

Über einige Derivate des *p*- und *o*-Amidobenzaldehyds

von

Paul Cohn und Ludwig Springer.

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

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

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Neigung des *m*-Amidobenzaldehyds in Condensationsproducte überzugehen, die bisher das nähere Studium der Verbindung erschwert hatte, durch Umwandlung desselben in sein Acetylderivat beseitigt werden konnte, lag es nahe, auch die isomeren *o*- und *p*-Amidobenzaldehyde in gleicher Richtung zu untersuchen. Wir arbeiteten deshalb zunächst bequemere Darstellungsmethoden für die beiden Acetverbindungen aus und konnten aus letzteren in einfacher Weise eine Reihe von neuen Substitutionsproducten erhalten, die durch Verseifung in die entsprechend substituierten *o*- und *p*-Amidobenzaldehyde verwandelt wurden.

Darstellung des *p*-Amidobenzaldehyds.

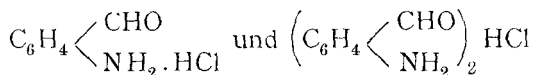
Nach S. Gabriel und Herzfeld¹ wird der *p*-Amidobenzaldehyd dargestellt, indem man aus dem *p*-Nitrobenzaldehyd zuerst dessen Aldoxim und aus diesem durch Reduction mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ das *p*-Amidobenzaldoxim gewinnt. Das Aldoxim liefert bei der Spaltung mit Säure den freien Aldehyd. Äußerst umständlich, gibt das Verfahren auch keine gute Ausbeute.

¹ Ber., XVI, 2002.

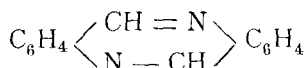
Wir versuchten daher eine Reihe von Reductionsmitteln, um die Nitrogruppe direct in die Amidogruppe überzuführen. Keines der gebräuchlichen Reductionsmittel lieferte günstige Resultate. Dagegen war von Erfolg begleitet die Anwendung von Natriumbisulfit. Bei Einhaltung nachstehender Bedingungen erhält man aus 100 g *p*-Nitrobenzaldehyd 100 g salzsauren *p*-Amidobenzaldehyd.

100 g *p*-Nitrobenzaldehyd werden mit 1 l Bisulfitlösung (31° Bé) erhitzt, wobei der Aldehyd in Lösung geht und eine heftige Reaction unter Entwicklung von SO₂ den Beginn der Reduction anzeigt, die nach circa einer halben Stunde beendigt ist. Es wird sodann unter Durchleiten eines Dampf- oder Luftstromes solange mit concentrirter Salzsäure, die langsam und portionenweise zugefügt wird, gekocht, bis der Geruch nach SO₂ verschwunden ist. Es scheidet sich theilweise in der Hitze, vollkommen beim Erkalten das dunkelrothe salzsaure Salz des *p*-Amidobenzaldehyds theils körnig-krystallinisch, theils pulverig, aus.

Wie schon Gabriel in der oben citierten Arbeit constatirte, ist dieses salzsaure Salz kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von basischen Salzen, deren Zusammensetzung zwischen



schwankt. Zersetzt man das Salz mit Soda, so erhält man den Aldehyd in seiner wasserunlöslichen Form, dem vielleicht nach Walther und Kausch¹ die Zusammensetzung



zukommt, in welcher zwei Molecüle Aldehyd unter H₂O-Austritt condensirt sind. Der nicht condensierte oder polymerisierte Aldehyd, den man nach Gabriels Methode erhalten kann, geht schon an der Luft in die zweite Form über.

¹ Journal für prakt. Chemie, 56, 102.

***p*-Acetamidobenzaldehyd.**

Es war nicht mit Bestimmtheit vorauszusagen, ob das salzsaure Salz des condensierten Aldehyds den Eintritt einer Acetylgruppe gestattet, da doch der freie Aldehyd in seiner zugänglichen Form nicht gut zu acetylieren ist. Thatsächlich findet die Acetylierung mit 50% Ausbeute statt.

