

mehr sucht man durch passende Zuschläge und geeignete Substanzverteilung den optimalen Temperaturbereich nach möglichst niedrigen Temperaturen hin zu erweitern und möglichst die Überhitzung des Kontakts zu vermeiden.

359. Felix Seidel und Wilhelm Dick: Über die Anhydroverbindungen des *o*-Amino-benzaldehyds. (2. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. August 1927.)

Kürzlich berichtete F. Seidel¹⁾ über Anhydro-tris- und -tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd. Die für Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd aufgestellte Konstitutionsformel (I) mit je einer Aldehyd- und Aminogruppe war damit begründet worden, daß sich erstens von der Substanz nur eine Mono-acetylverbindung herstellen ließ. Es wurde der Schluß gezogen, daß in dem Molekül nur eine Aminogruppe acetyliert wird; denn für etwa vorhandene Iminogruppen wäre gleichfalls zu erwarten gewesen, daß sie mit Acetanhydrid reagiert hätten. Zweitens gelang der Nachweis der einen Aldehydgruppe durch Verschmelzen mit *p*-Nitranilin²⁾.

Neuerdings hat E. Bamberger³⁾ gleichfalls über Anhydro-tris-*o*-aminobenzaldehyd in einer Arbeit berichtet, hat aber der Verbindung eine andere Konstitutionsformel (II) gegeben. Ein Beweis dafür ist, wie Bamberger ausdrücklich bemerkt, zwar nicht erbracht worden, aber vielleicht stützt er sich, ohne besonders darauf hinzuweisen, auf die Tatsache, daß sein Schüler Weitnauer⁴⁾ an der Substanz die Liebermannsche Nitrosamin-Reaktion feststellen konnte; letzterer verzichtete jedoch auf die Reindarstellung und Analyse des Nitrosamins.

Inzwischen haben wir die Bearbeitung dieses Gebietes weitergeführt und haben auf Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd unter Bedingungen, welche die Hydrolyse vermeiden, salpetrige Säure einwirken lassen. Im Höchsthfall werden in den Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd zwei⁵⁾ und in seine Mono-acetylverbindung (bisher III) eine NO-Gruppe eingeführt. Die Nitrosamine sind farblose, gut krystallisierte Substanzen. Molekulargewichts-Bestimmungen konnten uns neben Totalanalysen beweisen, daß das Molekülskelett dabei keine Aufspaltung erleidet. Den Versuch, die NO-Gruppen in wasser-freien Lösungsmitteln durch Salzsäuregas wieder abzuspalten, haben wir absichtlich unterlassen, weil nach unseren Erfahrungen diese Reaktion in den vorliegenden Fällen leicht zu weitergehenden Veränderungen führen muß. Den neuen Ergebnissen werden die Formeln I und III nicht gerecht, hingegen erklären die Bambergerschen II und IV⁶⁾ mit den im Molekül vorhandenen zwei Iminogruppen sehr gut unsere neuen Versuchsergebnisse. Der Dinitroso-

¹⁾ B. 59, 1894 [1926].

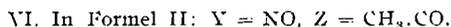
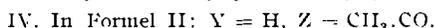
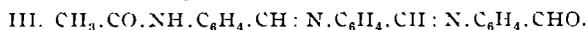
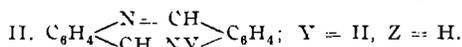
²⁾ Das Kondensationsprodukt enthält nur immer von der Reinigung her 1 Mol. des Lösungsmittels in besonders fester Bindung. Neuerdings haben wir festgestellt, daß es auch durch 3-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 139° nicht entfernt wird.

³⁾ B. 60, 314 [1927].

⁴⁾ H. Weitnauer, Dissertat., Zürich 1904.

⁵⁾ Als Zwischenprodukt gelang es uns, das zugehörige Mononitrosamin zu erhalten. Die Konstitution dieser mono-substituierten Verbindung wird nachher (S. 2020) noch erörtert.

verbindung kommt dann die Formel V zu. Für die Monoacetylverbindung des Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyds, die von uns bisher mit III belegt wurde, ergibt sich dann, daß sie im Maximum nur eine NO-Gruppe enthalten kann (VI)⁶⁾.



