

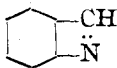
297. Felix Seidel:

Über die Anhydro-Verbindungen des *o*-Amino-benzaldehyds.

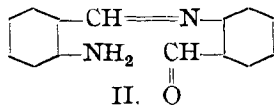
(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

In der Literatur sind nur zwei verschiedene Anhydro-Verbindungen des *o*-Amino-benzaldehyds beschrieben. Den Anhydro-mono-*o*-amino-benzaldehyd (I) hat zuerst Rudolph¹⁾ erwähnt. Er glaubte, ihn durch Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Zinn und Eisessig erhalten zu haben; Friedländer und Henriques²⁾ haben indessen diese Angaben als einen Irrtum erkannt: es entsteht nicht Anhydro-mono-*o*-amino-benzaldehyd, sondern Anthranil. Später hat Posner³⁾ eine neue Methode zur Herstellung des Anhydro-mono-*o*-amino-benzaldehyds angegeben: Nach ihm liefert die ätherische Lösung von *o*-Amino-benzaldehyd mit wasser-freiem Zinkchlorid in der Kälte die Verbindung (I) und ein unangeklärtes, zink-haltiges Nebenprodukt.

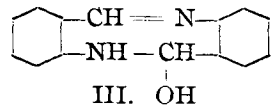
Friedländer und Henriques²⁾ berichten in der oben erwähnten Arbeit weiterhin über den Anhydro-bis-*o*-amino-benzaldehyd (II), welchen sie durch Zusatz verdünnter Mineralsäuren zur kalten, wässrigen Lösung von *o*-Amino-benzaldehyd erhielten. Dabei beschreiben sie auch das salzsaure Salz dieser Base, das sich aus der salzsauren Lösung ihres *o*-Amino-benzaldehyds beim Verdunsten in ziegelroten Prismen ausscheidet. Noch einmal wird der Anhydro-bis-*o*-amino-benzaldehyd von Freundler⁴⁾ erwähnt, der ihn bei der Reduktion von *o*-Nitro-benzylalkohol als eines der dabei entstehenden Produkte erwähnt. Da er kein Hydrazone bildet und ammoniakalische Silber-Lösung in der Hitze kaum reduziert, bevorzugt Freundler für ihn eine cyclische Formulierung (III).



I.



II.



III. OH

Die Darstellung des Anhydro-mono-*o*-amino-benzaldehyds (I) nach den Angaben Posners gelang mir nicht. Aus dem Rohprodukt erhielt ich beim Umkrystallisieren aus Nitro-benzol nur die als Nebenprodukt erwähnte zink-haltige Substanz vom Schmp. 348–350°. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol deuten auf die Formel $C_7H_5N, \frac{1}{2} ZnCl_2$. Ob die Angabe der Molekulargröße trotzdem der Wirklichkeit entspricht, ist zweifelhaft, zumal kein anderes Lösungsmittel für eine weitere Bestätigung des Molekulargewichts gefunden wurde. Vermutlich enthält die gelbe Schmelze den Körper in veränderter Form; denn der Versuch, das Phenol mit kaltem Wasser herauszulösen, lieferte als Rückstand nur ein gelbes, nicht erstarrendes Öl. Die Eigenschaften der Verbindung deuten vielmehr auf ein Mehrfaches des formulierten Moleküls. Wurde das erhaltene Rohprodukt nach Posner aus Essigester und Ligroin gereinigt, so erhielt ich erst nach 6-maligem Umkrystallisieren eine zink- und chlor-freie Substanz (Schmp. 235°), welche sich als Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) (s. u.) erwiesen hat.

Anschließend wurden noch weitere Möglichkeiten versucht, um aus einem Mol. *o*-Amino-benzaldehyd ein Mol. Wasser abzuspalten. Das hat

1) B. 13, 310 [1880].

2) B. 15, 2105 [1882].

3) B. 31, 656 [1898].

4) C. r. 136, 370–373; C. 1903, I 635.

sich nicht durchführen lassen, da immer aus drei Mol. *o*-Amino-benzaldehyd zwei Mol. Wasser austreten (IV). Nach meinen Beobachtungen bildet sich z. B. bei Verwendung von Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel der Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV). Auch mit Eisessig konnte bei niederer Temperatur dieselbe Kondensation erreicht werden. Aus der klaren Lösung scheidet sich sehr bald eine farblose, krystallisierende Substanz von wechselnder Zusammensetzung ab, die erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton mit dem Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd identisch wird. Diese Reaktion zeigt sich bereits beim Trocknen des *o*-Amino-benzaldehyds im Exsiccator. Die von anderen Autoren öfters angeführte Tatsache, daß er sich dabei nach längerem Stehen in eine glasige, spröde Masse verwandelt, beruht ebenfalls auf der Bildung dieser trimolekularen Base. Entsprechend Bambergers⁵⁾ Angaben ist reiner *o*-Amino-benzaldehyd ziemlich lange unzersetzt haltbar; so wurde festgestellt, daß sich aus 6 g reinstem *o*-Amino-benzaldehyd nach 6 Monate langem Stehen 0.1 g obigen Kondensationsproduktes (IV) gebildet hatten.

Nach P. Cohn und L. Springer⁶⁾ läßt sich *o*-Amino-benzaldehyd mit Essigsäure-anhydrid in der Siedehitze in normaler Weise acetylieren; dagegen gibt P. Friedländer an, daß sich bei längerem Kochen mit Acetanhydrid eine höher schmelzende Substanz bildet. Letztere Beobachtung kann ich nicht bestätigen, da ich nach 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden nur monomolekularen Acetyl-*o*-amino-benzaldehyd feststellen konnte. Dagegen wird die Mono-acetyl-Verbindung der „trimolekularen“ Base (V) durch Schütteln der Lösung von *o*-Amino-benzaldehyd in Ligroin mit Essigsäure-anhydrid in der Kälte erhalten. Sie bildet sich ebenso, mit besonderer Leichtigkeit, aus der freien Base bei Einwirkung von Acetanhydrid. Diese letztere Reaktion spricht für das Vorhandensein einer einzigen Amino-Gruppe im Molekül; der Eintritt von nur einer Acetyl-Gruppe zugleich gegen eine cyclische Formulierung (III), wie sie von P. Freundler für den Anhydrobis-*o*-amino-benzaldehyd in Erwägung gezogen wurde; denn sonst wären vermutlich die Imino- und die Hydroxyl-Gruppe acetyliert worden. Der Nachweis für das Vorhandensein einer reaktionsfähigen Aldehyd-Gruppe im Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd konnte zwar nicht durch die Darstellung des einfachen Phenyl-hydrazons⁷⁾, wohl aber durch Verschmelzen mit *p*-Nitranilin erbracht werden. Es entsteht dabei ein Kondensationsprodukt, welches auffallenderweise bei der Krystallisation aus Aceton oder Pyridin 1 Mol. des betreffenden Lösungsmittels in so außergewöhnlich fester Bindung aufnimmt (VI), daß z. B. erst bei gänzlicher Zerstörung des Moleküls das Pyridin abgegeben wird.

Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (V) liefert in siedender essigsaurer Lösung mit Phenyl-hydrazin das monomolekulare Acetyl-*o*-amino-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon (VII), welches sich zum Vergleich leicht aus Acetyl-*o*-amino-benzaldehyd und Phenyl-hydrazin herstellen ließ. Das Molekül erleidet dabei also eine Aufspaltung. Dagegen zeigt sich Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (V) in absolut-alkoholischer Aufschlammung in der Kälte völlig indifferent. In essigsaurer Lösung ent-

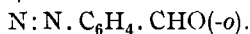
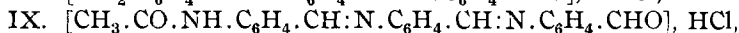
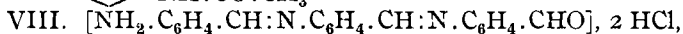
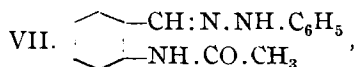
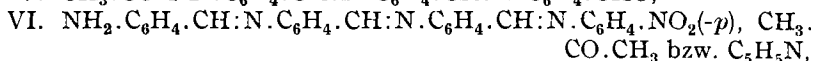
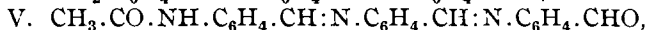
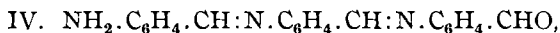
⁵⁾ B. 34, 1330 [1901]. ⁶⁾ M. 24, 87—100 [1903].

⁷⁾ In der Kälte erfolgt mit Phenyl-hydrazin keine Kondensation, in der Wärme entsteht *o*-Aminobenzal-phenylhydrazin.

steht unter denselben Bedingungen in unübersichtlicher Reaktion ein gut krystallisierendes Phenyl-hydraxon, welches um eine Acetyl-Gruppe reicher und 1 Mol. Wasser ärmer war als das zu erwartende Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd-Phenyl-hydraxon.

1 Mol. Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) addiert 2 Mol. und die zugehörige Acetyl-Verbindung (V) 1 Mol. trocknen Chlorwasserstoff. Das salzsaure Salz des ersteren (VIII) ist schwach rot und das des letzteren (IX) zart gelbbraun gefärbt.

Da Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) sich mit gelber Farbe in konz. Salzsäure löst, so war zu schließen, daß sein Molekül dabei keine Aufspaltung erleidet; denn es hätte sonst *o*-Amino-benzaldehyd entstehen müssen, welcher sich in konz. Salzsäure mit tief roter Farbe löst. Daher hätte man annehmen können, daß sich der Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd leicht diazotieren und mit reaktionsfähigen CH₂-Gruppen verkuppeln lassen sollte. Der Versuch zeigt aber überraschenderweise, daß hier das „trimolekulare“ Amin eine Aufspaltung in seine Komponenten erleidet; denn es



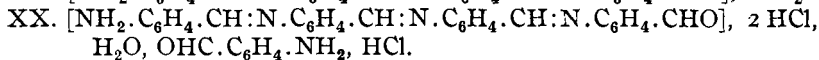
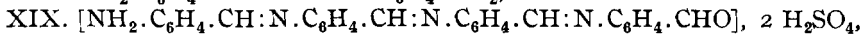
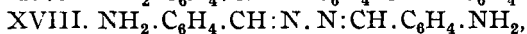
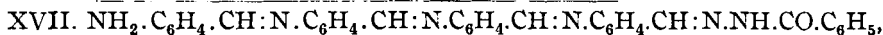
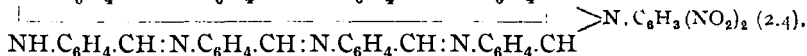
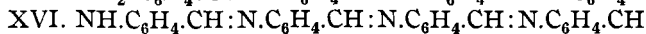
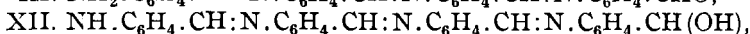
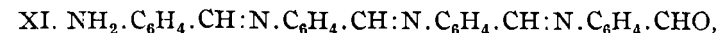
entsteht mit Acetessiganilid in essigsaurer Lösung das „monomolekulare“ *o*-Amino-benzaldehyd-azo-acetessiganilid (X).

Friedländer und Göhring⁸⁾ erhielten durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf *o*-Amino-benzaldehyd eine Substanz, die sie als Anhydro-bis-*o*-amino-benzaldehyd (II) ansprachen. Die Wiederholung dieser Versuche bestätigte ihre Angaben nicht, sondern führte zu folgenden Ergebnissen: *o*-Amino-benzaldehyd wird in kalter, wäßriger Lösung durch verdünnte Salzsäure fast augenblicklich zu einer schwach braun gefärbten, nicht krystallisierten Substanz kondensiert, welche ausfällt. Die Analysen des umkrystallisierten Produktes deuten — abweichend von der bisher angenommenen Formel — auf eine Bruttoformel C₂₁H₁₇ON₃; es ist der von mir beschriebene Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV). Seine Eigenschaften — auch die seiner Acetyl-Verbindung — stehen in Übereinstimmung mit denjenigen, des auf anderem Wege gewonnenen Körpers. Auch sog. „techn.“ *o*-Amino-benzaldehyd hat sich als diese Verbindung erwiesen.

Bei den Versuchen über die Einwirkung von Mineralsäuren auf *o*-Amino-benzaldehyd fand ich zunächst eine bequemere Art der Herstellung der karminroten Salze des Kondensationsproduktes, für welche Friedländer

⁸⁾ B. 17, 456 [1884]. — Die Versuche von P. Freundler (l. c.), welcher Anhydro-bis-*o*-amino-benzaldehyd auf anderem Wege erhielt, sind in dieser Arbeit nicht wiederholt worden.

als Base den Anhydro-bis-*o*-amino-benzaldehyd (II) betrachtet hat. Dabei konnte ich feststellen, daß ihnen eine Base von wesentlich anderer Konstitution, als bisher angenommen wurde, zugrunde liegt. Die dem salzsäuren und schwefelsäuren Salz gemeinsame Base ist der Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI). Möglicherweise könnte auch für ihn eine cyclische Formulierung in Betracht gezogen werden (XII). Da er jedoch bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid nur eine Acetyl-Gruppe aufnimmt, so ist der neue Körper als Monoacetyl-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XIII) anzusprechen; denn eine cyclische Konstitution hätte vermutlich neben einer Acetylierung der Imino-Gruppe noch eine Veresterung der Hydroxyl-Gruppe erwarten lassen. Der Versuch, die Aldehyd-Gruppe durch Verschmelzen mit Aminen zu charakterisieren, hatte zunächst kein positives Ergebnis: es entstanden gestaltlose, schwer zu reinigende Substanzen. *p*-Nitranilin ergab ohne Wasser-Austritt eine sehr stabile Molekül-Verbindung (XIV). Derselbe Versuch, mit 2,4-Dinitranilin ausgeführt, lieferte eine Substanz, aus deren Analysenzahlen sich eine Formel (XVI) errechnet, welche gegen die oben geäußerte Auffassung (XI) spricht. Dazu muß jedoch bemerkt werden, daß der Körper nicht erkennbar kristallinisch ist, einen unscharfen Schmelzpunkt besitzt und nur durch öfteres Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin zu reinigen war. Mit Benzoyl-hydrazin in Pyridin-Lösung liefert der Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd eindeutig das entsprechende Benzoyl-hydrazon (XVII) in farblosen Krystallen; mit Hydrazin entsteht unter völliger Aufspaltung des Moleküls *o,o'*-Diamino-benzaldazin (XVIII)⁹⁾.

