

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

401. Band.

---

---

## Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Amide ungesättigter Säuren<sup>1)</sup>;

von *R. A. Weerman*.

(Eingelaufen am 21. Juli 1913.).

---

Während die bekannte Hofmannsche Reaktion zur Darstellung von Aminen aus Amiden bei einer sehr großen Zahl von gesättigten Säuren ausgeführt ist, war die Reaktion, als ich diese Untersuchung begann, bei ungesättigten Säureamiden mißlungen.

Freundler<sup>2)</sup> hat die Reaktion versucht bei Zimtsäureamid; van Linge<sup>3)</sup> bei Zimtsäure, Fumarsäure und Maleinsäureamid; Jeffreys<sup>4)</sup> die durch Lengfeld und Stieglitz abgeänderte Hofmannsche Methode wiederum bei Zimtsäureamid. Alle aber ohne Resultat. Baucke<sup>5)</sup> hat bei dem Propiolsäureamid das Bromamid bekommen, beim Erwärmen mit Alkalilauge wurde es aber zur Propiolsäure verseift.

---

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung wurde vor mehreren Jahren ausgeführt in dem Laboratorium der Technischen Hochschule in Delft, aber bis jetzt nur sehr kurz, zum Teil an wenig zugänglicher Stelle, veröffentlicht. [Verlagen der kon. Acad. van Wetenschappen in Amsterdam 1906, 262; 1907, 303; 1909, 977; Rec. trav. chim. 26, 203 (1907); 29, 18 (1910).] Da ich brieflich um nähere Angaben gebeten wurde und es vielleicht auch anderen Fachgenossen von Nutzen sein kann, gehe ich zur ausführlichen Publikation über.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 17, 420 (1897).

<sup>3)</sup> Dissert. Basel 1896. Rec. trav. chim. 17, 54 (1898).

<sup>4)</sup> Am. chem. Journ. 22, 43 (1899).

<sup>5)</sup> Rec. trav. chim. 15, 123 (1896).

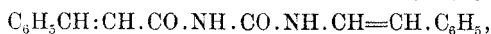
Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die ursprüngliche Hofmannsche Methode mit freiem Brom hier wenig Aussicht auf Erfolg hat und daß man also besser vorher das Halogen mit der Lauge zusammenbringen würde.<sup>1)</sup> Ich habe bei der vorliegenden Untersuchung stets mit Alkalihypochloritlösung gearbeitet, sie verdient wohl immer den Vorzug vor Hypobromitlösung.<sup>2)</sup>

Wird fein gepulvertes Zimtsäureamid mit alkalischer Natriumhypochloritlösung zusammengebracht, dann tritt bald der Geruch nach Benzaldehyd auf, während das Amid sich rotbraun färbt. Man könnte annehmen, daß das Amid direkt bei der doppelten Bindung oxydiert wird; nun haben aber Thiele<sup>3)</sup> und Pickard gefunden, daß das Kaliumsalz der acetylierten Zimthydroxamsäure beim Kochen mit Alkohol sich umsetzt in ein Urethan:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OK}):\text{N}.\text{O}.\text{CO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}.\text{COOCH}_3.$$

$\text{CH}_3$

Bei der großen Analogie zwischen der Lossenschen Umlagerung von Hydroxamsäuren und der intramolekularen Atomverschiebung bei der Hofmannschen Reaktion, war es also wahrscheinlicher, daß das Natriumhypochlorit an erster Stelle auf die Amidogruppe einwirkte und daß Benzaldehyd ein sekundäres Reaktionsprodukt sei. Es gelang nun tatsächlich, durch Oxydation in äthylalkoholischer Lösung den *Cinnamoylstyrylharnstoff*,



zu isolieren.

Ohne Zweifel rühren die oft nicht sehr guten Ausbeuten bei der Hofmannschen Reaktion daher, daß die Amide sich *zu langsam* in Hypobromit bzw. Hypochlorit auflösen, wodurch ein Teil weiter oxydiert wird, während ein anderer Teil unverändert zurückbleibt. Bei

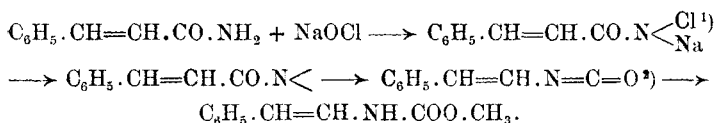
<sup>1)</sup> Hoogewerff und v. Dorp, Rec. trav. chim. **5**, 252 (1886).

<sup>2)</sup> Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2747, 2753 (1902).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **309**, 197 (1899).

den ungesättigten Amiden tritt dieser Übelstand so stark auf, daß man ohne Lösungsmittel gar keine definierten Produkte isolieren kann.