Bamberger³⁾ zeigte weiterhin, daß sich β -Phenyl-hydroxylamin mit „monomolekularem“ *o*-Amino-benzaldehyd im Verhältnis 1 : 3 kondensiert. Der Substanz erteilt er die Formel VII. Als Zwischenprodukt vermutet er Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, welcher sich dann weiterhin mit dem Amin kondensieren soll. Wir haben die Synthese dieses Kondensationsproduktes aus Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd und Phenyl-hydroxylamin versucht. Beim Stehenlassen der beiden Komponenten in absol. Alkohol (4 Wochen) und beim Verschmelzen (130°, 45 Min.) erhielten wir jeweils nach der Reinigung unveränderten Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd zurück⁷⁾. Übrigens ist beachtenswert, daß sich das Ausgangsmaterial von dem zu erwartenden Kondensationsprodukt (VII) praktisch nachweisbar nur durch das Molekulargewicht unterscheidet⁸⁾.

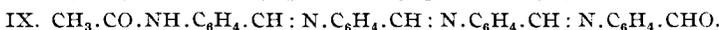
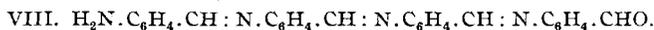
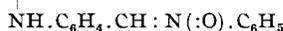
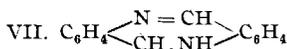
Mit genau denselben Methoden haben wir den Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd und seine Monoacetylverbindung untersucht. Für ihre Konstitution hat bisher Seidel¹⁾ die Formeln VIII und IX in Betracht gezogen, weil sich die Aldehydgruppe mit Benzoyl-hydrazin glatt kondensieren läßt, und die Substanz bei der Behandlung mit Acetanhydrid nur eine Monoacetylverbindung liefert. Jetzt stellten wir indessen fest, daß im Maximum in den Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd zwei und in seine Monoacetylverbindung nur eine NO-Gruppe eintreten. Das gibt uns Veranlassung, die bisherigen Formeln VIII und IX durch X und XI zu ersetzen

⁶⁾ Der Ort der Substituenten an den Iminogruppen ist experimentell nicht festgestellt. Spätere Betrachtungen (S. 20.0) machen es wahrscheinlich, daß sich die Acetylgruppe — als erster Substituent — in der angedeuteten Stellung befindet.

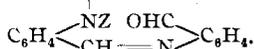
⁷⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. Bamberger: „Ich halte es für durchaus nicht unwahrscheinlich, daß der von Weitnauer ausgeführte, von mir nicht wiederholte Versuch (Kondensation von $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{NH}_2)_2\cdot\text{CHO}$ mit $\text{Ph}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$; B. 60, 318 [1927]) ohne Beteiligung des $\text{Ph}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ verlief und daher die von Weitnauer erhaltene „Verbindung $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ “ Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd ist. Bamberger.“

⁸⁾ Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (Schmp. 235°, Seidel; 230°, 243°, 248°, 251°, Bamberger und Weitnauer); Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (327.17), ber. C 77.02, H 5.23, N 12.85. Anhydro-tris-*o*-aminobenzaldehyd + 1 β -Phenyl-hydroxylamin - 1 H_2O : (Schmp. 215°, 220°, 229°, Bamberger und Weitnauer); Verbindung $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ (418.22), ber. C 77.51, H 5.26, N 13.40.

und für die daraus entstehenden Nitrosamine die Formeln XII und XIII anzunehmen⁹⁾).



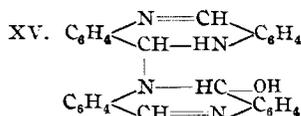
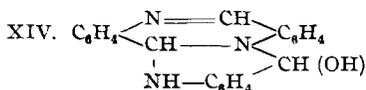
XI. In Formel X: Y = CH₃·CO, Z = H.



XII. In Formel X: Y = NO, Z = NO.

XIII. In Formel X: Y = CH₃·CO, Z = NO.

Eine Begründung, weshalb bei den Anhydroverbindungen des *o*-Aminobenzaldehyds sich entweder drei oder vier Mol. *o*-Aminobenzaldehyd unter Wasser-Austritt kondensieren, geben die obigen Formeln nicht. Man könnte sich vorstellen, daß der Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd in der ringketten-tautomeren Form XIV vorliegt und nach dieser Formulierung sich zwar wohl noch mit ausgesprochenen Aldehyd-Reagenzien kondensiert, mit weiterem *o*-Amino-benzaldehyd dagegen unter dem Einfluß verdünnter Säuren nicht mehr reagiert, sondern nur noch mit konzentrierten Säuren. Im letzteren Fall entsteht zunächst die Aldehyd-Form, die sich mit einem Molekül „monomolekularen“ *o*-Amino-benzaldehyd zum Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd kondensiert. Für ihn ist vermutlich eine analoge tautomere Form (XV) anzunehmen.