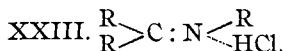
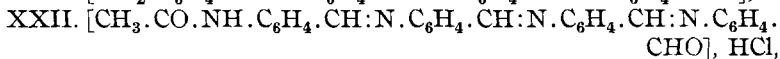
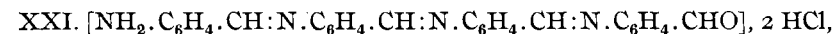


Merkwürdig ist die Zusammensetzung der roten mineralischen Salze, welche bei Einwirkung konz. Säuren auf *o*-Amino-benzaldehyd entstehen. Das schwefelsäure Salz enthält auf 1 Mol. Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd 2 Mol. Schwefelsäure (XIX). Das salzsäure Salz enthält auf 1 Mol. der Base ein weiteres Mol. „freien“ *o*-Amino-benzaldehyd — vermutlich als salzsaures Salz —, 1 Mol. Wasser und 3 Mol. Salzsäure (XX). Diese Salze lassen sich aus den ihnen zugrunde liegenden Säuren von bestimmter Konzentration ohne jede Veränderung umkristallisieren. Das luft-trockne salzsaure Salz bleibt außerdem beim Erhitzen auf 100⁰ gewichtskonstant. Gegen

⁹⁾ B. 31, 2187 [1898]; M. 25, 374 [1904]; C. 1904, II 322; G. 35, I 513 [1905]; C. 1905, II 471.

Wasser, alkohol. Ammoniak, Natriumalkoholat und Pyridin sind beide Salze empfindlich: sie werden dadurch in die farblose, gemeinsame Base (XI) übergeführt¹⁰⁾. Auffallenderweise geschieht dies aber nicht durch konz. Alkalilauge — selbst in der Hitze nicht —, und auch in verdünntem Alkali erfolgt die Umsetzung wesentlich langsamer als in Wasser. Vermutlich handelt es sich um eine Einhüllungs-Erscheinung der Art, daß konz. Alkali die Krystalle mit einer unlöslichen, schützenden Schicht der freien Base überzieht; denn durch Zugabe von nur wenig Pyridin — welches auf die Base lösend einwirkt — vollzieht sich rasch die Umwandlung. Da das salzsaure Salz (XX) durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf *o*-Amino-benzaldehyd entsteht, so erschien der Schluß berechtigt, daß es sich in salzsaurer Lösung mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin¹¹⁾ ohne Aufspaltung kondensieren lassen müßte. Das Experiment lieferte indessen auch bei Einhaltung niedrigerer Temperaturen nur *o*-Amino-benzaldehyd-2,4-Dinitrophenyl-hydrazon in fast quantitativer Menge, bezogen auf das angewandte Dinitrophenyl-hydrazin. Der weitere Versuch, aus dem salzsauren Salz XX das „freie“ Molekül *o*-Amino-benzaldehyd durch Schütteln mit kalter, wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung in Gegenwart von Äther zu isolieren, war nicht durchführbar, da auch Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) von Äther gut aufgenommen wird.

Vom Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) leitet sich noch ein anderes Salz ab, welches sich als ziegelrotes Pulver mikroskopisch kleiner Krystalle bildet, wenn man über die analysenreine Base trockenen Chlorwasserstoff leitet. Das Molekül nimmt dabei im Maximum zwei Mol. Chlorwasserstoff auf (XXI). Derselbe Versuch, mit der acetylierten Base ausgeführt, liefert eine fast gleichfarbige Verbindung mit nur 1 Mol. Chlorwasserstoff (XXII).



Über die Bindungsverhältnisse der Säure in den farbigen Anil-Salzen könnte man aus den Versuchs-Ergebnissen den folgenden Schluß ziehen: Da nach unserer bisherigen Erkenntnis eine Salz-Bildung an einer Acetyl-amino-Gruppe nicht farbvertiefend wirkt, kann bei den salzsauren Acetyl-Verbindungen IX u. XXII die Säure nur an die Aldehyd-Gruppe oder die CH:N-Bindungen verknüpft sein. G. Reddelien¹²⁾ hat bei der Halochromie von Anilen nachgewiesen, daß die CH:N·C₆H₅-Gruppe stärker basisch ist als die C:O-Gruppe, und er bevorzugt den Ausdruck XXIII. Die gleiche Formulierung erscheint mir für die hier vorliegenden Anil-Salze berechtigt. In den Mono-

¹⁰⁾ Wird unter den gleichen Bedingungen aus den beiden Salzen mit wäßrigem Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt, so kann aus dem schwefelsauren Salz sich nur die Base XI, aus dem salzsauren Salz ein Gemisch der Base mit *o*-Amino-benzaldehyd bilden. Tatsächlich zeigt das letztere Rohprodukt einen um 10—15° niedrigeren Schmelzpunkt als das erstere, so daß dadurch die Annahme eines weiteren Moleküls *o*-Amino-benzaldehyd in dem salzsauren Salz (XX) gestützt wird.

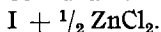
¹¹⁾ 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin kondensiert sich selbst noch in stark salzsaurer Lösung mit vielen Aldehyden und Ketonen.

¹²⁾ B. 46, 2714 [1913], 47, 1355 [1914].

acetyl-Verbindungen (IX u. XXII) ist das eine Mol. Säure an die CH:N-Bindungen gebunden, und in den anderen Salzen (VIII, XX, XXI) ist je 1 Mol. Chlorwasserstoff an die Amino-Gruppe und die CH:N-Bindungen geknüpft.

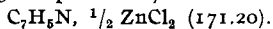
Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Zinkchlorid auf *o*-Amino-benzaldehyd¹³⁾:



Die Lösung von 28.5 g trockenem *o*-Amino-benzaldehyd in 250 ccm absol. Äther wird mit 42 g wasser-freiem Zinkchlorid im geschlossenen Gefäß während 4 Tagen wiederholt geschüttelt. Beim Vereinigen der Agenzien entsteht fast augenblicklich ein amorpher, orangefarbener Bodenkörper. Nach der angegebenen Zeit wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verrieben, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Dabei wird das Kondensationsprodukt citronengelb. Nach dem Trocknen wird es in Alkohol, in dem es praktisch unlöslich ist, verrieben, dann abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Der Rückstand wird über Chlorcalcium getrocknet (33.0 g, Schmp. 260–270⁰) und aus Nitro-benzol umkrystallisiert: mikroskopisch kleine, schlecht ausgebildete, gelbe Nadelchen, Schmp. 348–350⁰.

0.1034 g Sbst.: 0.1858 g CO₂, 0.0253 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 10.5 ccm N (19⁰, 734 mm). — 0.3188 g Sbst.: 0.2494 g AgCl. — 0.2570 g Sbst.: 0.0597 g ZnO. — 0.2200 g Sbst. in 20.0 g Phenol: 0.395⁰ Depression. — 0.1641 g Sbst. in 22.0 g Äthyl-urethan: 0.435⁰ Depression¹⁴⁾.



Ber. C 49.07, H 2.94, N 8.18, Cl 20.71, Zn 19.09.

Gef. „ 49.02, „ 2.73, „ 8.18, „ 19.35, „ 18.66, Mol.-Gew. 200.5, 88.1.

