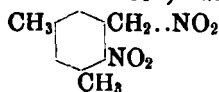


200. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Studien über orthoamidirte Benzaldoxime.

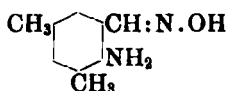
(Eingegangen am 18. April 1901.)

Nach unlängst veröffentlichten Beobachtungen von Bamberger und Weiler<sup>1)</sup> wird das aromatisch - aliphatische Dinitromesitylen

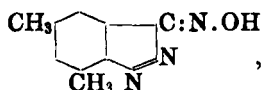


durch Schwefelammonium zu einer Säure von der

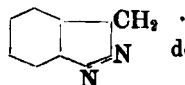
Formel  $C_9H_{12}N_2O$  reducirt, welche sich bei eingehender analytischer Untersuchung als das Oxim des dimethylirten Orthoamidobenzaldehyds



herausgestellt hat. Das Diazotirungsproduct dieses Körpers ist nicht ein Diazoniumsalz, sondern eine aus Letzterem secundär entstehende cyclische Azoverbindung



von Bamberger und Weiler als Dimethyl-Indiazonoxim bezeichnet, indem das zu Grunde liegende (noch hypothetische) Ringsystem



den Namen »Indiazen« erhielt.

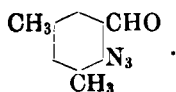
In der Charakteristik, welche das Dimethyl-Indiazonoxim von Seiten der Entdecker erfahren hat, findet sich unter Anderem die beiläufige Bemerkung, dass Aetzlauge »in sehr eigenthümlicher Weise auf dasselbe einwirkt«; sie verwandelt das gelbe, alkalilösliche Oxim in eine farblose, äusserst leicht mit Dampf flüchtige Verbindung von neutralem Charakter.

An diesem Punkte setzt unsere heutige Arbeit ein. Wir haben die Natur jenes Umwandlungsproductes aufgeklärt und damit eine eigenartige, für orthoamidirte Benzaldoxime allgemein gültige Reaction kennen gelernt.

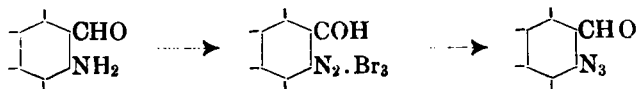
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 58, 333. Hr. Hantzsch möge sich dort (S. 334) überzeugen, dass ich ihn citire, wo er ein Anrecht hat, citirt zu werden. B. (Vgl. diese Berichte 33, 2543 [1900]).

Jene farblosen, aus dem gelben Dimethylindiazonoxim unter der Einwirkung von Aetzlauge (wir können hinzufügen: auch von heissem Wasser) entstehenden Krystalle besitzen die gleiche procentuale Zusammensetzung wie das Oxim ( $C_9H_9N_3O$ ), sind also das Product einer Umlagerung. Sie zeigen ausgesprochenen Aldehydcharacter: röthen fuchsin-schweifige Säure, reduciren ammoniakalisches Silbernitrat, lösen sich in Bisulfitlösung, nehmen unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln ein Atom Sauerstoff auf unter Bildung einer einbasischen Säure  $C_9H_9N_3O_2$  und condensiren sich in äquimolecularem Verhältniss mit Hydrazinbasen.

Auf Grund dieser wenigen Thatsachen kann man sich schon ein Bild von der Art jener Umlagerung machen; denn ein Aldehyd, der durch intramoleculare Atomverschiebung aus dimethylirtem Indiazonoxim entsteht, kann kaum etwas Anderes sein als das Orthoazidoderivat<sup>1)</sup> des Dimethylbenzaldehyds



Die Berechtigung dieser Interpretation war leicht festzustellen — freilich nicht auf directe Weise, denn die Umwandlung von Orthoamidobenzaldehyden in Orthoazidoaldehyde



und damit die einfachste Synthese unseres Umlagerungsproductes liess sich (wenigstens auf dem üblichen Wege) nicht bewerkstelligen<sup>2)</sup>. Der Beweis war aber indirect unschwer zu erbringen:

1. Das Umlagerungsproduct  $C_9H_9N_3O$  verwandelt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Entwicklung von Stickstoff in die durch Schmitz<sup>3)</sup> und Jacobsen<sup>4)</sup> bekannt gewordene Dimethyl-

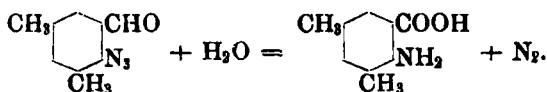
<sup>1)</sup> Die Atomgruppe ( $N_3$ ) wird im Beilstein'schen Handbuch als »Triazo« bezeichnet. Wir meinen aber, man sollte das von Curtius für Abkömmlinge der Stickstoffwasserstoffsäure eingeführte Nomenclaturprincip consequent durch führen und jenen Verband von drei Stickstoffatomen »Azido« nennen. Diazo benzolimid wäre beispielsweise als Azidobenzol zu bezeichnen.

<sup>2)</sup> Wir haben den Versuch allerdings nicht mit dem Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd angestellt, sondern uns nur bemüht, den Orthoamidobenzaldehyd selbst mittels des Diazoniumperbromids in Orthoazidobenzaldehyd zu verwandeln. Ueber das Ergebniss ist im Anhang des experimentellen Theils berichtet.

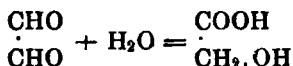
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 193, 160.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 11, 2052 [1878].

anthranilsäure; diese Reaction ist nur mit der Annahme vereinbar, dass der Träger derselben dimethylierter Orthoazidobenzaldehyd ist:

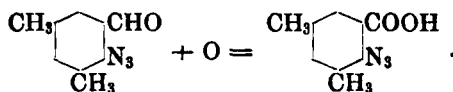


Es handelt sich um eine intramoleculare Oxydation und Reduction, welche etwa dem (ebenfalls durch Alkalien erzielbaren) Uebergang des Glyoxals in Glycolsäure

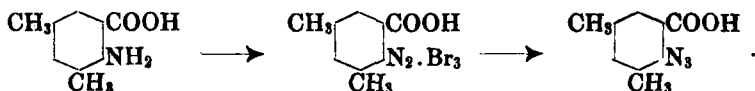


an die Seite zu stellen ist.

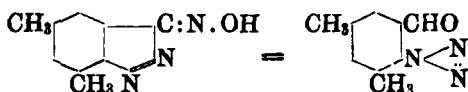
2. Aus dem Umlagerungsproduct des Dimethylorthoamidobenzaloxims,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ , entsteht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine einbasische Säure  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , welche zweifellos Dimethylorthoazidobenzoësäure ist; die Oxydation entspricht daher der Gleichung:



Die Constitution dieser Säure ergibt sich aus der Synthese: man erhält sie auch aus der Dimethylanthranilsäure auf dem Umwege über das Diazoniumperbromid



Nach alledem kann über die Natur des Umlagerungsproductes  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  kein Zweifel sein. Die Atomverschiebung, welcher es seine Entstehung verdankt, ist durch die Symbole

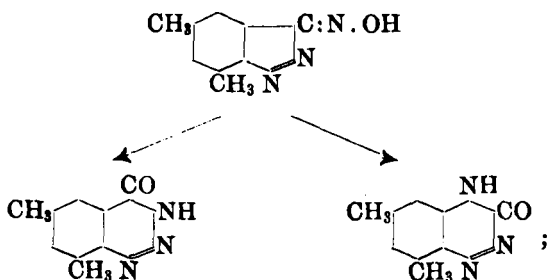


auszudrücken.

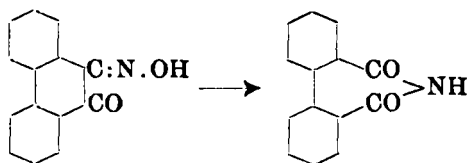
Das eine Stickstoffatom scheidet also aus dem Verband des Oximradicals — dasselbe als Aldehydgruppe zurücklassend — aus, um zur benachbarten Azogruppe hinüberzuwandern und dieselbe zum Azidoring aufzuweiten. Diese ganz eigenartige Isomerisation eines Oxims fällt nicht unter das Schema »Beckmann'scher Umlagerungen«, von welchen sie sich schon äusserlich dadurch unterscheidet, dass sie in

alkalischer Lösung stattfindet, also unter Bedingungen, unter welchen die Beckmann'sche Reaction unseres Wissens bisher nicht beobachtet wurde.

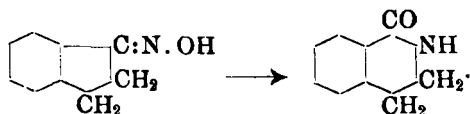
Eine Umlagerung des Dimethyldiazonoxims in Beckmann'schem Sinne würde Isomerisationsproducte ganz anderer Art, nämlich Homologe des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxyphenotriazins erwarten lassen:



denn Phenanthrenchinonoxim lagert sich bekanntlich nach Beckmann um in Diphenimid<sup>1)</sup>



und  $\alpha$ -Hydrindonoxim in entsprechender Weise in Hydrocarbostyryl<sup>2)</sup>



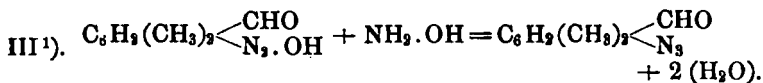
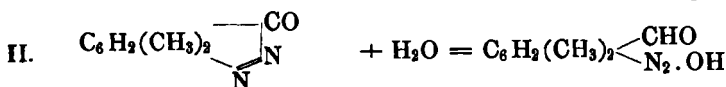
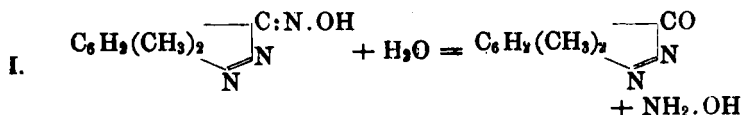
Dieser Art von Isomerisation, welche sich durch zahlreiche Beispiele der allerneuesten Litteratur<sup>3)</sup> des Weiteren illustriren liesse, ist die Umlagerung des Dimethyldiazonoxims in Dimethylorthoazidobenzaldehyd — wie man sieht — nicht analog.

Man könnte die von uns beobachtete Reaction vielleicht als das Resultat einer Reihe von Theilvorgängen betrachten (deren jeder Einzelne bekannte Analogieen hätte), nämlich der folgenden:

<sup>1)</sup> Beckmann und Wegerhoff, Ann. d. Chem. 252, 1 u. ff.

<sup>2)</sup> Kipping, diese Berichte 27, R. 598 [1894].

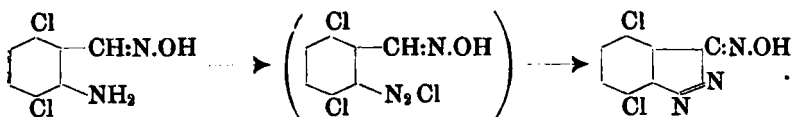
<sup>3)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 312, 171.