Die beiden cyclischen Formeln XIV und XV enthalten nur eine Iminogruppe, sie könnten die bevorzugte Bildung von Mono-substitutionsprodukten erklären und geben vielleicht einen Hinweis auf den Ort des Substituenten. In den Di-substituierten Abkömmlingen von Anhydro-tris- und -tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd müssen bestimmt die „offenen“ Aldehyd-Formeln vorliegen, denn nur dann ist der Eintritt von Substituenten an zwei Iminogruppen möglich.

Beschreibung der Versuche.

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

2.0 g Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (II) werden zunächst in 150 ccm siedendem Aceton aufgenommen, dann destilliert man — ohne daß nunmehr eine bemerkenswerte Ausscheidung von Substanz eintritt — 120 ccm des Lösungsmittels wieder ab. In die äußerlich durch Eis gekühlte Lösung

⁹⁾ Auch hier läßt sich zunächst das Mononitrosoderivat isolieren; bezüglich der Stellung der NO-Gruppe vergl. Anm. 5. Die Molekulargewichts-Bestimmungen der Dinitrosoverbindung ergeben immer zu niedrige Werte, doch muß der Verbindung trotzdem die Formel XII zukommen. Diese letztere Annahme wird durch die Darstellung des Monoacetyl-mononitroso-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyds (XIII) wesentlich gestützt.

leitet man in lebhaftem Strom gasförmige salpetrige Säure ein. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gelb, und geringe Mengen ausgefallener Substanz gehen innerhalb der ersten 5 Min. vollständig in Lösung. Wenige Minuten später ist die Krystallisation der Mononitrosoverbindung (Nädelchen, s. u.) zu beobachten, die durch längeres Einleiten wieder verschwindet. Die Gesamtdauer der Einwirkung von salpetriger Säure beträgt 15 Min. Dann ist die Lösung orangerot; sie wird mit 5 ccm Wasser verdünnt und bei weiterer Eiskühlung der Krystallisation überlassen: 2.0 g leicht gelb gefärbte Krystalle von schwer erkennbarer Form, vermutlich rhombische Blättchen, Schmp. 153—156°. Wird die Mutterlauge noch stärker mit Wasser verdünnt, so erhält man nochmals 0.3 g vom gleichen Schmelzpunkt. Die rohe Dinitrosoverbindung wird insgesamt 3-mal aus Aceton umgelöst: Schmp. 155—158° unt. Zers. Die Substanz löst sich sehr gut in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin; sie zeigt deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

0.2101 g Sbst.: 0.5033 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 28.0 ccm N (18°, 733 mm). — 0.3252 g Sbst. in 20.0 g Naphthalin: 0.310° Depression.

C₂₁H₁₅O₃N₅ (385.17). Ber. C 65.43, H 3.92, N 18.19.

Gef. „ 65.35, „ 4.04, „ 18.12, Mol.-Gew. 362.

Mononitroso-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd.

2.0 g Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd werden nach den Angaben des vorhergehenden Versuches in Aceton aufgenommen. In die auf 5—10° abgekühlte Flüssigkeit, die sich nur wenig trübt, wird ein lebhafter Strom von Stickoxyden eingeleitet. Dabei wird sie wieder völlig klar und orangerot. Nach 6 Min. wird diese Behandlung abgebrochen und die Lösung in Eiskühlung zur Krystallisation stehen gelassen: Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 172—173°. Ausbeute 1.5 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Verdünnen mit Wasser weitere 0.5 g vom Schmp. 168—170° ausfällen. Beide Krystallisationen werden gemeinsam 3-mal aus Benzol umkrystallisiert: weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 172—173°.

Das so erhaltene Präparat enthält Krystall-Benzol. Vor der Analyse wurde es im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

1.1522 g Sbst.: 0.9497 g. Ber. für 1 Benzol 0.9451 g.