Das salzsaure Salz wird fein gepulvert und nach vollständigem Trocknen mit der halben Gewichtsmenge entwässerten Natriumacetats in der Reibschale verrieben. Das Gemisch wird mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid dreimal aufgeköcht. Die rothe Farbe verschwindet und macht einer gelben Platz. Man verdünnt mit heißem Wasser, verkocht das überschüssige Essigsäureanhydrid, wobei das Acetylierungsproduct in Lösung geht, filtriert heiß von den Verunreinigungen und neutralisiert das erkaltete Filtrat mit concentrirter Sodalösung, wobei der *p*-Acetamidobenzaldehyd krystallinisch gelb gefärbt ausfällt. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man ihn in schwach gelben, glänzenden Prismen, die bei 161° schmelzen, während S. Gabriel¹ den Schmelzpunkt bei 154·5 bis 155° fand. Das von uns dargestellte Oxim zeigte denselben Schmelzpunkt (206°) wie das von Gabriel dargestellte¹ und erwies sich auch in den Lösungsverhältnissen identisch.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Phenylhydrazon auf die übliche Weise dargestellt; aus Eisessig erhält man dasselbe in rothgelben Nadeln, die bei 209° schmelzen.

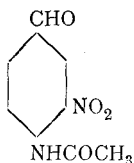
Eine N-Bestimmung gab folgende Resultate:

0·1309 g Substanz gaben bei 762 mm und 14° C. 18·05 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$	Gefunden
N	16·60	16·27

¹ Ber., XVI, 2004.

3-Nitro-4-Acetamidobenzaldehyd.

p-Acetamidobenzaldehyd wird in der zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter H_2SO_4 gelöst, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll, und in die klare, dunkelgelb gefärbte Lösung bei einer 0° nicht viel übersteigenden Temperatur unter stetem Rühren die berechnete Menge Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch zufließen gelassen. Nach beendetem Eintragen wird noch eine halbe Stunde stehen gelassen und dann das Reactionsproduct unter Rühren auf viel Eis gegossen, wobei sich der gelbgefärbte Nitrokörper in krystallinischen Flocken abscheidet. Er wird filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält 60 bis 65% reines Product.

Rascher — jedoch nur bei sehr guter Kühlung und vorsichtigem Arbeiten — führt folgende Methode zu demselben Resultate:

Man löst den *p*-Acetamidobenzaldehyd in möglichst wenig Eisessig und lässt die Lösung in die auf 0° abgekühlte Nitriersäure (wie oben), die mit einem kleinen Überschuss an HNO_3 angewendet wird, langsam einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf. Man lässt eine halbe Stunde bei 0° stehen, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis; es scheidet sich der Nitrokörper in fast reinem Zustande nach einigem Stehen mit Eiswasser aus.

Aus Wasser umkrystallisirt erhält man den Nitro-*p*-acetamidobenzaldehyd in langen, gelben, feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 155° . Er ist löslich in warmem Alkohol, in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Xylol und löslich in verdünnten Alkalien.

Eine Verbrennung und eine N-Bestimmung gaben folgende Resultate:

0·1985 g Substanz gaben 0·3762 g CO_2 0·0708 g H_2O .

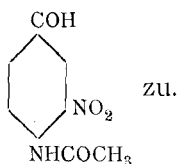
0·1301 g Substanz gaben bei 750 mm und $15^\circ C$. $15\cdot2 cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C.....	51·69	51·92
H.....	3·96	3·85
N.....	13·51	13·46

Dass die NO_2 -Gruppe nicht in die *o*-Stellung getreten ist, wurde durch das Ausbleiben der Indigoreaction nachgewiesen.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhält man eine Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt ($220^\circ C.$) und die Unlöslichkeit ihres Calciumsalzes als identisch mit der von Kaiser¹ beschriebenen 3-Nitro-4-Acetamidobenzoësäure erwies. Dem Nitro-*p*-acetamidobenzaldehyd kommt daher die Constitution



Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurde das Oxim auf die übliche Weise dargestellt; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es dunkelgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 206° .

Eine N-Bestimmung gab folgendes Resultat:

0·1299 g Substanz gaben bei 751 *mm* und $18^\circ C.$ $21\cdot3 cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_4$	Gefunden
N.....	18·83	18·72

Das Phenylhydrazon des 3-Nitro-4-Acetamidobenzaldehyds krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, bordeauxrothen Schuppen, die bei 209° schmelzen.