Nach der Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol wurde versucht, aus der gelben Schmelze das Phenol mit kaltem Wasser herauszulösen, um beweisen zu können, daß die Substanz unverändert geblieben ist. Der Versuch hat indessen das Gegenteil bewiesen; denn es wurde ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl als Rückstand erhalten. Ebenso

¹³⁾ Beim Arbeiten nach den Angaben Posners, B. 31, 656 [1898], entstand Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) und nicht Anhydro-mono-*o*-amino-benzaldehyd (I). Ich möchte annehmen, daß zunächst das Zinkchlorid wasser-entziehend wirkt und dadurch hydrolytisch gespalten wird. Die freie Salzsäure scheint — wie später gezeigt wird — die Ursache der Kondensation zum Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd zu sein.

Gearbeitet wurde mit gut getrockneten Reagenzien. Zu Beginn des Versuches war neutrale und am Ende starke saure Reaktion zu beobachten.

Zu einer Lösung von 2.0 g *o*-Amino-benzaldehyd in 1.5 g Nitro-methan werden 0.25 g wasserfreies Zinkchlorid hinzugefügt, und bei Zimmer-Temperatur wird die Suspension kräftig geschüttelt. Nach 15–20 Min. ist alles krystallinisch erstarrt. — Oder: Zu einer Lösung von 4.6 g *o*-Amino-benzaldehyd in 9 ccm absol. Äther kommen 1.5 g wasserfreies Zinkchlorid hinzu. Die Aufschwemmung wird kräftig geschüttelt. Nach 3 Tagen wird der Äther abdestilliert und in beiden Fällen das Reaktionsprodukt auf Ton abgepreßt. Nach 6-maligem Lösen in heißem Essigester und Zufügen des doppelten Vol. Ligroin erhält man die Substanzen der verschiedenen Darstellungen in farblosen Krystallen vom Schmp. 235⁰. Sie sind dann völlig zink- und halogen-frei, sind mit dem später zu beschreibenden Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) identisch und geben z. B. die besonders auffälligen Analysenresultate:

0.1498 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 0.03475 g CO₂, 0.0609 g H₂O.

Ber. C 77.02, H 5.23. Gef. C 76.67, 76.76, H 5.29, 5.51.

¹⁴⁾ Andere brauchbare Lösungsmittel wurden nicht gefunden.

deutet bei derselben Bestimmung in Äthyl-urethan eine schwache Dunkelfärbung der Schmelze — und noch deutlicher das Resultat — auf eine Umsetzung der Substanz mit dem Lösungsmittel hin. Daraus, sowie aus dem hohen Schmelzpunkt und der großen Beständigkeit der Substanz kann geschlossen werden, daß das Molekulargewicht ein größeres sein wird.

Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV).

1. Zu einer Lösung von 5,5 g *o*-Amino-benzaldehyd in 50 ccm absol. Äther werden 5,0 g Phosphorpentoxyd hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr 11 Stdn. im Sieden erhalten. Dann wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasser von Zimmer-Temperatur verrieben, abgesaugt und getrocknet: 3,2 g. Nach mehrfachem Umlösen in Aceton und Einengen des Lösungsmittels erhält man eine feinkrystallinische, farblose Substanz vom Schmp. 235°. Der Körper ist kaum löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, mäßig gut in Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigester, sehr gut in Pyridin. Von kalter und heißer konz. Salzsäure wird er mit schwach gelber Farbe gelöst. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn in Kälte und Wärme mit roter Farbe auf.

0,1223 g Sbst.: 0,3449 g CO₂, 0,0582 g H₂O. — 0,1151 g Sbst.: 13,6 ccm N (18°, 727 mm). — 0,0485 g Sbst. in 0,5576 g Campher: 10,5° Depression.

C₂₁H₁₇ON₃ (327,17). Ber. C 77,02, H 5,23, N 12,85.

Gef. „ 76,93, „ 5,32, „ 13,26, Mol.-Gew. 331,4.

2. Zu 6,2 g gut getrocknetem *o*-Amino-benzaldehyd werden 8,7 g Eisessig hinzugefügt und vorsichtig 1—2 Min. erwärmt, so daß eine klare Lösung entsteht, und die Temperatur von 40° nicht überschritten wird. Dann wird im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Fast sofort beginnt eine schwach gelb gefärbte Substanz sich krystallinisch abzuscheiden. Nach 48 Stdn. wird sie abgesaugt: 3,3 g, Schmelzpunkt unscharf bei 160—175¹⁵⁾. Durch wiederholtes Umlösen in Aceton mit nachfolgendem Einengen wird sie gereinigt, Schmp. 235°.

0,1428 g Sbst.: 0,4011 g CO₂, 0,0671 g H₂O. — 0,0928 g Sbst.: 10,5 ccm N (17°, 735 mm). — 0,0397 g Sbst. in 0,6811 g Campher: 7° Depression. — 0,0153 g Sbst. in 0,4263 g Campher: 4,5° Depression.

Gef. C 76,63, H 5,25, N 12,88, Mol.-Gew. 333, 319.

3. Wird *o*-Amino-benzaldehyd im Exsiccator über Chlorcalcium mehrere Monate aufbewahrt, so verwandelt er sich langsam in eine zarte, gelbe, teilweise zähe, teilweise auch sehr harte Substanz: Schmp. 220°. Wiederholt aus Aceton umkrystallisiert, erhält man einen feinkrystallinischen, farblosen Körper: Schmp. 235°.

0,2173 g Sbst.: 0,6088 g CO₂, 0,1024 g H₂O. — 0,0994 g Sbst.: 11,4 ccm N (21°, 736 mm). — Gef. C 76,43, H 5,27, N 12,90.

4. 9,0 g *o*-Amino-benzaldehyd werden unter Schütteln in 1400 ccm destilliertem Wasser von 60° gelöst. Zu dem Filtrat, welches auf 25° abgekühlt ist, wird unter Rühren die Lösung von 12 ccm konz. Salzsäure in 50 ccm Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird sofort gelbrot, dann milchig

¹⁵⁾ Die hohe Schmelzpunkts-Differenz zwischen dem krystallisierten Rohkörper und der gereinigten Substanz ließen anfangs auf ein Zwischenprodukt schließen. Jedoch zeigten dessen Analysenwerte von verschiedenen Darstellungen schon unter sich ganz unbrauchbare Abweichungen.

trübe und scheidet eine weiße Substanz flockig ab. Nach 11-stdg. Stehen wird sie abgesaugt und auf der Nutsche mit verd. Soda-Lösung und Wasser gewaschen. Getrocknet sind es 5.4 g, bei 90° unscharf schmelzend. Der Rohkörper wird in viel Aceton gelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingengt, Schmp. 190°. Nach 3-maliger Reinigung Schmp. 235°.

0.1666 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1847 g Sbst.: 21.0 ccm N (18°, 734 mm). — 0.2542 g Sbst. in 35.0 g Naphthalin: 0.170° Depression.

Gef. C 76.78, H 5.31, N 12.88, Mol.-Gew. 295.

Der so erhaltene Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd wurde zur weiteren Charakterisierung nach der S. 1903 beschriebenen Methode acetyliert. Die erhaltene Acetyl-Verbindung (V) wurde 2-mal aus Aceton umkrystallisiert — Schmp. 237° — und analysiert: Gef. C 74.32, H 5.46. Ber. C 74.76, H 5.18.