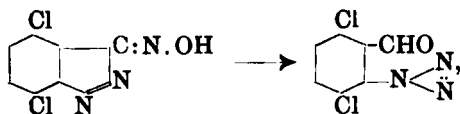
Einer solchen Auffassungsweise stehen aber wohl die äusseren Umstände im Wege, unter welchen sich — so besonders beim Dichlorindiazonoxim — die Umlagerung in den Azidoaldehyd vollzieht: man kann kaum annehmen, dass die Hydrolysen I und II bereits unter der Einwirkung siedenden Wassers im Verlauf kaum einer Minute stattfinden. Auch die Erfolglosigkeit unserer (freilich nicht lange fortgesetzten) Bemühungen, diazotirten Orthoamidobenzaldehyd mittels alkalischer Hydroxylaminlösung in Orthoazidobenzaldehyd bezw. dessen Oxim zu verwandeln, spricht gegen die in obigen Gleichungen ausgedrückte Hypothese.

Es wurde bereits angedeutet, dass die von uns bezw. Bamberger und Weiler entdeckte Reaction allen orthoamidirten Benzaldoximen eigenthümlich ist.

Dichlororthoamidobenzaldoxim wird durch salpetrige Säure zum Dichlorindiazonoxim diazotirt:



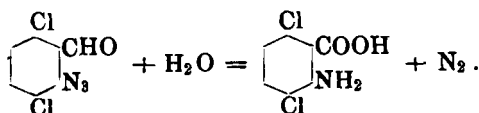
Ueberlässt man dasselbe kurze Zeit der Einwirkung kalter Natronlauge oder auch nur kochenden Wassers, so lagert es sich zu etwa 90 pCt. oder mehr in Dichlororthoazidobenzaldehyd um



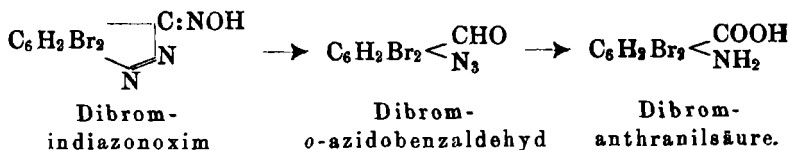
einen leicht flüchtigen, sehr charakteristisch riechenden, prächtig krystallisirenden Körper, in allen Stücken dem dimethylirten Azidoaldehyd analog — auch darin, dass er durch kochende Aetzlauge unter Stick-

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 96.

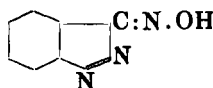
stoffentwicklung eine correlative Oxydation und Reduction erfährt, deren Resultat in diesem Fall eine paradichlorirte Anthranilsäure ist:



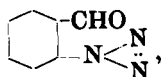
In ganz analoger Weise liess sich Dibromorthoamidobenzaldoxim  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{CH:N.OH}$  successiv umwandeln in



Begreiflicher Weise wurden die einschlägigen Verhältnisse auch beim einfachsten Vertreter orthoamidirter Benzaldoxime untersucht. Das farblose Orthoamidobenzaldoxim ist in concentrirter Salzsäure zu einem prächtig krystallisirenden, gelben, in Alkalien löslichen Körper diazotirbar, der sich als Indiazonoxim

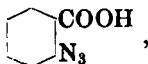


erwiesen hat. Aetzlaugen, desgleichen siedendes Wasser, lagern dasselbe äusserst leicht in Orthoazidobenzaldehyd,

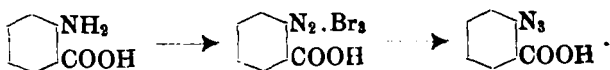


um, einen wohlkrystallisirten Körper, welcher in physikalischer und chemischer Beziehung dem oben erwähnten Dimethylhomologen täuschend ähnlich ist und wie dieses charakteristische Hydrazone liefert.

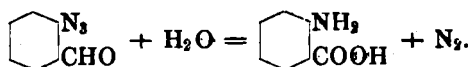
Dass das Umlagerungsproduct Orthoazidobenzaldehyd ist, dafür bürgt die Natur seines Oxydationsproductes, einer Säure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ , welche nur Orthoazidobenzoësäure,



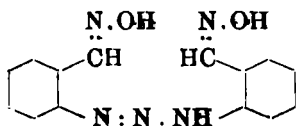
sein kann, denn sie ist synthetisch aus Anthranilsäure (über das Diazoniumperbromid) herstellbar:



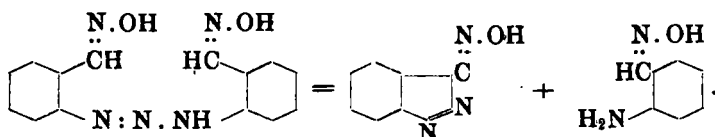
Mit Natronlauge gekocht, verwandelt sich Orthoazidobenzaldehyd unter Verlust einer Molekel Stickstoff in Anthranilsäure:



Oben wurde angedeutet, dass die Ueberführbarkeit des Orthoamidobenzaldoxime in Indiazonoxim (durch salpetrige Säure) die Anwendung einer concentrirt salzsauren Lösung zur Voraussetzung hat. Bei Benutzung verdünnterer Säure entsteht nämlich eine zwar auch gelbgefärbte, aber nicht krystallisirbare (pulvrige) Substanz, welche auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften als ein Azoamid (Diazoamidoverbindung) des Benzaldoxime



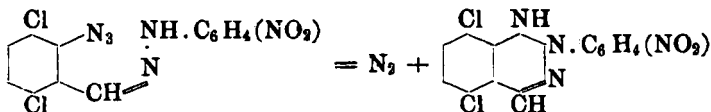
anzusprechen ist. Unter der Einwirkung von Aetzlaugen verwandelt sich auch dieser Körper in Orthoazidobenzaldehyd, dessen Entstehung vielleicht ein Zerfall in Indiazonoxim und Amidobenzaldoxim vorausgeht



Die Umlagerung der Indiazonoxime zu den äusserst charakteristischen Orthoazidoaldehyden durch Aetzlauge oder Wasser ist ein so typischer Vorgang, dass wir ihn als brauchbare Reaction zum Nachweis von Orthoamidobenzaldoximen empfehlen können: man füge zu dem in wenig Wasser suspendirten Oxim (1 mg genügt) ein bis zwei Tropfen doppelt normaler Salzsäure (wenn die Löslichkeitsverhältnisse es erfordern, auch noch etwas Eisessig), dann einen Tropfen Nitritlösung und constatire die dabei entstehende Gelbfärbung (Indiazonoxim oder auch, wie eventuell beim Amidobenzaldoxim selbst, Azoamid). Nun alkalisire man und überzeuge sich, dass das (in Folge von Salzbildung) zunächst intensiver werdende Gelb beim Erhitzen verblasst, und dass beim Abkochen mit dem Wasser ein farbloser, sehr eigenthümlich und stark riechender Körper übergeht (Orthoazidoaldehyd), welcher mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin rasch eine gelbe Fällung erzeugt.

Zum Schluss noch ein — wenn auch nur vorläufiges — Wort über die Orthoazidoaldehyde, welche wir nach verschiedenen Rich-

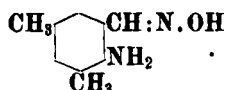
tungen zu untersuchen gedenken. Erhitzt man das Paranitrophenylhydrazon des Dichlororthoazidobenzaldehyds, so verwandelt es sich in eine neue, in prächtigen, goldgelben Nadeln krystallisierende Substanz. Ob dieser Vorgang, wie es den Anschein hat, eine Phentriazinsynthese darstellt:



und ob er typisch ist für Orthoazidoaldehydrazone, muss noch festgestellt werden.

### Experimenteller Theil.

#### 4.6-Dimethyl-1-Amidobenz-2-aldoxim



Der Weg, welcher Bamberger und Weiler zur Entdeckung dieses Körpers geführt hat (Reduction des Dinitromesitylens  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NO}_2$ ) ist zu seiner Darstellung ungeeignet. Als solche benütze man vielmehr die Nitrirung des Mesitylenaldehyds, der durch Oxydation von Mesitylen mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden kann.



Eigenschaften und Herstellungsweise sind bereits von Bamberger und Weiler im Journ. für prakt. Chem. 58, 360 beschrieben. Ihr Verfahren hat den Uebelstand, dass zugleich weisse Nadeln vom Schmp. 101—102° entstehen, welche in dem nach der Dampfdestillation des flüchtigen Dimethylorthonitrobenzaldehyds hinterbleibenden Rückstand vorgefunden werden. Ihr Stickstoffgehalt:

0.1447 g Subst.: 16 ccm N (16°, 710 mm)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ . Ber. N 12.50. Gef. N 12.06

deutet darauf hin, dass sie Dinitromesitylenaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{CHO}$ , sind.

Geringere Mengen dieses unerwünschten Nebenproductes entstehen, wenn man die auf 1 g Mesitylenaldehyd verwendete Menge Salpeter etwas herabmindert (von 1.2 g auf 1 g).

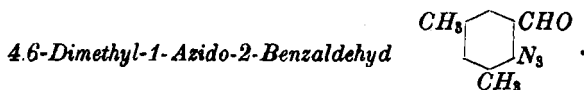
Auf diese Weise werden insgesamt 0.93 g reiner Nitromesitylenaldehyd vom Schmp. 102—103° erhalten.



Die Anweisungen von Bamberger und Weiler zur Reduction des Nitromesitylenaldehyds und zur Oximierung des Amidokörpers haben wir in einigen unerheblichen Punkten abgeändert und dadurch etwas bessere Ausbeuten erzielt:

0.3 g Dimethylorthonitrobenzaldehyd (nicht mehr auf ein Mal!), vertheilt in 10 ccm heissem Wasser, werden in die Lösung von 8 g Eisenvitriol in 20 ccm heissem Wasser eingegossen. Nachdem man soviel concentrirtes Ammoniak hinzugefügt hat, dass die alkalische Reaction nach dem Umschütteln bestehen bleibt, lässt man die Mischung 15 Minuten unter beständigem Umschwenken in kochendem Wasser, um sie sofort darauf der Dampfdestillation zu unterwerfen. Sobald der verdichtete Ablauf farblos ist, stellt man den Dampf ab, behandelt die Condensate zweier Portionen, so wie sie sind (d. h. das Oel sammt dem Condenswasser), mit 6 g Eisenvitriol, 30 ccm Wasser und der erforderlichen Menge Ammoniak und treibt den Kolbeninhalt, nachdem er zuvor noch 10 Minuten in siedendem Wasser verweilt hat, abermals mit Dampf über und zwar in eine Vorlage, in welcher sich bereits die zur Oximierung erforderlichen Stoffe — 0.84 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kali, je in 5 ccm Wasser gelöst — befinden. Das eintropfende gelbe Oel löst sich bei gutem Rühren unter gleichzeitiger Entfärbung sehr bald zum grössten Theil auf. Zur Vervollständigung des Processes wird die Vorlage, sobald das eintropfende Condensat kaum mehr gelb ist, entfernt und unter fortwährendem Umrühren kurze Zeit auf etwa 60° erwärmt. Man erhält eine völlig klare und farblose Lösung, welche — noch warm mit Eisessig angesäuert — das Dimethylorthoamidobenzaldoxim in Form schneeweisser, seideglänzender, keiner weiteren Reinigung bedürftiger Nadeln (Schmp. 170—171.5°) abscheidet. Ausbeute an dem bei 0° abfiltrirten Oxim, einschliesslich der geringen, durch Ausäthern des Filtrats gewinnbaren Menge, = 81 pCt. der Theorie (im Durchschnitt).

