

Die von einigen braunen Flöckchen filtrierte Lösung von 1 g technischem *o*-Nitrobenzylalkohol in etwa 20 ccm käuflichem Äther wurde (Oktober 1909) im verkorkten Reagensglas belichtet. Eine nach 3 Tagen entnommene Probe von wenigen ccm hinterließ einen Ätherrückstand, der wahrscheinlich *o*-Nitrosobenzaldehyd enthält: beim Kochen mit Wasser gehen fast klare Tropfen über, die auf Zusatz von *p*-Nitrophenylhydrazin-Hydrochlorid nach wenigen Augenblicken eine gelbe Trübung und sehr bald darauf braunrote, auf Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge mit fuchsinroter Farbe in Lösung gehende Flocken abscheiden. Weitere, nach 6 und dann nach 11 Tagen verarbeitete Proben zeigen, daß die Menge des fraglichen Stoffes allmählich zunimmt. Nach elftägiger³⁾ Belichtung sind im Destillat⁴⁾ glänzend weiße Nadelchen bemerkbar; sie riechen beim Erhitzen mit Wasser stechend, werden von Äther ziemlich schwer, leicht von Chloroform mit hell-grasgrüner Farbe⁵⁾ aufgenommen, zeigen die *p*-Nitrophenylhydrazin-Reaktion scharf und typisch und schmelzen bzw. zersetzen sich, nachdem sie mit etwas Äther abgespült sind, bei 110—111°

¹⁾ C. 1905, I 1099; s. a. Freundler, *ibid.* 1903, I 635, II 1060; 1904, II 229, 647.

²⁾ Unpublizierte und unabgeschlossene Versuche.

³⁾ Darunter etwa 6 halbe Sonnentage. Ein »Sonnentag« entspricht zirka 10-stündiger Bestrahlung.

⁴⁾ Dies bezieht sich auf Proben von wenigen ccm, die verdunstet und dann (im Reagensglas mit Mikrokühler) gekocht wurden.

⁵⁾ Nach weiteren 2—3 Tagen ist die grüne Farbe bereits nicht mehr ganz deutlich, weil durch Zersetzungsprodukte verdeckt.

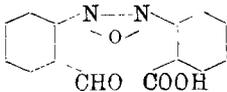
unter Schwarzfärbung. Auch ohne analytische Belege, zu denen das vorhandene Material nicht ausreichte, besteht kein Zweifel, daß die äußerst leicht mit Dampf flüchtigen Krystalle *o*-Nitroso-benzaldehyd¹⁾ sind. Das Resultat wurde durch einen zweiten, mit ganz reinem Äther angestellten Versuch bestätigt. In diesem Falle sah man sogar beim Abkochen im Knie des Mikrokühlers, daß die zuerst übergehenden Tropfen deutlich grün waren. Nach 1 Woche war auch *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge nachweisbar. Auf andere, etwa im Destillat enthaltene Stoffe wurde nicht geprüft. Die sich beim Verdunsten von Proben der ätherischen Lösung ausscheidenden, strahligen Rosetten des zur Hauptsache unveränderten *o*-Nitrobenzylalkohols werden im Verlauf der Belichtung zusehends unschöner.

Die ätherische Lösung setzt (von Anfang an) am Boden und an der Wand des Reagensglases stetig zunehmende, nach einiger Zeit in reichlicher Menge herumschwimmende Flocken ab, die bei jeder Probenahme abgegossen bzw. abfiltriert wurden. Sie sind in den ersten 10—12 Tagen hellgrau, werden dann dunkler und nach etwa 18 Tagen grauviolett — an belichtetes Chlor Silber erinnernd. Sie lösen sich kaum in Wasser oder Äther, leicht in Alkalien und Ammoniak mit braunroter Farbe und fallen beim Ansäuern in gelatinösen, braunen, beim Erhitzen sich zusammenballenden Flocken aus. Ihre wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin gelb und scheidet beim Stehen einen rotbraunen, auf Zusatz von Alkohol und etwas Natronlauge mit dunkelroter Farbe in Lösung gehenden Niederschlag ab; sie reduzieren ammoniakalisches, etwas Natronlauge enthaltendes Silbernitrat beim Erhitzen zu grauem Silber. Die Säure dürfte identisch mit der von Sachs und Hilpert und schwerlich einheitlicher Natur sein²⁾.

Nach annähernd 2 Monaten (31 halben Sonnentagen) war die Wandung des Glases mit einem braunen, wenig Licht durchlassenden Überzug bedeckt, der *o*-Nitrobenzylalkohol verharzt und mit zähem Öl durchsetzt, so daß er erst rein wurde, nachdem er durch wiederholtes Auflösen in Äther und fraktionierte Fällung mit Gasolin von Fremdkörpern befreit war.

¹⁾ E. Bamberger und A. Fodor, B. 42, 2573 [1909]; 43, 3321 [1910].

²⁾ Vielleicht ist darin u. a. auch *o*-Carboxyphenyl-azoxy-*o'*-benzaldehyd,



enthalten. Vergl. Bamberger, B. 39, 4273 [1906].

Versuch II.