Die Einwirkung von Salzsäure auf *o*-Amino-benzaldehyd wurde noch weiterhin unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen untersucht. Der *o*-Amino-benzaldehyd wurde bei noch niederen Temperaturen gelöst und dieselbe Menge konz. Salzsäure in noch größeren Verdünnungen zugegeben. Diese Änderungen haben nur die Ausbeute ein wenig erhöht. Schmelzpunkte, Totalanalysen und Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen eindeutig den Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) an.

5. „Technischer *o*-Amino-benzaldehyd“ (IV): 20.0 g des gelben Präparates werden in 350 ccm Aceton aufgenommen und filtriert. Rückstand 0.8 g (Schmutz). Das Filtrat wird bis zur Krystallisation eingengt und liefert nach dem Absaugen 12.8 g Substanz vom Schmp. 227—230°. Nach noch 3-maliger Reinigung auf dieselbe Art war der Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd analysenrein, Schmp. 235—236°. Er zeigt dieselben Eigenschaften, wie die zuvor beschriebenen Präparate.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd: VIII.

Über analysenreinen Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd wird 24 Stdn. absolut trockener Chlorwasserstoff geleitet. Der Amino-aldehyd wird während dieser Zeit häufig ohne Luft-Zutritt umgeschüttelt. Das anfangs farblose Präparat wird fast sofort hellrot. Nach den ersten 15 Min. tritt bereits keine Farbvertiefung mehr ein. Nach der Chlorwasserstoff-Behandlung wird das Salz 3 Stdn. im evakuierten Exsiccator über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet und sofort analysiert. Das Salz verliert beim längeren Liegen HCl, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und ist auffallend beständig gegen konz. Kalilauge von 50% Gehalt.

0.1008 g Sbst.: 0.0457 g H₂O, 0.2342 g CO₂. — 0.3162 g Sbst.: 0.2230 g AlCl.
C₂₁H₁₇ON₃, 2HCl (400.10). Ber. C 62.98, H 4.78, Cl 17.73. Gef. C 63.39, H 5.07, Cl 17.46.

Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd und *p*-Nitranilin: VI.

1. 3.3 g Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) werden mit 1.4 g *p*-Nitranilin innigst verrieben und dieses Gemisch im Ölbad bei 185—190° 75 Min. geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird samt Glas feinst verstoßen und in einem Aceton-Alkohol-Gemisch (3 : 1) gelöst. Das Filtrat liefert nach starkem Einengen eine intensiv gelbe Substanz: 2.5 g, verwachsene, schlecht ausgebildete Blättchen, Schmp. 308—310°; nach 3-maliger Reinigung: Schmp. 315°.

0.1160 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 24.6 ccm N (24°, 734 mm).

[Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd + *p*-Nitranilin — H₂O + Aceton]: C₃₀H₂₇O₃N₅ (505.27).

Ber. C 71.25, H 5.38, N 13.87. Gef. C 71.31, H 5.40, N 13.78.

2. Die zuvor beschriebene Schmelze wird in Pyridin gelöst. Aus dem Filtrat wird das Kondensationsprodukt durch vorsichtiges Verwässern krystallinisch ausgeschieden. Die so gewonnene Substanz wird noch 2-mal in heißem Pyridin aufgenommen, mit heißem Wasser versetzt — bis eben nichts ausfällt — und sofort filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Kondensationsprodukt in gelben Täfelchen aus. Auf dem Filter mehrmals mit Alkohol gewaschen und im evakuierten Exsiccator getrocknet: Schmp. 290°.

Beim Erhitzen der trocknen Substanz tritt sehr stark der Geruch nach Pyridin auf, nicht aber beim Suspendieren in heißer, konz. Natronlauge. Die Analogie zu dem zuvor beschriebenen Aceton-Additionsprodukt, der Nachweis des Pyridins und nicht zuletzt die Gewichtskonstanz der Verbindung nach mehrstündigem Trocknen bei 110° berechtigen zur Annahme der obigen Formel. Es kann sich also kaum um festhaftende Spuren von Pyridin handeln. Es sei hier besonders erwähnt, daß auch die Analysenzahlen des Kondensationsproduktes ohne Pyridin¹⁶⁾ ganz dicht bei jenen dieser Molekülverbindung liegen.

0.1284 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 24.0 ccm N (23°, 732 mm).

[Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd + *p*-Nitranilin — H₂O + Pyridin]: C₃₂H₂₆O₂N₆ (526.27).

Ber. C 72.97, H 4.98, N 15.97. Gef. C 72.71, H 5.00, N 15.52.

o-Amino-benzaldehyd-Phenyl-hydraxon.

3.3 g *o*-Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) werden in 20 ccm Pyridin aufgenommen. Der heißen Lösung werden 1.1 g Phenyl-hydrazin in 5 ccm Pyridin zugesetzt und zuletzt 2–3 g Zinkchlorid als Kondensationsmittel. Insgesamt wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt¹⁷⁾, nach weiterem 4-stdg. Stehen haben sich in geringer Menge größere Krystalle abgeschieden. Die gesamte Flüssigkeit wird unter Rühren in die 20-fache Wassermenge eingetragen. Die entstehende gelbe, flockige Fällung wird abgesaugt und 2-mal aus Aceton umkrystallisiert: Schwach gelbe Nadelchen, Schmp. 227–229°.

0.1719 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 24.6 ccm N (17°, 733 mm).

C₁₈H₁₃N₃ (211.13). Ber. C 73.89, H 6.20, N 19.91. Gef. C 73.43, H 6.23, N 20.09.

Diazotierung und Kuppelung von Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd mit Acetessiganilid: X.

Lösung 1: 1.8 g Acetessiganilid werden in 60 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g geschmolzenem Natriumacetat in 40 ccm Wasser vermischt. — Lösung 2: 3.0 g Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd in 30 ccm konz. Salzsäure werden mit einer Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Dann läßt man die Diazo-Lösung langsam unter Rühren und Eiskühlung in Lösung 1 einfließen. Es entsteht eine geringe Abscheidung

¹⁶⁾ C₂₇H₂₁O₂N₅ (447.22). Ber. C 72.45, H 4.73, N 15.66.

¹⁷⁾ Wird derselbe Versuch in der Kälte durchgeführt (40 Stdn.), so liefert die klare Lösung nach dem Fällen der Substanz mit Wasser und Krystallisation aus Aceton das unveränderte Ausgangsmaterial.

gelber Nadelchen (0.3 g, Schmp. 180—185°). Das essigsäure Filtrat zeigt keine Diazo-Reaktion, wird an der Turbine gerührt und mit Natriumbicarbonat versetzt. Dadurch fallen weitere 3.0 g Substanz vom gleichen Schmelzpunkt aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man citronengelbe Nadeln, Schmp. 183°.

0.1268 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₃N₃ (309.15). Ber. C 65.98, H 4.89. Gef. C 65.85, H 4.91.

Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (V).

1. 1.0 g Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd wird mit 5 ccm Ligroin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. ohne jede Erwärmung geschüttelt, dann wird abgesaugt, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Die rohe Acetyl-Verbindung wird aus Aceton umgelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingengt: farblose Krystalle, Schmp. 235°, 0.8 g.