Die Ueberführung des Dimethylamidobenzaldoxims in das Dimethylindiazonoxim mittels salpetriger Säure erfolgte genau nach der Vorschrift<sup>1)</sup> von Bamberger und Weiler.



Durch 0.5 g Dimethylindiazonoxim wird unmittelbar, nachdem dieselben sorgfältig mit 40 ccm einfach normaler Natronlauge verrührt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 58, 349.

sind, ein kräftiger Dampfstrom geblasen. Der Kolbeninhalt wird milchig, entfärbt sich und in die Vorlage gehen rasch krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen über; sobald das Destillat mit *p*-Nitrophenylhydrazin nicht mehr reagirt (s. unten), unterbricht man die Operation, und kühlt das Condensat auf 0° ab, um so noch eine weitere Menge Dimethylazidoaldehyd in Form wolkenartig aussehender Nadelhäufchen zur Abscheidung zu bringen. Der auf einem Filter gesammelte Inhalt der Vorlage wiegt — auf Thon getrocknet — 0.34 bis 0.37 g und ist fast ganz reiner Azidoaldehyd; die im wässrigen Filtrat (F) und im Kolbenrückstand (R) verbleibenden Nebenproducte werden weiter unten abgehandelt.

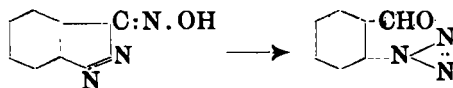
Dimethylorthoazidobenzaldehyd krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in langen, seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 33.5—34°, welche äusserst leicht mit Dampf flüchtig sind und demselben einen sehr intensiven, süsslich stechenden Geruch ertheilen; in den meisten organischen Solventien schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, in Wasser in der Kälte recht schwer, bei Siedetemperatur schwer löslich; röthet fuchsinschweifige Säure nach kurzem Stehen und wird von Natriumbisulfidlösung klar aufgenommen, um auf Zusatz von Soda wieder auszufallen. Seine wässrige Lösung giebt mit salzsaurem Parannitrophenylhydrazin eine gelbe Fällung (s. unten).

0.1524 g Sbst.: 0.3436 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O. — 0.0902 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 724 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 61.71, H 5.14, N 24.00.

Gef. » 61.49, » 5.30, » 24.07.

#### Die Hauptreaction



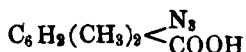
wird von einigen Nebenprocessen begleitet, deren Producte sich in F und R finden.

Ersteres giebt an Aether 0.03—0.05 g eines gelblichen Oeles ab, welches Dimethylazidobenzaldehyd und Dimethylorthoamidobenzaldehyd enthält. Durch Schütteln des Extractes mit verdünnter Salzsäure sind beide trennbar<sup>1)</sup>. Der Azidokörper wurde mit Permanganat oxydirt und in Form der unten beschriebenen Dimethylazidobenzoësäure (Schmp. 156°) identificirt; der Amidoaldehyd gab, mit

<sup>1)</sup> Zum Zweck der Trennung wurden grössere Mengen angesammelt. Der Amidoaldehyd entsteht vermuthlich aus Diazonaldehyd, welcher leicht durch Hydrolyse des Indiazonoxims erzeugt werden könnte. Vergl. Journ. für prakt. Chem. 58, 338 u. 351.

Kalilauge und Hydroxylamin behandelt, das bekannte Oxim<sup>1)</sup> vom Schmp. 170—171°.

Die orangebraune, von wenig Harz abfiltrirte Lösung R lässt auf Salzsäurezusatz braune Flocken fallen, welche durch Krystallisation aus kochendem Ligoïn (Thierkohle) die Form glänzender farbloser Nadeln vom constanten Schmp. 156° annehmen und sich als die unten näher beschriebene Dimethylorthoazidobenzoësäure,



erweisen.

0.0697 g Sbst.: 13.7 ccm N (14.5°, 718 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. N 22.00. Gef. N 21.91.

Das grüngelbe Filtrat gab an Aether ein braunes Oel (O) ab, welches ganz kurze Zeit mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde; beim Erkalten krystallisirten farblose Nadelchen der eben erwähnten Azidosäure (Schmp. 156°). Sowohl die Mutterlauge derselben wie die wässrige, nach Entfernung des Aetherextractes O hinterbleibende Schicht wurde mit Kaliumacetat versetzt und ausgeäthert. Man erhielt einen öligen Aetherrückstand, welcher seinen Reactionen nach sehr wohl Amidomesitylensäure sein könnte. Die Menge der Nebenproducte ist gering: aus 10 g Dimethylamidobenzaloxim kaum 0.2 g Dimethylazidobenzoësäure und Spuren von Amidomesitylensäure (?); Letztere entsteht wohl durch die Einwirkung der Natronlauge auf den Azidoaldehyd (s. später).

#### *Paranitrophenylhydrazon des Dimethylazidobenzaldehyds.*

Orangelgelber dicker Niederschlag, bei Zusatz der berechneten Menge einer wässrigen Lösung von salzsaurem Paranitrophenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Azidoaldehyds ausfallend. Man verdünnt mit Wasser und saugt das ca. 90 pCt. der theoretischen Menge betragende Hydrazon ab.

Aus langsam verdunstendem Alkohol scheiden sich bräunlich orange gefärbte, glänzende Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer ab, welche je nach der Erhitzungsart innerhalb 153.5—156.5° unter Aufschäumen schmelzen; wenige Grade unter dem Schmelzpunkt beobachtet man Uebergang der gelbbraunen Farbe in Roth. Benzol und Alkohol lösen in der Kälte ziemlich leicht, siedend erheblich leichter, Aceton schon kalt sehr leicht, Wasser, Ligoïn und Petroläther fast garnicht. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

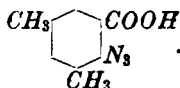
0.1408 g Sbst.: 34.8 ccm N (19°, 725.5 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$ . Ber. N 27.01. Gef. N 27.06.

<sup>1)</sup> Bamberger und Weyler, Journ. für prakt. Chem. 58, 341.

## Oxydation des Dimethylorthoazidobenzaldehyds,

4.6-Dimethyl-1-azido-2-benzoësäure



0.3 g in etwas Wasser suspendirter Dimethylazidobenzaldehyd (1 Mol.) wurde bei 100° tropfenweise mit einer einprocentigen Lösung von 0.18 g ( $\frac{2}{3}$  Mol.) Kaliumpermanganat in der Weise versetzt, dass neue Portionen erst nach Entröthung der früheren nachfolgten. Als nach Verbrauch des Oxydationsmittels (ca. 2 Stunden) ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde, nahm er noch etwa 0.1 g unveränderten Aldehyd mit fort. Die kochend vom Mangandioxyd abfiltrirte, stark eingeeengte und event. dann nochmals filtrirte Lösung schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure farblose krystallinische Flocken ab (0.18 g), welche mit nicht zu grossen Mengen siedenden Lignoïns extrahirt und dadurch von kleinen Mengen einer in diesem Solvens sehr schwer löslichen, auf dem Filter zurückbleibenden Säure befreit wurden, deren sehr hoher Schmp. (über 280° liegend) auf eine Azidotri- oder -dicarbonsäure hinweist. Aus dem erkaltenden Lignoïnextract krystallisirte die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz in reinem Zustand aus.

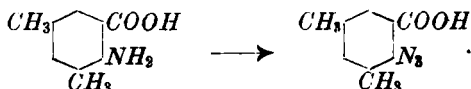
Büschelförmig gruppirte, seideglänzende Nadelchen, bei 156° unter Braunwerden und Aufschäumen schmelzend, in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem Wasser schwer löslich und daraus in verfilzten Nadeln anschliessend. Alkohol und Benzol lösen schon in der Kälte leicht, Lignoïn kalt sehr schwer, kochend ziemlich leicht. Längeres Erhitzen mit Lignoïn oder Wasser oder gar Mineralsäuren ist zu vermeiden, da Zersetzung eintritt. Sowohl die Säure wie ihre Lösungen färben sich am Licht allmählich gelb bis braun.

0.1449 g Sbst.: 0.3005 g CO<sub>2</sub>, 0.065 g H<sub>2</sub>O. — 0.1078 g Sbst.: 21.4 ccm N (16.5°, 728 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 56.54, H 4.71, N 22.00.

Gef. » 56.56, » 4.99, » 22.06.

## Synthetische Darstellung der 4.6-Dimethyl-1-azido-2-benzoësäure



0.5 g  $\alpha$ -Amidomesitylensäure<sup>1)</sup> (Schmp. 191° corr.), in 0.75 ccm conc. Salzsäure + 2.5 ccm Wasser klar gelöst, wurden mit 0.22 g Natriumnitrit + 5 ccm Wasser diazotirt, von ganz geringen Mengen

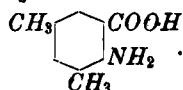
<sup>1)</sup> Schmitz, Ann. d. Chem. 193, 160. Jacobsen, diese Berichte 11, 2052 [1878]; Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 27 [1901].

gelblich weisser Krystallflocken<sup>1)</sup> abfiltrirt und bei 0° mit einer entsprechend gekühlten Lösung von 0.9 g Bromkalium und 1.2 g Brom in 1.4 ccm Wasser versetzt. Das als orangegelber Krystallbrei ausfallende Diazoniumperbromid löste sich, als es nach gründlichem Auswaschen portionenweise in 5 ccm eiskaltes, concentrirtes Ammoniak langsam eingetragen wurde, klar auf. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Azidosäure in voluminösen Flocken aus (0.2 g); weitere Mengen (0.1 g) können dem Filtrat durch Aether entzogen werden. Einmal aus kochendem Ligroin krystallisirt, zeigt das Reactionsproduct den constanten Schmp. von 156° und alle übrigen, oben angegebenen Eigenschaften der Dimethylorthoazidobenzoësäure.

0.1015 g Sbst.: 20.7 ccm N (24.5°, 722 mm).

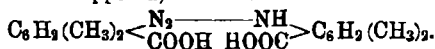
$C_8H_9N_3O_2$ . Ber. N 22.00. Gef. N 21.62.

