

beim Erwärmen überhaupt nicht mehr ein; sie erscheint aber sogleich wieder bei Zusatz einer neuen Menge alkoholischen Kalis.

Nachdem im Vorhergehenden festgestellt ist, dass das Retistenchinon die Formel  $(C_{14}H_{14})$   $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$  besitzt, bleibt noch die Frage zu beantworten, in welche nähere Bestandtheile der mit den zwei Ketongruppen  $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$  verbundene Atomcomplex  $(C_{14}H_{14})^{II}$  aufzulösen ist.

Vorgreifend will ich schon jetzt bemerken, dass man durch Abbau des Chinonmoleküls zu Derivaten eines Kohlenwasserstoffes,  $C_9H_8$ , gelangt; ob dieser identisch oder isomer mit dem Indonaphten,  $C_9H_8$ , ist, von welchem die HHrn. Baeyer und Perkin <sup>1)</sup> in jüngster Zeit einige Abkömmlinge auf synthetischem Wege dargestellt haben, sollen weitere Versuche lehren, welche bereits in Angriff genommen sind.

## 122. Paul Friedländer und C. F. Göhring: Zur Kenntniss des Orthoamidobenzaldehyds.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. k. b. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 29. Februar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> beschrieben wir einige Condensationsvorgänge, welche zur Bildung verschiedener Chinolinderivate aus Orthoamidobenzaldehyd und Ketonen oder Aldehyden führten. Als Ergänzung hierzu erlauben wir uns einige Beobachtungen über den Orthoamidobenzaldehyd selbst mitzutheilen, der bisher nur kurz und unvollständig charakterisirt ist.<sup>3)</sup>

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dient zweckmässig reiner Orthonitrobenzaldehyd, dessen Beschaffung nach der kürzlich beschriebenen Verbesserung<sup>4)</sup> einer früher angegebenen Methode<sup>5)</sup> keine Schwierigkeiten bietet.

Derselbe wird in kleinen Portionen (3 g) mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol (50 g) und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1833.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte XV, 2004. — P. Friedländer, diese Berichte XV, 2572.

<sup>4)</sup> Alfred Einhorn, diese Berichte XVII, 119.

<sup>5)</sup> P. Friedländer und R. Henriques, diese Berichte XIV, 2801.

bade bei 90—100° digerirt und der gebildete Amidoaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem wässrigen Destillat scheiden sich beim Abkühlen auf 0° circa 30 pCt. des Aldehyds in glänzenden weissen Blättchen aus, der Rest wird der Lösung nach Zusatz von Kochsalz durch Aether entzogen. Die physikalischen Eigenschaften des so dargestellten Aldehyds sind bereits früher beschrieben (l. c.).

Acetylorthoamidobenzaldehyd bildet sich bei gelindem Erwärmen des Amidoaldehyds mit (salzsäurefreiem) Essigsäureanhydrid. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 70—71° und wird beim Kochen mit Natronlauge verseift.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$		Gefunden	
C	66.25	66.3	66.2 pCt.
H	5.52	5.5	5.56 »

Während der Amidobenzaldehyd gegen Alkalien eine bemerkenswerthe Beständigkeit zeigt und z. B. mit concentrirter Natronlauge oder Ammoniak ohne Zersetzung erwärmt werden kann, führen ihn geringe Mengen von Mineralsäuren schon in der Kälte in complicirte Condensationsprodukte über (l. c.). Ein genaueres Studium dieses Vorgangs ergab folgende Resultate:

Orthoamidobenzaldehyd löst sich in überschüssiger concentrirter Salzsäure in der Kälte zu einer schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit, welche das normale salzsaure Salz des Aldehyds zu enthalten scheint,  $C_7H_7NO \cdot HCl$ . Giesst man die Lösung in überschüssiges Ammoniak, so scheidet sich der Aldehyd unverändert wieder aus; auf Zusatz von Platinchlorid erhält man ein in grossen gelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das sich aus verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, beim Trocknen bei 105° nichts an Gewicht verliert und nach der Formel  $(C_7H_7NOHCl)_2PtCl_4$  zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.80	29.73 pCt.

Von Wasser wird dasselbe unter Abscheidung eines amorphen gelben Pulvers zersetzt.

Versucht man aus der salzsauren Lösung des Aldehyds das salzsaure Salz durch Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum in der Kälte zu isoliren, so färbt sich dieselbe immer dunkler; man erhält schliesslich einen dunkelrothen Syrup, aus dem sich bei längerem Stehen dicke ziegelrothe Prismen abscheiden. Dieselben stellen das salzsaure Salz eines Condensationsproduktes dar und ergaben auf porösen Thonplatten im Vacuum getrocknet folgenden Chlorgehalt:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl$	Gefunden
Cl 13.66	13.56 pCt.

Von Wasser wird die Verbindung vollständig zersetzt.

Den diesem Salze zu Grunde liegenden schwach basischen Körper erhält man auf folgende Weise:

Versetzt man eine wässrige concentrirte kalte Auflösung von Amidobenzaldehyd mit wenig Salzsäure, so färbt sie sich schnell roth und scheidet nach einiger Zeit gelbliche amorphe Flocken aus, während die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt. Bei gleicher Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Lösung des Amidoaldehyds viel schneller und scheidet denselben Körper ab, welcher durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser von hartnäckig anhaftender Schwefelsäure befreit wird. Bei vorsichtiger Behandlung mit Chloroform und Alkohol lässt sich die Verbindung in kleinen, fast farblosen Täfelchen krystallisirt erhalten, welche bei raschem Erhitzen bei 188 bis 189° schmelzen, bei langsamem Erhitzen sich schon vorher zu einem amorphen Harz zersetzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 75.0	74.6 pCt.
H 5.2	5.2 »

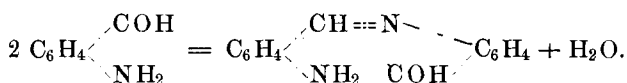
Verbrennungen des amorphen Rohproductes ergaben nur annähernd (auf 1—1.5 pCt. Kohlenstoff) stimmende Zahlen. Die Verbindung besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in Säuren und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Sie ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In concentrirter Salzsäure löst sie sich fast farblos, indem hierbei Amidoaldehyd regenerirt wird. Die gleiche Spaltung erleidet sie zum Theil beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Beim Eingiessen der heissen Lösung in überschüssiges Ammoniak wird der ursprüngliche, flüchtige Amidobenzaldehyd zurückerhalten.

Lässt man eine wässrige Lösung des Amidoaldehyds mit wenig Salzsäure so lange stehen, bis sie sich intensiv roth gefärbt hat, und fällt in diesem Stadium mit Platinchlorid, so erhält man rothe, amorphe Flocken eines Platinsalzes, das sich in heisser, verdünnter Salzsäure löst und sich daraus in rothen, kugeligen Aggregaten abscheidet. Das Salz konnte jedoch nicht krystallisirt erhalten werden und gab auch bei der Analyse nur sehr angenähert stimmende Zahlen. (Gefunden Pt 20.2, 20.4, 20.8, 20.3 pCt., berechnet für  $(C_{14}H_{12}N_2OHCl)_2 PtCl_4$  22.5 pCt.)

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass Orthoamidobenzaldehyd durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht in ein Condensationsprodukt übergeführt wird, das aus zwei Molekülen unter Austritt eines Moleküls Wasser entsteht und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}N_2O$  besitzt. Ein analoges Verhalten scheint nach den Versuchen von

O. Fischer<sup>1)</sup>, von Tiemann und Ludwig<sup>2)</sup>, von Gabriel<sup>3)</sup>, von Gabriel und Herzberg<sup>4)</sup> auch den isomeren Para- und Metaamidobenzaldehyden zuzukommen. Wir bemerken hierzu, dass man bei der Reduktion von Metanitrobenzaldehyd mit frisch gefälltem Eisenoxydul und nachheriger Destillation mit Wasserdampf den uncondensirten Metaamidobenzaldehyd als gelbes, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhält, das mit Wasserdämpfen sehr viel schwieriger flüchtig ist und sehr viel leichter in ein amorphes Condensationsprodukt übergeht, als die Orthoverbindung.

Die schwach basischen Eigenschaften des Condensationsprodukts, sowie die Rückverwandlung in den einfachen Aldehyd bei Einwirkung von concentrirten Säuren lassen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass bei diesem Vorgang eine Vereinigung einer Aldehyd- mit einer Amidgruppe eines zweiten Moleküls nach Art der Bildung des Benzylidenanilins<sup>5)</sup> unter Wasseraustritt erfolgt, so dass die Formel der Verbindung etwa in folgender Weise zu schreiben wäre:



Im zweiten Hefte dieses Jahrgangs dieser Berichte, S. 235, beschreibt L. Rügheimer einige Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, durch Einwirkung von Anilin auf Malonsäure zu Derivaten des Chinolins zu gelangen. Wir haben die gleiche Verbindung auf Orthoamidobenzaldehyd reagieren lassen und hierbei folgende Resultate erhalten:

$\beta$ -Carbostyrylcarbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ .

Erhitzt man eine Mischung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig überschüssiger Malonsäure (Malonsäureäther ist ohne Einwirkung) auf  $120^\circ$ , so färbt sich die anfangs dunkelrothe Masse hellgelb und erstarrt krystallinisch; man löst das Reaktionsprodukt in heisser Sodalösung und reinigt die daraus gefällte Säure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$	Gefunden
C    63.5	63.5 pCt.
H    3.7	3.8 »

<sup>1)</sup> D. R.-P. 16710. Diese Berichte XV, 100.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2044.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1997.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 2000.