0.1232 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₃H₁₉O₂N₃ (369.18). Ber. C 74.76, H 5.18, N 11.38. Gef. C 74.76, H 5.22.

2. 6.5 g gut getrockneter *o*-Amino-benzaldehyd werden mit einer Mischung von 65 g Ligroin und 6.0 g Essigsäure-anhydrid geschüttelt. Die anfangs klaren Flüssigkeits-Schichten scheiden sehr rasch ein gelbes Öl ab, welches nach 25 Min. erstarrt. Das Gefäß bleibt noch 3 Tage verkorkt stehen, dann wird abgesaugt und mit wenig Ligroin auf der Nutsche gewaschen: 3.0 g. Das Rohprodukt wird in Aceton gelöst, filtriert und das Filtrat bis zur Krystallisation eingengt. Man erhält nach wiederholter Reinigung auf diese Weise farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 235°. Die Substanz ist kaum löslich in Äther und Ligroin, schwer in Aceton, Alkohol und Chloroform, gut in Eisessig und sehr gut in Pyridin.

0.1895 g Sbst.: 0.5193 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.1082 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 727 mm). — 0.2026 g Sbst. in 26.8 g Naphthalin: 0.145° Depression.

Gef. C 74.76, H 5.22, N 11.78, Mol.-Gew. 359.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd: IX.

Über Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (V) wird gut getrockneter Chlorwasserstoff geleitet, so daß sein Überschuß in einer hinter die Substanz geschalteten Schwefelsäure-Waschflasche in eben noch zählbaren Blasen entweicht. Das farblose Ausgangsmaterial hat sich binnen 1 Stde. durch seine ganze Masse hindurch schwach gelbbraun gefärbt. Obwohl der Körper unter häufigem Schütteln 13 Stdn. mit Chlorwasserstoff behandelt wird und weitere 18 Stdn. in dieser Atmosphäre verbleibt, verändert er sich äußerlich nicht mehr. Er wird durch 15-stdg. Stehen im Vakuum über Chlorcalcium und Ätzkali von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und sofort analysiert. Er ist beständig gegen 50-proz. Kalilauge, von Wasser wird er fast sofort in seine farblose Base und freie Säure zerlegt.

0.1277 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 0.0516 g AgCl. C₂₃H₁₉O₂N₃, HCl (405.65). Ber. C 68.04, H 4.97, Cl 8.74. Gef. C 67.77, H 5.22, Cl 8.88.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd¹⁸⁾:

2.4 g Acetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig suspendiert und mit 0.8 g Phenyl-hydrazin ohne jede Erwärmung bei Zimmer-Temperatur

¹⁸⁾ Konstitution des Produktes noch unsicher.

10 Stdn. geschüttelt. Dann wird scharf abgesaugt und auf Ton abgepreßt: 2.5 g, Schmelzpunkt 260—270°. Zweimal in Aceton gelöst, filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt: Farblose, rechteckige Blättchen, Schmp. 280—281°.

0.1638 g Subst.: 0.4596 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1901 g Subst.: 25.1 ccm N (23°, 733 mm).

C₈₁H₂₅ON₈¹⁸) (483.26). Ber. C 76.98, H 5.21, N 14.50. Gef. C 76.55, H 5.39, N 14.69.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Acetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd: Acetyl-*o*-amino-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon (VII).

Zu der Lösung von 3.6 g Acetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd in 36 g siedendem Eisessig werden 2.2 g Phenyl-hydrazin gefügt und noch 60 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Am nächsten Tage werden der Flüssigkeit 35 ccm Wasser langsam zugefügt. Die gelbe, amorphe Fällung bleibt einen Tag stehen, wird dann abgesaugt und getrocknet: 4.3 g, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol, fast farblose Nadelchen, Schmelzpunkt 182°.

0.1504 g Subst.: 0.3922 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1655 g Subst.: 24.3 ccm N (20°, 740 mm). — 0.0322 g Subst. in 0.4299 g Campher: 11° Depression.

C₁₅H₁₅ON₃ (253.15). Ber. C 71.10, H 5.97, N 16.60.

Gef. „ 71.14, „ 6.10, „ 16.66, Mol.-Gew. 272.

Dieselbe Substanz läßt sich einfacher herstellen: In 15 ccm Alkohol werden 1.6 g Acetyl-*o*-amino-benzaldehyd und 1.1 g Phenyl-hydrazin 60 Min. im Sieden erhalten. Schon in den ersten Minuten scheidet sich eine weiße Substanz krystallinisch aus. Sie wird nach dem Erkalten abgesaugt und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 182—184°.

0.2491 g Subst.: 0.6477 g CO₂, 0.1325 g H₂O. — 0.1231 g Subst.: 17.3 ccm N (13°, 747 mm).

Gef. C 70.94, H 5.95, N 16.44.

Einwirkung von Schwefelsäure auf *o*-Amino-benzaldehyd: XIX.

5.0 g *o*-Amino-benzaldehyd werden im Mörser mit einem kalten Gemisch von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Wasser verrieben. Nach 30 Min. werden unter Rühren weitere 20 ccm Wasser hinzugefügt. Die klare, rote Lösung wird sofort filtriert (Glasfilter). Nach 12-stdg. Stehen haben sich 4.0 g schöne, leuchtend rote Krystalle (rhombische Blättchen) abgeschieden. Abgesaugt, auf dem Filter 3-mal mit absol. (über Natrium destilliertem) Alkohol gewaschen und 2¹/₂ Stdn. im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltene Substanz wurde analysiert. Das rote schwefelsaure Salz wird schon durch Wasser schwach gelb, durch wäßriges Ammoniak und Natriumalkoholat fast weiß. Alkohol, sowie konz. Soda- und Alkali-Lösung verändern das rote Salz selbst in der Hitze nicht.

0.1893 g Subst.: 0.3757 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1738 g Subst.: 13.9 ccm N (21°, 737 mm). — 0.2900 g Subst.: 0.2252 g BaSO₄. — 0.2000 g Subst.: 0.1562 g BaSO₄.

C₂₈H₂₂ON₄, 2H₂SO₄ (626.39). Ber. C 53.64, H 4.18, N 8.94, S 10.24.

Gef. „ 54.14, „ 4.16, „ 9.00, „ 10.67, 10.73.

Die weitere „Reinigung“ der oben analysierten Substanz geschieht wie folgt: 8.0 g des roten Salzes werden bei 90° in einem Gemisch von 50 ccm konz. Schwefelsäure mit 20 ccm Wasser gelöst. Die klare, rote Lösung wird bei 70° unter Rühren in die Mischung von 20 ccm konz. Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser eingetragen. Dann wird sofort filtriert, dabei scheiden sich 4.0 g des Salzes bereits auf dem Filter aus. Am nächsten Tage wird der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt, mit absol. Alkohol auf dem Filter gewaschen und nach mehrstündigem Stehen im evakuierten Exsiccator über Chlorcalcium analysiert.

0.1400 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 731 mm). — 0.2044 g Sbst.: 0.1572 g BaSO₄.

Gef. C 54.25, H 4.04, N 9.28, S 10.57.

Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI).

