

Über einige Derivate des *m*-Acetylamidobenzaldehyds

von

P. Friedländer und R. Fritsch.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1902.)

m-Amidobenzaldehyd gehört zu den bisher am wenigsten untersuchten Substitutionsproducten des Benzaldehyds. Die Ursache dafür liegt in der großen Condensationsfähigkeit der Verbindung, welche in reinem, nicht condensierten Zustande noch nicht erhalten werden konnte. Es gelingt zwar, salzsaure Lösungen herzustellen, in welchen anscheinend das salzsaure Salz des *m*-Amidobenzaldehyds enthalten ist. Dieselben lassen sich mit salpetriger Säure glatt diazotieren und die Diazoverbindung zu *m*-Oxybenzaldehyd verkochen; sie scheiden ferner auf Zusatz von Platinchlorid ein gut krystallisierendes Platindoppelsalz ab.¹ Versucht man aber aus diesen Lösungen den freien Amidobenzaldehyd durch Alkalien oder Acetate abzuscheiden, so erhält man nur amorphe, harzige Producte, in welchen jedenfalls wasserärmere Condensationsproducte des *m*-Amidobenzaldehyds vorliegen, die überdies je nach der Darstellung aus einem Gemenge von verschiedenen Substanzen bestehen.

Über die Darstellung des *m*-Amidobenzaldehyds durch Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds haben F. Tiemann und Ludwig² und S. Gabriel (l. c.) einige Angaben gemacht.

¹ S. Gabriel, Ber., XVI, 2000.

² Ber., XV, 2044.

Erstere benützten als Reductionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure, doch lässt sich aus der sauren, zinnhaltigen Lösung der entstandene *m*-Amidobenzaldehyd nur äußerst unbequem in fester, condensierter Form zinnfrei abscheiden.

Auch das von Gabriel angegebene Reducionsverfahren ist für die Darstellung von einigermaßen größeren Quantitäten unvortheilhaft; derselbe trägt eine Lösung des *m*-Nitrobenzaldehyds in circa 20 Theilen Alkohol in eine heiße, mit Ammoniak gefällte Lösung von Eisenvitriol ein und filtriert das Reactionsgemisch schnell mit Hilfe einer Saugpumpe. Das anfänglich klare Filtrat trübt sich sehr bald und scheidet ein gelblichweißes Gerinnsel ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus siedendem Eisessig, Lösen in Salzsäure, wobei ein Theil ungelöst bleibt, Fällen der Lösung durch Natronlauge und Wiederkristallisieren aus Eisessig erhielt er mikroskopische Nadelchen, welche vielleicht als Acetylverbindung eines condensierten Amidobenzaldehyds aufzufassen sind. Durch Lösen in Salzsäure scheint daraus Amidobenzaldehyd regeneriert zu werden. Bessere Resultate erhält man nach einem Reducionsverfahren, das von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 62.950 und 66.241, beschrieben ist.¹ Statt von *m*-Nitrobenzaldehyd geht man hiebei von der Bisulfitverbindung desselben aus und führt dieselbe durch Einwirkung von zweckmäßig neutralen Reducionsmitteln in die Bisulfitverbindung des *m*-Amidobenzaldehyds über, die dann durch Kochen mit Säuren gespalten wird.

Wir verfahren im wesentlichen nach den Angaben des D. R. P. 66.241, wonach die Bisulfitverbindung des *m*-Nitrobenzaldehyds durch Eisenvitriol und Schlemmkreide in der Hitze reducirt wird, aber obwohl die Reduction hiebei glatt verläuft, ist die Abscheidung des festen, condensierten *m*-Amidobenzaldehyds eine recht unbequeme und nicht immer gleich verlaufende Operation.

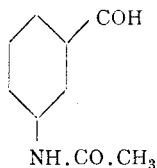
Bildungsweise und Eigenschaften des *m*-Amidobenzaldehyds waren zur näheren Untersuchung nicht gerade einladend.