*Dimethylorthoazidobenzaldehyd und Aetzlaugen:  $\alpha$ -Amidomesitylensäure*



1.5 g Dimethylazidobenzaldehyd blieben 8 Stunden lang der Einwirkung von 45 ccm siedender normaler Natronlange ausgesetzt. Nachdem ganz geringe Mengen eines aus unverändertem Ausgangsmaterial und aus Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd<sup>2)</sup> bestehenden Oeles durch Wasserdampf entfernt waren, wurde die alkalische, durch Filtration geklärte Lösung mit Eisessig schwach angesäuert und dadurch eine reichliche, fast weisse, krystallinische Fällung erzielt, welche mit dem unbedeutenden, in der Lösung verbleibenden und durch Aether extrahirbaren Antheil zusammen 1.25 g wog. Nachdem die Säure aus siedendem Benzol unter Thierkohlezusatz, dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt war, schmolz sie constant bei 191° (corr.) und entsprach auch sonst den Angaben der von Schmitz und

<sup>1)</sup> Glatt in Alkalien löslich, nicht mit  $\alpha$ -Naphtolat, wohl aber mit essigsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin kuppelnd, daher wohl



<sup>2)</sup> Als Paranitrophenylhydrazon identificirt. Letzteres fällt bald in gelben Flocken aus, wenn man 0.2 g Dimethylorthoamidobenzaldehyd in wenig verdünnter Salzsäure löst und mit der erforderlichen Menge von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat versetzt. Wäscht man es mit Wasser aus, so geht die gelbe Farbe in Scharlachroth über (Dissociation des Salzes, daher Rückkehr der gelben Farbe beim Betupfen mit Salzsäure). Aus erkaltendem Alkohol oder Benzol (reichlich) scharlachrothe, seideglänzende Nadeln, auf Thon mit dem Spatel verrieben dunkelblauen, metallischen Oberflächenschimmer zeigend. Schmp. 223—224°.

Jacobsen<sup>1)</sup> dargestellten » $\alpha$ -Amidomesitylensäure«; wie diese zeigte auch sie bei directer Sonnenbeleuchtung eine prächtig blauviolette Fluorescenz. Löslichkeit:

Wasser: kalt sehr schwer, heiss ziemlich schwer. — Benzol: kochend schwer, kalt sehr schwer. — Alkohol: kochend leicht, kalt viel weniger. — Mineralsäuren: leicht; Kaliumacetat fällt reichlich. — Alkalien und Soda: leicht.

0.1523 g Sbst.: 0.3659 g CO<sub>2</sub>, 0.0939 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 721 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef. » 65.52, » 6.84, » 8.73.



wurde aus dem nach Gnehm's Angaben<sup>2)</sup> leicht darstellbaren Dichlororthonitrobenzaldehyd vom Schmp. 137° erhalten:

Je 3 g Dichlornitrobenzaldehyd werden mit einer warmen Lösung von 30 g Eisenvitriol und unter Schütteln mit so viel concentrirtem Ammoniak versetzt, dass die Dämpfe deutlich alkalische Reaction zeigen. Nachdem die Mischung noch einige Minuten auf 90—100° erhitzt war, nahm ein Dampfstrom den Dichlororthoamidobenzaldehyd<sup>3)</sup> in schwach gelblichen Massen mit fort, welche sich beim Stehen im Eisschrank durch Ausscheidung wolkenartig zusammengehäufter, gelber

<sup>1)</sup> siehe die früheren Citate.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 753 [1884]. Gnehm und Bänziger, diese Berichte 29, 876 [1896]. E. Bänziger, »Zur Kenntniss des 2.5-Dichlorbenzaldehyds«, Inaug.-Diss., Zürich 1896.

<sup>3)</sup> Das Paranitrophenylhydrazon des Dichlororthoamidobenzaldehyds scheidet sich aus dem Gemisch concentrirt-alkoholischer Lösungen äquimolecularer Mengen von Paranitrophenylhydrazin (0.46 g) und Dichloramidobenzaldehyd (0.57 g) auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure als pulvrig-krySTALLINISCHER, rother Niederschlag ab (0.8 g, Schmp. 293°); aus dem Filtrat durch Wasser weitere 0.8 g fällbar.

Einmal aus kochendem Pyridin + Xylol umkrystallisirt, ist das Präparat rein. Bräunlichrothe, aus Nadelchen bestehende Wärrchen, Schmp. 295° (umcorr.); vor dem Schmelzen tritt Sintern und Bräunung, nach dem Schmelzen schwache Gasentwicklung ein. Alkohol und Benzol lösen auch siedend schwer, leichter kochendes Xylol oder Cumol: Pyridin löst kalt leicht, heiss sehr leicht, Amylalkohol löst kalt schwer, siedend leichter, Ligroin löst fast garnicht.

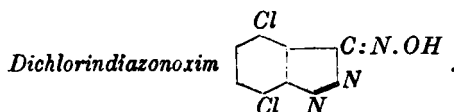
0.1398 g Sbst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.043 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst.: 31 ccm N (15°, 719 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 48.00, H 3.08, N 17.23.

Gef. » 48.15, » 3.41, » 17.41.

Nädelchen auf insgesamt 2.3 g (Schmp. ca. 70°) vermehrten. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Aldehyd, wie Bänziger in seiner Dissertation angiebt, bei 84–85°.

Zum Zweck der Oximirung wurden 5 g (ganz rein) in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 3.7 g salzsaurem Hydroxylamin, in 5 ccm Wasser + 15 ccm heissem Alkohol befindlich, und dann mit soviel concentrirtem Ammoniak versetzt, dass der Geruch desselben eben deutlich hervortrat; ein Theil des Oxims krystallisirte über Nacht in farblosen Nadeln aus, der Rest schied sich beim Ansäuern mit Eisessig und Verdünnen mit Wasser ab. Ausbeute an (bei 175–176° schmelzendem, also reinem) Rohproduct 5 g.



Eine durch ganz schwaches Erwärmen hergestellte Lösung von 5 g Dichlororthoamidobenzaldoxim in 180 ccm Eisessig + 40 ccm Aether wird nach Zusatz von 5 ccm Wasser unter fleissigem Rühren auf – 5° abgekühlt und ohne Rücksichtnahme auf die breiartige Abscheidung von Oximkrystallen mit einer sehr concentrirten Lösung von 1.73 g Natriumnitrit tropfenweise derartig versetzt, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Die schliesslich klare und orangeroth gefärbte Lösung giesst man, nachdem sie 10 Minuten bei 0° gestanden hat, in viel Eiswasser, wodurch 4.2 g ockergelbe Krystallflocken (Schmp. 130°) gefällt werden (Filtrat L<sub>1</sub>). Kocht man dieselben kurze Zeit mit 30 ccm siedendem Alkohol (Gasentwicklung?) und filtrirt nach dem Erkalten, so bleiben von jenen 4.2 g nur noch 1.7 g zurück, aber in so reinem Zustand (Schmp. 166°), dass sie zur Darstellung des Dichlorazidobenzaldehyds direct verwendbar sind; das alkoholische Filtrat = L<sub>2</sub>.

Um das Dichlorindiazonoxim vollends zu reinigen, wird es aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Goldbronzefarbige, metallisch schimmernde Nädelchen, unter Aufschäumen und Bräunung bei 168.5° (corr.) schmelzend.

Löslichkeit: Wasser: kalt schwer, heiss ziemlich leicht (beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Nadeln). Alkohol: kalt schwer, heiss viel leichter (beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Nadeln). Benzol: kalt ziemlich schwer, heiss leicht. Xylol: kalt schwer, heiss leicht. Ligroin: kalt sehr wenig, heiss schwer.

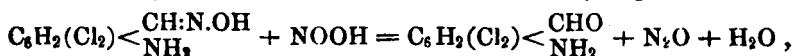
0.1812 g Sbst.: 0.2578 g CO<sub>2</sub>, 0.0278 g H<sub>2</sub>O. — 0.1344 g Sbst.: 24.9 ccm N (23.5°, 724 mm). — 0.1414 g Sbst.: 26.1 ccm N (25°, 723 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber. C 38.89, H 1.39, N 19.45.

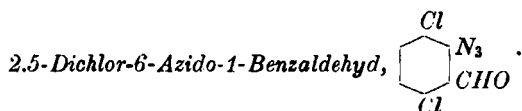
Gef. » 38.80, » 1.70, » 19.70, 19.52.

Die essigsäure Lösung färbt sich, ähnlich wie die des Dimethylindiazonoxims von Bamberger und Weiler, nach Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin, beim Erwärmen roth. Verdünnte Mineralsäuren lösen in der Kälte nicht, beim Erwärmen wirken sie zersetzend. Aetzalkalien nehmen das Dichlorindiazonoxim in der Kälte schwierig, warm leicht auf; doch trübt und entfärbt sich die gelbe Lösung sehr bald in Folge der Umlagerung in den Dichlorazidobenzaldehyd.

Neben dem Dichlorindiazonoxim entsteht bei der Diazotirung des Dichloramidobenzaldoxims Dichlororthoamidobenzaldehyd<sup>1)</sup>. Zur Isolirung desselben wird L<sub>1</sub> nach dem Neutralisiren ausgeäthert und der Rückstand des Aetherextractes (0.5 g) zusammen mit dem Verdunstungsrückstand von L<sub>2</sub> (2.2 g) der Dampfdestillation unterworfen. Zuerst geht noch ein wenig Azidoaldehyd vermisch mit Dichloramidobenzaldehyd, später nur noch dieser über, im Kühler zu gelben Krystallen erstarrend. Durch Filtration des zuvor auf 0° abgekühlten Condensats erhält man 1.3 g Dichlororthoamidobenzaldehyd (Schmp. 81—83°), der nach einmaligem Umkrystallisiren bei 84—85° schmilzt, also rein ist. Seine Bildung aus dem Amidobenzaldoxim und salpetriger Säure:



entspricht den bekannten Beobachtungen von Claisen und Manasse<sup>2)</sup> über die Wechselwirkung zwischen Isonitrosokörpern und salpetriger Säure.



Wenn man das Dichlorindiazonoxim (0.4 g) mit Wasser (10 ccm) und 60-procentigem Kali (1.5 ccm) verrührt, so löst es sich zu einer trüben, rothbraunen Flüssigkeit auf, welche sofort die Anwesenheit des dabei entstehenden Azidoaldehyds durch den höchst charakteristischen Geruch verräth. Treibt man nach etwa 18-stündigem Stehen einen kräftigen Dampfstrom durch die Lösung, so nimmt er das Umlagerungsproduct in weissen Krystallen mit sich; nebenher entstehen ganz geringe Mengen Dichloramidobenzaldehyd.

Zweckmässiger benutzt man als umlagerndes Agens kochendes destillirtes Wasser; die gelbe Lösung, welche beim Eintragen des Dichlorindiazonoxims in dieses entsteht, entfärbt sich nach wenigen Augenblicken, wird milchig und enthält nun an Stelle des Oxims Azidoaldehyd. Als durch eine wässrige Suspension von 0.3 g

<sup>1)</sup> und andere Körper, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2176 [1888] und 22, 530 [1889]. Vgl. auch Ann. d. Chem. 274, 71.

**Dichlorindiazonoxim** ein Dampfstrom gesendet wurde, entführte er 0.27 g **krystallisirten**, ganz farblosen **Dichlororthoazidobenzaldehyd**, welcher — aus dem auf 0° gekühlten Condensat abfiltrirt — direct bei 84° schmolz, während der Schmelzpunkt des ganz reinen Präparats bei 86—86.3° (corr.) liegt.

