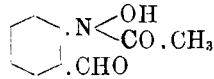


65. Eug. Bamberger: Über *N*-Acetyl-*o*-hydroxylamino-benzaldehyd. (XXII. Mitteilung über Anthranil.)

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Nachdem das Anthranil  $C_6H_4 \begin{array}{l} \nearrow N \\ \searrow O \\ \text{CH} \end{array}$  als Anhydrid des *o*-Hydro-

xylamino-benzaldehyds  $C_6H_4 \begin{array}{l} \nearrow NH.OH \\ \searrow CHO \end{array}$  erkannt war, war es begreiflicherweise mein Wunsch, diese (voraussichtlich auch als Ausgangsmaterial für den schwer zugänglichen *o*-Nitroso-benzaldehyd<sup>1)</sup> geeignete) Verbindung selbst kennen zu lernen. Die Darstellung stark verdünnter, wäßriger, durch Fremdkörper verunreinigter Lösungen ist schon früher geglückt<sup>2)</sup>, führte aber trotz zahlreicher Bemühungen nicht zur Isolierung des reinen Aldehyds. Dies Ziel ist, wie ich gleich vorausschiebe, auch jetzt nicht erreicht; immerhin gelang es, sein Acetylderivat:



in reinem Zustand und wohl krystallisiert darzustellen.

Die Verseifung der in beliebiger Weise und mühelos zugänglichen Acetylverbindung zum *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd wird hoffentlich von andern ausgeführt werden; ich selbst mußte die bereits im Gang befindlichen Versuche aus hier nicht zu erörternden Gründen plötzlich und für immer abbrechen.

Das erste Reduktionsprodukt des *o*-Nitrobenzaldehyds ist bekanntlich der Agnotobenzaldehyd<sup>3)</sup>  $C_6H_4 \begin{array}{l} \nearrow NO_2 \\ \searrow CHO \end{array} + C_6H_4 \begin{array}{l} \nearrow NH.OH \\ \searrow CHO \end{array}$ ,

dessen hervorstechendste Eigenschaft ist, schon bei der Einwirkung gelindesten chemischer Mittel — an warmen Sommertagen sogar von selbst — in *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd zu zerfallen; bei der Dissoziation bleibt der erstere unverändert, während der *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd sich in Wasser und Anthranil spaltet. An diesem Anhydrierungsbestreben scheiterten bisher alle Versuche zur Umwandlung des Agnoto- in Hydroxylamino-benzaldehyd<sup>4)</sup>. Neuerdings fand ich im kalten Essigsäureanhydrid ein geeig-

<sup>1)</sup> E. Bamberger und A. Fodor, B. 42, 2573 [1909]; 43, 3321 [1910]. s. auch die voranstehende Mitteilung.

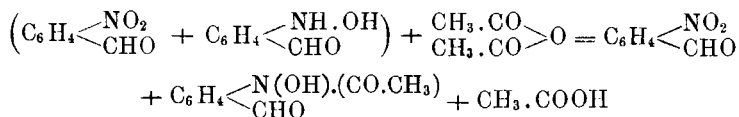
<sup>2)</sup> E. Bamberger und F. Elger, B. 36, 3653 [1903].

<sup>3)</sup> E. Bamberger, B. 39, 4252 [1906].

<sup>4)</sup> B. 39, 4255 4256, 4262 usw. [1906].

netes Mittel, um die Anhydridbildung zu verhüten; allerdings wird der *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd auch unter diesen Umständen nicht als solcher, sondern in Form seiner Acetylverbindung erhalten.

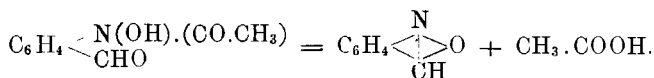
Bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen entstehen aus Agnotobenzaldehyd gegen 90 % *o*-Nitrobenzaldehyd und nicht viel weniger als 80 % derjenigen Menge *N*-Acetyl-*o*-hydroxylamino-benzaldehyd, die sich nach der Gleichung:



berechnet. Der über 20 % ausmachende Minderertrag an Acetylhydroxylaminobenzaldehyd scheint auf zu weitgehender Acylierung zu beruhen. (Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right. \\ \text{CHO} \end{array} \right.$ ).

Augenscheinlich ist die Geschwindigkeit der in obiger Gleichung wiedergegebenen Reaktion größer als die Dissoziationsgeschwindigkeit des Agnotobenzaldehyds.

Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd ist eine schwache Säure, deren Lösungen in Ätzalkalien und Soda sich ziemlich rasch unter (teilweiser) Bildung von *Anthranil* verändern. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt sehr bald starker *Anthranil*-Geruch auf:



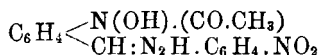
Charakteristisch und zum Nachweis kleinster Mengen geeignet ist die Gelbfärbung, die Ätzlaugen, Soda und Ammoniak dem Aldehyd erteilen. Es ist wohl möglich, daß diese Erscheinung durch seine Dissoziation in Essigsäure und die ungesättigte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CHO} \end{array} \right.$  bedingt ist, von der in früheren *Anthranil*arbeiten des Verfassers öfter die Rede war. (Vergl. exp. Teil S. 619).

Ammoniak scheint in spezifischer Weise auf den Aldehyd einzuwirken.

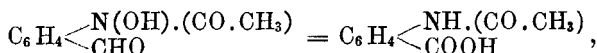
Eisenchlorid färbt seine Lösungen ebenso wie diejenigen anderer *N*-acylierter Arylhydroxylamine<sup>1)</sup> intensiv.

<sup>1)</sup> E. Bamberger, B. 35, 734 [1902]; E. Bamberger und Henry Destraz, *ibid* 1884. Ähnliche Färbung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  auch  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . (E. Bamberger, Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschenden Ges. 1896).

Phenylhydrazin und dessen *p*-Nitroderivat erzeugen Hydrazone, die Zusammensetzung des nitrirten entspricht der Formel:

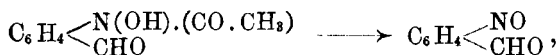


Die Hydroxylamin-Natur des Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyds offenbart sich in der Beweglichkeit seiner Hydroxylgruppe; erhitzt man ihn, so lagert er sich, selbst wenn die Temperatur unterhalb der des Schmelzpunkts bleibt, in *N*-Acetyl-anthranilsäure um:



wobei — wie der Geruch zeigt — wiederum ein Teil in Anthranil und Essigsäure zerfällt. Die Atomverschiebung entspricht der Isomerisation des *o*-Nitro-benzaldehyds zu *o*-Nitroso-benzoesäure<sup>1)</sup>.

Das Studium der Reduktion und Oxydation des Acetyl-hydroxylamino-benzaldehyds blieb in den ersten Anfängen stecken. Durch Chlorkalk wird er, ohne daß die Aldehydgruppe erheblich in Mitleidenschaft gezogen wird, zu *o*-Nitroso-benzaldehyd oxydiert:



der damit endlich<sup>2)</sup> zu einer leicht zugänglichen Verbindung geworden ist. Der Untersuchung dieses interessanten Stoffs (von anderer Seite) steht fortan nichts mehr im Wege.

Da der mittels Chlorkalks dargestellte *o*-Nitrosobenzaldehyd (sehr geringe) Mengen nicht ionisierbaren Halogens<sup>3)</sup> enthält, wurde der Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd auch der Oxydation mit Hydroperoxyd (Perhydrol) unterworfen. Unter diesen Umständen entsteht eine dem Ursprungskörper in chemischer und physikalischer Beziehung noch ziemlich nahe stehende Substanz, für welche trotz ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens keine ernstlich in Betracht kommende Formel mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Weitere Analysen müssen über die Zusammensetzung entscheiden.

Das vorläufig als *N*-Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd-Peroxyd\* bezeichnete Oxydationsprodukt verhält sich wie eine schwache Säure (es ist unschwer in Natronlauge und Soda löslich), kann leicht in Anthranil übergeführt werden, z. B. durch verdünnte Ätzelagen oder kochende verdünnte Schwefelsäure, scheint zur Bildung eines Hy-

1) Ciamician und Silber, B. 34, 2040 [1901].

2) S. 613, Note 1.

3) Ein Übelstand, der sich voraussichtlich bei Ausarbeitung der Methode wird beseitigen lassen.

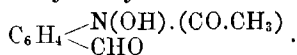
drazons befähigt und zeigt gegenüber Titansäure oder verdünnter Schwefelsäure und Bichromat den Charakter eines Peroxyds. Durch Zink und Salmiak wird es wieder zum Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd reduziert. Die für letzteren charakteristische, intensive Eisenreaktion ist ihm nicht eigen. Ich würde nicht anstehen, für das Oxy-

dationsprodukt das Symbol  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \left\langle \begin{array}{l} O.OH \\ CHO \end{array} \right\rangle \end{array} \right\rangle CO.CH_3$  vorzuschlagen, wenn die Analysen nicht ein Plus von 0.8 % im Kohlenstoffgehalt und 0.4 % im Stickstoffgehalt aufwiesen. Ob dies Zuviel auf einen Übertritt geringer Mengen Stickoxyde in den Kaliapparat zurückzuführen ist, konnte ich nicht mehr entscheiden. Ich betone, daß auch die Untersuchung dieses »Peroxyds« plötzlich und zwar schon kurz nach Beginn abgebrochen werden mußte, so daß eine ganze Reihe nahe liegender Versuche unausgeführt blieb; das war um so bedauerlicher, als das »Peroxyd« mühelos in großen Mengen herstellbar ist. Die Aufklärung seiner chemischen Natur dürfte keinen erheblichen Schwierigkeiten begegnen. Vermutlich gehört es dem Typus der Persäuren an.

Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen aus Benzoyl- und Acetyl-phenylhydroxylamin hatten bisher keinen Erfolg.

#### Versuchs-Teil.

##### *N*-Acetyl-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd<sup>1)</sup>,



Bei der Darstellung des Agnotobenzaldehyds wurden die bei vielen früheren Versuchen<sup>2)</sup> erzielten Ausbeuten nicht wieder erreicht — vielleicht, weil der damals benutzte Zinkstaub nicht mehr zur Verfügung stand; der jetzige Ertrag schwankte zwischen 60 und 73 % der theoretischen Menge.

17 g mehlfein verriebener Agnotobenzaldehyd werden in einer dünnwandigen, kleinen, mit Eis und Eiswasser umgebenen Porzellanschale im Laufe von 12 Minuten aus einer Tropfflasche mit 210 Tropfen (= 6.15 g) auf 0° abgekühltem Essigsäureanhydrid und gleich darauf mit 35 Tropfen Benzol unter stetigem Verreiben versetzt. Das zunächst zusammenbackende Pulver nimmt bei Zugabe des Benzols allmählich eine rahmartige Beschaffenheit an; andernfalls gibt man noch ein wenig Anhydrid und Benzol hinzu. Wichtig ist, daß die Masse gleichmäßig und fein zerrieben wird, und daß sie am Anfang nach dem Durchmischen dickflüssig bleibt. Nach und nach tritt Entmischung ein: über einer weißen, dickflüssigen Schicht lagert eine schwach gelbliche. Nach 18-stündigem Verweilen im Eisschrank wird das in einem

<sup>1)</sup> Im Folgenden kurz als »Ac« bezeichnet.

<sup>2)</sup> B. 39, 4252 [1906].

luftdichten Behälter (nichtevakuiertem Exsiccator mit Schwefelsäure) aufbewahrte Reaktionsprodukt auf einem Kühltrichter bei 4–5° schaff abgosaugt, wiederholt mit wenigen ccm gekühltem Benzol (oder Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff von –15°) an der Strahlpumpe ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen farblos sind und zwischen Fließpapier trocken gepreßt. Schmp. 126–128°. Gewicht 7.87 g = 76.4 % der Theorie. Bei nicht genauer Beachtung der Vorschrift kann die Ausbeute erheblich schlechter sein.

Aus einem etwa 4° zu niedrig schmelzenden Präparat von Agnotobenzaldehyd wurden bestenfalls 70% erhalten.

Das im Luftsacht bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstete Filtrat hinterläßt einen Rückstand, der — auf gekühltem Ton von ganz wenig Öl befreit — bei 42–43° schmilzt, 5.2 g (etwa 60% der Theorie) wiegt und fast reinen *o*-Nitrobenzaldehyd darstellt. Er wurde für gleichartige Zwecke wieder benutzt.

Der Nachweis kleiner Mengen von Agnotobenzaldehyd läßt sich auf Grund der eben beschriebenen Reaktion folgendermaßen leicht führen: eine kleine Federmesserspitze wird in ca. 1/2 ccm Benzol suspendiert und mit 2–3 Tropfen Acetanhydrid versetzt, wobei in 1/2–1 Min. Lösung eintritt. Nach 8-stündigem Stehen bei Zimmerwärme wird etwa 1/2 ccm Alkohol und ein Tropfen stark verdünntes Eisenchlorid hinzugefügt: intensive, violettrote Farbe, bedingt durch Bildung von »Ac«.