Die Lösung von 16 g reinem *o*-Nitrobenzylalkohol in 120 ccm Äther — auf zwei dickwandige Flaschen mit planparallelen Wänden (Sirolinflaschen) verteilt — wurde von November 1909 bis Juni 1910 auf dem Dach des Kurhauses Davosplatz (Graubünden) der Sonne ausgesetzt; die dortige meteorologische Station registrierte während dieser Zeit 831 Sonnenstunden (briefliche Mitteilung). Der belichtete Flascheninhalt besteht aus einer goldgelben Lösung und einem die Glaswand und den Boden bedeckenden, schwarzbraunen, harzigen Sediment, von dem erst abdekantiert und dann filtriert wird; es löst sich klar mit dunkel-rotbrauner Farbe in Lauge oder Ammoniak und fällt beim Ansäuern als voluminöse, braunschwarze Gallerte wieder aus (2 g). Nachdem das Filtrat durch erschöpfendes Ausschütteln mit verdünnter Soda von den darin enthaltenen Säuren, unter denen sich *Indazolylbenzoesäure*¹⁾ und *o*-Nitro-benzoesäure¹⁾ zu befinden scheinen, befreit ist und nunmehr eine hellgelbe Farbe mit grünlichem Stich besitzt, wird der Äther unter Benutzung einer hohen Kolonne abdestilliert. Der Rückstand ergibt bei Behandlung mit strömendem Dampf ein (besonders anfangs) stechend und unangenehm sauer (nach Fäulnissäuren) riechendes Destillat, das in 3 Fraktionen zu 15 bzw. 100 bzw. 100ccm gesammelt wird; alle drei sind fast farblos und klar, enthalten also *o*-Nitrosobenzaldehyd höchstens in Spuren. Der Destillationsrückstand bildet eine Suspension schwach bräunlich-gelber, ölfreier Krystalle von nicht ganz reinem *o*-Nitrobenzylalkohol²⁾ (9.2 g) vom unscharfen Schmp. 63° (an der Pumpe, nicht auf Ton abgesaugt), in deren Filtrat mittels Acetons und Lauge *o*-Nitrobenzaldehyd nachweisbar ist.

Da alle Teile des Destillats sowohl Anthranil als *o*-Nitrobenzaldehyd enthalten, wird es im Reagensglas ohne Anwendung strömenden Dampfes gekocht und in 15 Fraktionen von je 2—3 ccm aufgefangen:

Fraktion 1—3 enthält braune, zum Teil am Boden liegende, schwere Öltröpfen; die ersten ziemlich leicht flüssig, die späteren sehr zähe.

Fraktion 4—6 schwach gelbliches, rasch krystallinisch erstarrendes Öl auf dem Boden des Reagensglases; in der Lösung schwimmen lange, seideglänzende, weiße Nadeln.

Fraktion 7—11 Suspension gleich aussehender Nadeln; auch anfangs geht nichts Öliges über.

¹⁾ Vergl. die Einleitung S. 608, Note 1.

²⁾ Wovon ca 7.5 g in reinem Zustande wieder gewonnen wurden.

Fraktion 12—15 klare, schwach gelbliche Flüssigkeit; gibt mit Aceton und Natronlauge Indigoreaktion. Als Rückstand hinterbleibt eine bräunliche, mit wenig Harz durchsetzte Lösung, in der sich ein braunes, beim Abkühlen zu schmutzig-gelben Nadeln (etwas unreinen *o*-Nitrobenzylalkohols) erstarrendes Öl befindet; von diesem rein isoliert reichlich 0.15 g. Die aus der Fraktion 4—11 erst an der Pumpe, dann auf Ton abgesaugten Krystalle sind reiner *o*-Nitrobenzaldehyd (Schmp. 43°, Indigoreaktion, charakteristischer Geruch beim Erwärmen mit Wasser; Gewicht schätzungsweise 5 mg). Das Filtrat wird mit Fraktion 12—15 vereinigt. Fraktion 1—3 ergibt durch Ausäthern usw. ein bräunliches, dickes Öl (wohl 1 cg), das beim Kochen mit Wasser 3 Destillate lieferte:

a (2 ccm) enthält hell-gelbliche, nach Anthranil und zugleich ganz schwach sauer riechende Tropfen. Man versetzt mit gesättigter Sublimatlösung und stellt in Eis. Abscheidung fast farbloser, leicht in kochendem Wasser löslicher Nadeln, die, abgesaugt und mehrmals mit kaltem Alkohol gewaschen, ganz weiß werden, bei 177—178° schmelzen und sich als *Anthranil-Sublimat* erweisen (ca. 5 mg). Beim Erwärmen mit Chlorkalium-Lösung entwickeln sie intensiven und typischen Anthranilgeruch. Identität zweifellos.

b (1 ccm) gibt ebenfalls noch reichliche, c nur noch geringe Fällung von Anthranil-Sublimat.

a, b und c enthalten offenbar auch *o*-Nitrobenzaldehyd.

Fraktion 12—15 gibt an Äther ca. 0.15 g ab; diese werden zur Entfernung von Spuren von Anthranil und besonders von *o*-Nitrobenzylalkohol zuerst mit wenig warmem Wasser ausgezogen, welches leicht nachweisbaren *o*-Nitrobenzaldehyd aufnimmt und dann kurze Zeit am absteigenden Mikrokühler gekocht. Das Extrakt enthält auch *o*-Nitrobenzaldehyd. Aus dem Destillat scheiden sich etwa 5 mg weißer, aus *o*-Nitrobenzaldehyd bestehender Nadeln ab.

Die Lichtansätze wurden (1909 und 1910) ausschließlich in Form von Reagensglasversuchen verarbeitet, bei denen ich durch meinen früheren Assistenten Dr. A. Fodor in ausgezeichneter Weise unterstützt wurde.

Analyt.-chem. Labor. d. Eidgen. Polytechnikums in Zürich.