Aus erkaltendem Petroläther lange, seidenglänzende, weisse Nadeln, leicht mit Dampf flüchtig und demselben einen intensiven, süsslich stechenden Geruch (Orthoazidoaldehyd-Geruch) ertheilend; in Wasser bei Siedetemperatur schwer, in der Kälte sehr schwer löslich und daraus in wolkenartig angehäuften Nadeln krystallisirend. Alkohol löst in der Hitze sehr leicht, kalt viel schwerer, Benzol schon in der Kälte leicht. Bisulfitlösung nimmt die Krystalle auf und scheidet sie auf Zusatz von Soda wieder ab.

0.1754 g Sbst.: 0.2502 g CO<sub>2</sub>, 0.0268 g H<sub>2</sub>O. — 0.132 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 722 mm). — 0.114 g Sbst.: 20.9 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1395 g Sbst.: 0.1839 g AgCl. — 0.24 g Sbst.: 0.3182 g AgCl.

Eine weitere Chlorbestimmung wurde in der Weise nach Carius ausgeführt, dass die Menge des unverbrauchten Silbernitrats durch Titration mit Rhodankalium festgestellt wurde; Näheres darüber in der Dissertation von Ed. Demuth<sup>1)</sup> S. 83. Resultat: 32.9 pCt. statt 32.87 pCt. Chlor.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber. C 38.89, H 1.39, N 19.45, Cl 32.87.

Gef. » 38.90, » 1.69, » 19.51, 19.67, » 32.61, 32.8, 32.9.

#### *Dichlorazidobenzaldehyd-Paranitrophenylhydrazon.*

Möglichst concentrirte, alkoholische Lösungen vom Azidoaldehyd (0.43 g) und Paranitrophenylhydrazin (0.31 g) werden gemischt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; es entsteht ein orangegelber Krystallbrei, welcher nach zwei Stunden abgesaugt 0.4 g wiegt und ohne Weiteres rein ist; dem Filtrat können, durch Wasser ausfällbar, weitere 0.2 g entnommen werden.

Aus erkaltendem Alkohol orangegelbe, flockige Nadelchen, sich etwa gegen 155° unter Aufblähen zu einer bräunlichen Masse zersetzend, welche sich bei 233—234° (corr.) zu einer rothbraunen Schmelze verflüssigt. Alkohol löst kalt schwer, heiss leichter; Xylol löst kalt ziemlich schwer, kochend leicht (mit weingelber Farbe), Pyridin löst leicht; ein Tropfen des Letzteren wird von den Krystallen des Hydrazons aufgesaugt, indem die Farbe derselben in Schwefelgelb umschlägt (Additionsproduct?). Wasser und Ligroin nehmen fast nichts auf. In verdünnter Natronlauge ist es kaum löslich, auf Alkoholzusatz tritt tiefe Violettfärbung ein, beim Verdünnen mit Wasser wieder Umschlag in Orange (Hydrolyse des Salzes).

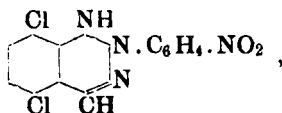
<sup>1)</sup> Reichenberg-Zürich 1899.

0.1201 g Sbst.: 0.1955 g CO<sub>2</sub>, 0.026 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 25.9 ccm N (18.5°, 717 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 44.44, H 2.28, N 23.93.

Gef. » 44.39, » 2.40, » 23.95.

Erhitzt man das in Glycerin suspendirte (weniger gut das trockne) Hydrazon allmählich auf 170° und belässt es einige Zeit auf dieser Temperatur, so zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung, und man erhält eine orangegelbe, bei ganz geringer Abkühlung zu einem Krystallbrei erstarrende, klare Flüssigkeit. Wenn man nun soviel Alkohol in der Hitze hinzufügt, dass Alles in Lösung geht, so scheiden sich bei langsamem Erkalten lange, seidenglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 233—234° ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser zum Filtrat noch zu vermehren ist. Durch Krystallisation aus siedendem Benzol steigt der Schmelzpunkt auf die constant bleibende Höhe von 234—235° (corr.). Ob dieses Umwandlungsproduct des *p*-Nitrophenylhydrazons ein Phentriazinderivat ist,

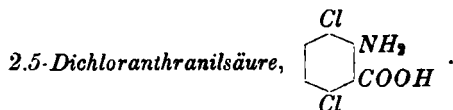


was das Resultat der Stickstoffbestimmung:

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 17.33. Gef. N 17.71,

als möglich erscheinen lässt, muss noch festgestellt werden.

## 2.5-Dichlor-6-Azido-1-Benzaldehyd und Aetzlaugen.



0.9 g Dichlorazidobenzaldehyd wurden 8 Stdn. der Einwirkung von 20 ccm kochender normaler Natronlauge überlassen und dann mit Dampf destillirt; die übergehenden Oeltröpfchen werden weitere 7 Stdn. mit Lauge gekocht und abermals mit Dampf behandelt. Das nun noch Uebergehende (0.03 g) scheint den Reactionen nach Dichloramidobenzaldehyd (und vielleicht auch Dichloramidobenzylalkohol?) zu enthalten. Die rückständige, von braunen (wegen Substanzmangel nicht näher untersuchten) Flocken durchsetzte Lösung wurde, nachdem sie zur Entfernung von Spuren nichtsaurer Beimengungen durch Ausäthern befreit war, auf dem Wasserbade eingengt, nochmals filtrirt und nach dem Abkühlen schwach mit Salzsäure angesäuert. Der dadurch ausgefallte Krystallbrei (0.45 g, Schmp. 148°), dem sich durch Ausäthern des Filtrats weitere 0.15 g hinzugesellen lassen, wird aus kochendem Wasser (Thierkohle) umkrystallisirt.

Weisse, seidenglänzende, bei 154.5—155°(corr.) schmelzende Nadeln, deren alkoholische oder Glycerin-Lösung auch bei directer Sonnenbeleuchtung nicht fluorescirt. Wasser löst kalt ziemlich schwer, kochend leicht, Alkohol löst sehr leicht, Benzol löst kalt mässig, siedend leicht, Lignoïn löst schwer in der Kälte, etwas leichter in der Hitze. Die Säure giebt, in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Nitrit versetzt, eine Diazoniumlösung.

0.1429 g Sbst.: 0.2125 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 731 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.80.

Gef. » 40.55, » 2.75, » 7.00.

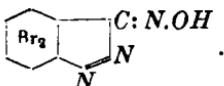
**Dibrom-Orthoamidobenzaldoxim,** 

Die Lösung von 1 g (1 Mol.) Dibromorthoamidobenzaldehyd (Darstellung s. im Anhang) in 50 ccm warmem Alkohol wird mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und soviel starkem Ammoniak versetzt, dass der Geruch des Letzteren scharf hervortritt. Nachdem die Mischung mehrere Stunden bei etwa 90° in einem bedeckten Gefäss gestanden hat, ist die anfänglich gelbe Farbe verblasst, und beim Abkühlen krystallisiren 0.8 g des in der Ueberschrift bezeichneten Oxims in reinem Zustand aus. Das Filtrat liefert beim Verdünnen mit Wasser weitere 0.23 g, aus welchen durch Alkoholkrystallisation noch 0.14 g reines Oxim zu erhalten sind.

Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 189° (corr.). Wasser löst fast garnicht, Alkohol löst kochend leicht, kalt mässig, Lignoïn löst siedend recht leicht, kalt viel weniger, Benzol löst kalt wenig, heiss viel reichlicher.

0.3171 g Sbst.: 11.4 ccm N (16.5°, 716 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 9.52. Gef. N 9.35.

**Dibromindiazonoxim,** 

Die Lösung von 1 g (1 Mol.) des Vorigen in 60 ccm warmem Eisessig wird mit wenig Wasser und nach dem Abkühlen auf 0° mit der concentrirten Lösung von 0.25 g (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Etwas zuvor auskrystallisirtes Aldoxim löst sich während der (bei 0° durchzuführenden) Diazotirung wieder auf; zum Schluss hat man eine orangegelbe, klare Flüssigkeit, aus welcher sich beim Reiben der Gefässwand ein gelbes Krystallpulver auszuschcheiden beginnt. Nach viertelstündigem Stehen wird mit Eiswasser verdünnt und abgesaugt.

(Das gelbe Filtrat liefert, nach dem Alkalisiren der Dampfdestillation unterworfen, wenig unreinen Dibromazidobenzaldehyd, s. unten.)

Der Filterinhalt — 0.9 g fast reines Dibromindiazonoxim — wird zum Zwecke der Analyse mit wenig Holzgeist ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und nun aus Benzol umkrystallisirt.

Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche bei etwa 178° unter Bräunung zu sintern beginnen und bei 182° (corr.) unter ziemlich lautem Knall detoniren; das Schmelzröhrchen ist mit Russ überzogen.

Wasser löst kalt fast garnicht, beim Kochen lagert es das Oxim in den Azidoaldehyd um (milchige Emulsion). Aethyl- und Methyl-Alkohol nehmen es kalt schwer, siedend etwas leichter, Aceton löst auch in der Hitze schwer, Xylol löst kalt ziemlich leicht, kochend sehr leicht (Zersetzung?) auf.

$\alpha$ -Naphthylamin färbt die essigsäure Lösung erst beim Erwärmen roth, beim Abkühlen wird die Farbe intensiver.

Aetzlaugen nehmen das Oxim in der Kälte sehr schwierig, viel leichter in der Wärme mit orangegelber Farbe auf; doch verwandelt sich die klare Lösung sehr rasch unter gleichzeitiger Entfärbung in eine Emulsion infolge der Umlagerung des Dibromindiazonoxims in den Dibromorthoazidobenzaldehyd; eigenthümlich ist die Plötzlichkeit, mit welcher diese Emulsionsbildung in der klaren Flüssigkeit eintritt.

0.1588 g Sbst.: 20 ccm N (17°, 715 mm.)

$C_7H_3Br_2N_3O$ . Ber. N 13.77. Gef. N 13.71.



Lässt sich aus dem Dibromindiazonoxim durch Behandlung mit kochendem Wasser herstellen; zweckmässiger benutzt man aber zur Umlagerung Aetzlaugen und zwar in folgender Weise:

Das aus 0.5 g Dibromamidobenzaloxim in oben angegebener Weise bereite Indiazonoxim wird noch filterfeucht in 50 ccm Wasser suspendirt und mit 0.6 ccm Kalilösung (1:3  $H_2O$ ) versetzt. Leitet man in diese Suspension einen Dampfstrom bis fast zum beginnenden Sieden, so erhält man zunächst eine orangegelbe Lösung des Dibromindiazonoximsalzes, welche sich indess sehr schnell entfärbt und milchig wird. Man kühlt nun rasch mit Wasser ab und erzielt auf diese Weise eine Abscheidung feiner, weisser, seidenglänzender Nadelchen (0.41 g) von unreinem, bei etwa 60° schmelzendem Azidoaldehyd. Beim Einengen seiner, mit etwas Thierkohle entfärbten, heissen, petrol-ätherischen Lösung krystallisirt er in glänzenden, farblosen Prismen; in der Mutterlauge befindet sich Dibromorthoamidobenzaldehyd.