Bei der Darstellung des Cinnamoylstyrylharnstoffs wurde eine Natriumhypochloritlösung verwendet, die kein freies Alkali enthielt; wenn man dagegen Zimtsäureamid in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung mit der theoretischen Quantität *alkalischer* Natriumhypochloritlösung oxydiert, so entstehen Ester der *Styrylcarbaminsäure*, z. B.  $C_6H_5CH:CH.NH.COOCH_3$ .



Die Bildung des Äthylesters verläuft viel weniger glatt als die des Methylesters.

Nach Thiele und Pickard<sup>3)</sup> gehen die Styrylcarbaminsäureester mit alkoholischem Kali in Phenylacetaldehyd über. Wegen der großen Unbeständigkeit des Aldehyds gegenüber Alkalien ist diese Methode aber als Darstellung unbrauchbar. Ich fand, daß bei Verseifung mit Säuren der Phenylacetaldehyd in guter Ausbeute entsteht:



<sup>1)</sup> Oder  $C_6H_5CH=CH-C \left\langle \begin{array}{l} NCl \\ ONa \end{array} \right\rangle$ . Über die Frage, welches von den beiden tautomeren Salzen bei der Hofmannschen Reaktion reagiert, siehe Stieglitz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2151 (1913).

<sup>2)</sup> Ich akzeptiere hier die Auffassung von Stieglitz [Amer. chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903); **30**, 399, 412 (1903)] über die intramolekulare Umlagerung. Sie scheint mir den Vorzug zu verdienen vor derjenigen von Hoogewerff und v. Dorp [Rec. trav. chim. **8**, 173 (1889)], besonders wegen der großen Analogie zwischen der Umsetzung der Azide nach Curtius und der Hofmannschen Reaktion. Siehe über diese intramolekularen Umlagerungen auch die neuesten Untersuchungen von Stieglitz [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2147, 2151 (1913)]. Daß der Isocyan säureester ein Zwischenprodukt ist bei der Hofmannschen Reaktion, ist sicher festgestellt durch Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 297 (1905).

<sup>3)</sup> a. a. O.

Die Reaktion verläuft besonders in den Fällen gut, wo der Aldehyd mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, wodurch er bald der Einwirkung der Säure entzogen wird.

Es ist hiermit also eine Methode gegeben, um  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren abzubauen zu den ein Kohlenstoff weniger enthaltenden Aldehyden, wodurch der Phenylacetaldehyd und seine Substitutionsprodukte leichter zugänglich geworden sind. Die Methode von Erlenmeyer und Lipp ist bis jetzt nur beim Phenylacetaldehyd mit Erfolg gebraucht.

R. Weitzenböck<sup>1)</sup> hat nach meinem Verfahren den *o*-Jodphenylacetaldehyd dargestellt.

Es gelang auch, die ersten Einwirkungsprodukte von Natriumhypochlorit auf die ungesättigten Amide zu fassen. Diese Halogenamide setzen sich mit Barytwasser fast quantitativ um in die Bariumsalze der Styrylcarbaminsäuren.

Das Auftreten von carbaminsauren Salzen bei der Hofmannschen Reaktion ist zuerst festgestellt durch Hoogewerff und v. Dorp<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von Nitrobenzoesäureamiden; später durch die Höchster Farbwerke<sup>3)</sup> bei der Darstellung von Anthranilsäure aus Phthalimid; weiter auch durch Mohr<sup>4)</sup> und Schestakow.<sup>5)</sup>

Da die carbaminsauren Salze schon durch die schwächsten Säuren zerlegt werden, konnte man erwarten, daß so glatt die Aldehyde entstehen sollten. Diese Annahme hat sich aber nicht bestätigt; zerlegt man die Barytsalze z. B. mit Kohlensäure, dann bekommt man stark gefärbte Produkte, die ich nicht näher untersucht habe, die aber vielleicht durch Einwirkung des Aldehydes auf noch unverändertes Salz oder auf vorübergehend ent-

<sup>1)</sup> Monatsh. **34**, 211 (1913); Zentralbl. **1913** I, 1512.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. **8**, 200 (1889).

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 127138; Friedländer VI, 156.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 228 (1906).

<sup>5)</sup> Journ. russ. ph. ch. Ges. **37**, 1 (1905); Zentralbl. **1905** I, 1227.

stehendes Amin entstehen. Auch bei der Zersetzung mit Schwefelsäure bekommt man neben Aldehyden diese gefärbten Körper.

Auf zwei Weisen lassen sich die styrylcarbaminsauren Barytsalze glatt aufspalten, nämlich mit Natriumbisulfitlösung und mit salzsaurem Hydroxylamin. Im ersten Fall entstehen die Bisulfitverbindungen der Aldehyde, im zweiten die Oxime.

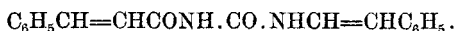
Die Reaktion verläuft glatt bei Zimmertemperatur.

