

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. Kees¹⁾ 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. Claisen²⁾ 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 ist³⁾, so bleibt der grösste Theil der-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1955.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 137.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 483.

selben unverändert. Man muss das Doppelte oder noch besser das Dreifache der berechneten Menge an käuflichem Acetaldehyd anwenden und das Wasserquantum reduciren, um einen Theil der Nitrosalicylaldehyde in die entsprechenden Cumaraldehyde überzuführen; allerdings wird dadurch andererseits das Auftreten von schmierigen Producten in nicht unbeträchtlicher Menge herbeigeführt.

Vorläufig sind wir bei folgendem Verfahren stehen gelieben.

Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 200° .

$[\text{CH}:\text{CH}.\text{COH}; \text{OH}; \text{NO}_2 = 1, 2, 5]$

100 g des lufttrocknen Natriumsalzes des höher schmelzenden Nitrosalicylaldehyds werden in $2\frac{1}{2}$ Liter warmen Wassers gelöst und und die Lösung nach dem Erkalten mit 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Die orange Lösung färbt sich beim Stehen zwar allmählich dunkler, weiter aber ist keine Veränderung zu bemerken. Nach Verlauf von 6 Stunden werden unter Umschütteln 105 g 20procentige Salzsäure zugesetzt und dadurch ein Theil der in Lösung befindlichen Aldehyde gefällt. Die Fällung, welche anfangs harzig ist, bald aber krystallinisch erstarrt, wird nach 12 Stunden abfiltrirt und zuerst mit reinem dann etwas salzsaurem Wasser gewaschen. Sie enthält die Hauptmenge des entstandenen Nitrocumaraldehyds neben harzigen Producten. Aus dem Filtrate hiervon fällt überschüssige Salzsäure hauptsächlich Nitrosalicylaldehyd, der wieder in Condensation gezogen werden kann.

Zur Reinigung des rohen Nitrocumaraldehyds wurde derselbe mit Aether gewaschen, in welchen die harzigen Massen übergehen und das rückständige Pulver mehrmals unter Anwendung von Thierkohle aus heisser verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, wobei eventuell vorhandener Nitrosalicylaldehyd in den Mutterlaugen verbleibt.

Der reine Nitrocumaraldehyd löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, sehr schwer in heissem Wasser mit gelber Farbe. Aus letzterem krystallisirt er beim Erkalten in büschelförmig vereinigten gelben Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.3020 g Substanz gaben 0.6200 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.

0.3090 g Substanz gaben bei 714 mm Barometerstand und 22° 21.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$	Gefunden
C	55.96	55.95 pCt.
H	3.63	3.88 »
N	7.25	7.53 »

Der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Phenylhydrazinverbindung: Wird eine alkoholische Aldehydlösung mit einer wässrigen Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, so entsteht eine krystallinische Fällung, die, aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in orange, concentrisch gruppirte Blättchen übergeht. Dieselben schmelzen bei 235° .

0.1435 g Substanz gaben bei 712 mm Barometerstand und 21° 20 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$	Gefunden
N 14.84	14.92 pCt.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht, in verdünnter Natronlauge schwer löslich; es krystallisirt in rothen Täfelchen. Bei längerem Stehen mit Natronlauge wird der Nitrocumaraldehyd verändert.

Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 133° .

(CH:CH.CO \dot{H} ; OH; NO $_2$ = 1, 2, 3)

Der Aldehyd wurde in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie der eben beschriebene. 100 g des wasserfreien, lufttrocknen Natriumsalzes des niedriger schmelzenden Salicylaldehyds wurden in $2\frac{3}{4}$ L Wasser gelöst, die Lösung mit 70 g Acetaldehyd und 180 g 10procentiger Natronlauge versetzt und nach 6 Stunden der Nitrocumaraldehyd mit 125 g 20procentiger Salzsäure gefällt. Die Reaction ist vollständiger, andererseits bilden sich aber auch mehr harzige Producte.

Dieser Nitrocumaraldehyd krystallisirt aus heisser, verdünnter Essigsäure in goldgelben, glänzenden Nadeln, die constant bei 133° schmelzen. Er löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, in heissem Wasser aber beträchtlich mit intensiv oranger Farbe und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, feinen Nadeln. Die wässrige Lösung färbt die Haut ziegelroth. Der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2420 g Substanz gaben 0.4970 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.

0.3430 g Substanz gaben bei 732 mm Barometerstand und 20° 23.5 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_7N_3O_3$	Gefunden
C 55.96	56.01 pCt.
H 3.63	3.69 »
N 7.25	7.57 »

Die Phenylhydrazinverbindung wurde dargestellt wie die vorher beschriebene. Sie krystallisiert aus Alkohol in rothen Blättern, die bei 157° schmelzen.

0.2185 g Substanz gaben bei 730 mm Barometerstand und 21° 30 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$
N 14.84

Gefunden
15.07 pCt.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit rother Farbe; Natronlauge fällt es daraus in rothen Nadelchen, die sich beim Erwärmen der Lösung zersetzen.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

410. W. v. Miller und F. Kinkelin: Condensation von Isobutylaldehyd und Methylal mit Anilin.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Nach den bisherigen Erfahrungen reagiert bei der Chinaldinsynthese das intermediär auftretende Aldol (Acrolein) von der allgemeinen

(OH) H

Formel $R \cdot CH \cdot C(R)_1 \cdot COH$ in der Weise mit dem Anilin, dass das mit dem Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom in den Benzolkern, das in der β -Stellung befindliche Kohlenstoffatom dagegen in die Amidogruppe eingreift. Dies wurde erwiesen durch die Charakterisierung des Chinaldins als α -Methylchinolin und der aus Propionaldehyd, n -Butylaldehyd, Valeraldehyd u. s. w. entstehenden Basen als α - β -alkylierte Chinolinderivate¹⁾.

Wenn es nun gelang ein Aldol darzustellen, bei welchem das Hydroxylradical am α -Kohlenstoff sass, so sollte bei der Einwirkung auf Anilin in consequenter Weise ein Indolderivat entstehen.

¹⁾ Doeberner u. v. Miller, diese Berichte XV, 3075 u. XVII, 1712.

Beyer glaubt (diese Berichte XX, 1769) auf Grund seiner Arbeiten eine Deutung der Chinaldinsynthese geben zu können. Mir scheint hier nur eins unzweideutig, dass nämlich der Aldehydsauerstoff in den Benzolkern eintritt und das wurde experimentell bewiesen durch die α -Stellung des Methyls im Chinaldin. Ob aber der Aldehyd als Aldol oder Acrolein eintritt, ob zuerst im Benzolkern oder Ammoniakrest, ob schliesslich eine acridinartige Kohlenstoffstickstoffbindung eintritt oder nicht, das sind alles Fragen, deren Discussion besser bis auf weitere experimentelle Thatsachen verspart bleibt.

W. v. Miller.