In wenigen Fällen ließ man das Benzol fort. Beispiel:

3 g Agnotobenzaldehyd wurden bei einer Außentemperatur von –3° innerhalb 20 Minuten mit 120 Tropfen Essigsäureanhydrid (= 1.7 g) innig verrieben und in einem evakuierten, mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumhydroxyd beschickten Exsiccator 15 Stunden im Eisschrank belassen. Die bei 0° abgosaugten und jedesmal mit kleinen Mengen gekühlten Benzols nachgewaschenen Krystalle wogen 1.45 g (= 78 % der Theorie) und schmolzen bei 125–126°. Aus dem Filtrat ließen sich 1.44 g fast reiner *o*-Nitrobenzaldehyd (Schmp. 41–43°) gewinnen (gegen 90 % der Theorie).

Läßt man Agnotobenzaldehyd (2.1 g) mit einem großen Überschuß (5 g) von Essigsäureanhydrid längere Zeit (50 Stunden) bei gewöhnlicher Temperatur stehen und engt dann im Vakuum auf dem etwa 60° warmem Wasserbad ein, so zeigt der in Wasser gelöste Rückstand *direkt* nicht die für »Ac« charakteristische Eisenreaktion (s. unten), wohl aber, nachdem er einige Minuten mit Wasser gekocht ist. Dies Verhalten deutet darauf hin, daß die Monoacetylverbindung bei längerer Einwirkung des Anhydrids in das Diacetylderivat  $C_6H_4 \begin{matrix} N(O \text{ CO} \cdot CH_3) \\ \text{CHO} \end{matrix} \cdot (CO \cdot CH_3)$  übergeht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Über die leichte Bildung von Diacetyl-phenylhydroxylamin aus Phenylhydroxylamin und Acetanhydrid s. die Mitteilung im gleichen Heft dieser Zeitschrift (S. 636).

Das mit Benzol ausgewaschene und zwischen Fließpapier getrocknete Rohprodukt (s. S. 617) riecht häufig beim Aufkochen mit Wasser schwach nach Anthranil, ein Zeichen der Anwesenheit von Spuren von Agnotobenzaldehyd.

Zum Zweck der Reinigung wurden 35.5 g der aus verschiedenen Darstellungen herrührenden Krystalle mit den Schmelzpunkten 126—130° — die Mehrzahl schmolz bei 128—129° — vereinigt, fein gepulvert und rasch aus 450—500 ccm siedendem Benzol umkrystallisiert. Erhalten — unter Berücksichtigung der stufenweise eingedampften Mutterlaugen — 32.75 g der reinen, konstant schmelzenden Acetylverbindung. Es empfiehlt sich, nur ganz reine Präparate aufzubewahren; eine nur wenige Grade zu niedrig schmelzende, aber ganz geruchlose Probe hatte im Verlauf von 2 Monaten (im geschlossenen Gefäß) deutlichen Geruch nach Anthranil und Essigsäure angenommen.

»Ac.« krystallisiert aus erkaltendem Wasser in weißen, seidenglänzenden, etwas verfilzten Nadeln, aus sehr langsam erkaltendem Benzol in wasserhellen, glasglänzenden Prismen, die nach Mitteilung von Frl. Dr. Hezner dem triklinen System angehören (»nur schiefe Auslöschung«). »Ac.« löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig schon in der Kälte, leicht in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Benzol, mäßig leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser; 1 Tl. erfordert bei gewöhnlicher Temperatur reichlich 320 Tle. Die wäßrige Lösung neigt zur Übersättigung. Pyridin löst spielend und zwar — im Gegensatz zu Ätzalkalien, Soda und Ammoniak — ohne Färbung.

Der Aldehyd schmilzt, in ein Bad von 110° getaucht und im üblichen Tempo weiter erhitzt, bei 131.5—132°. Die Schmelzpunktangabe hat im vorliegenden Fall nur bedingte Gültigkeit; taucht man das Röhrchen in ein Bad von 100° und erhitzt langsam weiter, so verflüssigen sich die Krystalle viel niedriger, z. B. bei 122—123°; kühlt man nun ganz allmählich auf etwa 120—118° ab, so erstarrt die Schmelze bei dieser Temperatur wieder, um erst bei stärkerem Erhitzen (z. B. 155—160°) abermals zu schmelzen.

Diese Erscheinungen sind durch die teilweise Umlagerung bedingt, welche »Ac.« bei der Verflüssigung erleidet (s. unten). Das allmähliche Wiedererstarren nach dem Schmelzen (ohne Temperaturerniedrigung) ist charakteristisch und zur Identifizierung brauchbar.

0.1132 g Sbst.: 0.2512 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O. — 0.1278 g Sbst.: 0.2828 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.2022 g Sbst.: 15.2 ccm N (21.5°, 721 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 60.33, H 5.02, N 7.82.  
Gef. » 60.52, 60.35, » 5.36. 5.45, » 8.08.

Die wäßrige Lösung oder Suspension des »Ac.« riecht, auch wenn sie kurze Zeit (5—10 Sekunden) aufgeköcht wird, nicht nach

Anthranil, dessen Geruch aber nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzem Erwärmen stark hervortritt (empfindliche Reaktion)

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit ganz schwach citronengelber Farbe; gießt man die Lösung nach 6—7 Minuten in Wasser, so fällt ein intensiv nach Anthranil riechendes Öl aus; es wurde mit Wasser übergekocht und das Anthranil als Sublimat-Verbindung (Schmp. direkt 178—178.5°) identifiziert.

Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Suspension oder Lösung eine starke violettrote Färbung, die durch verdünnte Schwefelsäure merklich aufgehellt wird.

Suspendiert man einige Stäubchen des Aldehyds in Wasser, so entsteht auf Zusatz von Fehlings Reagens eine klare, grüne Lösung und bei schwachem Erwärmen starke Reduktion (gelbrote Flocken), kein Geruch nach Anthranil; bei Verwendung etwas größerer Substanzmengen tritt die Erscheinung schon in der Kälte in schwachem Grade, nach 4—5 Minuten langem Stehen sehr viel deutlicher ein. Vermutlich primäre Verseifung durch die Hydroxylionen zu Hydroxylaminobenzaldehyd und nachträgliche Oxydation.