### Experimenteller Teil.

Die für die folgenden Versuche nötige Natriumhypochloritlösung (man kann auch Kaliumhypochlorit gebrauchen) stellt man sich am bequemsten wie folgt dar:

100 g NaOH (95 Proz.) werden aufgelöst in 150 ccm Wasser, 0,6 kg gemahlene Eis hinzugefügt, die Flasche gewogen und Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 55 g beträgt, zu einem Liter angefüllt, filtriert und im Dunkeln aufbewahrt.

#### *Cinnamoylstyrylharnstoff,*



14,7 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) reines Zimtsäureamid vom Schmelzpunkt  $147^\circ$  (am bequemsten über das Chlorid dargestellt) werden in 125 ccm Äthylalkohol gelöst und allmählich unter Kühlung mit 130 ccm Natriumhypochloritlösung, der man direkt vor dem Gebrauch 50 ccm 2n-Salzsäure zugesetzt hat (man gibt die Säure mit einem Rohr unten in die Lösung, so daß kein Chlor entweicht), versetzt, worauf sich das Harnstoffderivat bald in sehr feinen verfilzten Nadelchen abscheidet. Es wird abgesaugt und mit warmem Alkohol und Wasser gewaschen. Ein- bis zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, bekommt man es in schwach gelbgefärbten Nadelchen vom Schmelzpt.  $225$  bis  $226^\circ$ .

0,1733 g gaben 0,4682  $\text{CO}_2$  und 0,0894  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1654 g „ 0,4467  $\text{CO}_2$  „ 0,0863  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1654 g „ 13,9 ccm Stickgas bei  $19,5^\circ$  und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Gef.	
C	73,95	73,68	73,66
H	5,51	5,78	5,85
N	9,59	9,70	

Der Körper ist in der Kälte unlöslich in Wasser, Ligroin, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol; bei Kochhitze ein wenig in Alkohol und Benzol und ziemlich leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton löslich. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

*Styrylcarbaminsäuremethylester*,  $C_6H_5CH:CH.NH.COOCH_3$ .

14,7 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) reines Zimtsäureamid werden aufgelöst in 120 ccm Methylalkohol, 130 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich bald ein Krystallbrei ab. Nun wird schnell abgekühlt, filtriert und mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 70 Proz. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist 117—118°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man es in großen, farblosen, sechseckigen Platten vom Schmelzp. 122 bis 123° (korr.). Es ist im Vakuum destillierbar. Siedepunkt 181—182° bei 14 mm Druck. Mit Wasserdampf ist es flüchtig.

0,1674 g gaben 0,4141  $CO_2$  und 0,0914  $H_2O$ .

0,1733 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 14° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
C	67,76	67,45
H	6,27	6,11
N	7,91	8,12

Der Ester ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Aceton; etwas weniger in Benzol; schwer löslich in Äther und Ligroin. Bei längerem Aufbewahren, besonders wenn nicht ganz rein, riecht er nach Benzaldehyd.

Man kann bei der oben beschriebenen Darstellung die Alkalität der Natriumhypochloritlösung in ziemlich weiten Grenzen variieren. Bei starker Alkalität scheidet das Urethan sich schon in der Kälte ab. Die Ge-

schwindigkeit der intramolekularen Atomverschiebung wächst also mit der Konzentration der OH-Ionen.<sup>1)</sup>

Der Styrylcarbaminsäuremethylester ist schon dargestellt durch Thiele und Pickard.<sup>2)</sup> Sie fanden für den Schmelzpt. 115° und vermelden, daß er schon in der Kälte mit methylalkoholischem Kali Ammoniak gibt. Da bei meiner Methode aber das Urethan gerade in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht, hat Hr. W. Ochtman, stud. techn., den Körper nach der Methode von Thiele dargestellt. Für den Schmelzpunkt wurde 122—123° gefunden und ein Gemisch von Proben beider Bereitungsweisen schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Präparate waren also identisch.

#### *Phenylacetaldehyd.*

25 g Styrylcarbaminsäuremethylester werden unter Erwärmung in 100 ccm Alkohol aufgelöst und allmählich mit 48 ccm 6n-Schwefelsäure (theoretische Quantität) versetzt. Etwas niedergeschlagenes Urethan geht bei Erwärmen bald wieder in Lösung. Es entwickelt sich Kohlensäure. Nachdem alle Schwefelsäure zugefügt ist, wird der Phenylacetaldehyd sogleich mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält ihn als farbloses Öl mit dem bekannten angenehmen Geruch. Die Hauptfraktion siedet bei 90—92<sub>20</sub>°. Bei der Wasserdampfdestillation bleibt ein zähes gelbes Öl zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Statt Schwefelsäure kann man auch Oxalsäure gebrauchen. Zur Identifizierung wurde das *Oxim* dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert es in langen Nadeln vom Schmelzpt. 99—100°.

