

Normal-Propylalkohol . . .	97.4 ^o	81
Isopropylalkohol . . .	83—84 ^o	82.4
Normal-Butylalkohol . . .	116—117 ^o	101.6
Primärer Isobutylalkohol . . .	107—109 ^o	102.1
Trimethylcarbinol . . .	82.9 ^o	102.4
Normale Valeriansäure . . .	185.4—185.8 ^o	129.5
Trimethyllessigsäure . . .	163.7—163.8 ^o	131—132.

Darmstadt, Oktober 1882.

483. Paul Friedlaender: Ueber *o*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 28. Oktober.)

In dem XIII. Heft dieser Berichte (XV, 2004) beschreibt S. Gabriel die Bildung und einige Eigenschaften des Orthoamidobenzaldehyds, welchen er nach einer allgemeinen Methode durch Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol mit der berechneten Menge Eisenchlorid erhielt. Seit einiger Zeit mit Versuchen zur Darstellung derselben Verbindung beschäftigt, ist es mir kürzlich gelungen, dieselbe auf einem anderen Wege zu erhalten, welcher gestattet, in kurzer Zeit grössere Mengen dieses interessanten Körpers zu gewinnen.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde bereits auf die Entstehung eines condensirten Amidobenzaldehyds hingewiesen, welcher durch Reduktion mit Orthonitrobenzaldehyd oder von Anthranil in saurer Lösung mit Zinkstaub als amorpher, gelblich gefärbter Körper von schwach basischen Eigenschaften erhalten wurde. Man vermeidet die durch Säuren bedingte Condensation durch Anwendung eines neutralen oder schwach basischen Reduktionsmittels am Besten von Eisenvitriol und Ammoniak.

Erwärmt man hiermit Orthonitrobenzaldehyd, so tritt sofort energische Reduktion ein unter Bildung von Anthranil, das fast das ausschliessliche Reaktionsprodukt bildet, wenn die angewandte Menge Eisenvitriol die berechnete nicht wesentlich überschreitet. Versetzt man dagegen mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol und Ammoniak, und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Anthranils, um einem süssen, an Orthoamidophenylacetylen und Indigküpe erinnernden Platz zu machen. Die gelb gefärbte Flüssigkeit enthält jetzt Orthoamido-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2105.

benzaldehyd, der durch Extraktion mit Aether, zweckmässiger durch Destillation mit Wasserdampf, daraus isolirt wird. Man erhält so ein gelbliches, Anfangs milchig getrübes Destillat, aus dem sich nach kurzer Zeit weisse, glänzende Blättchen ausscheiden, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz beträchtlich vermehrt wird. Der in Lösung bleibende Theil wird durch Extrahiren mit Aether als hellgelbes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen.

Da die Darstellung von reinem Orthonitrobenzaldehyd nach den bisher publicirten Methoden¹⁾ immerhin zeitraubend und ziemlich umständlich ist, so empfiehlt es sich, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Orthoamidobenzaldehyd die beim Nitriren von Bittermandelöl auftretenden, Orthonitroverbindung enthaltenden Oele zu benutzen, dieselben zunächst in der früher beschriebenen Weise²⁾ in reines Anthranil zu verwandeln, und letzteres durch Behandeln mit Eisenvitriol und Ammoniak zu *o*-Amidobenzaldehyd zu reduciren. Man erhält auf diesem Wege aus 100 g Bittermandelöl ca. 10 g Anthranil, welche sich fast quantitativ in Amidoaldehyd überführen lassen. So wurden beispielsweise aus 10 g der Verbindung des Anthranils mit Sublimat ($C_6H_5NO + HgCl_2$) bei der Reduktion 2.6 g reiner Aldehyd gewonnen, während die Theorie 3.1 g erwarten lässt. Eine direkte Reduktion des nitrirten öligen Benzaldehyds zu Orthoamidobenzaldehyd ist wegen der schwierigen Trennung von öligen Verunreinigungen kaum ausführbar.

Der auf obigem Wege durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene *o*-Amidobenzaldehyd ist wie sich aus den Analysen ergab direkt rein:

	Berechnet für C_7H_7NO	Gefunden	
C	69.42	69.50	69.63 pCt.
H	5.79	6.13	5.98 -

Er bildet aus Wasser krystallirt weisse, silberglänzende Blättchen, welche bei 39—40° zu einem hellgelben Oel zusammenschmelzen und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Bei höherem Erhitzen destillirt ein Theil unzersetzt, der Rückstand verwandelt sich in ein dunkelgelbes, amorphes, sprödes Harz. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und ertheilt denselben einen durchdringenden an Indigküpe erinnernden Geruch (cfr. Gabriel l. c.). Die Verbindung ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. ziemlich schwer in Wasser mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin. Mit

¹⁾ P. Friedlaender und R. Henriques, diese Berichte XIV, 2801; S. Gabriel und R. Meyer, ibid. XIV, 823, 2332.

²⁾ Diese Berichte XV, 2105.

