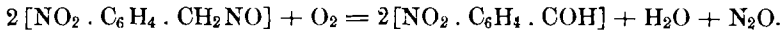


405. S. Gabriel: Ueber *o*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

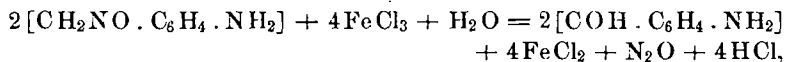
Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit R. Meyer¹⁾ dargethan, dass sich das aus der Dinitrophenyllessigsäure erhaltliche Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol $\text{NOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenoxydsalz, glatt in Stickoxydul und *o*-Nitrobenzaldehyd nach folgender Gleichung zerlegt:



In einer späteren Arbeit²⁾ ist gezeigt worden, dass die entsprechende Metaverbindung in analoger Weise zerfällt und auch in meiner vorangehenden Abhandlung (No. 404) finden sich ähnliche Umsetzungen von Nitrosokörpern angegeben.

Dies, wie es mithin scheint, allgemeine Verhalten der Nitrosomethylverbindungen forderte dazu auf, das Reduktionsprodukt der eingangs erwähnten Nitrosoverbindung, das ist das Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, $\text{CH}_2\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Schmp. 132—133°)³⁾, der Oxydation zu unterwerfen; bei analogem Verlauf der Einwirkung sollte *o*-Amidobenzaldehyd entstehen, der aus verschiedenen Gründen Interesse erregt, und dessen Darstellung bereits früher auf anderem Wege versucht wurde⁴⁾ respective versucht wird⁵⁾.

Da eine weitere Zersetzung des eventuell entstehenden *o*-Amidobenzaldehyds durch überschüssiges Oxydationsmittel zu befürchten war, so wurde die berechnete, oder noch besser eine etwas geringere Menge Oxydationsmittel, als es die angewandte Substanz erforderte, in Reaktion gebracht. Als Oxydationsmittel fungirte eine saure Eisenchloridlösung (1 g Eisen im Liter enthaltend), welche nach folgendem Schema wirken sollte:



d. h. auf 1 Molekül des Amidokörpers = 136 berechnen sich 2 Atome Eisen = 112. Die Operation verläuft wie folgt:

In einem geräumigen, mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben wurden 1.5 g Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol mit verdünnter, warmer Salzsäure gelöst und dann etwa 1200 (statt der berechneten 1235) ccm der obigen Eisenlösung zugegeben. Die Flüssigkeit nimmt beim Er-

1) Diese Berichte XIV, 2334 ff.

2) Diese Berichte XV, 828.

3) Ibid. XIV, 2338 f.

4) Rudolph, diese Berichte XIII, 310.

5) Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2801.

wärmen bald eine bräunliche Färbung an und schäumt auf, ehe sie in's Kochen geräth, (wahrscheinlich durch Entwicklung von Stickoxydul). Mit den Wasserdämpfen gehen dabei geringe Mengen einer scharf schmeckenden, öligen Materie über, welche dem Geruch und den Reaktionen zufolge (das Destillat wird mit Natronlauge gelb, mit Eisenchloridlösung tiefviolett gefärbt) als Salicylaldehyd anzusprechen ist. Wenn die aus dem Kühler kommenden Wassertropfen völlig geruch- und geschmacklos sind, macht man den Inhalt des Destillirkolbens mit Natronlauge schwach alkalisch, wobei ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxydul resp. -oxyduloxyd — ein Zeichen der stattgefundenen Oxydation — ausfällt. Bringt man den Kolbeninhalt nunmehr von neuem in's Sieden, so geht ein gelb gefärbtes, völlig klares, eigenthümlich riechendes Destillat über; so lange die Färbung bemerkbar, setzt man die Destillation fort und muss zu diesem Zweck fast die ganze Flüssigkeit übertreiben.