0,2115 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 13° und 759 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	Gef.
N	10,37	10,66

<sup>1)</sup> Vgl. v. Dam und Aberson, Rec. trav. chim. **19**, 318 (1900).

<sup>2)</sup> a. a. O.

Das Phenylhydrazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei  $58^{\circ}$ , wie E. Fischer angibt. Es verharzt bald.

*Zimtsäurechloramid*,  $C_6H_5CH:CHCONHCl$ .

7,35 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) fein gepulvertes Zimtsäureamid werden im Scheidetrichter mit 70 ccm Amylalkohol und 65 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt. Das Amid geht bald in Lösung. Man läßt die wäßrige Schicht sogleich in verdünnte Essigsäure laufen, schüttelt den Amylalkohol schnell mehrmals mit verdünnter Lauge aus, die wieder sofort in Essigsäure gegossen wird. Das niedergeschlagene Chloramid wird scharf abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Für die Analyse wurde das trockne Chloramid zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Weiße Plättchen vom Schmelzp.  $125^{\circ}$  unter Zersetzung.

0,1843 g gaben (nach Carius) 0,1494 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8NOCl$	Gef.
Cl	19,56	19,67

Es löst sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten.

*Styrylcarbaminsäures Barium*,  $(C_6H_5CH:CH.NH.COO)_2Ba$ .

Dasselbe krystallisiert bald aus, wenn man eine Lösung des Chloramids in Barytwasser bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Umsetzung ist nach 24 Stunden praktisch quantitativ.

1,268 g Chloramid wurden aufgelöst in 53 ccm 0,306 normal-Barytwasser. Nach 24 Stunden Stehen wurde im Filtrat der unverbrauchte Baryt titriert; es waren verbraucht 44,6 ccm 0,306 normal-Baryt, ber. 45,8 ccm. Bei einem zweiten Versuch wurde nach 3 Stunden filtriert; es waren dann verbraucht 44,3 ccm statt ber. 52,3 ccm Barytwasser.

0,2419 g, vakuumtrocken, gaben 0,1050  $BaCO_3$ .

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4N_2Ba$	Gef.
Ba	29,7	30,2

Da das Salz sich nicht umkrystallisieren läßt, ist die Übereinstimmung genügend.



Das Salz ist in alkalischer Lösung ziemlich beständig; in feuchtem Zustand riecht es nach Phenylacetaldehyd: es wird schon von sehr schwachen Säuren, wie Borsäure, zerlegt. Übergießt man es mit verdünnter Schwefelsäure und leitet Dampf ein, dann geht etwas Aldehyd über, aber das zurückbleibende Bariumsulfat ist stark gelb gefärbt. Diese gelbe Färbung kann nicht durch die Unbeständigkeit des Aldehyds gegenüber starken Säuren verursacht werden, denn zerlegt man das Salz mit Kohlensäure, dann bekommt man fast gar keinen Aldehyd und nur das gelbe Produkt.

Bringt man das Barytsalz mit salzsaurer Hydroxylaminlösung zusammen, dann wird es glatt aufgespalten. Es entsteht Phenylacetaldehydoxim, daß durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

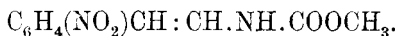
#### *o*-Nitrozimtsäureamid.

Technische *o*-Nitrozimtsäure, mir, ebenso wie die *para*-Säure, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik wohlwollend zur Verfügung gestellt, wurde verestert und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Siedepunkt des Methylesters 187—189<sub>15</sub>°.

Je 10 g Ester wurden in einer Würtzschen Bombe mit einer Mischung von 150 ccm Alkohol und 250 ccm Ammoniak übergossen, mit Ammoniak gesättigt und während 15 Stunden auf 50—60° erhitzt. Der Ester geht bald in Lösung, und meist erst beim Öffnen der Bombe krystallisiert das Amid aus in gelben Nadeln vom Schmelzp. 182—184°; es ist so zu weiteren Umsetzungen genügend rein. Der Schmelzpunkt des reinen Amides ist nach R. Pschorr<sup>1)</sup> 185—186°. Um das Arbeiten mit der Bombe zu umgehen, habe ich den Ester später durch Stehenlassen während zwei Wochen mit absolutem alkoholischen Ammoniak bei Zimmertemperatur in das Amid umgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1295 (1898).

*o*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester,

9,6 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) *o*-Nitrozimtsäureamid werden aufgelöst in 270 ccm Methylalkohol, so weit abgekühlt, daß eben noch nichts auskrystallisiert, mit 65 ccm Natriumhypochloritlösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Farbe geht dabei allmählich von gelb in dunkelrot über. Man erwärmt, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier sich nicht mehr blau färbt und fällt das Urethan durch Wasser als gelbe Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bekommt man es rein in gelben Nadeln vom Schmelzpt. 149—150°.

