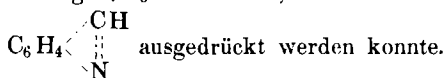


424. Paul Friedländer und Robert Henriques: Zur Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Die Darstellung des bisher noch nicht bekannten Orthoamidobenzaldehyds durch Reduktion von Orthonitrobittermandelöl versprach der voraussichtlich grossen Reaktionsfähigkeit wegen in verschiedener Richtung interessante Aufschlüsse über die Art und Weise der Condensationsvorgänge zwischen Aldehyd und Amidgruppen. In einfachster Weise liess sich aus Orthoamidobenzaldehyd selbst durch Wasserabspaltung die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung C_7H_5N erwarten, dessen Constitution durch die Strukturformel



Hierhin zielende Versuche wurden bereits von Ch. Rudolph¹⁾ ausgeführt, welcher die beim Nitriren von Bittermandelöl neben festen Metanitrobenzaldehyd auftretenden Orthonitroverbindung enthaltenden Oele der Reduktion mit Zinn und Eisessig unterwarf. Es gelang indessen weder Rudolph noch uns reinen Orthonitroaldehyd aus den Nitrirungsprodukten des Bittermandelöls zu isoliren, und da die hierbei entstehenden Oele bei wechselnden Versuchsbedingungen nicht ganz gleiche Zusammensetzung zu besitzen scheinen, schien es uns wünschenswerth, die Reaktionsversuche an reinem nach unserer Methode dargestellten Orthonitrobenzaldehyd zu wiederholen. Wir erhielten je nach der Wahl der Reduktionsmittel verschiedene Verbindungen und zwar mit Zinn und Salzsäure je nach der Art der Einwirkung Orthoamidobenzylalkohol oder eine amorphe Verbindung, die wir als einen condensirten Orthoamidobenzaldehyd ansprechen; mit Zinkstaub und Ammoniak das unten näher beschriebene Anthranil. Derselbe Körper bildet sich glatt bei Anwendung von Zinn und Eisessig, sowie bei vorsichtiger Reduktion mit Zinnchlorür. Bei energischer Einwirkung entstehen amorphe Produkte. Schwefelammonium verwandelt den Aldehyd in einen amorphen, rothen Körper.

Anthranil.

Orthonitrobenzaldehyd, in 2—3 Theilen Eisessig gelöst, wird bei gelindem Erwärmen von Zinn heftig angegriffen, so dass sich die Flüssigkeit ohne äussere Wärmezufuhr durch allmählichen Zusatz von Zinn im Kochen erhalten lässt. Versetzt man nach beendigter Re-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 310.

duktion mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge (cf. Berichte XIII, 310), so geht bei der Destillation mit Wasserdampf fast nichts über, jedoch lassen sich im Destillationsrückstande reichliche Mengen von Anthranilsäure nachweisen. Dagegen erhält man nach vorheriger Neutralisation mit kohlensaurem Natron eine entsprechende Menge eines mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtigen Oels von charakteristischem, durchdringenden Geruch. Dasselbe besitzt indessen weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften einer Base C_7H_5N , und ebensowenig konnten wir bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure die Bildung einer Base C_7H_4ClN beobachten (l. c.).

Die Reduktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen glatt und nahezu quantitativ und das Reduktionsprodukt ist nach einmaliger Destillation mit Wasserdampf chemisch rein. Zur Analyse wurde es in ätherischer Lösung mit ausgeglühter Potasche getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

	Berechnet für C_7H_5NO	Gefunden	
C	70.59	71.04	70.51 pCt.
H	4.20	4.49	4.62 »

Die Verbindung ist mithin um 1 H_2O ärmer als Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2$, und wir schlagen für sie wegen ihrer nahen Beziehung zu dieser den Namen Anthranil vor.

Das Anthranil bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel, das bei -18 noch nicht erstarrt, sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in heissem Wasser löst, und sich aus letzterem beim Erkalten milchig ausscheidet. Es besitzt einen eigenthümlichen zugleich an Pflanzenbasen und an Bittermandelöl erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. An der Luft und am Licht färbt es sich allmählich braun und verharzt. Trocken erhitzt beginnt es bei ca. $210-215^0$ zu sieden, zersetzt sich indessen dabei zum grossen Theil.

Das Anthranil besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften; es ist in concentrirter Mineralsäure in der Kälte leicht und ohne Zersetzung löslich, wird aber schon durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Krystallisirende Salze zu erhalten gelang nicht; leitet man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung, so bräunt sich die Flüssigkeit durch partielle Verharzung, gleichzeitig entsteht ein flockiger Niederschlag, eine salzsaure Verbindung, die sich indessen beim Stehen an der Luft schnell zersetzt. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag, dessen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen lieferte; Gold und Silbersalze werden schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Metall reducirt.

