

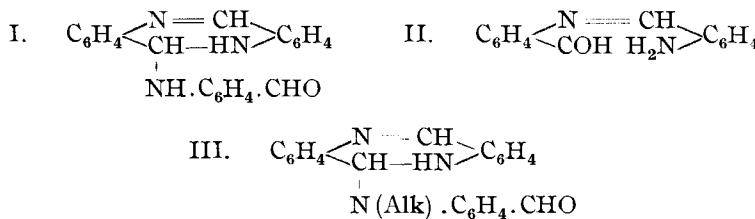
**58. Eug. Bamberger: Kondensationsprodukte aus *o*-Amino-benzaldehyd, nebst einem Anhang: Zur Darstellung dieses Aldehyds.**

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

Veranlassung zur jetzigen Veröffentlichung der nachfolgenden Beobachtungen ist die Übersendung eines Sonderabdrucks von Hrn. Felix Seidel<sup>1)</sup>, in dem ein Kondensationsprodukt des *o*-Amino-benzaldehyds von der Formel  $C_{21}H_{17}ON_3$  — Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd — beschrieben wird. Hr. Seidel hat begreiflicherweise übersehen, daß diese Verbindung von mir vor einigen zwanzig Jahren beiläufig erwähnt<sup>2)</sup> und ihre Eigenschaften in der (zur Hauptsache andere Gegenstände behandelnden) Dissertation von Hans Weitnauer<sup>3)</sup> ausführlich geschildert sind; letzterer hat die im Sommer 1902 von mir mit Hilfe meines Privatassistenten Dr. L. Rudolf ausgeführten Versuche mit meiner Einwilligung in seine Dissertation aufgenommen. Nach einer Privatmitteilung von Hrn. Seidel ist das in Rede stehende Kondensationsprodukt weder in den Patenten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld (Kl. 120, Nr. 218364 vom 13. November 1908, 10. Februar 1910), noch in P. Friedländers „Teerfarben“ (10, S. 162) erwähnt.

Das Manuskript der vorliegenden Mitteilung ist seit dem Sommer 1925 druckfertig; ich habe nach dem Erscheinen der Seidelschen Arbeit nichts daran geändert und nur wenige, als solche bezeichnete Nachtrags-Zusätze beigefügt.

*o*-Amino-benzaldehyd kondensiert sich sowohl bei längerem Aufbewahren der trocknen Krystalle als seiner wäßrigen oder alkohol. Lösung gemäß der Gleichung:  $3(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CHO) = C_{21}H_{17}ON_3 + 2(H_2O)$  zu einer wohlkristallisierten Verbindung, aus der Mineralsäuren den Aldehyd zurückbilden. Ich drücke ihre Struktur durch das Symbol I aus — nicht auf Grund experimentell ermittelter Tatsachen, sondern lediglich aus „Lust am Formulieren“<sup>4)</sup>. Die analoge Formel II haben Friedländer und Göhring ihrem aus 2 Mol. Aldehyd aufgebauten Kondensationsprodukt<sup>5)</sup> erteilt, ohne daß auch in diesem Fall eine zureichende Begründung zu finden wäre.



<sup>1)</sup> B. 59, 1894 [1926]. <sup>2)</sup> B. 36, 835, 2046 [1903].

<sup>3)</sup> „Zur Kenntnis des  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamins und des *o*-Amino-benzaldehyds“, Zürich 1904; gedruckt in Basel.

<sup>4)</sup> Nachtrag: Seidel (siehe Fußnote 1) benutzt die Formel  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  und stellt (Privatmitteilung) ihre (weitere) experimentelle Prüfung in Aussicht.

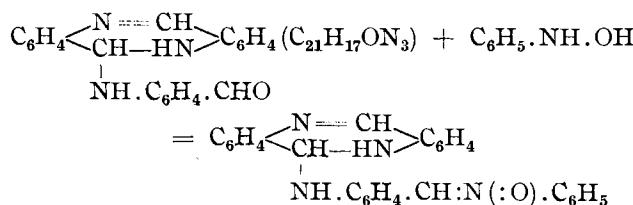
<sup>5)</sup> B. 17, 456 [1884]. — Nachtrag: Nach Seidel (l. c., 1896) hat dies die Bruttoformel  $C_{21}H_{17}ON_3$  und ist identisch mit unserem Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd.