0.1312 g Sbst.: 0.3418 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 19.5 ccm N (16°, 725 mm). — 0.2247 g Sbst. in 23.2 g Naphthalin: 0.190° Depression. — 0.1983 g Sbst. in 24.0 g Naphthalin: 0.169° Depression.

C₂₁H₁₆O₂N₄ (356.17). Ber. C 70.75, H 4.52, N 15.73.

Gef. „ 71.08, „ 4.66, „ 15.85, Mol.-Gew. 352, 337.

Wird die rohe Mononitrosoverbindung aus Aceton umkrystallisiert, so erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 171°, die kein Aceton gebunden enthalten.

0.1635 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 728 mm). — 0.1706 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 732 mm).

Gef. C 70.86, 70.77, H 4.62, 4.35, N 15.09, 15.50.

Mononitroso-monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (VI).

Man löst 2.0 g Monoacetyl-anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd (IV) in 250 ccm siedendem Aceton und destilliert dann davon wieder 180 ccm

ab. In die rasch durch Eis abgekühlte Flüssigkeit werden in raschem Strom Stickoxyde eingeleitet. Ausgeschiedenes Ausgangsmaterial geht dadurch langsam und vollständig in Lösung. Nach 25 Min. wird die Behandlung mit salpetriger Säure eingestellt, die orangerote Flüssigkeit mit 60 ccm Wasser verdünnt und in einer Kältemischung der Krystallisation überlassen. Schon nach kurzer Zeit fällt eine farblose, krystallinische Substanz aus: 1.8 g vom Schmp. 163—166°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus wenig Aceton ist sie analysenrein: Schmp. 165—167°. In Alkohol löst sich die Verbindung sehr leicht, aber unter Zersetzung, in Benzol schwerer; sie zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0.1431 g Sbst.: 3631 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 727 mm). — 0.1130 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 721 mm). — 0.2118 g Sbst. in 25.0 g Naphthalin: 0.150° Depression.

C₂₃H₁₈O₃N₄ (398.18). Ber. C 69.31, H 4.55, N 14.07,

Gef. „ 69.22, „ 4.67, „ 14.08, 14.08, Mol.-Gew. 390.

Dinitroso-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XII).

In die Lösung von 2.0 g Anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (X) in 30 ccm Aceton leitet man bei Zimmer-Temperatur einen kräftigen Strom von Stickoxyden ein. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet nach 30 Min. farblose Krystalle ab. Das Einleiten der salpetrigen Säure wird auf insgesamt 45 Min. bemessen. Durch vorsichtigen Zusatz von wenigen Tropfen Wasser und Abkühlen in Eis liefert die Flüssigkeit 2.0 g der Dinitrosoverbindung vom Schmp. 120—125°. Ein höherer Schmelzpunkt zeigt die Anwesenheit von Monoverbindung an. In diesem Fall löst man das Rohprodukt in Aceton und leitet erneut salpetrige Säure ein. Dadurch wird die Bildung des Mononitrosokörpers zurückgedrängt. Durch häufigeres Umkrystallisieren ist er nur schwer von der Dinitrosoverbindung zu entfernen; es ist am besten, die Mononitrosoverbindung (Nädelchen) von der Dinitrosoverbindung (derbe, verwachsene Krystalle) durch Auslesen zu trennen. Die Dinitrosoverbindung wird noch 3-mal aus Aceton umgelöst. Dann besitzt sie den ganz unscharfen Schmelzpunkt von 125—155°, der sich vermutlich dadurch erklärt, daß beim Erwärmen gebundenes Krystall-Aceton langsam entweicht. Daraufhin deutet auch das Ergebnis der Elementaranalyse.

0.1308 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 738 mm).

C₂₈H₂₀O₃N₆ + C₃H₆O. Ber. C 68.10, H 4.79, N 15.39. Gef. C 67.87, H 4.91, N 15.46.

0.5217 g Sbst. wurden im Vakuum getrocknet (7 Stdn., 110°, 20 mm): Ber. 0.4662 g, Gef. 0.467.5 g.

Die wasser-freie Substanz ist schwach braun gefärbt, sie schmilzt bei 176°.