¹ Frdl., III, 61.

Wir fanden nun, dass sich die amorphen Condensationsproducte des *m*-Amidobenzaldehyds durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht und glatt in eine beständige, gut krystallisierende Verbindung überführen lassen, aus deren ganzem Verhalten hervorgeht, dass bei dieser Reaction eine Aufspaltung der Condensationsproducte eintritt unter Bildung des monomolecularen *m*-Acetamidobenzaldehyds von der Formel $C_9H_9NO_2$.

Diese Verbindung, welche mit dem von Gabriel dargestellten Acetylderivat $C_{23}H_{17}N_3O$ nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt, lässt sich nun glatt in eine Reihe von Derivaten überführen, in welchen zunächst die Acetamidogruppe noch conserviert bleibt. Durch Verseifung dieser Verbindungen erhält man dann Derivate des *m*-Amidobenzaldehyds, die sich vor diesem durch eine viel größere Beständigkeit vorthellhaft auszeichnen.

m-Acetylamidobenzaldehyd



Zur Darstellung dieser Verbindung verwandten wir in erster Linie den aus der Bisulfitverbindung des *m*-Nitrobenzaldehyds durch Reduction mit Eisensulfat dargestellten condensierten *m*-Amidobenzaldehyd.

Derselbe löst sich beim Erwärmen in circa zwei Theilen Essigsäureanhydrid. Man kocht einmal auf, setzt Wasser zu und nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids Natronlauge in kleinem Überschusse.

Der gebildete *m*-Acetamidobenzaldehyd scheidet sich dabei als schwach gelbliches, in der Kälte dickes Öl aus, das erst nach längerer Zeit fest wird. Zur Reinigung schüttelt man es zweckmäßig sofort mit Äther aus und löst die beim Verdampfen des Äthers sich ausscheidende krystallinische Masse in viel heißem Benzol. Beim langsamen Verdunsten der Benzol-

lösung erhält man die Verbindung rein in weißen glänzenden Blättchen, welche bei 84° C. schmelzen.

m-Acetylamidobenzaldehyd löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, schwieriger in krystallisiertem Zustande in Äther, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin, Wasser. Er besitzt kein großes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus den erstgenannten Lösungsmitteln leicht ölig aus und erstarrt dann erst nach längerem Stehen. Auffallend ist die Löslichkeit in mäßig concentrirter Salzsäure in der Kälte. Nach kurzem Stehen der stark salzsauren Lösung wird der Aldehyd durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden, bei längerem Stehen tritt jedoch Verseifung unter Abspaltung der Acetylgruppe ein, wobei der zunächst gebildete *m*-Amidobenzaldehyd in ein Condensationsproduct übergeht.

Die Analyse ergab:

0·2004 g Substanz gaben 16 cm^3 N bei 23° C. und 744 mm .

0·1201 g Substanz gaben $0\cdot2924 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot0616 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
N	8·58	8·86
C	66·26	66·40
H	5·51	5·70

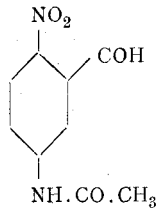
Dass in dieser Verbindung in der That ein einfacher *m*-Acetylamidobenzaldehyd vorliegt, ergibt sich aus seiner glatten Löslichkeit in Bisulfit, sowie aus der Bildung eines Oxims, das man leicht durch Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu einer mit Soda alkalisch gemachten Lösung des Aldehyds erhält. Die Verbindung bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkte 185° C., die sich in Natronlauge ohne Zersetzung lösen.

Stickstoffbestimmung:

0·1724 g Substanz lieferten $24\cdot6 \text{ cm}^3$ N bei 22° C. und 752 mm .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	15·72	16·04

***o*-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyd**

Die Nitrierung des *m*-Acetylamidobenzaldehyds nahmen wir anfänglich in der Weise vor, dass wir den Aldehyd in concentrirter Schwefelsäure lösten und hiezu die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure unter Abkühlung zufließen ließen.