0,2009 g gaben 0,3956 CO<sub>2</sub> und 0,0781 H<sub>2</sub>O.

0,1457 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	54,03	53,70
H	4,55	4,36
N	12,61	12,60

Der Körper ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Äther und Eisessig; ein wenig in heißem Wasser; unlöslich in Petroleumäther. Es ist gegen Säure und Alkalien beständiger als das nicht substituierte Derivat.

*o*-Nitrophenylacetaldehyd.

A. von Baeyer<sup>1)</sup> versuchte im Jahre 1880 diesen Aldehyd darzustellen, weil er ihn brauchte für eine Indolsynthese. Er ging aus von *o*-Nitrozimtsäure und versuchte diese Säure über die Orthonitrophenyloxyacrylsäure nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp in den Orthonitrophenylacetaldehyd umzusetzen; er bekam aber Produkte, die nicht in Indol überzuführen waren. Schillinger und Wleügel<sup>2)</sup> untersuchten diese Produkte näher und zeigten, daß Anthroxanaldehyd und Anthranil entstanden. Die Nitrogruppe hat also die Seitenkette

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2254 (1880).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222 (1883).

oxydiert. C. Forrer<sup>1)</sup> versuchte dann im Baeyerschen Laboratorium durch Nitrierung von Phenylacetaldehyd zum Zweck zu gelangen. Er bekam in sehr kleiner Quantität Blättchen vom Schmelzp. 100—106° und vermutete, daß es der gesuchte Aldehyd war. Das ist aber sicher unrichtig, da ich den Schmelzpunkt des Aldehyds bei 22—23° fand. A. von Baeyer sagt auch in seinem Vortrag<sup>2)</sup> im Jahre 1901 über Indigo: ... und es ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, diesen Körper darzustellen. ...

5 g o-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester wurden in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:9) eingetragen und Dampf eingeleitet. Die Reaktion verläuft sehr gut; es blieb ungefähr nichts im Kolben zurück. Es wurde so lange Dampf eingeleitet, bis eine Probe des übergelassenen Destillats sich mit Lauge nur schwach rot färbte. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion, ein leicht gelbes Öl, siedete bei 133—135° unter 5 mm Druck. Ein Tropfen, in fester Kohlensäure und Äther abgekühlt, krystallisierte. Bei Impfung krystallisierte nun auch das Übrige in schwach gelb gefärbten sechsseitige Platten; sie wurden mit ein wenig kaltem Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Schmelzp. 22—23°.

0,1450 g gaben 0,3081 CO<sub>2</sub> und 0,0546 H<sub>2</sub>O.

0,1591 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	Gef.
C	58,18	57,95
H	4,24	4,18
N	8,48	8,55

Der Aldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. In heißem Wasser löst er sich besser.

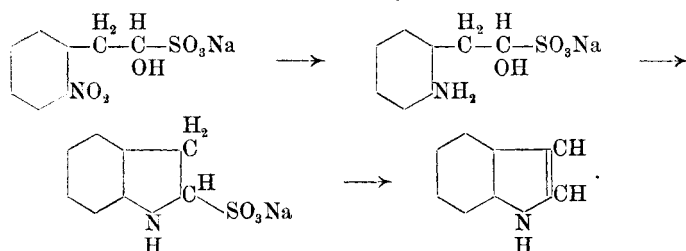
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 982 (1884).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft LVIII (1900).

Die wäßrige Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Charakteristisch für den Aldehyd ist die starke Rotfärbung der wäßrigen Lösung mit Lauge.

Wird der Aldehyd in Bisulfit gelöst mit Eisenpulver reduziert, so entsteht glatt Indol (vgl. unten).

Da Hesse<sup>1)</sup> gezeigt hat, daß Indol eine Bisulfitverbindung gibt, muß diese als Zwischenprodukt angenommen werden:



Der 1880 von v. Baeyer aufgestellte Plan zur Darstellung von Indol ist hiermit verwirklicht.

*o*-Nitrozimtsäurechloramid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)CH:CH.CONHCl.

9,6 g fein gepulvertes *o*-Nitrozimtsäureamid wurden in einem Scheidetrichter mit 400 ccm Amylalkohol und 65 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt bis das Amid sich gelöst hat. Die wäßrige Lösung wurde von dem Amylalkohol getrennt und in verdünnte Essigsäure gegossen. Der größte Teil des Chloramides war noch in der amyloalkoholischen Schicht gelöst. Sie wurde möglichst schnell einige Male mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt und der wäßrige Auszug in verdünnte Essigsäure abgelassen. Das ausgefällte weiße Chloramid wurde scharf abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Für die Analyse wurde es nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Man bekommt es in sternförmig gruppierten Nadelchen, die bei langsamem Erhitzen bei 142° unter Zersetzung schmelzen.