Schmp. 75.5—76° (corr.); gegen 100° beginnt Gasentwicklung. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig und demselben den charakteristi-

schen Orthoazidoaldehydgeruch ertheilend. Wasser löst in der Kälte äusserst wenig, siedend schwer (beim Erkalten wolkenartig angehäuften Nadelchen); Alkohol löst kalt mässig, kochend sehr leicht, Benzol löst schon kalt sehr leicht, Petroläther löst kalt sehr wenig, heiss viel reichlicher.

0.2066 g Sbst.: 0.2098 g CO<sub>2</sub>, 0.0205 g H<sub>2</sub>O. — 0.1581 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.5°, 729.5 mm). — 0.1601 g Sbst.: 0.1968 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O. Ber. C 27.54, H 0.98, Br 52.46, N 13.77.

Gef. » 27.69, » 1.10, » 52.87, » 13.87.



0.95 g Dibromorthoazidobenzaldehyd — wir mussten aus Substanzmangel die aus den Mutterlaugen stammenden, nicht ganz reinen Parthien verwenden — wurden 12 Stdn. lang mit 30 ccm Kalilauge (1:3) unter Rückfluss gekocht, dann durch einen Dampfstrom von 0.3 g eines gelben, unscharf unter 100° schmelzenden, hauptsächlich aus Dibromorthoamidobenzaldehyd bestehenden Körpers befreit, von 0.1 g braunem Harz abfiltrirt und auf dem Wasserbade etwas eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich prächtig perlmutterglänzende Blättchen von dibromanthranilsaurem Kalium aus, leicht in Wasser löslich und durch Lauge in hübsch krystallisirter Form wieder fällbar. Das Salz erscheint aus verdünnter, heisser Kalilauge beim Erkalten in weissen, borsäureähnlichen Schüppchen. Die aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Dibromanthranilsäure wurde aus kochendem, verdünntem Alkohol (Thierkohle) umkrystallisirt:

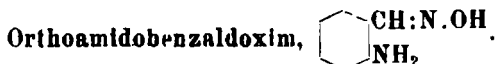
Weisse, seidenglänzende Nadeln, bei 235—236° (corr., Bad auf 200° vorgeheizt) unter Gasentwicklung schmelzend. Löslichkeit:

Wasser: kochend sehr schwer, kalt äusserst schwer. Alkohol: kalt leicht, heiss sehr leicht. Xylol: kalt schwer, heiss sehr leicht. Ligroin: heiss sehr schwer, kalt fast garnicht. Die Säure ist diazotirbar.

0.1998 g Sbst.: 9 ccm N (17.5°, 713 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> Ber. N 4.74. Gef. N 4.88.

Wir verfügten gerade über soviel Substanz, um diese eine Analyse ausführen zu können.



Da wir bei der Reduction des Orthonitro- zum Orthoamido-Benzaldehyd etwas bessere Ausbeuten erzielt haben als unsere Vorgänger<sup>1)</sup>, so theilen wir unsere Versuchsanordnung mit:

<sup>1)</sup> Friedländer, diese Berichte 15, 2572 [1882]; Friedländer und Göhring, diese Berichte 17, 456 [1884]; Friedländer und Eliasberg, diese Berichte 25, 1752 [1892].

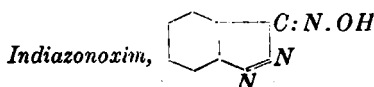
8 g ganz reiner *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in einer etwa 90° heissen Lösung von 140 g Eisenvitriol in 240 ccm Wasser + 3 ccm  $\frac{1}{2}$  normaler Salzsäure suspendirt und unter Schütteln mit 25 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt; der mit Pfropfen und Luftkühlrohr verschlossene Kolben wurde so lange in 90° warmem Wasser umgeschwenkt (wenige Minuten), bis sein Inhalt gelb war; nach Zusatz weiterer 10 ccm Ammoniak wiederum Schütteln bei 90° bis zum abermaligen Umschlag von Grün in Gelb. Diese Operation wird ein drittes Mal wiederholt (Gesamtverbrauch also 55 ccm Ammoniak) und dann noch so viel Ammoniak hinzugefügt, dass die nach Wegnahme des Korks entweichenden Dämpfe Lakmuspapier deutlich bläuen. Der wesentliche Vortheil des Verfahrens liegt in der stufenweisen Zugabe des Ammoniaks.

Sofort nach beendigter Reduction wird der Amidobenzaldehyd mit Dampf abdestillirt, welcher ihn in Gestalt ganz schwach grüngelblicher, fast weisser, perlmutterglänzender Blätter (Schmp. 39—40°, Sintern bei 37°, also rein) mit sich nimmt; sobald das Destillat klar ist, wechselt man die Vorlage. Fraction I, auf 0° abgekühlt, liefert beim Filtriren 3.45 g; Fraction II wird zusammen mit dem Filtrat von I mit Kochsalz gesättigt und für sich abdestillirt; sie ergibt weitere 1.2 g in Krystallen abgeschiedenen Aldehyds (Schmp. 36—39°). Rechnet man noch die aus der wässrigen Mutterlauge durch Aetherextraction hinzukommenden Antheile von 0.12 g hinzu, so ergibt sich eine Gesamtausbeute von ca. 75 pCt. der theoretischen. Nebenbei bemerkt, lässt sich der ganz reine Amidobenzaldehyd Monate lang (vielleicht auch länger) unzersetzt aufbewahren.

Zum Zweck der Oximierung wurden 8 g des reinen Präparats (1 Mol.) mit einer 30° warmen Mischung von 13.8 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.), gelöst in 40 ccm Wasser + 33.3 g Aetzkali (Alkohol deparatum, 9 Mol.) in 100 ccm Wasser versetzt. Wenn man die Oeltröpfchen des geschmolzenen Aldehyds durch fleissiges Rühren gut vertheilt und die Temperatur langsam auf 60° erhöht, so erzielt man durch halbstündige Digestion eine völlig klare und farblose Lösung, welche — unter 0° abgekühlt und mit Eisessig unter Vermeidung wesentlicher Temperatursteigerung tropfenweise angesäuert — das Amidobenzaldoxim in tadellos reinem Zustand (Schmp. 134—135°) als schneeweissen Krystallbrei ausscheidet (8.3 g); der Filtratanteil wird mit Aether gesammelt und durch Auflösen in verdünnter Lauge und Wiederfällen mit Essigsäure gereinigt (0.26 g, Schmp. 132—133°). Gesamtausbeute demnach 95 pCt. der Theorie.

Uebrigens ist die Isolirung des Orthoamidoaldehyds — falls es sich um die Darstellung des Aldoxims handelt — unnöthig. Wir reducirten 4 g Orthonitrobenzaldehyd und leiteten den, den Amidoaldehyd mit sich führenden Dampfstrom in eine Vorlage, in welcher sich

bereits 6.9 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) und 16.6 g Kali (9 Mol.), in ganz wenig Wasser gelöst, befanden. Wenn man das Condensat in diese Mischung unter fleissigem Schütteln eintropfen lässt, verschwindet die gelbe Farbe und das suspendirte Oel erstarrt sehr bald fast vollständig. Sobald der Ablauf nicht mehr gefärbt ist, unterbricht man den Dampfstrom und erwärmt die Vorlage noch einige Minuten auf 50°. Die nun ganz farblose und klare Flüssigkeit scheidet bei der Neutralisation mit Eisessig 2.78 g schneeweisse, seideglänzende Nadeln des reinen Orthoamidobenzaloxims ab. (77 pCt. der theoretischen, auf Nitroaldehyd berechneten Ausbeute.)



0.5 g Orthoamidobenzaloxim (nicht mehr auf ein Mal!) werden mit 5 ccm unter 0° abgekühlter concentrirter Salzsäure verrieben und bei -5° tropfenweise mit 1.5 ccm Natriumnitritlösung (1:5 H<sub>2</sub>O) (1 Mol.) unter fleissigem Umrühren versetzt; der anfangs farblose Brei verwandelt sich dabei in eine klare, orangegelbe Lösung. Zur Abscheidung des Indiazonoxims neutralisire man den grössten Theil der Salzsäure bei 0° mit Kalilauge (1:3 H<sub>2</sub>O), den Rest mit gesättigter Kaliumacetatlösung; dabei scheiden sich reichlich 0.4 g eines gelben, bei 110—115° schmelzenden Krystallpulvers ab. [Das (mit  $\alpha$ -Naphtholat kuppelnde) Filtrat verarbeite man direct auf Orthoazidobenzaldehyd, indem man es nach der Neutralisation mit Dampf behandelt; man erhält etwa 0.06 g Aldehyd.] Diese 0.4 g müssen wiederholt (abwechselnd) aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt werden, um ganz reines Indiazonoxim (0.1 g) zu liefern. Die Trockenrückstände der alkoholischen und benzolischen Mutterlaugen liefern — mit Dampf destillirt — 0.08 g Orthoazidobenzaldehyd (s. unten).

Indiazonoxim erscheint aus erkaltendem Alkohol in diamantglänzenden, goldgelben Nadeln, welche bei 160—160.5° (corr.) unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Kaltes Wasser löst es schwierig, aber merkbar; beim Erwärmen erhält man eine klare goldgelbe Lösung, welche sich jedoch sehr rasch (auffallend plötzlich) unter Entfärbung in eine Emulsion des gleich zu beschreibenden Orthoazidobenzaldehyds verwandelt. Aetzlaugen lösen Indiazonoxim mit orangegelber Farbe auf und setzen es auf sofortigen Zusatz von Salzsäure in gelblichen Nadelchen wieder ab; lässt man aber die alkalische Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt man sie einige Sekunden, so trübt und entfärbt sie sich in Folge der Umlagerung des Oxims in den Azidoaldehyd. (Bei dem oben beschriebenen Dimethylindiazonoxim verläuft die entsprechende Isomerisation noch geschwinder.)

$\alpha$ -Naphthylamin röthet die eisessigsäure Lösung schon nach wenigen Secunden (beim Homologen noch nicht nach mehreren Minuten); beim Erwärmen wird die Farbe sehr intensiv.

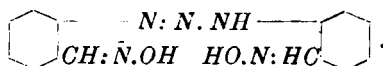
0.1588 g Sbst.: 0.3333 g  $\text{CO}_2$ , 0.0504 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1270 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 714 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 57.14, H 3.40, N 28.60.

Gef. » 57.24, » 3.52, » 28.72.