Hiebei ist aber eine partielle Verseifung des Acetylamidobenzaldehyds infolge der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf noch nicht nitrierten Aldehyd auch bei sehr schnellem Arbeiten kaum zu vermeiden, und da wir fanden, dass eine weitergehende Nitrierung auch bei Anwendung von etwas überschüssiger Salpetersäure nicht eintritt, verfahren wir zweckmäßig in folgender Weise:

10 g Acetamidobenzaldehyd wurden in Eisessig warm gelöst und nach dem Erkalten in eine Mischung von 20 g rauchender Salpetersäure und 60 g concentrirter Schwefelsäure unter Wasserkühlung und Rühren einlaufen gelassen. Nach einstündigem Stehen gießt man auf Eis, filtrirt den ausgeschiedenen *o*-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyd ab und krystallisiert ihn aus verdünntem Alkohol um.

Die Verbindung bildet bräunlichgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkte 161°C ., sie löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, aus dem sie sich in centimeterlangen, glänzenden, gelben Nadeln wieder abscheidet. Auch aus heißem Xylol, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist erhält man sie in schönen Nadeln krystallisiert;

Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig. An sich geruchlos, reizt die Verbindung staubförmig schon in minimalen Quantitäten heftig zum Niesen.

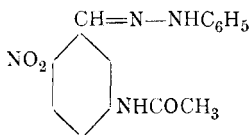
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1112 g Substanz gaben 0·2124 g CO₂ und 0·0409 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ O ₄	Gefunden
C	51·92	52·09
H	3·85	4·09

Die Verbindung vereinigt sich in normaler Weise mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Das Hydrazon



ist in Wasser unlöslich und krystallisiert aus Aceton in rothen Krystallen. Schmelzpunkt 247° C., schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und noch leichter in Essigäther.

Das Oxim bildet röthlichgelbe Nadeln, löslich in Alkohol, Essigäther und Natronlauge. Schmelzpunkt 189° C.

Die Analyse des Oxims ergab folgende Zahlen:

0·1118 g Substanz gaben 18·8 cm³ N bei 20° C. und 754 mm.

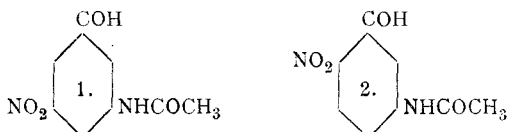
In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₉ H ₉ N ₃ O ₄	Gefunden
N	18·83	18·90

Bei der Nitrierung des *m*-Acetamidobenzaldehyds konnte die Bildung von isomeren Nitroverbindungen nicht beobachtet werden.

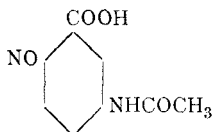
Die Nitrierung verläuft vielmehr glatt und fast quantitativ. Welche Stellung der eintretenden Nitrogruppe zukommt, war nicht mit Sicherheit vorauszusagen, da beim Nitrieren von

Benzaldehyd die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe fast ausschließlich in die *m*-Stellung tritt, während Acetanilid beim Nitrieren *p*-Nitroacetanilid liefert. Der hier gewonnene Nitro-*m*-Acetamidobenzaldehyd konnte daher eine der beiden folgenden Formeln haben:



Die weitere Untersuchung ergab, dass der Verbindung die Stellung 2 zukommt, d. h. als ein Derivat des *o*-Nitrobenzaldehyds aufzufassen ist. Es geht dies zweifellos hervor aus der leichten Überführbarkeit der Verbindung in Acetamidoindigo, sowie aus der Veränderung, welche die Substanz bei der Einwirkung des Lichtes erfährt.