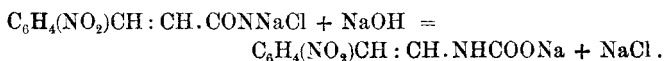
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2611 (1899).

0,1867 g gaben 0,1172 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_9H_7N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	15,67	15,53

Es ist unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

In reinem Zustand gibt es mit Lauge eine farblose Lösung, die sich aber bald gelb färbt und bei Erwärmung allmählich in orange übergeht, indem das carbaminsaure Salz entsteht.



Die intramolekulare Atomverschiebung geht hier viel langsamer als bei dem Zimtsäurechloramid vor sich.

Bei längerem Kochen der Lösung wird sie dunkelrot, es entsteht Aldehyd.

Es gibt einige Tatsachen, die zeigen, daß in diesem Falle das ungesättigte Amin in saurer Lösung einigermaßen beständig ist. Löst man *o*-Nitrozimtsäurechloramid in Natronlauge, erwärmt vorsichtig, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier keine Blaufärbung mehr gibt und gießt in verdünnte Schwefelsäure, dann wird die Lösung farblos. Machen wir jetzt wieder alkalisch, dann entsteht eine dunkelrote Lösung. Wird nun wieder angesäuert, dann bekommt man ein gelbes Öl. Die fürs erste Mal angesäuerte Lösung läßt sich mit Äther nicht ausschütteln, enthält also wahrscheinlich einen basischen Körper. Die zum zweiten Male angesäuerte Lösung läßt sich dagegen sehr gut mit Äther extrahieren. Die wäßrige Lösung färbt sich nicht mehr mit Alkali. Der Äther hinterläßt bei Verdunstung ein rotes Harz, offenbar verharzten Aldehyd.

#### *o*-Nitrostyrylcarbaminsaures Barium.

Wenn man 2,1 g *o*-Nitrozimtsäurechloramid in 100 ccm 0,3 normal-Barytwasser löst und auf dem Wasserbade erwärmt, fängt bei etwa 55° das carbaminsaure Barium an in schönen orangeroten Nadeln auszukristallisieren. Man hält noch einige Zeit bei 60—70°, kühlt ab, filtriert und

wäscht mit Wasser. Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1113 g	gaben	0,0394	BaCO <sub>3</sub> .
0,1490 g	„	12,9	ccm Stickgas bei 14° und 762 mm Druck.
	Ber. für	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ba	Gef.
Ba		24,86	24,62
N		10,16	10,16

Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das Salz.

Es löst sich in der Kälte ein wenig in Wasser mit stark gelber Farbe und verharzt beim Erhitzen, weil die Lösung nicht alkalisch ist.

Mit Säure entsteht ein rotes Harz, außer mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit, indem die schweflige Säure die Aldehydgruppe schützt.

#### *o-Nitrophenylacetaldehydoxim.*

1 g Bariumsalz wurde mit einer Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Wasser geschüttelt, wobei es sich löste, indem das Oxim auskrystallisierte. Zum Schluß wurde zur Lösung des Oxims erhitzt, und heiß von einer Spur rotem Öl filtriert. Das beim Erkalten wieder auskrystallisierende Oxim wurde aus Wasser umkrystallisiert. Lange, feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,1242 g	gaben	0,2418	CO <sub>2</sub> und 0,0507 H <sub>2</sub> O.
0,0907 g	„	11,9	ccm Stickgas bei 16° und 775 mm Druck.
	Ber. für	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C		53,33	53,10
H		4,44	4,54
N		15,55	15,53

Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, gut in Benzol.

#### *Indol.*

Zur Darstellung<sup>1)</sup> geht man am bequemsten vom *o*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester aus. 5 g Ester werden aufgelöst in 70 ccm Alkohol, 90 ccm 25 prozentige

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 213 713. Zentralbl. 1909 II, 1096.

Essigsäure zugegeben, auf 70° erwärmt und unter Rühren mit 3 g Eisenpulver versetzt, dann 140 ccm 30 procentige Lauge hinzugefügt, und das Indol mit Dampf übergetrieben, das sich schon in dem Kühler als weiße Krystallmasse abscheidet.

0,1533 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 778 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	Gef.
N	11,97	12,26

*m-Nitrozimtsäureamid.*

Dieses Amid war noch nicht dargestellt. 25 g Metanitrozimtsäure wurden mit 28 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte; dann wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das Säurechlorid blieb als gelbes Öl zurück. Es wurde, ohne weitere Reinigung, durch Auflösen in Benzol und Einleiten von Ammoniak in das Amid umgesetzt. Ausbeute 24 g rohes Amid. Zur Reinigung wurde aus Wasser umkrystallisiert und in kleinen weißen Nadelchen erhalten. Zur Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hieraus krystallisiert es in rautenförmigen und rechteckigen Blättchen vom Schmelzp. 195—196°.