0.1306 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1413 g Sbst.: 21.4 ccm N (23°, 730 mm). — 0.2030 g Sbst. in 25.0 g Naphthalin: 0.156° Depression. — 0.1893 g Sbst. in 27.0 g Benzol: 0.105° Depression.

C₂₈H₂₀O₃N₆ (488.2).

Ber. C 68.82, H 4.12, N 17.22.

Gef. „ 68.85, 68.70, „ 4.43, 4.35, „ 16.95, 16.83, Mol.-Gew. 359.2, 340.5.

Da die Molekulargewichts-Bestimmungen stets zu kleine Werte lieferten, wurde bei derjenigen in Benzol nachgeprüft, ob die Substanz dabei eine Veränderung erleidet. Das scheint nicht zuzutreffen. Das Lösungsmittel wurde bei Zimmer-Temperatur im Vakuum entfernt. Der schwach braune Rück-

stand schmilzt unscharf zwischen 170—193°. Vermutlich enthält 1 Mol. der Verbindung $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Benzol.

0.1373 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 20.8 ccm N (23°, 730 mm).

C₂₈H₂₀O₃N₆ + $\frac{1}{2}$ C₆H₆ (526.22). Ber. C 70.69, H 4.40, N 15.97.

Gef. „ 70.20, „ 4.25, „ 16.27.

Die Substanz verliert beim Erhitzen im Vakuum bis zu Gewichtskonstanz (15 Stdn., 110°, 20 mm) nur einen Teil ihres Benzols, bei höherer Temperatur (139°) tritt Zersetzung ein.

Mononitroso-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd.

1.0 g Anhydro-tetrakis-*o*-aminobenzaldehyd wird in 15 ccm Aceton aufgenommen. In diese Lösung wird — unter äußerlicher Eiskühlung — ein kräftiger Strom salpetriger Säure 10 Min. lang eingeleitet. Die Flüssigkeit wird mit wenigen Tropfen Wasser verdünnt und in Eis bis zur Krystallisation stehen gelassen: 0.8 g kleine, farblose Nadelchen, Schmp. 210°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus wenig Aceton erhält man die Mononitrosoverbindung vom Schmp. 222—223°. Schon unterhalb dieser Temperatur färbt sich die Substanz langsam rot. Selbst nach 3—4-stdg. Erhitzen im Vakuum (110°, 16 mm) läßt sich keine Gewichtsabnahme feststellen. Die Liebermannsche Reaktion bestätigt deutlich die Anwesenheit einer Nitroso-gruppe.

0.1273 g Sbst.: 0.3416 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1461 g Sbst. in 25.0 g Naphthalin: Depression 0.100°.

C₂₈H₂₁O₂N₅ (459.22). Ber. C 73.17, H 4.61. Gef. C 73.21, H 4.68, Mol.-Gew. 403.

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

2.0 g Monoacetyl-anhydro-tetrakis-*o*-amino-benzaldehyd (XI) werden zuerst in 130 ccm Aceton gelöst. Von der klaren Flüssigkeit werden dann 100 ccm des Lösungsmittels wieder abdestilliert. In die konzentriertere Lösung leitet man bei Zimmer-Temperatur gasförmige salpetrige Säure ein. Sofern sich dabei ein Teil des Ausgangsmaterials ausscheiden sollte, bringt man es durch Zugabe von wenig Aceton (höchstens 20 ccm) und weiteres Einleiten von salpetriger Säure wieder in Lösung. Wenn die Flüssigkeit klar erscheint, wird mit 15 ccm Wasser verdünnt und über Nacht in Eis stehen gelassen. Dann hat sich inzwischen ein farbloses, krystallinisches Produkt abgeschieden, dessen Menge sich durch weiteren Wasser-Zusatz vermehrt. Ausbeute 1.9 g, Schmp. 160—165°. Zur weiteren Reinigung wird es noch einmal aus Benzol umkrystallisiert: Schmp. 193°, von 185° an wird die Verbindung im Capillarrohr beim Erhitzen langsam dunkel.

0.1544 g Sbst.: 0.4088 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 735 mm). — 0.2184 g Sbst. in 25.0 g Naphthalin: Depression 0.132°.

C₃₀H₂₃O₃N₅ (501.23). Ber. C 71.83, H 4.62, N 13.98.

Gef. „ 72.23, 72.25, „ 4.76, 4.80, „ 13.93, Mol.-Gew. 457.