Eine lauwarmer Lösung von »Ac.«, die ziemlich verdünnt sein darf, trübt sich auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin und scheidet alsbald goldgelbe Kryställchen des Hydrazons (s. später) aus, die durch Ätzlauge sofort mit fuchsinroter Farbe gelöst werden; bei sehr starker Verdünnung entsteht nur eine gelbe Trübung, bei folgendem Zusatz von Natronlauge eine klare, fuchsinrote Lösung. (Empfindliche Reaktion.)

Ätzlaugen und ebenso Ammoniak oder Sodalösung (letztere beiden, wenn sie in ausreichender Menge und Konzentration wirken) nehmen »Ac.« je nach der Konzentration mit citronen- bis orangegelber Farbe<sup>1)</sup> vollständig auf; der Luftsauerstoff ist dabei unbeteiligt.

Gesättigte Kaliumbicarbonat-Lösung nimmt den Aldehyd nicht auf.

Säuert man die frisch bereitete, goldgelbe, dann sogleich orangefarbige Lösung des Aldehyds (0.2 g) in etwa 1½-fachnorm. Natron-

<sup>1)</sup> Agnotobenzaldehyd (B. 39, 4261 [1906]) löst sich ebenfalls in Alkalien mit orangeroter, bald zu gelb verblassender Farbe — vielleicht aus gleicher Ursache wie »Ac.« (Bildung von  $C_6H_4 \leftarrow \overset{N}{C}HO$ ; vergl. die Einleitung S. 614). Auch auf Zusatz von Ätzlauge zur Lösung von Hydroxylamino-benzaldoxim,  $C_6H_4 \leftarrow \overset{CH:N.OH}{NH(OH)}$  (E. Bamberger und E. Demuth, B. 34, 4026 [1901]), tritt sofort gelbe Färbung ein — vielleicht wegen Spaltung des Oxims in  $C_6H_4 \leftarrow \overset{N}{C}HO + NH_2.OH.(??)$ . Ich habe vor vielen Jahren einige (unabge-

lauge sofort an, so scheidet er sich unverändert wieder ab (Schmelzpunkt der abgesaugten farblosen Krystalle 130—131.5°; Wiedererstarren bei weiterem Erhitzen; Eisenreaktion). Beim Stehen entwickelt sich in der alkalischen Lösung der Geruch des Anthranils, zugleich wird sie trüb, heller und scheidet mit der Zeit Tröpfchen von starkem Anthranilgeruch aus; eine nach 1½—2 Stunden entnommene, mit Eisenchlorid versetzte und dann gerade bis zum Verschwinden des Ferrihydroxyds angesäuerte Probe zeigt nicht (oder kaum mehr) die für »Ac.« charakteristische Eisenreaktion. Nach 6 Stunden enthält die noch sark nach Anthranil riechende Lösung nur wenig von diesem Stoff, wohl aber Anthranilsäure und andere Säuren.

Bei dieser Gelegenheit erwähne ich, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf Anthranil nicht nur die bereits von P. Friedländer und Henriquez beobachtete <sup>1)</sup> Anthranilsäure, sondern zugleich eine Reihe anderer, höher schmelzender und ebenfalls gut krystallisierter Säuren entstehen <sup>2)</sup>, von denen eine, vielleicht mehrere (wie die Anthranilsäure), amphoterer Natur sind.

Die gelbe Lösung des »Ac.« in normaler oder zweifach normaler Soda wird bald trüb und scheidet bei längerem Stehen reichlich Öltröpfchen aus, die durch Dekantieren abgetrennt und mit Dampf übergetrieben wurden; sie bestehen zur Hauptsache aus Anthranil (als Sublimat-Verbindung isoliert).

Verreibt man »Ac.« (1 g) mit einer unzureichenden Menge 2*n*-Sodalösung (10 ccm) und gießt die nach wenigen Minuten von noch unveränderten Krystallen abgesaugte, gelbe Lösung in eisgekühlte, 20-proz. Salzsäure, so scheidet sich ein großer Teil in ganz reinem

---

geschlossen) Versuche ausgeführt, dies Oxim mittels OH in die Hydroxamsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH):N.OH \\ NH_2 \end{array} \right.$  umzulagern. Vielleicht entsteht dabei auch die

Nitronsäure  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH:NO.OH \\ NH_2 \end{array} \right.$  bezw.  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ NH_2 \end{array} \right.$ . Beide Annahmen würden die damals gemachte Beobachtung erklären, daß alkalische Lösungen des Oxims nach kurzem Stehen ihre Wirkung auf Fehlings Reagens verlieren und die V. Meyersche bezw. Konowalowsche Reaktion der Nitronsäuren (mit Nitrit bezw. Eisenchlorid) zeigen.

<sup>1)</sup> B. 15, 2105 [1882].

<sup>2)</sup> 29 g Anthranil, 29 g NaOH und 700 g H<sub>2</sub>O wurden 66 Stunden ununterbrochen bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt; das Anthranil war dann fast völlig gelöst. Nach Beendigung der mit Hilfe von Frl. Dr. Finkelstein und Hrn. Nossowitsch ausgeführten Vorarbeiten, die anscheinend befriedigende Methoden zur Trennung der verschiedenen Säuren ergaben, mußte ich meine experimentelle Tätigkeit abbrechen.



Zustand wieder aus. Die wäßrige Suspension des Aldehyds verwandelt sich auf Zusatz von zweifachnormaler Soda in eine hell goldgelbe Lösung, die schon bei schwachem Erwärmen trüb und heller wird und starken Anthranil-Geruch annimmt; in der Kälte ist dieser noch nach zwei Stunden ziemlich schwach.

Ich hebe ausdrücklich hervor, daß das Studium der Einwirkung von Ätzlaugen und Soda auf wenige, oberflächliche Reagensglas-Versuche beschränkt blieb und daher gründlicher und vor allem mit größeren Mengen wiederholt werden sollte; Beachtung verdiente (unter anderem) ein aus »Ac.« und Soda in winziger Menge erhaltener, oben nicht erwähnter Stoff, der sich aus der klaren Lösung in verfilzten, schwach strohgelben Nadelchen allmählich ausscheidet. (*o,o*-Azoxybenzaldehyd??, vergl. E. Bamberger, B. 44, 1966 [1911]).