Eine Verbindung, die sich vortrefflich zur Abscheidung und Reinigung des Anthranils eignet, ist die Molekularverbindung mit

Quecksilberchlorid. Eine wässrige Sublimatlösung erstarrt mit Anthranil zusammengebracht zu einem Brei feiner, farbloser Nadeln; welche in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind, und sich am besten aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren lassen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_7H_5NO + HgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	18.5	18.2 pCt.

Sie schmilzt unter Zersetzung bei 174° und wird partiell schon durch Kochen mit Wasser, glatt durch Erhitzen mit Chlorkaliumlösung in die Componenten gespalten. Das so abgeschiedene Anthranil besitzt alle Eigenschaften des direkt aus Orthonitrobenzaldehyd erhaltenen; es gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.16 pCt.
H	4.20	4.58 »

Da wir nicht unbeträchtliche Mengen von Anthranil auch bei der Reduktion der flüssigen Antheile des nitrirten Benzaldehyds erhielten, so benutzten wir die Schwerlöslichkeit der Quecksilberdoppelverbindung, um einen angenäherten Schluss auf die Menge der bei direkter Nitrirung entstehenden Orthonitroverbindung zu ziehen. Käufliches Bittermandelöl wurde zu diesem Zweck durch Behandeln mit Bisulfit und nachheriges Fraktioniren von den stets vorhandenen Verunreinigungen an gechlorten Toluolen und Benzylalkoholen befreit und in angegebener Weise¹⁾ nitrirt. Die durch Abpressen von Metanitrobenzaldehyd getrennten flüssigen Antheile wurden mit Zinn und Eisessig reducirt, das Anthranil mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Sublimatlösung geschüttelt. Der Versuch zeigte, dass bei Annahme quantitativer Reduktion mindestens 10—12 pCt. Orthonitroverbindung sich gebildet hatten, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass ein Theil desselben mit dem festen nur 12° höher schmelzenden Metanitrobenzaldehyd beseitigt worden war. Aehnliche Verbindungen, wie mit $HgCl_2$ bildet das Anthranil auch mit Chlorzink und Chlorcalcium, doch sind dieselben in Wasser leicht löslich. Mit Eisenvitriol entsteht selbst in sehr verdünnten, wässrigen Lösungen von Anthranil beim Erwärmen ein fein krystallinischer, hellgelbbrauner Niederschlag.

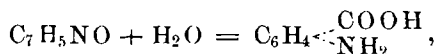
Um näheren Aufschluss über die Constitution des Anthranils zu gewinnen, musste vor allem seine Molekulargrösse festgestellt werden. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht ohne Zersetzung flüchtig; dagegen vergast es sich unzersetzt beim Erhitzen in der Barometerlehre.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2802.

Zwei nach der Hofmann'schen Methode in Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben:

Berechnet für C_7H_5NO	Gefunden	
4.11	4.17	4.09

Das Anthranil besitzt demnach die einfache Formel C_7H_5NO . Von chemischen Umsetzungen ist zunächst die Einwirkung von Alkalien hervorzuheben. Verdünnte Natronlauge löst das Anthranil langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe. Ammoniak wirkt in gleichem Sinne erst bei 120° , wogegen Wasser selbst bei 130° fast ohne Einwirkung ist. Das Anthranil geht hierbei unter Wasseraufnahme in Anthranilsäure über,



die durch ihren Schmelzpunkt, ihr schwerlösliches Kupfersalz, durch ihre Ueberführung in Anilin und Salicylsäure genügend charakterisirt wurde. In analoger Weise wirkt Essigsäureanhydrid; giesst man eine Mischung von Anthranil und Essigsäureanhydrid nach kurzem Kochen in Wasser, so erstarrt die Masse zu weissen Krystallen, die sich in Soda lösen, aus heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisiren und die Zusammensetzung $C_7H_6NO_2C_2H_3O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	60.33	60.07 pCt.
H	5.03	5.39 »

Die Substanz ist, wie sich aus einem directen Vergleich ergab, identisch mit der von Jackson¹⁾ und von Bedson und King²⁾ dargestellten Acetylanthranilsäure.

Diesen Reaktionen zufolge scheint für das Anthranil die Formel eines inneren Anhydrids der Anthranilsäure die wahrscheinlichste zu sein, wobei es vorläufig noch unentschieden bleibt, ob demselben die

Form des Lactams $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ oder des Lactims $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C(OH)} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

der Anthranilsäure zukommt. Im letzten Falle wäre bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Atomverschiebung im Molekül anzunehmen, welche in der leichten Umwandlungsfähigkeit der Atomgruppierung $N=C(OH)$ in $NH-CO$ im Isatin und im Hydrocarbostyryl ihr Analogon fände. Wir besitzen hiernach im Anthranil das erste Beispiel einer in der aromatischen Reihe noch nicht beobachteten Ringbildung von 3 Atomen Kohlenstoff und 1 Atom Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 885.