0,1461 g gaben 0,3006 CO<sub>2</sub> und 0,0535 H<sub>2</sub>O.

0,1567 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 15° und 733 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	56,25	56,10
H	4,16	4,07
N	14,58	14,76

Das Amid ist löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Wasser; unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther.

*m-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester.*

21 g Amid wurden aufgelöst in 700 ccm Methylalkohol, so weit abgekühlt, daß noch gerade nichts auskrystallisierte, 143 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe mit

angesäuertem Jodkalium-Stärkepapier keine Blaufärbung mehr gab. Die orangerote Lösung wurde heiß filtriert und das Urethan mit Wasser als gelbe krystallinische Masse ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus Benzol umkrystallisiert, hellgelbe feine Nadelchen vom Schmelzp.  $140^{\circ}$ , löslich in Alkohol und Benzol.

0,1648 g gaben 0,3257  $\text{CO}_2$  und 0,0629  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1432 g „ 16,3 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$	Gef.
C	54,03	53,90
H	4,55	4,19
N	12,61	12,89

#### *m*-Nitrophenylacetaldehyd.

4 g fein gepulverter *m*-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester wurden in 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:9) eingetragen und Dampf eingeleitet. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther verdampft; der Aldehyd krystallisiert aus dem feuchten Äther mit 1 Mol. Krystallwasser in weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $78-79^{\circ}$ . Die Ausbeute ist schlecht, da der Aldehyd mit Wasserdampf schwer flüchtig ist. Dadurch bleibt ein großer Teil zu lange mit der Säure in Berührung und verharzt. Bei der Veränderlichkeit dieser Klasse von Aldehyden ist es aber schwierig, sie ohne Dampfdestillation in reinem Zustand zu isolieren.

0,1493 g gaben 0,2880  $\text{CO}_2$  und 0,0636  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1075 g „ 7,2 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 767 mm Druck.

0,1095 g „ 7,5 ccm „ „  $15^{\circ}$  „ 751 mm „ .

0,1531 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,0144 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gef.
C	52,46	52,61
H	4,92	4,73
N	7,65	7,84 7,90
$\text{H}_2\text{O}$	9,83	9,41

Der krystallwasserhaltende Aldehyd ist löslich in Alkohol; ziemlich löslich in Äther; unlöslich in Benzol. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt er einen Silber-



spiegel. Die wäßrige Lösung des Aldehyds färbt sich mit Lauge gelb.

*m-Nitrozimtsäurechloramid.*

5 g feingepulvertes Amid wurden geschüttelt mit 250 ccm Amylalkohol und 34 ccm Natriumhypochloritlösung. Weitere Verarbeitung genau wie beim Orthoderivat. Es krystallisiert aus Eisessig in weißen, rautenförmigen Krystallen, die bei langsamem Erhitzen bei 178° unter Zersetzung schmelzen.

0,1931 g gaben (nach Carius) 0,1202 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	15,67	15,40

Die Lösung in Alkalien ist farblos; beim Stehen wird sie gelb durch Umsetzung in carbaminsaures Salz.

*m-Nitrostyrylcarbaminsaures Barium.*

Das aus 5 g Amid dargestellte Chloramid wurde in 350 ccm Barytwasser gelöst und nach dem Filtrieren erwärmt. Das carbaminsaure Salz krystallisiert in gelben, rechteckigen Blättchen aus. Die Umsetzung geht etwas langsamer als beim Orthoderivat. Das Salz verhält sich wie das Orthoderivat.

0,1725 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 18° und 775 mm Druck.

0,1801 g „ 0,0645  $BaCO_3$ .

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_8Ba$	Gef.
N	10,16	9,73
Ba	24,86	24,90

*m-Nitrophenylacetaldehydoxim.*

Aus 5 g *m*-Nitrozimtsäureamid frisch dargestelltes Barytsalz wurde mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 250 ccm Wasser zusammengerührt. Die weitere Verarbeitung war genau wie beim Orthoderivat. Für die Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Weiße, sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 105—106°, leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0,1477 g	gaben	0,2873 CO <sub>2</sub>	und	0,0562 H <sub>2</sub> O.
0,1210 g	„	15,9 ccm	Stickgas bei 15°	und 773 mm Druck.
		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gef.
C		53,33		53,05
H		4,44		4,23
N		15,55		15,58

*p-Nitrozimtsäureamid.*

Über dieses Amid liegt nur eine, schon alte Angabe von Chiozza<sup>1)</sup> vor, die den Schmelzpunkt zu 155—160° angibt, was aber bestimmt unrichtig ist.