¹ Ber., XVIII, 2943.

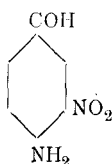
Die N-Bestimmung ergab:

0·1073 g Substanz gaben bei 751·5 mm und 21° C. 17·4 cm³ feuchten Stickstoff.

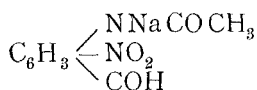
In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	Gefunden
N	18·79	18·69

3-Nitro-4-Amidobenzaldehyd.



Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge geht der *p*-Acetamido-*m*-Nitrobenzaldehyd zunächst mit rothgelber Farbe in Lösung, wobei sich offenbar ein Na-Salz von der Zusammensetzung



bildet.

Nach ganz kurzer Zeit jedoch zersetzt sich die Lösung und es scheidet sich ein aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag von Nitroamidobenzaldehyd aus. Diese Verbindung erhält man auch durch kurzes Kochen des Acetamidonitrobenzaldehyds mit concentrirter HCl und diese Darstellung des Nitroamidobenzaldehyds ist vorzuziehen, da sich bei längerer Einwirkung von NaOH leicht eine Amidogruppe in Form von NH₃ abspaltet. Der hiebei entstehende Körper ist bereits bekannt und von Mazzara¹ und Paal² durch Nitrieren des *p*-Oxybenzaldehyds, sowie von Schöpf³ durch Kochen des 4-Brom-3-Nitrobenzaldehyds mit Soda erhalten, sowie von

¹ Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1877, 617.

² Ber., XXVIII, 2413.

³ Ber., XXIV, 3778.

Walther und Bretschneider¹ durch Verkochen der Diazoverbindung des *p*-Amidobenzaldehyds mit verdünnter HNO₃. Unser Präparat zeigte im übrigen die von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften, nur finden wir den Schmelzpunkt höher. Auch eine Wiederholung der Versuche von Walther und Bretschneider ergab den Schmelzpunkt scharf bei 144·5°.

Der 3-Nitro-4-amidobenzaldehyd krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkte 190·5 bis 191°. Er ist löslich in Alkohol, schwer löslich in H₂O, Benzol, Xylol, nahezu unlöslich in Äther und Ligroin. Die Bisulfitverbindung ist in H₂O leicht löslich, aus welcher Lösung der freie Aldehyd durch Salzsäure schön krystallisiert zu erhalten ist.

Die Analyse ergab:

0·1632 g Substanz gaben 0·3000 g CO₂ und 0·0570 g H₂O.
0·1268 g Substanz gaben bei 754 mm und 20° C. 18·75 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₇H₆N₂O₃</u>	<u>Gefunden</u>
C	50·60	50·13
H	3·61	3·88
N	16·87	16·78

Das Phenylhydrazon des Nitroamidobenzaldehyds krystallisiert in rothbraunen, glänzenden Tafeln mit dem Schmelzpunkte 202°, doch hängt derselbe etwas von der Art des Erhitzens ab und ist bei schnellem Erwärmen etwas höher, eine Erscheinung, die bei sehr vielen Hydrazonen beobachtet wird.

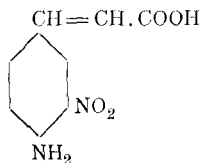
Die N-Bestimmung des Oxims ergab:

0·1166 g Substanz gaben bei 751·5 mm und 21° C. 22·4 cm³ feuchten Stickstoff.

¹ Journal für prakt. Chemie, 57, C. 98, II, 634.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$	Gefunden
N	21·88	21·61

3-Nitro-4-Amidozimmtsäure.

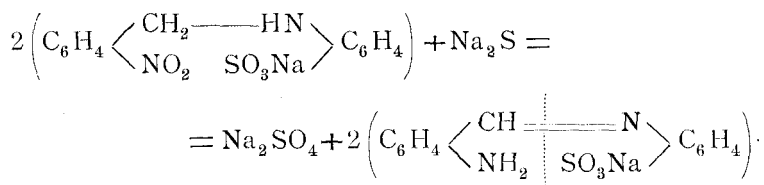
Entsprechend der Perkin'schen Synthese wurden 5 g *p*-Acetamido-*m*-Nitrobenzaldehyd mit 7·5 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat sieben Stunden im Ölbad auf 160 bis 170° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Soda gelöst und die Säure im Filtrat mit concentrirter HCl gefällt. Das rothe Pulver, aus H₂O umkrystallisiert, liefert kleine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 218° gegen 224·5° des von Gabriel und Herzberg¹ an der Säure beobachteten, welche sie durch Nitrieren der *p*-Acetamidozimmtsäure und Verseifung des Nitrierungsproductes erhielten.

Darstellung des *o*-Amidobenzaldehyds.

Nach den von Gabriel,² Friedländer und Henriques³ angegebenen Methoden ist der *o*-Amidobenzaldehyd nur recht umständlich zu erhalten. Das Verfahren der Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert zwar leidliche Ausbeute, gestattet aber nur ein Arbeiten im kleinsten Maßstabe und wird sehr langwierig durch die nothwendige H₂O-Dampfdestillation, welche sehr große Flüssigkeitsmengen liefert. Nun ist vor einiger Zeit in einigen Patenten der Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning von Dr. B. Homolka ein Verfahren angegeben, welches, von einem

¹ Ber., XVI, 2042.² Ber., XV, 2004.³ Ber., XIV, 2801; XV, 2572.

andern Ausgangsmaterial ausgehend, rascher und bequemer zum Ziele führt.¹ Das Verfahren besteht darin, dass auf *o*-nitrobenzylanilinsulfosaures Natron gleichzeitig ein Alkali und ein Reduktionsmittel einwirkt. Durch die Einwirkung von Alkali findet eine innere Oxydation statt, indem das Benzylderivat in ein Benzylidenderivat übergeht; letzteres wird weiter reduziert und die zunächst entstehende *o*-Amidobenzylidensulfosäure scheidet sich in alkalischer Lösung im Momente des Entstehens in Sulfanilsäure und *o*-Amidobenzaldehyd, der in üblicher Weise entfernt werden kann. Die beiden Reactionen lassen sich etwa in folgender Gleichung zusammenfassen.



Wir sind Herrn Dr. B. Homolka durch Mittheilung der vortheilhaftesten Reactionsbedingungen zu großem Dank verpflichtet und verfahren nach verschiedenen Variationen zur Darstellung von *o*-Amidobenzaldehyd schließlich in folgender Weise: Die erforderliche *o*-Nitrobenzylanilinsulfosäure wird durch langes Erhitzen (am H_2O -Bade) von *o*-Nitrobenzylchlorid mit der berechneten Menge Sulfanilsäure und Soda unter kräftigem Rühren dargestellt. Die Reaction ist nach zehn Stunden auch bei größeren Mengen beendet, was an dem Verschwinden des intensiv riechenden Benzylchlorids leicht zu erkennen ist. Wir arbeiteten mit 310 g Sulfanilsäure, 262·5 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 177·5 g Soda, 1500 cm^3 Wasser. Man erhält schließlich eine klare braune Lösung, aus der sich beim Stehenlassen das *o*-nitrobenzylanilinsulfosaure Natron in Nadeln abscheidet. Die Flüssigkeit wird auf 3000 cm^3 verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Für je 1000 cm^3 des durchgeschüttelten Kolbeninhalts wird eine frisch bereitete Lösung von 42 g Schwefel und 60 g Ätznatron in 300 cm^3 Wasser zugefügt und

¹ D. R. P. 109.608, D. R. P. 99.542; D. R. P. 100.968. Friedländer, V, S. 112, 116, 120;

2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der *o*-Amidobenzaldehyd wird mit Wasserdampf in eine Vorlage getrieben, in welche anfangs eine milchige Flüssigkeit destilliert, aus der sich allmählich der Aldehyd in glänzenden, weißen Schuppen ausscheidet. Die Destillation ist nach zwei bis drei Stunden beendet. Mit Kochsalz wird der im Destillat in Lösung gebliebene Aldehyd fast vollständig ausgefällt. Das Filtrat, welches noch 1 bis 2 g Aldehyd enthält, kann mit Äther extrahiert werden. Man erhält aus 262·5 g *o*-Nitrobenzylchlorid circa 90 g im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten *o*-Amidobenzaldehyd, entsprechend circa 50% der Theorie.

Nitro-*o*-Acetamidobenzaldehyd.

o-Amidobenzaldehyd wird schon in der Kälte acetyliert.¹ Man nimmt gleiche Theile Aldehyd und Essigsäureanhydrid, mischt gut durch und vertreibt das überschüssige Anhydrid auf dem H₂O-Bad. Aus H₂O umkrystallisiert erhält man den *o*-Acetamidobenzaldehyd in großen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 71°.

Derselbe wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure unter langsamem Eintragen gelöst, wobei die Temperatur ohne Gefahr der Verseifung bis 30° steigen darf, und in die auf 0° abgekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure-Schwefelsäure unter guter Rührung zufließen gelassen. Man lässt noch eine halbe Stunde stehen, gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eis, wobei sich der Nitrokörper sofort in schwach gelb gefärbter, krystallinischer Form abscheidet. Die Nitrierung verläuft quantitativ. Der Nitro-*o*-Acetamidobenzaldehyd (aus Wasser umkrystallisiert) bildet lange, weiße Nadeln mit dem Schmelzpunkt 160 bis 161°. Er ist löslich in heißem Wasser, Äther, Ligroin, Benzol.

Seine Analyse ergab:

0·1806 g Substanz gaben 0·3443 g CO₂, 0·0664 g H₂O.

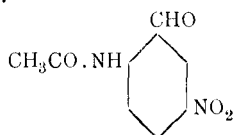
0·0988 g Substanz gaben bei $t = 23^{\circ}$ C., und $b = 753$ mm.

12·0 cm³ feuchten Stickstoff.

¹ Friedländer und Göhring, Ber., XVII, 456.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$
C.....	51·97	51·92
H.....	4·07	3·85
N.....	13·56	13·46

Zum Stellungsnachweis der NO_2 -Gruppe wurde die Indigo-reaction versucht, deren negatives Ergebnis die von vorne-herin unwahrscheinliche *o*-Stellung derselben ausschloss. Durch Reduction des verseiften Nitro-*o*-amidobenzaldehyds (siehe unten) mit Zn und HCl wurde ein Diamidobenzaldehyd erhalten, der, in Wasser gelöst, mit $FeCl_3$ die für *p*-Phenylendiamine charakteristische Violettfärbung gab. Die Constitution des Aldehyds ist also:



Zur näheren Charakterisierung wurden das Oxim und das Phenylhydrazon des 3-Nitro-6-Acetamidobenzaldehyds dargestellt. Das Oxim bildet lange, weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 239° . Das Hydrazon, in der üblichen Weise dargestellt, gibt aus Xylol umkrystallisiert, gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln mit dem Schmelzpunkt 229° .

Die N-Bestimmungen gaben:

- 0·1298 g Substanz des Oxims gaben bei 751·5 mm und $20^\circ C$.
 $21\cdot7\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- 0·1100 g Substanz des Hydrazons gaben bei 750 mm und
 $19^\circ C$. $17\cdot8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:	Oxim, berechnet für $C_9H_9N_3O_4$	Hydrazon, berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_3$
N.....	18·83	18·79
	Gefunden	Gefunden
N.....	18·72	18·69

3-Nitro-6-Amidobenzaldehyd.

Beim Verseifen mit sehr verdünnter Lauge tritt selbst beim vorsichtigsten Erwärmen eine Zersetzung unter Freiwerden von Ammoniak auf, während in der Kälte keine vollständige Verseifung zu erzielen ist. Dagegen gelingt eine quantitative Verseifung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, wobei anfangs Lösung eintritt, beim Verdünnen sich der freie Aldehyd abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man ihn in kleinen gelben Prismen mit dem Schmelzpunkt $200\cdot5$ bis 201° . Löslich in heißem Wasser, weniger löslich in den anderen gebräuchlichen Solventien, gibt er eine in Wasser lösliche Bisulfitverbindung.