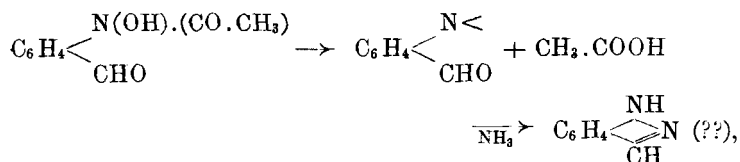
Eine kleine, in wenig Wasser gelöste und gerade bis zu deutlichem Geruch mit einer Spur Ammoniak versetzte Probe von »Ac.« wird sofort citronengelb; die Farbe verblaßt in 5—10 Minuten und ist nach etwa 50 Minuten verschwunden. Setzt man jetzt einen Tropfen Eisenchlorid und dann tropfenweise soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daß der Niederschlag von Ferrihydroxyd eben wieder gelöst wird, so tritt keine Rötung mehr auf. »Ac.« ist also ganz zerstört.

Verreibt man etwa 0.01 g »Ac.« mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  ccm konzentriertem Ammoniak, so entsteht nach 1—2 Minuten eine klare, sherryfarbige Lösung, die nach ganz kurzer Zeit zu hellgelb verblaßt. Nach einer Stunde haben sich farblose, glasglänzende Prismen abgeschieden, die in Eis-Kochsalz-Mischung gestellt, abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen werden. (Über das Filtrat F, das — wie die Eisenreaktion zeigt — noch unverändertes »Ac.« enthält, s. unten.)

Die Prismen schmelzen direkt scharf bei 62.5—63°, erstarren beim Abkühlen strahlig-krystallinisch, lösen sich sehr leicht schon bei Zimmertemperatur in Wasser und ziemlich schwer in Äther. Ihre konzentrierte wäßrige Lösung zeigt folgende Eigenschaften: Sie gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und mit gesättigter Sublimatlösung eine weiße, krystallinische Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Erkalten in weißen Nadeln wieder ausscheidet. 1 Tropfen zweifachnormaler Ätzlauge erzeugt nach 10—15 Minuten eine himbeer-violettrote Färbung, beim Kochen keinen Ammoniak- wohl aber ganz schwachen Anthranil-Geruch; dieser ist ebenfalls (wiederum schwach) bemerkbar, wenn man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Prismen zum Sieden erhitzt. Fehlings Reagens wird auch beim Erwärmen nicht reduziert. Die wäßrige Lösung

der Prismen, deren Reaktionen — wie ausdrücklich betont wird — ohne irgendwelche Reinigung festgestellt wurden, ist nicht diazotierbar.

Das nach 48-stündigem Stehen rot gewordene Filtrat F (s. oben S. 621) wird auf einem Uhrglas verdunstet, der braune Rückstand in Wasser aufgenommen und von Zersetzungsprodukten filtriert; das Filtrat, das auf Zusatz von Ammoniak tiefrot wird, bleibt im verkorkten Glas 14 Tage sich selbst überlassen, wird von einem inzwischen abgesonderten braunen Pulver filtriert und wieder auf einem Uhrglas zur Verdunstung gebracht. Der Rückstand — lange, braune Nadeln mit wenig Pulvrigem durchsetzt — zeigt die Eisenreaktion des «Ac.» kaum mehr. Man löst ihn bei Zimmerwärme in wenig Wasser, filtriert von einem braunen Pulver und trocknet wieder bei gewöhnlicher Temperatur ein. Der neue Rückstand wird in ganz wenig Alkohol gelöst, von wenigen Flöckchen abfiltriert und durch Zusatz von etwas Äther von amorphen Flocken befreit; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten prächtige, fast farblose Nadeln von starkem Geruch nach Mäusedreck, welche die oben für die Prismen angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen und offenbar mit ihnen identisch sind. Ob hier Iso-Indazol vorliegt, das in folgender Weise entstanden sein könnte:



wird von andern Forschern unschwer zu entscheiden sein; ich war gerade mit dieser Frage beschäftigt, als ich meine chemische Tätigkeit einstellen mußte.

*Phenylhydrazone des Acetyl-hydroxylaminobenzaldehyds.*

Phenylhydrazin-Chlorhydrat erzeugt in der (9—10° warmen) wäßrigen Lösung von »Ac.« fast augenblicklich eine weißlichgelbe Fällung. Da diese anscheinend weniger gut zu reinigen ist, als das analoge, auf gleiche Art mit *p*-nitriertem Phenylhydrazin dargestellte Präparat, wurde letzteres untersucht:

0.25 g fein gepulvertes »Ac.« (ganz rein) werden durch rasches Erwärmen in 95 ccm Wasser gelöst, sofort auf 3° abgekühlt und auf einmal mit einer 3° warmen Lösung von 0.27 g salzsaurem Nitrophenylhydrazin (ber. für 1 Mol. 0.263 g) in 20 ccm Wasser versetzt. Augenblicklich eigelbe Färbung und Trübung, sehr rasch Flockenbildung. Nach vierstündigem Stehen in Eis-

wasser wird der hell orangegelbe<sup>1)</sup>, glänzend krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton gestrichen. 0.43 g vom Schmp. 119—121°. Nach einmaliger (rascher) Krystallisation aus kochendem Alkohol ist der Schmelzpunkt konstant.

Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), welche — mehrere Grade vorher sinternd — bei 120—120.5° (Vorbad 95°) zu einem roten, zäh an der Wandung klebenden Sirup schmelzen; bald nach der Verflüssigung starke Volumvergrößerung. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß in einem Fall der Schmelzpunkt des aus Alkohol bis zur Konstanz umkrystallisierten Hydrazons bei weiterer Krystallisation aus dem gleichen Mittel plötzlich auf 180—181° stieg und beim Schmelzen starkes Aufschäumen (unter Volumvermehrung auf das etwa Dreifache) stattfand.

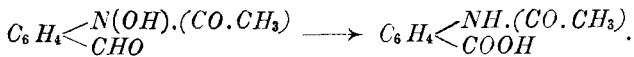
Das beim Reiben versprühende und am Licht etwas dunkelnde *p*-Nitrophenylhydrazon löst sich bei 0° ziemlich schwer, bei Zimmerwärme ziemlich leicht und in der Siedehitze äußerst leicht in Alkohol, fast gar nicht in Wasser und sehr schwer in Äther; in Benzol kochend schwer, kalt sehr schwer; beim Abkühlen fällt es gallertig aus diesem Mittel aus; in siedendem Chloroform ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer (krystallisiert daraus in schwefelgelben Nadeln). Aceton nimmt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht auf und scheidet es auf Zusatz von Chloroform wieder ab. Ätzlauge löst restlos mit fuchsinroter, Soda und Ammoniak mit orangeroter bezw. tieferer Farbe — letztere beiden wegen partieller Hydrolyse nicht vollständig.