Die gesammelten Destillate werden mit Aether ausgeschüttelt und verlieren dabei ihre Farbe; der Aetherextract hinterlässt auf dem Wasserbade ein schwachgelbes, klares, scharfriechendes Oel, welches nach dem Erkalten zu harten, strahligen Krystallsternen erstarrt (0.5 g). Die Substanz besitzt einen Geruch ähnlich demjenigen, den man häufig beim Arbeiten mit Indigo und bei der Reduktion von *o*-Nitrozimmsäure (zur Amidosäure mittelst Eisenvitriols) bemerkt; sie schmilzt bereits in der Handwärme und erstarrt dann wieder krystallinisch. Wenn man den Körper aber schnell über der Flamme erhitzt, so verwandelt er sich unter Schäumen in eine gelbe, geruchlose, glasartig spröde Masse. Im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, verflüchtigt er sich theilweise, indem sich die Gefässe, auf oder unter denen er liegt, mit einem weissen, anscheinend krystallinischen Anflug überziehen; der andere, grössere Theil geht in eine gelbe, selbst bei 100° nicht mehr schmelzende Materie über, ist dann selbst bei 100° völlig geruchlos, löst sich aber wie zuvor in Aether und Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung als amorphe, harte Masse zurück.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Substanz nicht gelöst, sondern in ein rothgelbes Harz verwandelt.

Die nachstehenden Analysen sind mit dem Material einer und derselben Darstellung ausgeführt, doch hatte es für Analyse No. I, 48, für Analyse No. II. 72 Stunden über Schwefelsäure gestanden.

	Gefunden		Ber. f. C ₇ H ₇ NO
	I.	II.	
C	70.05	—	69.42 pCt.
H	6.06	—	5.79 »
N	—	12.06	11.57 »

Die berechneten Zahlen entsprechen dem Amidobenzaldehyd.

Die Annahme, dass in dem mit Wasserdampf abgeblasenen Körper von vornherein ein Gemisch von leicht- und von schwerflüchtigen Körpern vorliege, ist ausgeschlossen, weil auch die letzten Destillate für sich mit Aether ausgeschüttelt, dasselbe anfänglich leicht krystallisierende Oel ergeben, während der schwerer flüchtige, d. h. der das amorphe, gelbe Glas liefernde in den letzten Destillaten sich hätte anreichern müssen, wenn das Gemisch bereits im Destillirkolben vorhanden gewesen wäre.

Die Beobachtung ferner, dass der gelbe, amorphe Körper sich weder mit reinem noch mit alkalisch gemachtem Wasser destilliren lässt, zeigt, dass er ein Umwandlungsproduct der ursprünglichen, mit Wasserdampf flüchtigen, niedrig schmelzenden Substanz ist. Auch die oben erwähnten Anflüge auf den Gefässen, die von spontan verflüchtigter Substanz herrühren und krystallinisches Aussehen besitzen, sind geruchlos und schwer schmelzbar, haben also dieselbe Veränderung wie die Hauptmenge erlitten.

406. O. Rhoussopoulos: Ueber einige Chinolinderivate.

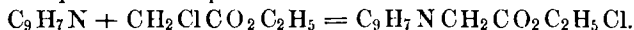
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

I. Chinolin auf Aethylmonochloracetat.

a) Chlorhydrat des Chinolinglycocolläthyläthers, $C_{13}H_{14}NO_2Cl$.

Lässt man Aethylmonochloracetat auf Chinolin einwirken, so entsteht ein Chlorid, dessen Zusammensetzung dem Additionsproducte der beiden Componenten entspricht:



Am besten wird diese Verbindung in der Weise erhalten, dass man die beiden Körper zu gleichen Moleculen, oder besser zu gleichen Gewichtstheilen, so dass ein kleiner Ueberschuss von Aethylchloracetat vorhanden ist, zusammenbringt, die Mischung tüchtig schüttelt und stehen lässt. Nach 12 Stunden entsteht eine prächtige Krystallisation; man giesst die rothbraune Mutterlauge, welche beim Stehen neue Krystallmassen ausscheidet, ab und erhält die Krystalle durch Trocknen auf einer porösen Thonplatte fast rein und von hellgelber, wohl auch schwach röthlicher Farbe. Zur völligen Reinigung löst man sie in einer ganz kleinen Menge absoluten Alkohols und fügt grössere Mengen absoluten Aethers hinzu. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach