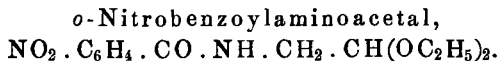


565. W. Löb: Ueber die Einwirkung von Aminoacetal auf *o*- und *p*-Nitrobenzoylchlorid.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Nach den Versuchen von E. Fischer¹⁾ nimmt das Aminoacetal leicht ein Benzoyl auf, und das so entstehende Product liefert bei Behandlung mit Salzsäure den Aldehyd der Hippursäure. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese Reactionen auf die *o*- und *p*-Nitrobenzoylverbindungen übertragen.



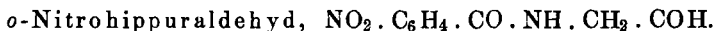
Die Darstellung geschieht genau nach der von E. Fischer für das Benzoylaminoacetal angegebenen Vorschrift. Man erhält so ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn in langen, weissen, oft sternförmig gruppirten Nadeln gewonnen wird. Dieselben schmelzen bei 70—71°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.21, » 6.49, » 9.93.

Das *o*-Nitrobenzoylaminoacetal ist auch im Vacuum nicht unzeretzt destillirbar. Es ist in Wasser und Ligroïn schwer löslich, leicht hingegen in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol.



Fein gepulvertes *o*-Nitrobenzoylaminoacetal wird in die sechsfache Menge stark gekühlter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 eingetragen und die Lösung sechs Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Zusatz von Wasser wird nun der Aldehyd, welcher eine sehr schwache Base ist, als flockiger Niederschlag ausgeschieden. Den Rest erhält man durch Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform. Zur Reinigung löst man den gefällten Aldehyd in Chloroform, kocht mit Thierkohle und fällt unter starker Abkühlung durch Aether. Man erhält so ein amorphes, schwach gelb gefärbtes Product, welches bei 90° weich wird und ohne bestimmten Schmelzpunkt bei höherer Temperatur sich zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 51.92, H 3.84, N 13.46.

Gef. » » 51.77, » 3.96, » 13.42.

Die Verbindung ist in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser leicht, in Ligroïn, Aether und kaltem Wasser schwer löslich. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung stark.

¹⁾ Diese Berichte 26, 465.

Die Verwandlung des Aldehyds in die entsprechende Hippursäure ist mir auffallender Weise nicht gelungen; ich habe aber die letztere auf anderem Wege dargestellt.

o-Nitrohippursäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die bisher unbekannte Verbindung wird leicht gewonnen, wenn man das Glycocoll nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Nitrobenzoylchlorid behandelt. Am besten war das Resultat bei folgendem Verfahren. 3 Theile Glycocoll werden in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann allmählich 3.7 Theile *o*-Nitrobenzoylchlorid zugesetzt, wobei nach jedesmaligem Zusatz die Flüssigkeit wieder schwach alkalisch zu machen ist. Schliesslich wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit dem gleichen Volumen Aether durchgeschüttelt. Hierdurch wird die Krystallisation der *o*-Nitrohippursäure veranlasst, während kleine Mengen von *o*-Nitrobenzoësäure in den Aether gehen. Die filtrirte *o*-Nitrohippursäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, schmalen Blättchen, welche bei 188° schmelzen. Sie ist in Alkohol und heissem Wasser leicht in kaltem Wasser und Aether schwer löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$.

Procente: C 48.21, H 3.57, N 12.5.

Gef. » » 48.13, » 3.54, » 12.2.

Die Salze der *o*-Nitrohippursäure mit Alkalien und Ammoniak sind in kaltem Wasser leicht löslich, dasselbe gilt von der Baryumverbindung, welche beim Verdunsten in feinen Nadeln zurückbleibt. Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag aus; ebenfalls krystallinisch ist das fast unlösliche Bleisalz.

o-Aminobenzoylaminoacetal,

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

o-Nitrobenzoylaminoacetal wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, dann Zinkstaub und unter Abkühlung Eisessig tropfenweise hinzugefügt. Die Reduction ist beendet, wenn auf neuen Zusatz von Eisessig keine Erwärmung mehr stattfindet. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Base als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das schnell erstarrt. Zur Reindarstellung wird das Product in Ligroïn, dem einige Tropfen Aether zugesetzt sind, in der Wärme gelöst und die schwach gelbe Lösung mittels Thierkohle entfärbt. In der Kälte scheidet sich die Base in feinen, weissen, drusenförmig vereinten Nadelchen ab, welche bei 80 — 81° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_3N_2$.

Procente: C 61.90, H 7.94, N 11.11.
 Gef. » » 61.91, » 8.15, » 10.86.

Durch concentrirte Salzsäure werden aus der Verbindung nicht allein die beiden Aethyle der Acetalgruppe abgespalten, sondern auch die Elemente des Wassers losgelöst und es entsteht ein Product, welches man als das

Anhydrid des *o*-Aminohippuraldehyds

auffassen muss. Die geeignetste Darstellungsweise dieses Körpers ist folgende. Man löst das reine *o*-Aminobenzoylaminoacetal in der sechsfachen Menge gut gekühlter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19, verdünnt die Lösung mit Wasser, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und erhitzt dann langsam zum Kochen. Sehr bald scheidet die Flüssigkeit einen weissen, flockigen Niederschlag aus. Man filtrirt und hält die Mutterlauge noch etwa 10 Minuten im Sieden. Es entsteht ein neuer Niederschlag, dessen Menge noch etwas zunimmt, wenn man die erkaltete Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Die vereinigten Niederschläge werden mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Das amorphe Product ist fast weiss und besitzt die empirische Formel $C_9H_8N_2O$.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.
 Gef. » » 66.95, » 5.3, » 17.3.
 » » » 67.02, » 5.1, » 17.4.

Es wäre demnach das Anhydrid des *o*-Aminohippuraldehydes; aber nach seinen physikalischen Eigenschaften ist es viel wahrscheinlicher, dass dasselbe als ein Polymeres jener einfachen Verbindung aufzufassen sei. Die Substanz ist unlöslich in Wasser; Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol, Glycerin, und Nitrobenzol, sowie in verdünnten Säuren und Alkalien; sie löst sich aber in starker Salzsäure und ferner in Anilin. Aus der salzsauren Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Sie zersetzt sich erst über 300° , ohne vorher zu schmelzen.

Der Entstehung des Anhydrids geht jedenfalls die Bildung des *o*-Aminohippuraldehyds voraus, denn die Lösung des *o*-Aminobenzoylaminoacetals in starker Salzsäure besitzt anfänglich die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, verliert dieselbe aber beim Stehen oder in der Wärme in dem Masse, wie die Anhydridbildung sich vollzieht.

p-Nitrobenzoylaminoacetal.

Dasselbe wird genau so wie die *o*-Nitroverbindung dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften. Schmp. 82° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_5N_2$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.
 Gef. » » 55.24, » 6.51, » 10.01.

p-Nitrohippuraldehyd.

Die Darstellung ist zunächst wieder die gleiche wie bei der *o*-Verbindung, nur für die Isolirung wurde ein abweichendes Verfahren eingeschlagen. Die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte salzsaure Lösung blieb 24 Stunden stehen, wobei ein kleiner Niederschlag entstand, und wurde ohne vorherige Filtration mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei geht der *p*-Nitrohippuraldehyd in Lösung; wird dieselbe stark concentrirt und unter guter Abkühlung mit Aether versetzt, so fällt er in amorphen, fast farblosen Flocken aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_4$.

Procente: C 51.92, H 3.84, N 13.46.

Gef. » » 52.06, » 4.21, » 13.41.

Er wird ebenfalls schon unter 100° weich, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen und reducirt in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

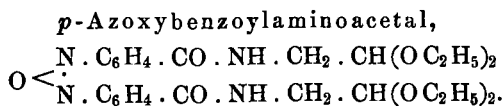
Die zugehörige

p-Nitrohippursäure

konnte ebenfalls aus dem Aldehyd nicht erhalten werden; sie entsteht aber unter denselben Bedingungen wie die *o*-Verbindung aus Glycocol und *p*-Nitrobenzoylchlorid. Sie bildet farblose Prismen, welche bei 129° schmelzen. Die Analyse des Silbersalzes, welches aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, ergab 32.64 pCt. Ag statt der verlangten 32.63 pCt. Ag.

Dieselbe Säure ist bereits von Jaffé¹⁾ im Harn von Hunden nach Genuss von *p*-Nitrotoluol gefunden worden; seine Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein bis auf seine Angabe über die Farbe. Nach Jaffé soll die Säure orangeroth gefärbte Prismen bilden, während mein Präparat so gut wie farblos war.

Bei der Reduction des *p*-Nitrobenzoylaminoacetals mit Zink und Essigsäure wurde auffallender Weise als Hauptproduct nicht die Aminoverbindung, sondern entweder das Azoxy- oder das Azoderivat gewonnen.



Reducirt man das *p*-Nitrobenzoylaminoacetal in genau derselben Weise wie die entsprechende *o*-Verbindung, so resultirt in fast quantitativer Ausbeute der Azoxykörper, welcher aus der filtrirten Lösung durch Wasser gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol lässt er sich in schönen, hellroth gefärbten Blättern gewinnen, die bei 182° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1623.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_7$.

Procente: C 60.40, H 6.9, N 10.8.

Gef. » » 60.16, » 6.9, » 10.8.

Durch stärkere Reductionsmittel geht der Azoxykörper in das

p-Azobenzoylaminoacetal,

$$\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CNH \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$$

$$\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CNH \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$$

über, zu dem auch directe Reduction des *p*-Nitrobenzoylaminoacetals führt. Zu dem Zwecke wurde der Nitrokörper in der 5fachen Menge Alkohol gelöst, Zinkstaub und Eisessig zugesetzt und das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann roth und scheidet nach starker Concentration lange, schmale, carminrothe Blätter ab, welche nach wiederholtem UmkrySTALLISIREN den Schmelzpunkt 202.5° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_6$.

Procente: C 62.4, H 7.2, N 11.2,

Gef. » » 62.22, » 7.47, » 11.41.

Die Verbindung ist in Alkalien, Wasser und Aether nicht löslich, leicht hingegen in Alkohol.

566. Hans Heller: Ueber einige Derivate des Aminoaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer lässt sich das Aminoacetal mit den Aldehyden und Säurechloriden verbinden, und einige der so entstehenden Producte liefern bei der Spaltung durch Salzsäure die entsprechenden Derivate des Aminoaldehyds. Ich habe diese Reactionen auf den Anisaldehyd, Salicylaldehyd und die beiden zugehörigen Säuren angewendet.

p-Methoxybenzalaminoacetal,

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2.$$

Anisaldehyd wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Aminoacetal versetzt. Das Gemisch trübt sich bald durch Abscheidung von Wasser. Wenn nach $\frac{1}{2}$ Stunde der Geruch des Aldehyds ganz verschwunden ist, wird das Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_3$.

Procente: C 66.93, H 8.4, N 5.58.

Gef. » » 66.64, » 8.5, » 5.62.