Setzt man nämlich eine Lösung des *o*-Nitro-*m*-Acetamidobenzaldehyds in Benzol einige Zeit der Sonne aus, so scheidet sich ein gelblichweißer Niederschlag ab, der die charakteristischen Eigenschaften einer Nitrosocarbonsäure hat. Die Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach als *o*-Nitroso-*m*-Acetylamidobenzoessäure



aufzufassen ist, löst sich ohne Veränderung in Soda und wird daraus durch Säuren in mikroskopischen Nadelchen wieder ausgefällt.

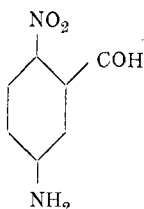
Die Verbindung ist in Eisessig mit der für Nitrosoverbindungen charakteristischen grünen Farbe löslich. Beim Erkalten scheiden sich unter Entfärbung der Lösung schwach gelbliche Nadelchen wieder aus.

Die *o*-Nitroso-*m*-Acetylamidobenzoessäure zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei circa 240° C.

Bei der Oxydation des *o*-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyds mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat resultiert

eine Nitroacetylamidobenzoesäure, Schmelzpunkt 225°C ., die aus Eisessig in büschelförmigen Nadelchen krystallisiert.

Nitroamidobenzaldehyd



Auffallenderweise löst sich der vorstehend beschriebene Nitroacetamidobenzaldehyd in mäßig concentrirter Natronlauge in der Kälte glatt und ohne Veränderung auf, wobei offenbar das Amidwasserstoffatom durch Natrium ersetzt wird; lässt man die Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich, sehr viel schneller beim Erhitzen, glänzende, rothbraune Krystalle aus, die, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert, in feinen gelben Nadeln erhalten werden können.

Wie aus der Analyse hervorgeht, liegt hier Nitroamidobenzaldehyd vor, der übrigens auch durch Verseifen der Acetylgruppe mit starken Säuren erhalten werden kann. (Bei längerer Einwirkung von Natronlauge ist das Auftreten von Ammoniak vermuthlich unter gleichzeitiger Bildung von *o*-Nitro-*m*-Oxybenzaldehyd zu beobachten.)

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

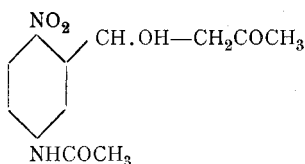
0.1100 g Substanz gaben 0.2038 g CO_2 und 0.0391 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	50.60	50.44
H	3.62	3.94

Das Hydrazon bildet, aus verdünntem Aceton krystallisiert, rothe Nadeln vom Schmelzpunkte 212°C .

Acetamidonitrophenylmilchsäureketon



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Nitroacetamidobenzaldehyd in Aceton gelöst, mit Eis bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction vorsichtig zugesetzt. Die Reaction verläuft sehr schnell und ist sicher beendet, wenn sich aus der etwas dunkler gefärbten Flüssigkeit eben anfängt etwas Indigo abzuscheiden. Man versetzt hierauf mit Wasser, säuert mit verdünnter Essigsäure schwach an und kocht das überschüssige Aceton fort. Aus der eventuell filtrierten Lösung scheidet sich das gebildete Keton beim Erkalten in feinen, voluminösen, fast farblosen, glänzenden Nadeln ab, die zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden.

Man erhält so farblose Nadelchen, welche lufttrocken bei 62°C . schmelzen und noch zwei Molecüle Krystallwasser enthalten.

0·3777 g Substanz verloren, im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (48 Stunden), 0·0458 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O	12·68	12·12

Das Krystallwasser entweicht bereits zum Theile beim langen Liegen in trockener Luft. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 142°C . Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Pyridin, schwerer in Benzol, Toluol etc.

Kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid verändert die Verbindung nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·0998 g Substanz gaben 0·1968 g CO₂ und 0·0506 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₄N₂O₅</u>	<u>Gefunden</u>
C	54·13	53·78
H	5·26	5·14

Diacetyldiamidoindigo.