0.1515 g Sbst.: 0.3183 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.3, H 4.4.

Gef. » 57.3, » 4.9.<sup>2)</sup>

*Umlagerung von Acetyl-o-hydroxylaminobenzaldehyd in Acetantranilsäure.*



0.2 g reines »Ac.« werden auf 4 ganz kleine Reagensglasröhrchen verteilt, an einem Thermometer mittels Gummiringes befestigt und in einem kleinen, mit flüssigem Paraffin beschickten Glasbecher (mit rundem Boden), der eine Rührvorrichtung besitzt (Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung), langsam und unter beständigem Umrühren auf 125° erhitzt. Sobald der Inhalt der Röhrchen eine klare Schmelze

<sup>1)</sup> Rote Farbe deutet auf Unreinheit der Materialien oder ungenaue Ausführung.

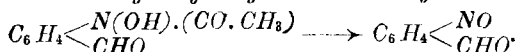
<sup>2)</sup> etwas zu viel H<sub>2</sub>O, weil die Röhre nicht genügend getrocknet war.

bildet, werden sie aus dem Bad gezogen und nochmals auf 120° gebracht, wobei unter plötzlicher Gasentwicklung<sup>1)</sup> Geruch nach Anthranil und Essigsäure (letztere auch mit Lackmuspapier erkennbar) und eine gelbliche Färbung auftritt. Erhöht man die Temperatur nun wieder auf 125°, so erstarrt die Flüssigkeit nach einigen Sekunden plötzlich strahlig krystallinisch; dieser Zustand bleibt, auch wenn man nun höher (z. B. auf 140°) erhitzt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man die Gläschen noch 3—4 Minuten im Paraffinbad, kocht sie einzeln wiederholt mit verdünnter Essigsäure (4 Vol. Eisessig + 6 Vol. Wasser) aus, filtriert die vereinigten Lösungen von Spuren von Stäubchen und erhält beim Abkühlen fast farblose Nadeln von *Acetantranilsäure* im Gewicht von 0.11 g, die direkt bei 180—182°, nach einmaliger Krystallisation aus verdünnter Essigsäure konstant bei 187° schmelzen — genau wie ein Kontrollpräparat<sup>2)</sup> und wie eine Mischung beider. Das Filtrat liefert beim Einengen weitere 0.04 g von geringerer Reinheit.

0.1340 g Sbst: 10.2 ccm N (18.5°, 707 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 7.82. Gef. N 8.15.

*Oxydation von Acetyl-o-hydroxylaminobenzaldehyd mit Chlorkalk:*



Die zur Oxydation benutzte Lösung wurde durch 10—15 Minuten langes Schütteln von 30 g fein zerriebenem 15-prozentigem Chlorkalk mit 60 g Wasser von etwa 30°, Filtrieren und Abkühlen auf 20° bereit; sie war 50-prozentig.

Zu einer rasch hergestellten, 20° warmen, übersättigten Lösung von 0.5 g »Ac.« in 100 ccm Wasser ließ man unter fleißigem Umrühren 5 ccm der Chlorkalklösung in schnellem Tempo aus einem Tropftrichter ohne Unterbrechung innerhalb 5 Minuten hinzutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkel goldgelb, bald hellgelb, grünstichig gelb und zuletzt grünlich unter baldiger Ausscheidung schwach gelblicher, in gewissen Fällen ganz farbloser Krystallflocken; nachdem sie 1½ Stdn. bei Zimmertemperatur und dann noch 35 Minuten bei 0° gestanden hat, wird sie abgesaugt und der Filterinhalt sparsam mit Eiswasser gewaschen, bis der Ablauf chlorfrei ist. Bei Verarbeitung größerer Mengen (z. B. 2.7 g »Ac.«) verlohnt es sich, das ganz schwach nach Chlorkalk riechende, grünstichig gelbe, bald hell-

<sup>1)</sup> Durch sehr langsames Erhitzen und starkes Rühren läßt sich diese vermeiden.

<sup>2)</sup> Hergestellt durch Verreiben von 1.25 g Anthranilsäure mit 0.71 g Essigsäureanhydrid.

gelbe Filtrat, welches nichts mehr vom Ausgangsmaterial enthält (Ausbleiben der Eisenreaktion), sofort mit Chloroform auszuschütteln, das getrocknete Extrakt durch flottes Abdestillieren über freier Flamme vom größten Teil des Lösungsmittels zu befreien, die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln abzusaugen, mit gekühltem Äther zu waschen und aus siedendem Chloroform umzulösen.

Die nach obiger Vorschrift dargestellten Flocken erweisen sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als *o*-Nitroso-benzaldehyd, mit dem sie durch direkten Vergleich identifiziert wurden; Analysen waren überflüssig. Einmalige Krystallisation aus kochendem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff genügt, um ihnen die Form farbloser, glänzender, mit leuchtend grüner Farbe löslicher Nadeln<sup>1)</sup> zu geben.

Das umgekehrte Verfahren — Eintröpfeln der Chlorkalklösung in die des Aldehyds — änderte nichts Wesentliches an dem Ergebnis; auch geringe Variationen in der Konzentration der Aldehyd- und der Chlorkalklösung sind von ziemlich unerheblichem Einfluß. Die Ausbeuten schwankten bei einer größeren Versuchsreihe zwischen 72 und 85 % der theoretischen Menge; das Maximum wurde zufälligerweise (von Hrn. Raskin, Febr. 1910) erhalten, als eine nicht titrierte Chlorkalklösung bei Zimmertemperatur langsam zu der (stark übersättigten) Lösung von 0.5 g »Ac.« in 75 ccm Wasser zutropfte, und zwar in solcher Menge, daß das Filtrat des Nitrosobenzaldehyds auf Zusatz weiterer Tropfen auch beim Reiben mit dem Glasstab keine Krystalle mehr abschied.

Wie anfangs bemerkt (S. 615), enthält der so dargestellte *o*-Nitrosobenzaldehyd Chlor — so wenig, daß bei der üblichen Prüfung (Glühen mit Kalk usw.) auf Zusatz von Silbernitrat nur eine Opalescenz bemerkbar ist, die sich erst beim Stehen zu Flöckchen von Chlorsilber zusammenballt.