4.8 g rohes, rotes schwefelsaures Salz (XIX) werden in einem siedenden Gemisch von 16 ccm Pyridin mit 24 ccm Alkohol gelöst. Zu der farblosen, heißen Flüssigkeit werden 24 ccm kochendes Wasser zugefügt und dann die Lösung filtriert. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt, die Krystalle mit Alkohol und Äther auf der Nutsche gewaschen und getrocknet: 2.1 g, schlecht ausgebildete, rhombische Blättchen, Schmp. 227—232°. Jene 2.1 g Base werden aus dem Gemisch von 8 ccm Pyridin und 12 ccm Alkohol, dem zuvor noch 12 ccm siedendes Wasser zugesetzt wurden, umgelöst: 1.7 g. Nach noch 2-maliger Reinigung nach dieser Methode erhält man 1.4 g Substanz vom Schmp. 235—237°. Der neue Körper ist frei von Schwefel; er ist sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, wenig besser in Benzol und Petroläther, gut in Aceton und Chloroform.

0.1377 g Sbst.: 0.3933 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 722 mm). — 0.1784 g Sbst. in 17.9 g Naphthalin: 0.187° Depression.

C₂₈H₂₂ON₄ (430.22). Ber. C 78.10, H 5.15, N 13.03.

Gef. „ 77.92, „ 5.37, „ 13.13, Mol.-Gew. 367.

Einwirkung von Salzsäure auf *o*-Amino-benzaldehyd: XX.

5.5 g *o*-Amino-benzaldehyd werden im Mörser in einem kalten Gemisch von 20 ccm konz. Salzsäure mit 20 ccm Wasser so lange verrieben, bis sich alles klar gelöst hat. Dann wird sofort durch ein Glasfilter abgesaugt. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe eines Tages reichliche Mengen zinnobroter, breiter Nadeln aus. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt und im Vakuum über Ätznatron und Chlorcalcium getrocknet: 4.2 g.

Das rote Salz schmilzt im Capillarrohr unscharf; durch Wasser, wäßriges Ammoniak und Natriumalkoholat wird es sofort in die farblose Base zerlegt; in heißer Sodalösung erfolgt diese Entfärbung sehr langsam, in heißer, konz. Natron- oder Kalilauge bleibt die Substanz unverändert. Sie ist unlöslich in schmelzendem Campher und Naphthalin, sehr gut wird sie von geschmolzenem Phenol mit roter Farbe aufgenommen.

0.1730 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.2075 g Sbst.: 19.9 ccm N (23°, 726 mm). — 0.2129 g Sbst.: 0.1376 g AgCl.

C₃₅H₃₄N₅O₃Cl₃ (678.70). Ber. C 61.88, H 5.07, N 10.32, Cl 15.67.

Gef. „ 62.19, „ 4.92, „ 10.56, „ 15.99.

10.0 g von dieser analysierten Substanz werden bei 65—70° in einer Lösung von 80 ccm konz. Salzsäure in 40 ccm Wasser restlos mit roter Farbe aufgenommen und heiß filtriert. Schon nach 30 Min. beginnt die Krystallisation. Nach 20-stdg. Stehen wird das Salz scharf abgesaugt und im evakuierten Exsiccator über Ätznatron und Chlorcalcium getrocknet.

0.1417 g Sbst.: 0.3229 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 16.4 ccm N (24°, 733 mm). — 0.2612 g Sbst.: 0.1666 g AgCl.

Gef. C 62.17, H 5.10, N 10.61, Cl 15.78.

Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI).

2.0 g rohes, rotes salzsaures Salz werden in einem Gemisch von 8 ccm Pyridin mit 12 ccm Alkohol gelöst. Zu der fast farblosen Flüssigkeit werden in der Siedehitze 10 ccm kochendes Wasser hinzugefügt und noch weitere

10 Min. im Sieden erhalten. Nach 1-tägigem Stehen haben sich 0.6 g schlecht ausgebildete, rhombische Blättchen abgeschieden. Nochmals auf diese Weise (8 ccm Pyridin, 12 ccm Alkohol, 12 ccm Wasser) gereinigt, erhält man 0.45 g der Base von fast weißer Farbe, Schmp. 235—237°.

0.1630 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 733 mm). — 0.2227 g Sbst. in 25.5 g Naphthalin: 0.152° Depression.

C₂₈H₂₂ON₄ (430.22). Ber. C 78.10, H 5.15, N 13.03.

Gef. „ 78.16, „ 5.57, „ 13.16, Mol.-Gew. 396.4.

Monoacetyl-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XIII).

0.7 g Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) werden in einem Gemisch von 4 ccm Ligroin und 4 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. ohne jede Erwärmung geschüttelt. Dann wird der Niederschlag scharf abgesaugt, in Aceton umgelöst und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Nach wiederholter Reinigung schmale, rhombische Täfelchen, Schmp. 263—265°.

0.2099 g Sbst.: 0.5870 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 731 mm). — 0.3623 g Sbst. in 27.8 g Naphthalin: 0.210° Depression.

C₃₀H₂₄O₂N₄ (472.23). Ber. C 76.23, H 5.12, N 11.87.

Gef. „ 76.29, „ 5.57, „ 12.07, Mol.-Gew. 428.2.

Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd und *p*-Nitranilin: XIV.

4.3 g der Base XI werden mit 1.4 g *p*-Nitranilin fein verrieben und das Gemenge bei 180° 85 Min. geschmolzen. Schmelzrohr samt Schmelze werden nach dem Erkalten im Mörser zerstoßen und mit Aceton ausgezogen. Das Filtrat wird bis zur Krystallisation eingengt und mit 10 ccm Alkohol versetzt: 3.7 g, gelbe, rhombische Blättchen, nach noch 2-maliger Reinigung besitzen sie den Schmp. 295°.

0.1670 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 17.2 ccm N (26°, 732 mm).

Anhydro-tetrakis-*o*-aminobenzaldehyd + *p*-Nitranilin: C₃₄H₂₈O₃N₆ (568.28).

Ber. C 71.80, H 4.96, N 14.79. Gef. C 71.39, H 5.36, N 14.99.

Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd und 2.4-Dinitranilin: XVI.

4.0 g Base XI werden mit 1.7 g Dinitranilin feinst verrieben und bei 175° 75 Min. geschmolzen. Die Schmelze wird mit Aceton ausgezogen und das Filtrat soweit abdestilliert, bis eine amorphe, gelbe Substanz ausfällt. Der Rohkörper wird 5-mal in Benzol gelöst, filtriert und mit Ligroin gefällt. Die Analysen-Substanz ist amorph, sie hat den Schmp. 220—240°!!

0.1403 g Sbst.: 0.3782 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 729 mm).

[2 Mol. Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd + 1 Mol. 2.4-Dinitranilin — 1 H₂O]:
C₆₂H₄₆O₄N₁₁ (1007.46).

Ber. C 73.85, H 4.50, N 15.30. Gef. C 73.54, H 4.86, N 14.95.

Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd-Benzoyl-hydrazon(XVII).

4.3 g Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd werden in 10 ccm und 1.4 g Benzoyl-hydrazin in 4 ccm Pyridin aufgenommen. Beide Lösungen werden kalt vereinigt und mit 2 g wasser-freiem Zinkchlorid und weiteren

10 ccm Pyridin versetzt. Nach 30-stdg. Stehen haben sich nur wenige weiße Nadelchen ausgeschieden. Die Flüssigkeit wird im Mörser vorsichtig mit Wasser versetzt, dabei fällt das Kondensationsprodukt teilweise klebrig aus. Nach Alkohol-Zusatz wird es beim Reiben fest: 5.2 g. Das Kondensationsprodukt wird 2-mal aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert (erst in Pyridin lösen, heißes Wasser zufügen und filtrieren!): farblose Nadelchen, Schmp. 243—245°.