Mein allzufrüh verstorbener Assistent H. Weitnauer übertrug die Reaktion auf Alkohole und erhielt aus methyl-, äthyl- und *n*-propylalkoholischen, etwas Salzsäure-Gas enthaltenden Lösungen des *o*-Amino-benzaldehyds entsprechende Kondensationsprodukte von der (ebenfalls noch experimentell zu begründenden) Formel III. Die Eigenschaft des *n*-propylierten Produkts, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in eine Base von deutlichem Chinolin-Geruch überzugehen, deutet auf die Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH} \\ \text{---} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{HN} \\ \text{---} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$  hin.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Aldehyden<sup>6)</sup> kondensiert sich *o*-Amino-benzaldehyd mit  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin im Verhältnis von 1:3 Mol.:



Vermutlich entsteht auch hier zunächst  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ , das mit Ph.NH.OH nitron-bildend in Reaktion tritt:



Die Synthese von  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$  aus  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$  und Ph.NH.OH ist leider nicht versucht worden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ .

Aus der (in einem verschlossenen, lichtgeschützten Gefäß befindlichen) Lösung von 9 g *o*-Amino-benzaldehyd in 1800 g Wasser setzten sich im Laufe mehrerer Tage schwach grünlich gelbe Nadeln ab, die nach 9 Monaten filtriert (4.8 g; Schmp.<sup>7)</sup> 200—205°, Vorbad 150°; Sintern bei 180°) und aus siedendem Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert wurden. Dem wäßrigen Filtrat entzog Äther 3 g teilweise erstarrendes Öl, das durch Dampf-Destillation in *o*-Amino-benzaldehyd (1.9 g; Schmp. 39—40°) und in ein honiggelbes, dampf-unflüchtiges, in Wasser nicht lösliches, sprödes Harz zerlegt wurde (0.7 g; s. im „Anhang“ S. 319, Zeile 10 von unten). Bei einem zweiten Versuch (5 g Aldehyd, 11 Wasser) hatten sich nach einem Jahr 3.1 g fast reines  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$  in großen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 235° ausgeschieden, während das auf etwa 10 ccm abdestillierte Filtrat neben 0.22 g im Rückstand verbleibendem Harz ein Kondensat ergab, aus dem durch Äther-Extraktion usw. 0.34 g reiner Amino-aldehyd und 0.75 g fast reines, offenbar erst während der Verarbeitung erzeugtes  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$  isoliert wurden. Vom gleichen Produkt sonderten sich (Weitnauer) nach 3½-monatlichem Stehen einer Lösung von 16.8 g Amino-aldehyd in 50 ccm Alkohol 4.36 g ab in Form halbkugiger, citronengelber

<sup>6)</sup> B. 57, 2086 [1924], 33, 941, Fußnote [1900], 39, 4254, Fußnote [1906]. —  $\text{CH}_2\text{O}$  bildet eine Ausnahme (B. 33, 941 [1900]). Siehe zu dieser Mitteilung in Bezug auf S. 946 übrigens Bamberger und Destraz, B. 35, 1875 [1902].

<sup>7)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte beziehen sich auf „abgekürzte“ Thermometer.

Krystallgruppen vom Aussehen weißer Himbeeren (Schmp. 205–207°); nach dem Umlösen aus siedendem Alkohol waren sie rein. In die gleiche Verbindung verwandelten sich die trocknen Krystalle des reinen *o*-Amino-benzaldehyds, als sie längere Zeit (2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Jahr) im verschlossenen Rohr aufbewahrt wurden; sie waren ein wenig gelb geworden, schmolzen bei 205° und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 245° (Vorbad 225°; Aufschäumen). Die Schmelzpunkte der nach diesen drei Methoden dargestellten Präparate stimmten — im gleichen Bade ermittelt — unter sich und mit dem der Gemische überein; sie sind sehr von der Erhitzungsart abhängig und lagen z. B. bei 230°, 243°, 248°, 251°; beim Liegen an der Luft erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich<sup>8)</sup>.