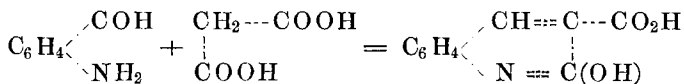
<sup>5)</sup> Laurent-Gerhardt, J. 1850, 488.

Die Verbindung löst sich sehr schwer in Aether und andern gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in heissem Wasser, etwas leichter in kochendem Eisessig und in Alkohol, aus dem sie in breiten Nadeln oder langen Spiessen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt über 320°.

Aus der neutralen Lösung des leicht löslichen Ammoniaksalzes fällt Chlorbaryum ein schwer lösliches, in kleinen, weissen Nadelchen krystallisirendes Barytsalz,  $C_{10}H_6NO_3Ba$ , (gefunden Ba 26.7, berechnet 26.33 pCt.), Silbernitrat ein unlösliches, gelatinöses Silbersalz, das beim trocknen Erhitzen im Kohlensäurestrom ein Sublimat von Carbostyryl liefert. Das Kupfersalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in blassgrünen Nadelchen. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit etwas überschüssigem Ammoniak und Silbernitrat, so krystallisirt beim Eindampfen in gelblichen Nadelchen ein Silbersalz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5NO_3Ag_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	56.4	56.19 pCt.

Dieses Verhalten charakterisirt die Verbindung als Carbostyrylcarbonsäure, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:



Die Säure, die man ihrer Constitution zufolge als die Salicylsäure des Chinolins betrachten kann, färbt sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braunroth. Sie ist isomer mit der von Königs<sup>1)</sup> beschriebenen Oxycinchoninsäure ( $\gamma$ -Carbostyrylcarbonsäure), mit der sie in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit besitzt. Wie diese wird sie durch Phosphorpentachlorid bei 140° in die entsprechende  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -chinolincarbonsäure<sup>2)</sup> übergeführt, die aus heisser, alkalischer Lösung auf Zusatz einer Säure in langen, weissen Nadeln ausfällt. Sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich dabei zum Theil in Kohlensäure und Chlorchinolin. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_6Cl.NO_2$	Gefunden
Cl	17.1	16.76 pCt.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wird das Chlor durch Aethoxyl ersetzt. Die entstehende  $\alpha$ -Aethoxyl- $\beta$ -Chinolincarbonsäure besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird daraus durch essigsäures Natron in weissen Nadelchen wieder ausgefällt. Sie schmilzt bei 133° (die isomere  $\gamma$ -Verbindung bei 146°, zersetzt sich bei schnellem Erhitzen in Aethylcarbostyryl und Kohlensäure, bei langsamem Erhitzen auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 98.

<sup>2)</sup> Königs und Körner, diese Berichte XVI, 2152.

180—200° dagegen in einen hoch schmelzenden Körper, der sich nicht in Natronlauge löst, bei längerem Kochen aber in Carbostyrilcarbon-säure übergeht. Derselbe stellt vermuthlich ein inneres Anhydrid dieser Säure dar.

Die charakteristische Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im  $\alpha$ -Chlorchinolin<sup>1)</sup> findet sich daher auch bei diesem Derivat unverändert wieder vor.

### 123. G. Schultz: Zur Kenntniss der Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Im Anschluss an die Arbeiten von P. Griess<sup>2)</sup> und R. Nietzki<sup>3)</sup>, welche kürzlich in diesen Berichten veröffentlicht wurden, möchte ich noch einige schon vor längerer Zeit von mir gemachte Beobachtungen über Azofarbstoffe mittheilen.

Wie S. Pfaff gefunden hat, tritt die sogenannte  $\alpha$ -Monosulfosäure des  $\beta$ -Naphthols zum Unterschiede von der von Schäffer entdeckten aus  $\beta$ -Naphthol erhaltenen isomeren Verbindung unter den gewöhnlichen Bedingungen d. h. in verdünnten Lösungen mit Diazoxylol nicht zu einem Azofarbstoff zusammen, während sie sich mit anderen Diazoverbindungen z. B. mit Diazoazobenzolmonosulfosäure unter denselben Bedingungen verbindet. Ich habe aber beobachtet, dass man die Vereinigung der beiden Verbindungen doch erreichen kann, wenn man mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet. Die so erhaltene Xylol-azo- $\beta$ -naphtholsulfosäure bildet rothe Nadeln, die sich, wie die isomere Verbindung, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflösen. Die Färbung, welche der Farbstoff der Wolle ertheilt, ist etwas gelber als die mit dem isomeren Farbstoff aus der Säure von Schäffer erzielte Nüance.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen diejenige  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure, deren Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist (sogenannte Disulfosäure R), zeigt das aus Benzidin entstehende Tetrazodiphenyl.

Wird 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. der erwähnten  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure zusammen gebracht, so entsteht ein rother Farbstoff, der sich durch Kochsalz

<sup>1)</sup> P. Friedländer und A. Ostermaier, diese Berichte XV, 332. P. Friedländer und A. Weinberg, diese Berichte XV, 2679.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 341.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 344.