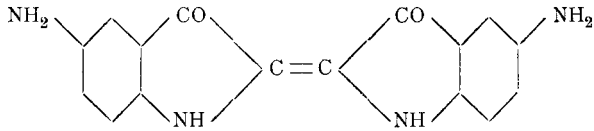
Dass in obiger Verbindung in der That das Acetamidonitrophenylmilchsäureketon vorliegt, ergibt sich aus seiner leichten Überführbarkeit in Diacetyldiamidoindigo. Man löst die Verbindung in heißem Wasser und fügt etwas Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Bei kurzem Erwärmen scheiden sich dunkelblaue amorphe Flocken aus, welche abfiltriert und nacheinander mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Äther gewaschen wurden.

Der so erhaltene Farbstoff ist fast in allen Lösungsmitteln, namentlich auch in denjenigen, welche zur Krystallisation von Indigblau benützt werden können, wie siedendes Naphtalin, Phenol, Acetanilid, ferner auch in Pyridin fast unlöslich und konnte daher nicht krystallisiert erhalten werden.

Beim trockenen Erhitzen sublimiert er nur zum geringsten Theile, während die Hauptmenge verkohlt. Angesichts der Unmöglichkeit einer weiteren Reinigung wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Der Farbstoff lässt sich ebenso wie Indigblau selbst aus dem Keton auch auf der Faser erzeugen, und die Nuance der so erhaltenen Färbung ähnelt der des gewöhnlichen Indigblau außerordentlich.

In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rein blauer Farbe löslich. Beim Erwärmen mit etwas verdünnter Säure tritt eine Abspaltung der Acetylgruppen ein unter Bildung von

Diamidoindigo

Man kocht zweckmäßig mit einer verdünnten Säure vom Siedepunkte 120 bis 130° einige Minuten, verdünnt dann mit Wasser und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag, welcher aus dem Sulfat des Diamidoindigos besteht, ab und wäscht die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser auf dem Filter aus. Hierauf wird auf demselben mit verdünntem Ammoniak das Sulfat zersetzt, die Schwefelsäure wieder durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt und der zurückbleibende Diamidoindigo durch Übergießen von sehr verdünnter Salzsäure auf dem Filter in Lösung gebracht. Man erhält eine intensiv dunkelblaue Lösung des salzsauren Salzes von Diamidoindigo, welches sich durch Kochsalz in amorphen blauen Flocken ausscheidet, welche in Wasser leicht löslich sind. Beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft tritt allmählich Zersetzung ein. Es scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag aus, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Verdünnte Schwefelsäure oder Sulfate scheiden das in Wasser fast unlösliche Sulfat des Diamidoindigos aus. Der freie Farbstoff konnte selbst nicht in krystallisierter Form erhalten werden und scheint an der Luft ebenfalls eine allmähliche Zersetzung zu erleiden, wobei er seine Löslichkeit in verdünnten Säuren einbüßt. Auch hier musste von einer Analyse Abstand genommen werden.

Hinsichtlich der Nuance der Lösung des salzsauren Diamidoindigos sind wir Herrn Hofrath Prof. Eder für die nachfolgenden Mittheilungen zu großem Danke verpflichtet.

Eine charakteristische Farbenveränderung zeigt die salzsaure Lösung des Diamidoindigos auf Zusatz einiger Tropfen Nitrit in der Kälte. Die blaue Farbe schlägt hierbei in eine rothviolette um, und die Lösung zeigt nun ein wesentlich verändertes Absorptionsspectrum.

In der Lösung ist sehr wahrscheinlich die Tetrazoverbindung des Diamidoindigos enthalten; beim Erwärmen tritt völlige Zersetzung unter Abscheidung von dunklen Flocken ein. Beim Eingießen in eine alkalische Lösung von β -Naphtholdisulfosäure R. bildet sich ein braunvioletter Disazo-Farbstoff, dessen Lösung kein charakteristisches Absorptionsspectrum mehr zeigt.