Verwendung überschüssigen Chlorkalks hat die Bildung von *o*-Nitro-benzaldehyd<sup>2)</sup> zur Folge, der in einzelnen Fällen aus dem wäßrigen Filtrat des Nitrosoaldehyds in reinem Zustand (Schmp. 43—44°, Indigoreaktion) isoliert wurde.

Nach wenigen flüchtigen Versuchen läßt sich »Ac.« auch mit Bromwasser oder einer Lösung von Brom in Bromkalium zu *o*-Nitrosobenzaldehyd oxydieren, während Kaliumpermanganat in acetonischer oder wäßriger Lösung keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, selbst

<sup>1)</sup> s. S. 613, Note 1.

<sup>2)</sup> kann in kleiner Menge auch bei Vermeidung überschüssigen Chlorkalks entstehen.

wenn die Reaktion in einem Strom von Kohlensäure oder bei Gegenwart von Magnesiumsulfat vor sich ging<sup>1)</sup>).

### Acetyl-hydroxylaminobenzaldehyd-peroxyd.

Folgendes Verfahren führt zu einem in qualitativer und quantitativer Hinsicht gleich befriedigenden Resultat:

1 g fein zerriebenes »Ac« wird mit 4 g Eisessig übergossen, wobei es sich größtenteils löst und nach Zusatz von 2.7 g 33-prozentigem Hydroperoxyd (Perhydrol »Merck«) 5 Stdn. auf der Maschine ohne Unterbrechung geschüttelt; eine Probe zeigt, daß der Aldehyd alsdann zerstört ist. (Ausbleiben der Eisenreaktion, s. oben.) Am andern Tag werden die farblosen, seideglänzenden Nadeln (Schmp. 110—111°) abgesaugt und durch Anspritzen mit Wasser eine zweite Krystallisation von fast gleichem Reinheitsgrad (Schmp. 109°) erzielt. Gewicht beider Parteien 0.91 g. Verdunstung am Luftschaft erhöht den Ertrag um weitere 0.03 g, die nach dem Umlösen aus Benzol ebenfalls bei etwa 109° schmelzen.

Nach einmaliger Krystallisation (0.91 g) aus kochendem Benzol (20 ccm) ist das »Peroxyd« analysenrein. Bei ökonomischer Aufarbeitung der Mutterlaugen ist der durch Umkrystallisieren bedingte Verlust äußerst gering. Zur Reinigung empfiehlt sich auch behutsames Anspritzen der acetonischen oder eisessigsäuren Lösung mit Wasser oder — für kleinere Mengen, z. B. 0.05 g — kochendes Wasser.

Bestimmte Gründe veranlaßten mich, das »Peroxyd« auch bei Abwesenheit von Eisessig darzustellen:

Man schüttelte 9 Tage lang ununterbrochen bei Tag und bei Nacht und erhielt aus 1.92 g »Ac« 1.93 g fast reines »Peroxyd«; zur Oxydation wurden zuerst 16.5 g und nach 7 Tagen, da die Eisenreaktion noch nicht völlig verschwunden war, weitere 1.5 g Perhydrol verwendet.

»Acetyl-hydroxylamino-benzaldehyd-peroxyd« krystallisiert aus erkaltendem Benzol in farblosen, stark atlasglänzenden, flachen Nadeln (benzoesäureähnlichen Spießen), aus langsam erkaltendem Wasser in seideglänzenden, wawellitartig angeordneten Nadelbüscheln. Wasser löst kochend mäßig leicht, kalt sehr schwer, Benzol siedend sehr leicht, kalt schwer, Alkohol kochend äußerst leicht, kalt leicht, Chloroform kochend leicht, kalt mäßig leicht (bei 0° sehr reichliche Ausscheidung), Aceton schon bei Zimmertemperatur spielend. Das »Peroxyd« schmilzt — 1—2° vorher sinternnd — bei 110.5—111° (Vorbad

<sup>1)</sup> um das entstehende KOH zu binden und dadurch seiner zersetzenden Wirkung (auf den Nitroso-aldehyd) vorzubeugen.

85°) mit bräunlich gelber Farbe und entwickelt, kurze Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, einige Gasblasen. Die Analysenpräparate waren teils unter Zusatz von Eisessig (zum Perhydrol), teils ohne diesen und entweder nur durch Krystallisation aus Benzol oder auch noch durch Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser bis zur fast beginnenden Trübung dargestellt; alle zeigten konstanten und gleichen Schmelzpunkt. Analysen:

1. 0.1786 g Sbst.: 0.3679 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. = 56,2 % C, 4,7 % H
2. 0.1973 g Sbst.: 0.4078 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O. = 56,3 % C, 5,2 % H.
3. 0.2009 g Sbst.: 0.4136 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O. = 56,1 % C, 4,9 % H.
4. 0.192 g Sbst.: 0.3959 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O. = 56,2 % C, 5,0 % H.
5. 0.1891 g Sbst.: 0.3897 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O. = 56,1 % C, 4,81 % H.
6. 0.1978 g Sbst.: 0.4082 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O. = 56,26 % C, 4,84 % H.

(mit PbCrO<sub>4</sub> verbrannt).

7. 0.1792 g Sbst.: 12,4 ccm N (18°, 729 mm) = 7,62 % N.

8. 0.1893 g Sbst.: 13,35 ccm N (20,5°, 734 mm) = 7,67 % N.

Als (mittlerer) Gehalt ergibt sich etwa 56,2 % C, 4,86 % H,

7,64 % N. Für das Symbol  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow N < CO_2 \cdot CH_3 \\ \searrow O \cdot OH \\ \swarrow CHO \end{matrix}$  (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>) berech-

net sich: C = 55,38 %, H = 4,64 %, N = 7,81 %. Die wäßrige Lösung des »Peroxyds« ist farblos, wird aber bei längerem Stehen (z. B. 24 Std.) sehr schwach violettrosa, in einem andern Fall nur schwach gelblich; setzt man nach mehreren Tagen eine Spur Eisenchlorid hinzu, so wird sie zunächst violettstichig rot, dann sogleich trüb und scheidet bald rotbraune Flocken ab. Suspensiert man einige Stäubchen des »Peroxyds« in Wasser und kocht, so tritt eine gelbe, dann rotbraune Farbe auf; die immer dunkler werdende Flüssigkeit wird beim Abkühlen milchig und scheidet wenig dunkle Harzflocken aus; bald erfolgt reichliche Krystallisation. Die wäßrige Lösung des »Ac.« wird beim Kochen ebenfalls merkbar zersetzt (Färbung, Trübung, Äntranilgeruch), aber wesentlich langsamer.

Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung bezw. Suspension<sup>1)</sup> des »Peroxyds« sehr schwach bräunlich gelb, beim Kochen tief braunrot, fast undurchsichtig; dabei tritt Chinongeruch auf; beim Abkühlen wird die Farbe etwas heller, violettstichig dunkelrot<sup>2)</sup>; die gleiche

<sup>1)</sup> Diese und die folgenden Reaktionen beziehen sich auf ganz kleine Proben (wenige mg).

<sup>2)</sup> Ähnlich wie »Ac.« durch FeCl<sub>3</sub> gefärbt wird; während die mit letzterem versetzte Lösung des »Ac.« selbst noch nach mehreren Tagen klar ist, ist die des »Peroxyds« unter gleichen Umständen am andern Morgen von einigen Flocken durchsetzt.

Farbe ist auch bei gewöhnlicher Temperatur nach 24 Stdn. (vielleicht schon früher) zu beobachten. Ob dies darauf beruht, daß sich Spuren von »Ac.« zurückbilden, wage ich nicht zu entscheiden.

Die wäßrige Suspension des »Peroxyds« wird auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge oder Sodalösung vollkommen klar und erst nach einigen Sekunden schwach gelblich; zugleich ist Geruch nach Anthranil bemerkbar.

Fehlings Reagens wird weder in der Kälte noch bei kurzem und schwachem Erwärmen reduziert; es entwickelt sich nur schwacher Anthranil-Geruch; erst bei stärkerem Erhitzen bemerkt man einen geringen gelbroten Niederschlag, der durch Anthranil-Bildung bedingt sein kann.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich starker Anthranil-Geruch.

Die wäßrige Lösung des »Peroxyds« wird durch eine Lösung von Titanschwefelsäure tief goldgelb (Peroxydreaktion).

Überläßt man das »Peroxyd« (etwa 5–6 mg)  $\frac{3}{4}$ –1 Minute der Einwirkung kochender, verdünnter Schwefelsäure (1–2 ccm) und fügt zur erkalteten Lösung etwas Äther und einen Tropfen verdünnter Kaliumbichromat-Lösung, so wird die Flüssigkeit tiefblau; beim Schütteln geht der Farbstoff in den Äther über. Ein besonderer Versuch lehrte, daß diese typische Peroxydreaktion erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eintritt, wodurch die Abspaltung von Hydroperoxyd bewirkt zu werden scheint.

Versetzt man eine Lösung des »Peroxyds« (0.2 g) in Wasser (85 g) mit einer Lösung von (0.4 g) *p*-Nitrophenylhydrazin Chlorhydrat (in 15 g Wasser), so wird sie bald trüb, aber erst nach vielstündigem Stehen scheiden sich orangerote Flocken (0.19 g) von unscharfem Schmelzpunkt ab, welche aus erkaltendem Chloroform bisweilen in dunkel-orangeroten Krystallen, in andern Fällen gallertig ausfielen. Leider war eine gründliche Reinigung nicht mehr möglich.

Als wenige Kryställchen des *p*-nitrierten salzsauren Phenylhydrazins in die gesättigte Lösung einiger Stäubchen des Peroxyds geschüttet wurden, erwies sich der am folgenden Tag ausgeschiedene Niederschlag unter der Lupe als Gruppe schöner, goldgelber Nadeln, neben denen (als Zersetzungsprodukt des Nitrophenylhydrazin-Salzes) ein schwacher, amorpher Anflug an der Glaswand bemerkbar war. Die Nadeln lösten sich, nachdem sie abgesaugt und mit Wasser gewaschen waren, auf Zusatz eines Tropfens doppelt normaler Ätzlauge sofort mit fuchsinroter Farbe.



Die Reduktion des Peroxyds zu Acetyl-hydroxylaminobenzaldehyd mittels Zinkstaubs und Salmiak scheint, wie die von Zeit zu Zeit an Stichproben ausgeführte Eisenreaktion vermuten läßt, möglich, aber wegen der Gefahr zu weitgehender Reduktion etwas schwierig zu sein. Ein verhältnismäßig günstiges Ergebnis wurde bei Anwendung von Zinkstaub und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erzielt:

Zur wäßrigen Lösung von 0.1 g »Peroxyd« in 40 ccm Wasser werden unter fast ununterbrochenem Schütteln in Abständen von je 1 Stde. dreimal je 0.3 g Zinkstaub hinzugefügt und, da Titanschwefelsäure in einer filtrierte Probe alsdann noch deutliche Gelbfärbung hervorrief, nach dem Eintragen von abermals 0.3 g des Reduktionsmittels das Schütteln noch  $\frac{1}{2}$  Stde. fortgesetzt. Am nächsten Morgen wird abgesaugt und das schwach gelbliche Filtrat, das nicht mehr die Titanreaktion, wohl aber die für »Ac.« charakteristische Eisenreaktion zeigt, mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 10 ccm Äther ausgezogen. Das mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Extrakt — vom größten Teil des Äthers durch Destillation, vom Rest im Luftsacht befreit — ergibt einen aus ziemlich wenig weißen Nadeln bestehenden Rückstand, der nach reichlichem Auswaschen mit kaltem Benzol (worin er schwer löslich ist) genau wie »Ac.« und wie eine Mischung mit diesem bei 130—131° schmilzt, nach der Verflüssigung bei weiterem Erhitzen (auf etwa 135°) wieder strahlig krystallinisch erstarrt, durch Soda oder Ammoniak gelb gefärbt wird, die typische Eisenreaktion des »Ac.« aufweist, kurz — mit diesem identisch ist.

Den Herren G. Raskin und Dr. Szekely, sowie Fr. Dr. Hirschberg sage ich für ihre treffliche Assistenz bei dieser größtenteils 1909 und 1910 ausgeführten und 1914 wieder aufgenommenen Untersuchung wärmsten Dank.

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

### 66. Eug. Bamberger: Eigentümliche Wirkung schwefelsäurehaltigen Holzgeists auf ein $\beta$ -Aryl-hydroxylamin.

(Eingegangen am 17. November 1917.)

In einer Reihe früherer Abhandlungen habe ich gezeigt, in welcher mannigfaltiger Weise verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine einwirkt. Im Folgenden wird ein Fall zur Sprache gebracht, der aus dem Rahmen der bisher auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen herausfällt und daher besondere Besprechung ver-