1. 0.1455 g Sbst.: 0.4089 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O<sup>9)</sup>. — 2. 0.1346 g Sbst.: 0.3786 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.1386 g Sbst.: 0.3897 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O. — 4. 0.1486 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>. — 5. 0.1589 g Sbst.: 0.4480 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 6. 0.0901 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 723 mm). — 7. 0.1496 g Sbst.: 17.71 ccm N (18°, 729 mm). — 8. 0.1403 g Sbst.: 16.28 ccm N (16°, 733 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 77.06, H 5.20, N 12.84.

Gef. C 76.64 (1), 76.71 (2), 76.68 (3), 77.01 (4), 76.99 (5),

H 5.35 (1), 5.41 (2), 5.34 (3), verunglückt (4), 5.08 (5),

N 12.93 (6), 13.06 (7), 12.97 (8).

#### Molekulargewichts-Bestimmung, ebullioskopisch in Pyridin (Weitnauer).

Molekulare Siedepunkts-Erhöhung in Pyridin (bisher unbekannt) mittels  $\alpha$ -Nitro-naphthalins.

Pyridin („synthetisch“ [Kahlbaum], mit Beckmann-Thermometer fraktioniert) 14.4 g. — Nitro-naphthalin (M = 173): a = 0.4528 g; b = 0.4271 g; c = 2736 g. Erhöhung: a = 0.472°. (a + b) = 0.991°. (a + b + c) = 1.384°. Konstante des Pyridins: 26°—28.1°—29.9°. Mittel = 28°.

Pyridin 22.58 g. Konstante 28<sup>10)</sup>.

a = 0.9005 g	b = 0.902 g	c = 0.8847 g
Erhöhung a = 0.267°	(a + b) = 0.62°	(a + b + c) = 1.013°
Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub> : 327. M = 418, 360, 328. Mittel: 369.		

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln. Nitro-benzol und Pyridin lösen es leicht, Wasser nicht merkbar; Alkohol auch siedend ziemlich schwer und langsam; Wiederausscheidung erst nach längerem Stehen; Aceton auch beim Kochen schwer. Fein verteilt, löst es sich beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe (schwer) in verd. Salzsäure auf; beim Alkalisieren entsteht eine starke, in der Säure wieder lösliche Trübung. Beim Kochen der alkalisierten Flüssigkeit geht ein milchiges, nach *o*-Amino-benzaldehyd riechendes Destillat über, das die öfter von mir erwähnte Farbreaktion zeigt. (Nach der Diazotierung und Kupplung mit  $\alpha$ -Naphtholat tiefes, rasch [wohl infolge der Bildung eines Indazolderivates] verblassendes Rot.)

Trägt man in die Lösung von C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> (0.5 g) in Alkohol (100 ccm) diejenige von *p*-Nitrophenyl-hydrazin (0.6 g) in äußerst verd. Salzsäure (sehr kleiner Überschuss) ein, so krystallisieren nach kurzem und schwachem

<sup>8)</sup> Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 71.

<sup>9)</sup> Die ersten Analysen wurden von meinem Privat-Aristenten Dr. Rudolf, 1902, die späteren von Weitnauer ausgeführt, und zwar mit Präparaten, die teils mittels Wassers, teils mittels Alkohols dargestellt waren.

<sup>10)</sup> In Übereinstimmung damit berechnet sie E. Constan aus der von ihm gemessenen Verdampfungswärme zu 28°.

Erwärmtenponceaurote, diamantglänzende Nadeln (0.75 g), die sich durch Schmelzpunkt (221—222°) und die Analyse:

0.0604 g Sbst.: 0.1358 CO<sub>2</sub>, 0.0025 g H<sub>2</sub>O. — 0.1234 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.5°, 719 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 60.94, H 4.69, N 21.88.

Gef. „, 61.31, „ 4.6 „, „ 21.6.

als *p*-Nitrophenyl-hydrazone des *o*-Amino-benzaldehyds kennzeichnen und mit ihm durch direkten Vergleich identifiziert wurden<sup>11)</sup>. Die zum Lösen des Nitrophenyl-hydrazins dienende Salzsäure<sup>12)</sup> wirkte augenscheinlich hydrolysierend auf C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>.