50 g *p*-Nitrozimtsäure wurden mit 60 g Phosphor-pentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Säure sich gelöst hatte und sich keine Salzsäure mehr entwickelte. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert, das zurückgebliebene Chlorid in Benzol aufgenommen, filtriert und Ammoniak eingeleitet. Zum Schluß wurde noch etwas Ammoniaklösung zugefügt, wodurch das Amid sich besser niederschlägt. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Amid wurde aus Alkohol umkrystallisiert, was zur Analyse noch zweimal wiederholt wurde. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 217°, in der Kälte wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

0,1936 g	gaben	0,3992 CO <sub>2</sub>	und	0,0691 H <sub>2</sub> O.
0,1740 g	„	21,8 ccm	Stickgas bei 18°	und 779 mm Druck.
		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gef.
C		56,25		56,24
H		4,16		3,97
N		14,58		14,76

*p-Nitrostyrylcarbaminsäuremethylester.*

2 g *p*-Nitrozimtsäureamid werden aufgelöst in 100 ccm Methylalkohol, 14 ccm Natriumhypochloritlösung zugefügt und so lange erhitzt, bis angesäuertes Jodkalium-Stärkepapier sich nicht mehr bläut. Die Lösung färbt sich, wie bei dem Orthoderivat, tiefrot. Die Umsetzung geht

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1853, 433.

hier ziemlich langsam, so daß man einige Zeit im Sieden halten muß. Dadurch wird aber ein Teil des Urethans verseift und in verharzten Aldehyd umgewandelt. In Wasser gegossen scheidet sich das Urethan ab und wird aus Methylalkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpt. 188° gewonnen, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1422 g gaben 0,2855 CO<sub>2</sub> und 0,0589 H<sub>2</sub>O.

0,1169 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 17° und 782 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	54,03	54,00
H	4,55	4,54
N	12,61	12,81

Den *p*-Nitrophenylacetaldehyd hat Lipp<sup>1)</sup> aus der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure dargestellt; er gibt den Schmelzpunkt zu 85—86° an und sagt, daß der Körper sehr veränderlich ist. Auch ich habe seiner Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf und seiner Veränderlichkeit wegen auf die Darstellung in größerer Quantität verzichtet. An ein wenig mit überhitztem Wasserdampf übergetriebenem Aldehyd konnte ich aber die Angaben von Lipp bestätigen. Für den Schmelzpunkt fand ich auch 85°. Mit Lauge färbt sich die wäßrige Lösung tiefrot. Das Oxim läßt sich dagegen bequem darstellen, siehe unten.

#### *p*-Nitrozimtsäurechloramid.

5 g feingepulvertes Amid wurden mit 300 ccm Amylalkohol und 34 ccm Natriumhypochloritlösung geschüttelt. Weitere Verarbeitung genau wie beim Orthoderivat. Das Chloramid krystallisiert aus Eisessig in sternförmig gruppierten, weißen Nadelchen, die bei 169° unter Zersetzung schmelzen.

0,1991 g gaben (nach Carius) 0,1266 AgCl.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	Gef.
Cl	15,67	15,73

In reinem Zustand löst es sich farblos in Alkalien. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung orange. Macht

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2647 (1886).

man sauer und dann wieder alkalisch, so wird die Farbe tiefrot, also genau wie beim Orthoderivat.

*p-Nitrostyrylcarbaminsäures Barium.*

Aus 5 g *p*-Nitrozimtsäureamid frisch dargestelltes Chloramid wurde mit 350 ccm Barytwasser geschüttelt und nach dem Filtrieren erhitzt. Das carbaminsäure Barium schlägt sich in feinen gelben Nadelchen nieder. Wegen des großen Überschusses an Baryt und weil man lange erhitzen muß, war das Salz nicht so rein wie das Orthoderivat.

0,2636 g	gaben	0,1015	BaCO <sub>3</sub> .	
0,1519 g	„	0,0576	BaCO <sub>3</sub> .	
	Ber. für	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ba		Gef.
Ba		24,86		26,78 26,37

Die analysierten Salze waren von verschiedenen Darstellungen. Das Salz ist nicht umkrystallisierbar, daß aber unzweifelhaft ein Carbamat vorliegt, folgt aus der Umsetzung zum Oxim.

*p-Nitrophenylacetaldehydoxim.*

Aus 3 g Amid frisch dargestelltes Barytsalz wird mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 250 ccm Wasser angerührt. Das Salz löst sich auf und das Oxim krystallisiert aus, das aus Äther in langen Nadeln vom Schmelzp. 155° erhalten wird. Es ist löslich in Äther und Alkohol; unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1467 g	gaben	0,2870	CO <sub>2</sub> und	0,0582	H <sub>2</sub> O.
0,1552 g	„	20,9	ccm Stickgas bei	18°	und 765 mm Druck.
	Ber. für	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Gef.
C		53,33			53,38
H		4,44			4,41
N		15,55			15,58