

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	79.72	79.87 pCt.
H	4.90	5.22 »
N	9.79	9.84 »

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem salzsauren Alkohol in gelben Nadelchen, die Krystallwasser enthalten.

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure kalte Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt sofort ein amorpher Niederschlag aus, der beim Stehen in ein krystallinisches Pulver übergeht. Dasselbe hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung:  $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ . Das Platindoppelsalz ist in der heissen Mutterlauge löslich und fällt beim Erkalten als solches wieder aus. 0.4075 g Substanz gaben 0.1125 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27.96	27.61 pCt.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

#### 408. W. v. Miller: Ueber Nitrosalicylaldehyde.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie sich aus der vorhergehenden Abhandlung ergibt, war es mir mit Dr. Kinkelin gelungen, vom *p*-Anisidin ausgehend, in den einen Chinolinkern des Dichinolylyls ein Methoxyl einzuführen. Es war nun unser Wunsch in den zweiten Chinolinkern eine Hydroxylgruppe einzufügen. Im Pyridinkern gelang es vorläufig nicht. Dagegen konnte man dies wohl im Benzolkern erreichen, wenn man einen Nitrooxyzimmtaldehyd auf *p*-Anisidin einwirken liess und das Product nach der Reduction der Skraup'schen Synthese unterwarf. Um einen Nitrooxyzimmtaldehyd zu erhalten, wollte ich von einem Nitrosalicylaldehyd ausgehen, und diesen mittelst der Claisen'schen Synthese in den entsprechenden Zimmtaldehyd überführen.

Ueber die Nitrirung von Salicylaldehyd existirt eine Arbeit von Mazzara<sup>1)</sup>, aus der hervorgeht, dass hierbei zwei isomere Nitrosalicylaldehyde entstehen, die sich am besten in Form ihrer Barytsalze trennen lassen. Der eine der Aldehyde soll bei 105—107°, der

<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1876, 488.

andere bei 123—125° schmelzen. Ueber die Constitution dieser Nitroproducte war bisher nichts bekannt. Die obigen Angaben kann ich bestätigen, nur waren die Schmelzpunkte beiderseits um zwei Grad höher. Die Trennung mittelst der Barytsalze ist indess höchst unbequem, da, wenn auch das Baryumsalz des höher schmelzenden Aldehyds leichter löslich in Wasser ist als das des niedriger schmelzenden, doch beide verhältnissmässig schwer löslich sich erweisen. Viel rascher führt die Trennung mittelst der Natriumsalze zum Ziel.

### Nitrirung des Salicylaldehyds.

Die Nitrirung des Aldehyds wurde in folgender Weise vorgenommen: 1 Theil Salicylaldehyd wird in 5 Theilen Eisessig gelöst und hierzu unter guter Kühlung (Eiskühlung) langsam 1.5 Theile rauchender Salpetersäure zugegeben. Die Temperatur darf nicht über 15° steigen. Nachdem alle Salpetersäure zugegeben ist, nimmt man das Gemisch aus dem Eis heraus und lässt die Temperatur langsam auf 40—45° steigen; alsdann giesst man schnell in Eiswasser; der Nitroaldehyd erstarrt sehr schnell. Die Ausbeute ist quantitativ. Wenn man gut kühlt, die Salpetersäure langsam einträgt und für rasches Ausgiessen sorgt, so kann man auf diese Weise 200 g Salicylaldehyd auf einmal nitriren. Die Trennung des so erhaltenen Nitroproducts in seine beiden Gemengtheile geschah folgendermaassen:

### Trennung der Nitrosalicylaldehyde.

100 g des Gemisches der Nitroaldehyde wurden in 750 ccm Wasser, in welchem 25 g Natronhydrat gelöst waren, eingetragen. Dabei entstehen sofort die Natriumsalze der Nitro-Aldehyde, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu einer rothbraunen Flüssigkeit auflösen. Nach circa 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich dann rothgelbe Nadeln (80 g) aus, welche ein Gemenge der Natriumsalze der Nitrosalicylaldehyde sind. Durch Umkrystallisiren aus ebenso viel heissem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, erhält man ein in gelben feinen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

0.3831 g lufttrocknes Salz gaben 0.1210 g  $\text{SO}_4\text{Na}$  = 0.0392 g Natrium oder 10.24 pCt. Natrium.

0.6267 g lufttrocknes Salz gaben bei 100° getrocknet 0.1003 g Wasser oder 16.00 pCt. Wasser.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Na	10.22	10.24 pCt.
H <sub>2</sub> O	16.00	16.00 »

Aus diesem Natriumsalz lässt sich mit Säuren ein Aldehyd frei machen, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig weiss ist und scharf bei  $126^{\circ}$  schmilzt.

Dampft man die Mutterlauge der ersten Krystallisation circa auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens ein, so krystallisirt ein ziegelfarbenes Natriumsalz in feinen Nadeln aus. Dasselbe ist nach ein- bzw. zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein, besitzt dann eine mehr orangerothe Farbe und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1724 g luftrocknes Salz gaben 0.0646 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 0.0209$  g Natrium oder 12.12 pCt. Natrium.

Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verliert das Salz nicht an Gewicht. Der Natriumgehalt bestätigt es auch, dass das Salz wasserfrei ist.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NNa}$	Gefunden
Na 12.16	12.12 pCt.

Säuren machen aus diesem Salz einen Aldehyd frei, welcher nach Umkrystallisiren ebenfalls wie obiger weiss zu erhalten ist, in ganz ähnlichen Nadelchen krystallisirt, ebenso schwer in Wasser löslich ist, aber bei  $109-110^{\circ}$  schmilzt.