Monomethylierter Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub><sup>13)</sup>.

Aus der Lösung von 14 g Amino-benzaldehyd<sup>14)</sup> in 56 g absolut. Methylalkohol, in den zuvor 0.5 g getrocknetes Salzsäure-Gas eingeleitet waren, hatte sich nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank ein Bodensatz harter Krystalle (10.8 g nach dem Waschen mit Holzgeist) abgesondert (Schmp. höher als 300°), deren Menge sich durch fraktioniertes Einengen des Filtrats (zuletzt Fällung mit Wasser) erhöhen ließ. Nach wiederholtem Verreiben mit 2-*n*. Natronlauge sind die Krystalle chlor-frei. Aus heißem Alkohol (Ligroin, Benzol) umgelöst, bilden sie farblose, glänzende, wahrscheinlich trikline Tafeln vom konstanten Schmp. 240° (Aufschäumen, Vorbad 225°), der auch hier sehr stark von der Erhitzungs-Geschwindigkeit abhängt<sup>14)</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> ist dem niederen Homologen recht ähnlich — auch im Verhalten gegen Säuren. Es schmilzt unter gleichen Bedingungen einige Grade höher, das Gemisch etwa 10° tiefer.

1. 0.1213 g Sbst.<sup>15)</sup>: 0.3454 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.1277 g Sbst.: 0.3622 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.134 g Sbst.: 0.3818 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O. — 4. 0.154 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 728 mm). — 0.139 g Sbst.: 15.6 ccm N (15°, 729 mm). — 6. 0.144 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 716 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 77.41,

H 5.57,

N 12.31.

Gef. „, 77.65, 77.35, 77.71, „ 5.98, 5.82, 5.59, „, 12.32, 12.55, 12.34.

Monoäthylierter Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub><sup>16)</sup>.

Darstellung wie beim Vorigen: 13.93 g Aldehyd, 80 g absolut. Alkohol, 0.9 g Chlorwasserstoff-Gas. 3-tägiges Stehen im Eisschrank, dann 8-tägiges bei Zimmer-Temperatur. Die perlenschnur-artig aneinander gereihten, an Pilzkulturen erinnernden Krystalle (9.55 g nach dem Waschen mit Alkohol; Schmp. über 300°) werden ebenso wie die aus dem Filtrat nach obiger Anweisung erhaltenen (5.8 g), sobald sie chlor-frei sind, aus kochendem Alkohol umkrystallisiert (das Mutterlaugen-Produkt unter Zusatz von wenig Tierkohle), bis sie konstant bei 200° (Vorbad 155°) schmelzen. Ausbeute: 4.22 g ganz rein; 3.52 g fast rein (Schmp. 199°); 6.7 g aus der Mutterlauge mit

<sup>11)</sup> Bamberger und Demuth, B. 34, 1334 [1901].

<sup>12)</sup> Über einen anderen, ohne diese ausgeführten Versuch siehe Weitnauers Dissertation, S. 76, 77.

<sup>13)</sup> Nicht identisch mit dem bei Methylierung von Anthranil erhaltenen C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> = 2(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.[NH.CH<sub>3</sub>].CHO) = 1 H<sub>2</sub>O vom Schmp. 139.5—140°, B. 36, 985, siehe auch 989 [1903]. — Dieser und alle folgenden Versuche sind von Weitnauer ausgeführt.

<sup>14)</sup> Näheres in Weitnauers Dissertation, S. 78—80.

<sup>15)</sup> 1 und 2 im O-Strom mit CuO, 3 mit PbCrO<sub>4</sub> ausgeführt.

<sup>16)</sup> Näheres in Weitnauers Dissertation, S. 81—83.

Wasser gefällt (Schmp. etwa 160°).  $C_{23}H_{21}ON_3$  erscheint aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in farblosen, glasglänzenden Blättchen; ebenso wie Alkohol lösen bei Siedetemperatur auch Ligroin und Benzol leicht, Pyridin schon in der Kälte, Wasser oder verdünnte, kalte Salzsäure kaum merkbar. Verhalten gegen warme Salzsäure wie beim Homologen.