Diazotirt man Orthoamidobenzaldoxim in verdünnt-salzsaurer Lösung, so erhält man statt des Indiazonoxims

*Orthoaldoximophenylazo-orthoaldoximoanilid*,



1 g Orthoamidobenzaldoxim wird mit der äquimolekularen Menge  $\frac{1}{5}$ -normaler Salzsäure (37.8 ccm) unter schwacher Erwärmung (bis höchstens 50°) verrieben und dadurch allmählich klar in Lösung gebracht. Setzt man zu der auf — 5° abgekühlten Flüssigkeit 0.52 g in wenig Wasser befindliches Natriumnitrit (die Temperatur bleibe dabei unter — 3°) so fallen eigelbe Flocken aus, welche, nach viertelstündigem Stehen bei 0° abfiltrirt, etwa 80 pCt. der für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  berechneten Ausbeute betragen; da das Filtrat, nach dem Alkalisiren der Dampfdestillation unterworfen, etwas Orthoazidobenzaldehyd liefert, ist der Ertrag noch grösser.

Das eigelbe, sich mit der Zeit bräunlich färbende Reactionsproduct konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden; aus den verschiedensten Solventien kam es stets nur amorph heraus. Es beginnt sich bei 73—74° zu zersetzen (Volumzunahme und Gasentwicklung) und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in ein braunes Harz. Zum Unterschied vom Dimethylindiazonoxim wird es — selbst filterfeucht — von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen; allmählich eintretende Lösung beruht offenbar auf gleichzeitiger Zersetzung; die so erhaltene Flüssigkeit kuppelt tief roth mit  $\alpha$ -Naphtholat und enthält vermuthlich das Diazoniumsalz des Amidobenzaldoxims.

$\alpha$ -Naphthylamin ruft in der eisessigsäuren Lösung schon in der Kälte augenblicklich intensiv violettrothe Färbung hervor, welche sich beim Erwärmen vertieft, um beim Abkühlen eine violettrothe Nuance anzunehmen.

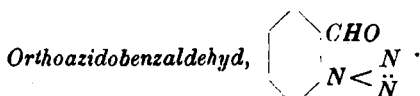
Alle diese Erscheinungen — zusammen mit dem Resultat der Analyse — veranlassen uns, das amorphe (ob ganz reine?) Diazotirungsproduct als Azoamid (Diazoamidokörper) anzusprechen. In Petroläther und Wasser ist es fast garnicht, in Benzol und Aether in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen und in Chloroform und Aceton leicht (mit röthlich brauner Farbe) löslich.

Da Gewichtconstanz im Vacuum nicht erzielt wurde, kam die Substanz nach 12-stündigem Verweilen über Schwefelsäure zur Analyse.

0.1350 g Sbst.: 0.293 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1439 g Sbst.: 0.3111 g CO<sub>2</sub>. — 0.0859 g Sbst.: 19.2 ccm N (14.5°, 726 mm). — 0.0687 g Sbst.: 15.3 ccm N (15.5°, 726 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 59.3, H 4.6, N 24.7.

Gef. » 59.2, 58.97, » 4.95, » 25., 24.80.



Nachdem 2 g Orthoamidobenzaldoxim in eben angegebener Weise diazotirt sind, lässt man zu dem (nicht erst abzufiltrirenden) auf —5° abgekühlten Brei des amorphen eigelben Azoanilids 20 ccm zehnfach-normaler Kalilauge zufließen, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Die sich alsbald völlig klärende, orangegefärbte Flüssigkeit trübt sich im Verlauf etwa einstündigen Stehens, entwickelt den charakteristischen Geruch der Orthoazidoaldehyde und beginnt farblose, seideglänzende Nadeln abzuscheiden. Nachdem der Ansatz bei Zimmertemperatur 5 Stunden sich selbst überlassen ist, treibt man den Azidoaldehyd (in langhalsigem Kolben, starkes Aufschäumen!) mit Dampf über und erhält aus dem auf 0° abgekühlten Destillat 0.76 g vom Schmp. 35–36.5°; das Filtrat liefert, nach dem Sättigen mit Kochsalz für sich destillirt, eine weitere Menge festen Aldehyds.

Die Mutterlauge des Condensats giebt an Aether ein gelbes Oel (B) ab (3.25 g aus 40 g Amidobenzaldoxim), von welchem ebenso wie von der dunkelrothbraunen Rückstandslauge (C) sogleich die Rede sein wird.

Orthoazidobenzaldehyd erhält man ferner aus dem Indiazonoxim sowohl beim Erwärmen seiner rein wässrigen wie der ätzalkalischen Lösung. Schon oben wurde erwähnt, mit welcher Plötzlichkeit die Umlagerungserscheinung eintritt.

Am einfachsten stellt man den Orthoazidobenzaldehyd dar, indem man 0.5 g Orthoamidobenzaldoxim in concentrirt salzsaurer Lösung (s. oben unter »Indiazonoxim«) diazotirt und nach beendetem Nitritzusatz die orangegelbe Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur mit Kalilauge (1:3) bis zur alkalischen Reaction versetzt. Leitet man nun durch die mit gelbem Indiazonoxim durchsetzte Flüssigkeit (L) einen kräftigen Dampfstrom, so wird sie zunächst klar, trübt sich aber alsbald milchig und giebt an den Wasserdampf Orthoazidobenzaldehyd ab, welcher in glänzend weissen Kryställchen übergeht. Ausbeute durchschnittlich 0.38 g.

Orthoazidobenzaldehyd krystallisirt aus Alkohol oder Petroläther in glasglänzenden, wasserhellen, dicken Platten, welche ähnlich wie

Kochsalzkrystalle lamellar übereinandergeschichtet sind und bei  $37.5^{\circ}$  schmelzen. Leicht mit Dampf flüchtig und demselben einen sehr intensiven und eigenthümlichen, stechend süsslichen Geruch ertheilend. Heisses Wasser löst ziemlich schwierig und setzt den Aldehyd beim Erkalten in langen Nadeln ab; in Alkohol und warmem Petroläther ist er leicht, in Aether, Benzol, Aceton spielend löslich.

Die Krystalle des Orthoazidobenzaldehyds sind nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Professor Grubenmann anscheinend asymmetrisch und von sämtlichen Pinakoidflächen begrenzt.

Zur Analyse ist zu bemerken, dass die Substanz auch in trockenem Zustand flüchtig ist: 0.5 g nahmen in 24 Vacuumstunden über concentrirter Schwefelsäure um 0.8 mg ab.

0.0825 g Sbst.: 22.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 718 mm). — 0.1347 g Sbst.: 0.2821 g  $\text{CO}_2$ , 0.049 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1941 g Sbst.: 0.4071 g  $\text{CO}_2$ , 0.0688 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 57.14, H 3.4, N 28.60.

Gef. » 57.12, 57.2, » 4.03, 3.94<sup>1)</sup> » 28.84.

*Nebenproducte von der Darstellung des Orthoazidobenzaldehyds aus  
Orthoaldoximophenylazo-orthoaldoximoanilid.  
(Orthoamidobenzaldehyd und Anthranilsäure.)*

B wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure extrahirt. Der Aetherextract hinterlässt 1.64 g eines dunklen Oeles, in welchem die Gegenwart von Orthoazidobenzaldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) festgestellt wurde; man erhielt reine Orthoazidobenzoesäure vom Schmp.  $144.5^{\circ}$  (s. unten).

Die salzsaure Schicht, unmittelbar nach der Trennung von der ätherischen Schicht alkalisirt und mit Aether extrahirt, ergiebt ein gelbes harziges Oel (1.07 g), das, in alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, einen scharlachrothen, flockigen Niederschlag abscheidet. Nach wiederholter Krystallisation aus Xylol, Benzol und Alkohol erhält man diamantglänzende, rothe Blättchen vom Schmp.  $218^{\circ}$ , welche identisch sind mit dem Product der Einwirkung von *p*-Nitrophenylhydrazin auf reinen Orthoamidobenzaldehyd. Löslichkeit:

Ligroin und Petroläther: fast garnicht. Benzol: kalt sehr schwer, heiss leichter (weingelb, beim Abkühlen rothe Nadeln). Xylol: siedend leicht, kalt schwer (weingelb). Alkohol: kalt schwer, heiss mässig leicht (beim Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen rubinrothe, metallisch glänzende Prismen mit blauem Oberflächenschimmer).

0.1204 g Sbst.: 24.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 713 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. N 21.87. Gef. N 21.82.

<sup>1)</sup> Die H-Bestimmungen sind zu hoch ausgefallen, weil (wie sich erst zu spät ergab) der bei der Verbrennung benutzte, käufliche Sauerstoff Wasserstoff enthielt.

Die alkalische Lösung C wurde eben angesäuert, von voluminösen rothbraunen Flocken F abfiltrirt und ausgeäthert; aus dem Aetherrückstand liessen sich beträchtliche Mengen reiner Anthranilsäure (Schmp. 144—145°) isoliren, deren Entstehung bei Berücksichtigung des später folgenden Abschnitts über die Einwirkung von Aetzlauge auf Orthoazidobenzaldehyd ohne Weiteres verständlich ist. F scheint Orthoamidobenzaldoxim zu enthalten, doch gelang es nicht, dies mit Sicherheit festzustellen. Näheres darüber in der Dissertation von Ed. Demuth, S. 40—43.

*Phenylhydrazon des Orthoazidobenzaldehyds*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} : N_2H.C_6H_5$ .

Fällt beim Vermischen concentrirt alkoholischer Lösungen äquimolekularer Mengen von Azidoaldehyd und Phenylhydrazin (event. nach Zusatz von wenig Wasser) als gelber Krystallbrei aus (93 pCt. der Theorie), welcher sich nach zwölfstündigem Stehen in compacte, glänzende Säulen verwandelt.

Aus erkaltendem Alkohol oder Ligroïn erhält man strohgelbe, dicke, glasglänzende Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen, bei 101.5—102° schmelzend. Löslichkeit:

Alkohol: kalt ziemlich schwer, heiss sehr leicht. Ligroïn: heiss leicht, kalt schwer. Benzol: sehr leicht. Petroläther: kalt schwer, heiss viel leichter.

0.1193 g Sbst.: 0.2877 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.0804 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 726 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.82, H 4.64, N 29.53.  
Gef. „ 65.77, „ 4.97, „ 29.58.

*Paranitrophenylhydrazon des Orthoazidobenzaldehyds*,

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} : N_2H.C_6H_4.NO_2$ .

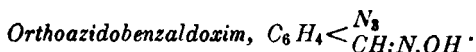
Eine concentrirte alkoholische Lösung von Orthoazidobenzaldehyd (0.6 g) setzt, wenn sie mit einer wässrigen Lösung von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat (0.95 g) vermischt wird und einige Zeit stehen bleibt, beim Verdünnen mit Wasser einen orangegelben Niederschlag (1.1 g, Schmp. 187°) ab, welcher durch Krystallisation aus Alkohol leicht zu reinigen ist.

Lange, orangerothe. seideglänzende, etwas verfilzte Nadeln, unter Aufschäumen bei 191—192° schmelzend und sich schon bei etwa 150° bräunend. Löslichkeit:

Wasser: sehr wenig. Alkohol: und ebenso Benzol: kalt schwer, heiss viel leichter. Ligroïn: äusserst wenig. Amylalkohol: kalt schwer, heiss ziemlich leicht.