0.1329 g Stbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1206 g Stbst.: 16.5 ccm N (20°, 729 mm). — 0.1943 g Stbst. in 20.0 g Naphthalin: 0.127° Depression.

C₃₅H₂₈ON₆ (548.28). Ber. C 76.60, H 5.14, N 15.33.

Gef. „ 76.40, „ 4.87, „ 15.29, Mol.-Gew. 527.8.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd: XVIII.

4.3 g Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) werden in 200 ccm absol. Alkohol aufgenommen. Zu der klaren Lösung gibt man 0.5 g Hydrazin-Hydrat in 20 ccm absol. Alkohol. Nach 2-stdg. Sieden wird der Alkohol bis auf etwa 25 ccm abdestilliert. Der Rückstand liefert nach dem Erkalten eine citronengelbe Substanz, nach noch 3-maliger Reinigung aus Aceton sind es gelbe Nadelchen vom Schmp. 248°: *o,o'*-Diamino-benzaldazin¹⁹⁾.

0.1216 g Stbst.: 0.3117 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.1422 g Stbst.: 30.0 ccm N (21°, 738 mm). — 0.0848 g Stbst. in 15.0 g Naphthalin: 0.18° Depression.

C₁₄H₁₄N₄ (238.15). Ber. C 70.54, H 5.92, N 23.53.

Gef. „ 69.93, „ 6.08, „ 23.79, Mol.-Gew. 216.7.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd: XXI.

Über gepulverten, analysenreinen Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) wird reiner, sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff 12 Stdn. geleitet. Fast augenblicklich nimmt der Amino-aldehyd eine rote Farbe an. Er wird während der angegebenen Zeit in seinem Gefäß ohne jedes Öffnen häufig gut durcheinander geschüttelt, bleibt dann noch 12 Stdn. in der Chlorwasserstoff-Atmosphäre und zuletzt 30 Stdn. im Vakuum über Ätzkali und Chlorcalcium. Der so erhaltene Körper wurde zur Analyse verwendet. Er wird von Wasser hydrolytisch gespalten in farblose Base und Salzsäure; beständig ist er gegen konz. Alkali.

0.1621 g Stbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1925 g Stbst.: 18.4 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1992 g Stbst.: 0.1173 g AgCl.

C₂₈H₂₂ON₄, 2HCl (503.16). Ber. C 66.78, H 4.80, N 11.14, Cl 14.09.

Gef. „ 65.99, „ 4.71, „ 10.87, „ 14.57.

Vorversuche mit kürzerer Dauer der Chlorwasserstoff-Einwirkung und längerem „Trocknen“ im Vakuum ergaben z. T. noch etwas niedrigere Analysenwerte (ca. 0.5%), doch wurde auch aus diesen unzweifelhaft das Vorliegen der angegebenen Verbindung angezeigt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Monoacetyl-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd: XXII.

Absolut trockner Chlorwasserstoff wird 13 Stdn. in mäßigem Strom über die analysenreine Acetyl-Verbindung (XIII) geleitet. Nach den ersten 30 Min. beginnt die Substanz langsam, sich ziegelrot zu färben; sie wird noch häufig

¹⁹⁾ B. 31, 2187 [1898]; M. 25, 374 [1904]; C. 1904, II 322; G. 35, I 513 [1905]; C. 1905, II 471.

gut durcheinander geschüttelt und bleibt nach Beendigung des Überleitens weitere 30 Stdn. in der Chlorwasserstoff-Atmosphäre. Zuletzt wird 10 Stdn. im Vakuum über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet und sofort analysiert. Die Substanz verliert nach 10-stdg. Liegen bereits merkliche Mengen Chlorwasserstoff.

0.1474 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 16.8 ccm N (11°, 738 mm). — 0.1442 g Sbst.: 0.0354 g AgCl.

C₃₀H₂₄O₂N₄. HCl (508.69). Ber. C 70.77, H 4.95, N 11.02, Cl 6.97.

Gef. „ 70.85, „ 4.94, „ 11.28, „ 6.07.

Einwirkung von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in konz. Salzsäure auf *o*-Amino-benzaldehyd: *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-Dinitrophenyl-hydrason.

5.6 g *o*-Amino-benzaldehyd werden in einer Mischung von 20 ccm konz. Salzsäure, 15 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol gelöst. Ebenso werden 4.0 g Dinitrophenyl-hydrazin in 75 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Alkohol gelöst. Beim Vereinigen der beiden warmen Lösungen erfolgt sofort eine gelbrote Fällung. Der Flüssigkeit werden weitere 25 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Alkohol zugesetzt. Nach 40-stdg. Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und mit konz. Salzsäure nachgewaschen. Das gelbe salzsaure Salz des *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-Dinitrophenyl-hydrasons schmilzt bei 245° und erleidet zuvor bei 200° einen Farbumschlag nach rot.

0.1652 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.0855 g AgCl. C₁₃H₁₁O₄N₅. HCl (337.61). Ber. C 46.21, H 3.58, Cl 10.50. Gef. C 46.07, H 3.67, Cl 10.41.

Bereits wäßrige Lösungsmittel verwandeln das Salz in die rote Base. Zu deren Darstellung wird das gelbe Salz in 80-proz. Alkohol gekocht und filtriert. Der karminrote Rückstand ist praktisch unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin und Nitro-benzol. Zur weiteren Reinigung wird er 2-mal aus Pyridin umkrystallisiert und mit Alkohol gewaschen: Prächtige, karminrote Blättchen, Schmp. 250°.

0.2258 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 37.0 ccm N (19°, 725 mm).

C₁₃H₁₁O₄N₅ (301.14). Ber. C 51.80, H 3.68, N 23.26. Gef. C 51.57, H 3.77, N 23.22.

Einwirkung von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in salzsaurer Lösung auf salzsauren Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd.

2.9 g roter salzsaurer Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd werden bei 40° in einem Gemisch von 30 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst. Zu dem Filtrat wird die auf 40° abgekühlte, klare Lösung von 1.2 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 35 ccm Alkohol, dem ebensoviel konz. Salzsäure zugesetzt ist, hinzugefügt. Beim Vereinigen der beiden Lösungen fällt das zuvor beschriebene, gelbe salzsaure Salz des *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-Dinitrophenyl-hydrasons aus, Schmp. 240—245°. Das nach obiger Vorschrift daraus hergestellte *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-Dinitrophenyl-hydrazin zeigt die dort beschriebenen Eigenschaften. •

o-Amino-benzaldehyd-2.4-Dinitrophenyl-hydrason.

Die Lösung von 2.1 g *o*-Amino-benzaldehyd in 15 ccm Alkohol wird mit dem heißen Filtrat von 3.5 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 450 ccm Alkohol vereinigt und noch 60 Min. im Sieden erhalten. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich tiefrote Krystalle des Dinitrophenyl-hydrasons ab: 3.5 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin besitzt es den Schmp. 250—251° und die zuvor beschriebenen Eigenschaften.