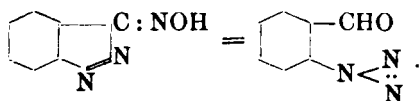


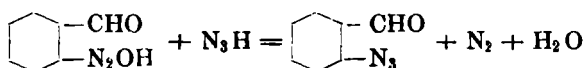
353. Eugen Bamberger und Ed. Demuth:
Synthese des Orthoazidobenzaldehyds.

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Wie kürzlich ¹⁾ mitgetheilt worden ist, lagert sich Indiazonoxim unter der Einwirkung von Alkalien oder auch von kochendem Wasser in Orthoazidobenzaldehyd (Aldehyddiazobenzolimid) um:



Die Natur des Umlagerungsproducts wurde auf indirecte Weise aufgeklärt, da sich der zunächst darbietende Weg seines Aufbaus aus dem Diazoniumperbromid des Orthoamidobenzaldehyds und Ammoniak als ungangbar erwies ²⁾. Obwohl die indirecte Constitutionsbestimmung von zwingender Beweiskraft war, wünschten wir dieselbe doch durch eine einwandfreie Synthese zu controlliren, zumal es sich um den Vertreter einer bisher unbekannten Körperklasse handelte. Wir erreichten dieses Ziel unter Anwendung des von Noelting und Michel bei der Darstellung des Azidobenzols (Diazobenzolimids) aus Stickstoffwasserstoff und Diazobenzol benutzten Principes ³⁾. Durch Combination von diazotirten Orthoamidobenzaldehyd mit Stickstoffwasserstoffsäure erhält man 93 pCt. der nach der Gleichung:



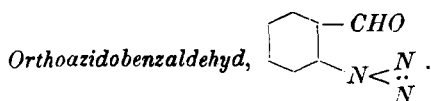
zu erwartenden Menge an reinem Orthoazidobenzaldehyd; derselbe erwies sich mit dem Umlagerungsproduct des Indiazonoxims identisch.

Ein quantitativ so befriedigendes Resultat erzielten wir allerdings erst durch eine kleine Modification der Noelting-Michel'schen Methode; wir brachten nämlich die reagirenden Stoffe nicht in mineral-saurer, sondern in essigsaurer Lösung zusammen und vermehrten auf diese Weise die Zahl der (nach den Erfahrungen der Diazochemie wohl als Träger der Reaction zu betrachtenden) elektrisch neutralen Diazohydroxymolekeln $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{N}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$. Noelting und Michel haben bei ihren Arylirungen der Stickstoffwasserstoffsäure auch in mineral-saurer Lösung befriedigende Ausbeuten erzielt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1309 [1901]. In dieser Arbeit ist ein sinnentstellender Druckfehler: S. 1331, Z. 4 von oben ist das Wort »erstarrt« zu streichen. Ferner muss es S. 1327, Z. 11 von unten statt 0.3171 g heissen: *0.1371 g*.

²⁾ loc. cit. S. 1310 u. 1338.

³⁾ Diese Berichte 26, 86 [1893].



0.5 g Orthoamidobenzaldehyd wurden in früher ¹⁾ angegebener Weise unter Anwendung von Eisessig und concentrirter Salzsäure diazotirt, bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Kochsalzes mit Wasser verdünnt und dann mit der äquimolekularen Menge (0.27 g) Stickstoffnatrium unterhalb 0° versetzt. Die Reaction machte sich durch lebhafte Stickstoffentwicklung bemerkbar. Nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung verarbeitet; sie ergab neben Salicylaldehyd ²⁾ nur 0.15 g des in der Ueberschrift bezeichneten Körpers.

Ein viel günstigeres Resultat wird erreicht, wenn man der aus 0.6 g Orthoamidobenzaldehyd bereiteten, mit Chlornatrium durchsetzten Diazoniumlösung (ohne vorherige Verdünnung) bei etwa - 5° zunächst ein halbes Gramm in wenig Wasser befindliches Stickstoffnatrium und darauf so lange tropfenweis concentrirtes Kaliumacetat hinzufügt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufschäumt; man bemerkt deutlich, wie die Stickstoffentwicklung bei Zugabe des essigsauren Salzes mit erneuter Lebhaftigkeit beginnt. Nachdem die Lösung drei Stunden in Eis gestanden hat, wird sie erschöpfend ausgeäthert und der Extract (nach Beseitigung der Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure mittels Natron und nach dem Trocknen mit Pottasche) unter Benutzung einer Bredt'schen Colonne vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Der Aetherrückstand erstarrt in kurzer Zeit vollständig zu prachtvollen, dicken, stark lichtbrechenden Krystallplatten von chemisch reinem Orthoazidobenzaldehyd (Schmp. 37.5°), welcher sich bei directem Vergleich mit dem Umlagerungsproduct des Indiazonoxims identisch erweist. Ausbeute 0.68 g.

0.0660 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 725 mm).

C₇H₅N₃O. Ber. N 28.6. Gef. N 28.55.

Zum Ueberfluss wurde der Aldehyd noch in Form des früher von uns beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazons identificirt: orangerothe, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 191—192° (corr.), in alkoholischem Kali und in warmer, nicht zu verdünnter, wässriger Aetzlauge unter Salzbildung mit violetter Farbe löslich.

Ueber die Resultate unserer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung der Orthoazidoaldehyde hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1338 [1901].

²⁾ Welcher sich beim Stehen der durch Ausäthern vom Azidobenzaldehyd befreiten Lösung abschied.