0.1622 g Sbst.: 0.3284 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.178 g Sbst.: 0.3609 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.092 g Sbst.: 24.83 ccm N (17.5°, 725 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.31, H 3.54, N 29.78.  
Gef. » 55.22, 55.23, » 4.02, 3.84<sup>1)</sup>, » 29.74.



Verrührt man 0.5 g Azidobenzaldehyd (1 Mol.) mit der etwa 30° warmen Mischung von 1.71 g Kali (9 Mol.) in 15 ccm Wasser + 0.71 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) in 5 ccm Wasser, so geht er klar in Lösung, um, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit Eisessig bis zur schwach-sauren Reaction versetzt, das Oxim als Krystallbrei im Gewicht von 0.52 g in reinem Zustand abzuscheiden.

Zur Darstellung des Orthoazidobenzaldoxims braucht man übrigens den Azidoaldehyd nicht erst zu isoliren; man treibt durch die oben (unter »Orthoazidobenzaldehyd«) als »L« bezeichnete, aus 0.5 g Orthoamidobenzaldoxim, concentrirter Salzsäure und Nitrit erhaltene, mit Kali bis zur schwachen Alkalität versetzte Lösung einen Dampfstrom und lässt das Condensat so, wie es ist, in eine Lösung von 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 ccm Kalilauge (1:3) unter gutem Rühren eintropfen, bis das Destillat mit Paranitrophenylhydrazin keine deutliche Fällung mehr giebt. Der grösste Theil des suspendirten Azidoaldehyds geht dabei, wenn man tüchtig rührt, in Lösung, der Rest bei kurzem Erwärmen auf etwa 30°. Aus der so erhaltenen, klaren, farblosen Flüssigkeit scheidet sich, sobald man sie eben mit concentrirter Salzsäure ansäuert, das Azidoaldoxim in farblosen, bei 102° schmelzenden, also fast reinen Nadelchen aus; Gewicht 0.42—0.45 g, wenn man vor dem Filtriren auf 0° abkühlt.

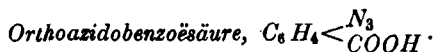
Aus erkaltendem Benzol krystallisirt es in weissen, seideglänzenden, bei 103—103.5° constant schmelzenden Nadeln (Bad auf 85° vorgeheizt), bei sehr langsamer Abkühlung in wasserhellen, glasglänzenden, schweren Prismen. Benzol löst kalt mässig, heiss sehr leicht, Ligroin kalt schwer, kochend sehr reichlich, Wasser kalt recht schwer, heiss etwas leichter.

0.0812 g Sbst.: 25.4 ccm N (16°, 724).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. N 34.57. Gef. N 34.66.

Aetzlaugen nehmen das Azidoaldoxim leicht auf und setzen es auf Säurezusatz in glänzenden Krystallflocken wieder ab. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure wird es rasch hydrolysirt.

<sup>1)</sup> H-Gehalt aus dem in der früheren Fussnote (S. 1334) angegebenen Grund etwas zu hoch.

*Oxydation des Orthoazidobenzaldehyds.*

Man lässt zu einer im siedenden Kochsalzbad befindlichen Suspension von 1 g Azidobenzaldehyd (1 Mol.) in 20 ccm Wasser langsam und unter öfterem Durchschütteln 60 ccm einer warmen Lösung von Kaliumpermanganat (1.45 g = 2 Mol.) zutropfen. Nach einer Stunde ist sämtlicher Aldehyd bis auf 0.05 g (mit Dampf leicht entfernbar) oxydirt. Das bräunlich-gelbe Braunsteinfiltrat wird etwas eingeengt, nochmals filtrirt und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Azidosäure als schwach grau gefärbter Krystallbrei ausfällt; die Mutterlauge giebt an Aether noch ein wenig davon ab. Ausbeute 0.85 g vom Schmp. 142°. Das filterfeuchte Product wird unter Thierkohlezusatz aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Farblose, wollige, bei 144.5° (Bad auf 130° vorgeheizt) unter Aufschäumen schmelzende Nadeln. Löslichkeit:

Wasser: kochend mässig leicht, kalt sehr schwer. Beim Abkühlen papierartiger Filz. Benzol: kochend leicht, kalt ziemlich schwer. Beim Abkühlen seidenglänzende Nadeln. Ligroin: kalt sehr schwer, siedend ziemlich leicht. Alkohol: leicht.

0.1239 g Sbst.: 0.2342 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.0863 g Sbst.: 20.15 ccm N (16°, 726 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 51.58, H 3.07, N 25.77.

Gef. » 51.55, » 3.27, » 25.94.

*Synthese der Orthoazidobenzoësäure aus Anthranilsäure.*

Wir bemerkten erst nach Beendigung unserer Versuche, dass die Synthese bereits von Peter Griess<sup>1)</sup> ausgeführt worden ist; da sich aber in der Literatur keine experimentellen Angaben vorfinden, sei darüber Folgendes erwähnt:

Eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 10 g Anthranilsäure in 15 ccm concentrirter Salzsäure + 50 ccm Wasser wird auf — 3° abgekühlt und, ungeachtet der reichlichen Ausscheidung von Krystallen des Chlorhydrats, langsam mit 5.18 g Natriumnitrit diazotirt. (Temperatur höchstens 0°.) Zu der inzwischen klar gewordenen Flüssigkeit giebt man langsam eine zuvor abgekühlte Lösung von 17.3 g Bromkalium + 23.3 g Brom in 27 ccm Wasser. Das sofort ausfallende, ölige, alsbald zu einem orangegelben Krystallbrei erstarrende Diazoniumperbromid wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und in kleinen Portionen und unter gutem Rühren in 85 ccm concentrirtes, auf — 5° abgekühltes Ammoniak eingetragen (heftige

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1867, 165.

Reaction). Versetzt man nun die von wenig Harz abfiltrirte Lösung unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, aus siedendem Wasser und dann aus Ligroin unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, reine Orthoazidobenzoësäure vom Schmp.  $144.5^{\circ}$  mit allen oben angegebenen Eigenschaften darstellt. Ausbeute 70 pCt. der Theorie.

0.1180 g Sbst.: 0.2233 g  $\text{CO}_2$ , 0.0363 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.092 g Sbst.: 22.3 ccm N ( $22^{\circ}$ , 722 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 51.53, H 3.07, N 25.77.

Gef. » 51.61, » 3.41, » 26.00.

#### *Orthoazidobenzaldehyd und Aetzlaugen.*

*Anthranilsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ .

0.5 g Orthoazidobenzaldehyd blieben 6 Stunden lang der Einwirkung von 10 ccm siedender, doppeltnormaler Natronlauge + 5 ccm Wasser überlassen. Nachdem ein geringer Rest des Aldehyds mit Wasserdampf entfernt war, wurde die von einer schwachen Trübung durch Filtration befreite Lösung in der Kälte mit Essigsäure angesäuert, von wenigen weissen Flocken<sup>1)</sup> abfiltrirt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand brauchte nur einmal aus kochendem Wasser (Thierkohle) umkrystallisirt zu werden, um ganz reine Anthranilsäure (Schmp.  $144 - 145^{\circ}$ ) darzustellen. Sie wurde durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat, als Kupfersalz und in Form der Acetylverbindung (Schmp.  $184 - 185^{\circ}$ ) identificirt.

#### **Anhang.**

##### *Einwirkung von Ammoniak auf das Diazoniumperbromid des Orthoamidobenzaldehyds.*

*Dibromorthoamidobenzaldehyd*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ .

Wie aus der Einleitung ersichtlich, bearbeiteten wir diese Reaction in der Absicht einer Synthese des Orthoazidobenzaldehyds; statt des Letzteren erhielten wir einen dibromirten Orthoamidobenzaldehyd, welchen wir dann (wie im Vorhergehenden erörtert ist) successive in Dibromamidobenzaloxim, Dibromindiazonoxim, Dibromazidobenzaldehyd und Dibromanthranilsäure verwaandelt haben.

3 g (ganz reiner) Orthoamidobenzaldehyd wurden mit möglichst wenig Eisessig bis zu völliger Lösung verrieben und unter Rühren in einer Kältemischung mit 20 ccm, auf  $-5^{\circ}$  abgekühlter, starker Salzsäure versetzt; als man nun die concentrirte Lösung von 2 g

<sup>1)</sup> Eine in heissem Wasser kaum lösliche, aus Alkohol in glanzlosen Wäzchen krystallisirende Säure. Schmp.  $220^{\circ}$  (nicht auf Constanz geprüft).

Natriumnitrit hinzutropfen liess, entstand eine klare, orangegelbe, über dem Bodensatz von ausgeschiedenem Kochsalz befindliche Diazoniumlösung. Man verdünnte mit Wasser und brachte das Perbromid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{Br}_3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ , durch Zusatz von Kaliumtribromid (8 g BrK + 30 ccm Wasser + 8 g Brom) in Form eines dicken, gelben Krystallbreis zur Abscheidung. Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und sofort in stark gekühltes, concentrirtes Ammoniak portionenweise eingetragen (heftige Reaction). Man erhält 4.8 g einer unscharf bei  $110^\circ$  schmelzenden, deutlich nach Orthoamidobenzaldehyd riechenden Ausscheidung, aus welcher sich durch ca. 20-stündige Dampfdestillation 3.18 g roher Dibromamidobenzaldehyd abtreiben lassen (im Rückstand 0.9 g schwarzes Harz). Nach einmaligem Umlösen aus siedendem Alkohol ist der Aldehyd rein (2.5 g).

Centimeterlange, hellgelbe, diamantglänzende Prismen vom Schmp.  $137\text{--}137.5^\circ$ . Alkohol löst kochend leicht, kalt erheblich schwerer, Ligroin siedend leicht, in der Kälte schwierig, Wasser kalt kaum, beim Kochen wenig.

Salzsaures Paranjitrophenylhydrazin bewirkt in der concentrirt-alkoholischen Lösung Abscheidung orangerother Krystalle.

Nitrit wirkt auf die Suspension des Aldehyds in concentrirter Salzsäure diazotirend.

0.1499 g Sbst.: 0.0302 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1658 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1208 g Sbst.: 6.1 ccm N ( $22.5^\circ$ , 721 mm). — 0.1418 g Sbst.: 6.9 ccm N ( $23^\circ$ , 723 mm). — 0.2439 g Sbst.: 0.3283 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}_3\text{O}$ . Ber. C 30.1, H 1.80, N 5.02, Br 57.30.

Gef. » 30.1, » 2.23, » 5.39, 5.25, » 57.28.

Zürich, Anal.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

## 201. M. Conrad und H. Reinbach:

### Condensationen von Barbitursäure und Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Vor geraumer Zeit wurde gleichzeitig von Claisen<sup>1)</sup> und dem Einen von uns<sup>2)</sup> festgestellt, dass der Malonsäureester mit Benzaldehyd unter dem wasserabspaltenden Einfluss von Chlorwasserstoff zu Benzalmalonsäureester sich vereinigt. Kürzlich führte E. Knöve-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 344 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 620 [1881].