Seine Analyse ergab:

$0\cdot1572$ g Substanz gaben $0\cdot2932$ g CO_2 und $0\cdot0484$ g H_2O .

$0\cdot1209$ g Substanz gaben bei 752 mm und 20° C. $17\cdot8$ cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	50·60	50·86
H	3·61	3·43
N	16·87	16·67

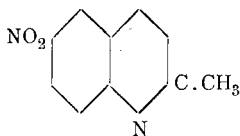
Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxim auf die übliche Weise dargestellt; man erhält es aus Alkohol in langen, gelben Spießeln, die bei 203° schmelzen.

Die N-Bestimmung ergab:

$0\cdot1072$ g Substanz gaben bei 752 mm und 13° C. $21\cdot0$ cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden
N	23·20	22·90

***p*-Nitrochinaldin.**

Es waren bisher nur zwei Nitrochinaldine bekannt, und zwar das 7- respective 8-Nitrochinaldin, beide erhalten durch Condensation des *m*- respective *o*-Nitrilanilins mit Acetaldehyd und Natronlauge.¹ Entsprechend der Friedländer'schen Chinolinsynthese² mussten wir aus unserem *o*-Amido-*m*-Nitrobenzaldehyd zu einem 6-Nitrochinaldin gelangen.

Zur Darstellung lösten wir den 2-Amido-5-Nitrobenzaldehyd in Aceton, versetzten mit einigen Tropfen Natronlauge und kochten auf. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Nitrochinaldin aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildet es schwach gelbe, glänzende Nadeln, die bei 173 bis 174° schmelzen. Löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Äther. Mit Salzsäure bildet es ein in Wasser leicht lösliches Salz. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung des *p*-Nitrochinaldins das in Nadeln krystallisierte Doppelsalz, dem die Formel $(C_{10}H_8N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ zukommt.

Die Platinbestimmung des bei 150° getrockneten Salzes ergab:

0·0826 g Substanz gaben 0·0206 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	24·81	24·95

Die Analyse des *p*-Nitrochinaldins ergab:

0·1507 g Substanz gaben 0·3542 g CO₂ und 0·0605 g H₂O.

0·1224 g Substanz gaben bei 756 *mm* und 20° C. 16·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

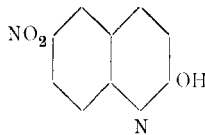
¹ Ber., XVII, 1702.

² Ber., XVI, 1833; XV, 1752.

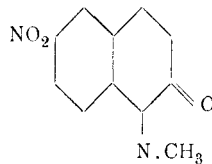
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$	Gefunden
C.....	63·84	64·10
H.....	4·26	4·46
N.....	14·90	15·06

***p*-Nitrocarbostyryl.**



Wie zu erwarten, musste die Perkin'sche Synthese mit dem *o*-Amido-*m*-Nitrobenzaldehyd zu einer *m*-Nitro-*o*-Amidozimmtsäure respective deren innerem Anhydrid, dem *p*-Nitrocarbostyryl, führen. P. Friedländer¹ gewann durch Nitrierung des Carbostyryls das γ -Nitrocarbostyryl, das den Schmelzpunkt 280° zeigte. Die Stellung der Nitrogruppe darin wurde von Decker und Kasatkin² durch Überführung in das bekannte *p*-Nitro-*n*-Methyl- α -Chinolon



festgestellt.

Wir erhitzen 5 g *o*-Acetamido-*m*-nitrobenzaldehyd mit 3 g entwässertem Natriumacetat und 7 g Essigsäureanhydrid auf 160° durch acht Stunden, extrahierten die Schmelze mit Natronlauge und fällten im Filtrat mit Schwefelsäure das Nitrocarbostyryl. Dasselbe, aus viel Wasser umkrystallisiert, bildet feine, lange, gelbliche Nadeln, welche bei 277° schmelzen. Es ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig, was mit den Angaben Friedländer's und Decker's übereinstimmt.

¹ Friedländer und Lazarus, *Annalen*, 229, 245.

² *Journal für prakt. Chemie*, 64, 89.