²⁾ Journ. of Chem. Soc. 1880, 752.

Versuche, durch Ersetzung des Sauerstoffs im Anthranil durch Chlor, substituirte Ammoniakreste oder Kohlenwasserstoffe zu beständigeren Verbindungen zu gelangen, ergaben bisher negative Resultate. Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von Brom ein krystallisirtes Derivat oder durch Behandeln mit Jodmethyl oder salpetriger Säure ein Methyl- resp. Nitrosoanthranil erhalten werden. Bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht das Anthranil in einen festen, schwach basischen Körper über, der aus salzsaurer Lösung in schwach gefärbten, amorphen Flocken ausfällt und mit dem weiter unten beschriebenen condensirten Amidobenzaldehyd identisch zu sein scheint. Beim Kochen entsteht daneben etwas Orthoamidobenzalkohol (s. unten). Zinnchlorür wirkt in ähnlicher Weise. Versuche, durch Reduktion von Nitrobenzoesäure oder durch Wasserentziehung aus Anthranilsäure zu Anthranil zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen.

Während Zinkstaub und Ammoniak, wie erwähnt, unter vorübergehender Rothfärbung den Aldehyd grösstentheils zu Anthranil reduciren, führen Zink und Salzsäure denselben in kalter alkoholischer Lösung in ein amorphes, hellgelblich gefärbtes Condensationsprodukt über, das sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst und daraus zum Theil durch Wasser, vollständig durch essigsäures Natron in amorphen Flocken ausfällt. Da die Verbindung in ihrem Verhalten (gegen salpetrige Säure sowie gegen Dimethylanilin und Chlorzink) grosse Aehnlichkeit mit den gleichfalls amorphen Meta- und Paraamidobenzaldehyd zeigt, so liegt in ihr vielleicht ein entsprechend condensirter Orthoamidobenzaldehyd vor. Die Untersuchung desselben wird fortgesetzt.

Orthoamidobenzylalkohol.

Wie oben erwähnt, entsteht diese Verbindung bei der Reduktion von Anthranil mit Zink und Salzsäure neben amorphen Condensationsprodukten und ebenso gelang es uns, sie in kleiner Menge bei der direkten Reduktion des Nitrobenzaldehyds mit denselben Reduktionsmitteln nachzuweisen. In glatter und normaler Weise ohne Condensationsvorgänge erhielten wir sie bei der Reduktion des von uns dargestellten, bei 74° schmelzenden Orthonitrobenzylalkohols. Man reducirt am besten mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol unter Abkühlung und extrahirt das Reaktionsprodukt nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Chloroform. Die so gewonnene Substanz wird zur völligen Reinigung noch einmal aus Benzol umkrystallisirt und besitzt die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Orthoamidobenzylalkohols.

Berechn. f. $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_2OH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$		Gefunden	
C	68.29	68.04	68.62 pCt.
H	7.31	7.32	7.39 »

Die Verbindung schmilzt bei 82° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich leicht in Wasser und Aether, und ist in Ligroin unlöslich. Aus Benzol und Ligroin krystallisirt sie in weissen Nadeln, die sich am Licht und an der Luft bräunlich färben. Aus Chloroform wurden glänzende, rundum ausgebildete Krystalle erhalten. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche, krystallisirende Salze, mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz. Sie besitzt einen schwachen, anilinähnlichen Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig.

425. J. Traube: Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Amidosäuren.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Einwirkung des Chlorcyans auf Ammoniak und substituirte Ammoniakbasen ist zuerst von Liebig¹⁾ und A. W. Hofmann²⁾ untersucht worden. Das weitere Studium derselben durch Cloëz und Cannizzaro³⁾, Cahours⁴⁾, Strakosch⁵⁾, Weith und Schröder⁶⁾, hat zu der Kenntniss von zahlreichen substituirten Cyanamiden und Guanidinen geführt.

Ueber das Verhalten von Chlorcyan gegen Amidosäuren liegen keine Angaben in der Literatur vor. Nur E. Mulder⁷⁾ führt an, dass durch Einwirkung von Bromcyan auf Amidosäuren keine Cyanamidosäuren entstehen.

Die im Nachstehenden zu beschreibenden Versuche wurden unternommen zunächst in der Erwartung, auf diesem Wege zu den Cyanamidosäuren zu gelangen. Diese sind bisher im freien Zustand noch nicht dargestellt worden, und es sind bisher nur einige Verbindungen

1) Pogg. Ann. 34, 609.

2) Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

3) Compt. rend. 32, p. 62.

4) Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

5) Diese Berichte V, 694.

6) Diese Berichte VII, 343.

7) Diese Berichte VII, 1634.