Wird die Mutterlauge noch weiter eingedampft, so erhält man eine geringe Menge einer schwarzen zum Theil schmierigen und harzigen Krystallmasse.

Aus dieser Masse liess sich trotz sorgfältigster Untersuchung ein dritter Aldehyd nicht mehr gewinnen, wohl aber ein Körper, der lufttrocken bei  $123^{\circ}$  und bei  $100^{\circ}$  getrocknet bei  $140-145^{\circ}$  schmolz und sich als Nitrooxybenzoësäure erwies. Um die Stellung der Nitrogruppe in diesen zwei Aldehyden zu erfahren, wurden sie zu den entsprechenden Nitrooxybenzoësäuren oxydirt.

### Oxydation der Nitrosalicylaldehyde.

#### I. Aldehyd vom Schmelzpunkte $109^{\circ}$ .

5 g Aldehyd wurden in heisser Essigsäure gelöst und dazu 5 g Chromsäure gegeben. Nach mehrtägigem Erhitzen über freiem Feuer bis fast zum Kochen wurde der Rest der unveränderten Chromsäure durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol zerstört. Beim Erkalten der grünen Lösung schieden sich gelbe harte mit einander verwachsene Krystalle aus. Zunächst wurde nun der Alkohol und der grösste Theil der Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbad entfernt. Aus der concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten schmutzig gelb gefärbte Nadeln aus, welche mit etwas harziger Substanz verunreinigt waren. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält

man die Säure in gelben glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 120° (lufttrocken). Die über Schwefelsäure getrocknete Säure schmilzt bei 135°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem; sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blutrothe Färbung.

Die Säure verliert über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser. Bei 90° getrocknet beträgt der Verlust schon bedeutend mehr als dem Wassergehalt entspricht.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen bestätigen das Vorliegen einer Nitrooxybenzoesäure.

Ber. für $C_7H_5O_5N$	Gefunden
C 45.90	45.96 pCt.
H 2.73	3.51 »
N 7.65	8.10 »
Ber. für $C_7H_5O_5N + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 8.95	8.90 pCt.

Den Eigenschaften zufolge ist die Säure identisch mit der von Hübner<sup>1)</sup> beschriebenen *m*-(3)-Nitrosalicylsäure und in Folge dessen ist auch der ihr zu Grunde liegende Aldehyd: *m*-(3)-Nitrosalicylaldehyd.

$NO_2$	$NO_2$
OH	OH
COOH	CHO
<i>m</i> -(β)-Nitrosalicylsäure	<i>m</i> -(β)-Nitrosalicylaldehyd

## II. Aldehyd vom Schmelzpunkt 126°.

5 g Aldehyd wurden in heisser Essigsäure gelöst, 5 g Chromsäure zugesetzt und nun mehrere Tage über freiem Feuer beinahe zum Kochen erhitzt. Aus der grünen Lösung schieden sich beim Erkalten (nach Verjagung des Alkohols) massenhaft feine, weisse, atlasglänzende Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolzen sie bei 226°. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe (an die Reaction von Rhodanwasserstoffsäure erinnernde) Färbung.

In kaltem Wasser ist die Säure äusserst schwer löslich; leichter in kochendem; äusserst leicht in Alkohol und Aether. Sie erwiesen sich wasserfrei.

Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Zahlen:

Ber. für $C_7H_5O_5N$	Gefunden
C 45.90	46.21 pCt.
H 2.73	3.34 »
N 7.65	8.11 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 95, 31.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass vorliegende Säure, wie zu erwarten, eine Nitrooxybenzoësäure ist und infolge der obenerwähnten Eigenschaften erweist sie sich identisch mit der von Hübner (Ann. 195, 6) charakterisirten *m*-(5)-Nitrosalicylsäure; folglich ist auch der Aldehyd vom Schmelzpunkt 127° *m*-(5)-Nitrosalicylaldehyd.



In vorliegender kleiner Untersuchung wurde ich von den HH. Spady und Fr. Seitz auf's dankenswerthe unterstützt.

Weitere Nitrooxybenzaldehyde werden eben von Hrn. Luff dargestellt durch Oxydation verschiedener Nitrooxyzimmtsäuren mit übermangansaurem Kalium.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

#### 409. W. v. Miller und F. Kinkelin: Ueber nitrirte *o*-Cumaraldehyde.

(Eingegangen am 14. Juni.)

F. Tiemann und A. Kees<sup>1)</sup> beschreiben in einer Abhandlung über kohlenstoffreichere Glucoside aus dem Helicin den *o*-Cumaraldehyd und erwähnen zum Schlusse, dass es ihnen in keiner Weise gelang, denselben aus Salicylaldehyd und Acetaldehyd mit Hilfe saurer oder basischer Condensationsmittel zu gewinnen.

Es erscheint uns der Mittheilung werth, dass der Salicylaldehyd durch den Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern wieder befähigt wird, sich mit Acetaldehyd nach der Methode von L. Claisen<sup>2)</sup> zu nitrirten *o*-Cumaraldehyden zu condensiren, wiewohl die Reaction nicht mehr so gut verläuft, wie bei den Nitrobenzaldehyden.

Zur Condensation sind die in vorhergehender Abhandlung beschriebenen zwei Nitrosalicylaldehyde angewendet worden.

Werden die Natriumsalze der beiden Aldehyde unter den gleichen Verhältnissen mit Acetaldehyd condensirt, wie dies für den *m*-Nitrobenzaldehyd angegeben worden ist<sup>3)</sup>, so bleibt der grösste Theil der-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1955.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 483.