0.1184 g Sbst.: 0.3356 g  $CO_2$ , 0.0684 g  $H_2O$ . — 0.1218 g Sbst.: 0.3457 g  $CO_2$ , 0.0669 g  $H_2O$ . — 0.1172 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{23}H_{21}ON_3$ . Ber. C 77.74, H 5.91, N 11.83. Gef. C 77.3, 77.41, H 6.32, 6.1, N 11.81.

**Mono-n-propylierter Anhydro-tris-o-amino-benzaldehyd,  
 $C_{24}H_{23}ON_3$ <sup>17)</sup>.**

15 g Aldehyd, 100 g n-Propylalkohol (Kahlbaum), 1 g Salzsäure-Gas. 3-tägiges Stehen im Eisschrank, dann 5-tägiges bei 18°. Gewicht der ausgeschiedenen Krystalle (nach dem Waschen mit Propylalkohol) 11.54 g; Aussehen ähnlich dem im vorigen Versuch beschriebenen; Schmp. bei 300° noch nicht erreicht. Verarbeitung des Filtrats wie oben. Erhalten an chlorfreiem Präparat 10.7 g rein (Schmp. 216—217°) und 2.87 g nicht ganz rein (Schmp. 198°).  $C_{24}H_{23}ON_3$  erscheint aus erkaltendem n-Propylalkohol in farblosen, glänzenden Täfelchen vom Schmp. 216—217° (Vorbad 200°). Äthylalkohol löst kochend leicht, kalt ziemlich leicht, Ligroin siedend leicht, kalt schwer, Aceton und Pyridin schon in der Kälte spielend.

0.124 g Sbst.: 0.3538 g  $CO_2$ , 0.0742 g  $H_2O$ . — 0.1273 g Sbst.: 13.15 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{24}H_{23}ON_3$ . Ber. C 78.04, H 6.23, N 11.38. Gef. C 77.81, H 6.64, N 11.54.

**Molekulargewichts-Bestimmung, ebullioskopisch in Pyridin. Pyridin 17.13 g.**

$$a = 0.3124 \text{ g} \quad b = 0.4 \text{ g} \quad c = 0.5288 \text{ g}$$

$$\text{Erhöhung } a = 0.114^{\circ} \quad (a + b) = 0.28^{\circ} \quad (a + b + c) = 0.546^{\circ}$$

Ber. für  $C_{24}H_{23}ON_3$ : 369. — Gef. 417, 388, 347. Mittel: 384.

***o*-Amino-benzaldehyd und  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin<sup>18)</sup>.**

In die Lösung von 20 g Aldehyd in 52 ccm Alkohol werden 16 g Phenylhydroxylamin eingetragen und die mit braunen, harzigen Warzen bedeckten, bernsteingelben, großen Krystalle nach 5-monatlichem Stehen abgesaugt; nachdem das Harz mit Aceton weggelöst ist, schmelzen beide Teile annähernd gleich. Sie werden vereinigt (17 g; Schmp. 195° bzw. 190°), zur Beseitigung von Verunreinigungen mit unzureichenden Mengen Alkohol (150 ccm) ausgekocht und der Rückstand aus viel siedendem Alkohol (ferner aus siedendem Aceton und aus Pyridin durch Anspritzen mit Wasser) bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert; auch hier ist letzterer im hohen Grade von der Erhitzungsart abhängig<sup>19)</sup> und liegt z. B. bei 215°, 220°, 229° (Bräunung und Aufschäumen); an der Luft erniedrigt er sich schon innerhalb eines Tages. Das Nitron erscheint aus Alkohol in weißen, mikroskopischen Nadeln, aus verdunstendem Aceton in atlasglänzenden, eisblumen-artig angeordneten Aggregaten. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure geht es unter schwacher Gelbfärbung in Lösung, Ätzlauge fällt eine grünlich gelbe, auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindende Emulsion. Über das Verhalten gegen Salzsäure s. S. 315, Zeile 6 von oben.

<sup>17)</sup> Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 83—86.

<sup>18)</sup> Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 68—70.

<sup>19)</sup> ibid., S. 69.

0.1514 g Sbst.: 0.43 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1484 g Sbst.: 0.4194 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O. — 0.1575 g Sbst.: 0.4459 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 13.4 ccm N (15.5°, 730 mm). — 0.0972 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 716 mm). — 0.1543 g Sbst.: 19.15 ccm N (21°, 731 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 77.51, H 5.26, N 13.4.  
Gef., 77.46, 77.09, 77.21, „ 5.42, 5.46, 5.52, „ 13.49, 13.41, 13.5.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Naphthalin. Naphthalin 12.154 g. Konstante 70.

a = 0.065 g      b = 0.1445 g      c = 0.0739 g  
Erniedrigung a = 0.105°      (a + b) = 0.306°      (a + b + c) = 0.397°.  
Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>: 418. Gef. 356, 394, 411. Mittel: 387.

### Anhang: Zur Darstellung des *o*-Amino-benzaldehyds

ist nachzutragen, daß die früher<sup>20)</sup> angegebene Ausbeute (etwa 75% der berechneten) bei zahlreichen, späteren Versuchen nicht mehr erreicht wurde; sie betrug höchstens etwa 57%, nur in einem Falle 70% bei Verwendung technischen, ziemlich reinen Nitro-benzaldehyds. Das Ammoniak (D = 0.93 bei 15°) wurde nach der alten Vorschrift<sup>20)</sup> eingetragen, aber nicht 55 ccm, sondern 85 ccm, da erst dann die entweichenden Dämpfe deutlich alkalisch reagierten; nachher schüttelte man noch 10 Min. im Bade von 90°. Bei flotter Dampf-Fraktionierung sammeln sich in der mit Eis gekühlten Vorlage innerhalb 25 Min. 2.61 g weißer Blättchen<sup>21)</sup> vom Schmp. 38.5—39.5°, deren Filtrat (300 ccm) mit der folgenden Fraktion II (700 ccm) vereinigt, mit gepulvertem Kochsalz gesättigt und schnell ohne Dampf-Strom mit einem Teclu-Brenner in etwa 1 1/2 Stdn. abdestilliert wird, bis keine Krystalle mehr übergehen (0.97 g; Schmp. 37.5—38.5°). Das mit dem nächsten Kondensat III vereinigte Filtrat (zusammen 240 ccm) gibt nach Zusatz von Kochsalz an (allergrößtenteils abzudestillierenden, dann schnell zu verdunstenden) Äther noch wenig ab, aus dessen Rückstand durch Abkochen mit Wasser (Zufügung von Salz) 0.08 g Amino-aldehyd vom Schmp. 34° erhältlich sind; Gesamtausbeute daher 3.66 g aus 8 g Nitro-benzaldehyd. Alle Operationen sind rasch und ohne längere Pausen auszuführen, da sich während derselben ein Teil des Amino-aldehyds in ein honiggelbes, auch in kochendem Wasser nicht lösliches, anscheinend unkristallisierbares, bei jedesmaligem Abdestillieren des Wassers sich neu bildendes Harz verwandelt, das im jeweiligen Rückstand verbleibt (s. S. 315, Zeile 10 von unten).

Die frühere Angabe<sup>20)</sup>, daß sich ganz reiner Amino-benzaldehyd „monate-lang unzersetzt aufbewahren läßt“, ist unrichtig; ein so altes Präparat — obwohl äußerlich unverändert — schmilzt im Gegensatz zum frischen nicht restlos bei 39—40°; es ist offenbar bereits zum Teil in obiges<sup>22)</sup> C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> übergegangen. Übrigens verflüchtigt sich der Aldehyd merkbar schon bei Zimmerwärme: 0.0826 g, fein gepulvert auf einem Uhrglase ausgebreitet, nahmen in den ersten 24 Stdn. um 0.0032 g, in weiteren 45 Stdn. um abermals 0.0046 g ab.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

<sup>20)</sup> Bamberger und Demuth, B. 34, 1330 [1901].

<sup>21)</sup> Nur in einzelnen Fällen war Impfung mit einem Aldehyd-Splitter nötig und der Schmelzpunkt dann etwas niedriger. <sup>22)</sup> siehe S. 316, Zeile 5 von oben.