Quecksilberchlorid erhält man eine in weissen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in der Verbindung lässt sich durch folgende Reaktionen nachweisen. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte von einem Tropfen der wässerigen Lösung unter Silberabscheidung reducirt. Natriumbisulfit löst den Körper zu einer leicht löslichen in Blättchen krystallisirenden Doppelverbindung, die sich in wässriger Lösung ohne Zersetzung erwärmen lässt, während schweflige Säure allein sofort condensirend wirkt. Ammoniak fällt daraus den unveränderten Amidoaldehyd in glänzenden Blättchen.

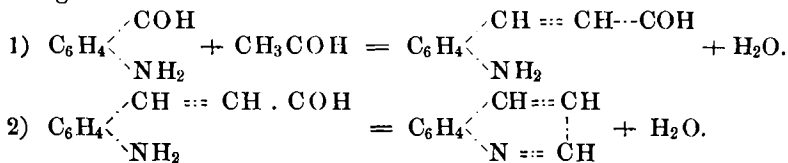
Die Amidgruppe des Amidoaldehyds wird durch Erwärmen mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung leicht unter Bildung von Salicylaldehyd in die Hydroxylgruppe übergeführt. Essigsäureanhydrid verwandelt den *o*-Amidobenzaldehyd bei ganz kurzem Erhitzen in farblosen Acetylorthoamidobenzaldehyd, der sich leicht in Natriumbisulfit sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 70—71° krystallisirt. Bei längerem Erhitzen entsteht ein schwer lösliches Condensationsprodukt, das aus Eisessig in feinen Blättchen krystallisirt erhalten werden kann (Schmelzpunkt 240°). Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron wurde die direkte Bildung von Carbostyryl beobachtet.

Es gelang mir ebensowenig wie Gabriel (l. c.) Salze des *o*-Amidobenzaldehyds zu isoliren. Versetzt man die verdünnte schwach gelb gefärbte Lösung des Aldehyds in Wasser in der Kälte mit wenig Salzsäure, so wird sie farblos und enthält für kurze Zeit offenbar salzsauren *o*-Amidobenzaldehyd, da sich derselbe nach Zusatz von Ammoniak unverändert durch Aether extrahiren lässt. Arbeitet man dagegen in concentrirteren Lösungen oder versetzt den in Wasser suspendirten Aldehyd mit einem Tropfen einer Mineralsäure, so tritt fast momentan Condensation unter Bildung eines schwach röthlich in Wasser unlöslichen gefärbten Harzes ein. Dasselbe scheint identisch mit dem durch direkte Reduktion von Orthonitrobenzaldehyd erhaltenen Condensationsprodukt (l. c.) zu sein.

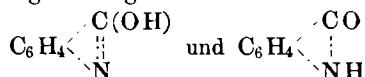
Charakteristisch und zum Nachweis von sehr kleinen Mengen Aldehyd anwendbar ist folgende Reaktion, bei der sowohl die Aldehyd- wie die Amidogruppe in Mitwirkung treten.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Lösung von *o*-Amidoaldehyd mit etwas Aethylaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40—50°, und verjagt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Aethylaldehyd, so erhält man beim Uebersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und einen intensiven Geruch von Chinolin. Der Vorgang ist hierbei

offenbar der, dass sich aus Aethylaldehyd und *o*-Amidobenzaldehyd, bei Gegenwart von Natronlauge zunächst *o*-Amidozimmtsäurealdehyd bildet¹⁾, welcher dann spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.



Zum Schluss möchte ich hervorheben, dass der glatte Uebergang von Anthranil in Amidobenzaldehyd von den beiden in einer früheren Mittheilung²⁾ als möglich aufgestellten Formeln



für Anthranil bei Ausschluss einer Atomumlagerung im Molekül die zweite als wahrscheinlicher erscheinen lässt, so dass das Anthranil als das Lactam der Anthranilsäure zu betrachten wäre.

484. H. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der direkten Substitutionsprodukte des Azobenzols.

(Eingegangen am 30. Oktober.)

Die meisten Substitutionsprodukte des Azobenzols, welche in den letzten Jahren dargestellt wurden, konnten nicht durch direkte Einwirkung der Reagentien auf Azobenzol erhalten werden, sondern wurden entweder durch Reduktion der substituirten Nitrokörper oder durch Oxydation substituierter Amidokörper oder endlich durch Diazotirung und nachherige Bindung erzeugt (gemischte Azoverbindungen). Die beiden ersten Wege konnten nur zu symmetrischen Produkten führen, d. h. solchen, die in jedem Kerne eine gleiche Lage der substituierenden Gruppe gegen den Azostickstoff einnehmen. Solche Substitutionsprodukte wurden und zwar namentlich Sulfosäuren von Limpricht, Mahrenholz³⁾, Laar, Claus u. a. m. erhalten. Das Azobenzol wurde aber nicht als Ausgangspunkt gewählt. Mit Ausnahme der Griess'schen Azobenzolmonosulfosäure und ihrer Derivate, so wie auch der Bromderivate, Jodderivate und Nitroderivate, welche Werigo beschrieben und dargestellt hat, wurden keine Versuche gemacht, um

1) cfr. L. Claissen, diese Berichte XIV, 2468.

2) Diese Berichte XV, 2105.

3) Diese Berichte XI, 1046; ebendasselbst 762; ebendasselbst XIII u. ff.