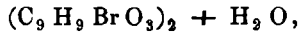


sondern, wie ich <sup>1)</sup> früher fand:



also entsprechend der aus Wasser krystallisirten Phenylchlormilchsäure <sup>2)</sup> zusammengesetzt sind.

## 82. Ch. Rudolph: Ueber Orthonitrobenzaldehyd und sein Verhalten bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Febr. 1880, verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Mit Arbeiten über die der Orthoreihe des zweifach substituirtten Benzols angehörenden Verbindungen beschäftigt, wurde der Wunsch in mir rege, das Produkt der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Orthonitrobenzaldehyd kennen zu lernen.

Zur Darstellung dieses Aldehyds bot sich mir als einfachster Weg die Nitrirung des Benzaldehyds dar. Dieselbe ist bereits von Bertagnini,<sup>3)</sup> von Lippmann und Hawliczek,<sup>4)</sup> und von Fittica<sup>5)</sup> vorgenommen worden. Während der Erste sich mit der Untersuchung des Hauptproduktes, des Metanitrobenzaldehyds, begnügt hat, haben die an zweiter Stelle genannten Chemiker auch dem nur in geringer Menge auftretenden, öligen Körper ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Sie behaupten, dass in ihm das Nitrobenzoyl,  $C_6 H_5 CO NO_2$ , vorliege.<sup>6)</sup> Fittica endlich hat bei Anwendung seines eigenthümlichen Verfahrens der Nitrirung neben gewöhnlichem Nitrobenzaldehyd den Aldehyd seiner Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte  $127^0$  gefunden.

Ich habe die Nitrirung des Benzaldehyds genau in der von Bertagnini angegebenen und von Lippmann und Hawliczek empfohlenen Weise wiederholt. Das gebildete Nitroprodukt habe ich der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen und das zuerst übergehende Oel mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Mononatriumsulfit geschüttelt. Eine Probe von dem hierbei ungelöst gebliebenen Theile des Oels habe ich mit einer verdünnten Lösung von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1864, 554.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 82.

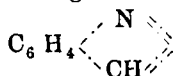
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 259.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1463.

<sup>5)</sup> Ebendasselbet X, 1630.

<sup>6)</sup> Dass Lippmann und Hawliczek keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch von Nitrobenzoyl und Orthonitrobenzaldehyd in Händen gehabt haben, ergibt sich sowohl aus der Arbeit von Fittica, als auch aus meiner Arbeit. Durch dieselben ist nachgewiesen, dass nicht alle Nitrobenzaldehyde Verbindungen mit Mononatriumsulfit einzugehen vermögen. Diese Nitroaldehyde mussten demnach bei der von Lippmann und Hawliczek befolgten Darstellungsmethode des Nitrobenzoyls bei diesem verbleiben.

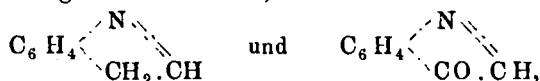
Kaliumpermanganat oxydirt und dabei Orthonitrobenzoësäure erhalten. Nachdem so die Bildung des Orthonitrobenzaldehyds beim Nitriren des Benzaldehyds festgestellt war, habe ich die mir noch zu Gebote stehende Menge jenes Oels mit Zinn und Eisessig behandelt. Die hierbei unter starker Wärmeentwicklung gebildete Base kann nach dem Uebersättigen der Reactionsmasse mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gewonnen werden. Derselben kommt nach der Analyse ihres in farblosen Blättchen krystallisirenden, salzsauren Salzes die Zusammensetzung  $C_7 H_5 N$  zu. Gegen ihre unmittelbar aus der Darstellung sich ergebende Constitution



können wohl kaum Bedenken erhoben werden.<sup>1)</sup>

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf den Orthonitrobenzaldehyd habe ich verhältnissmässig grosse Mengen der monogechlorten Base ( $C_7 H_4 Cl N$ ), deren Schmelzpunkt bei  $82-84^\circ$  liegt, erhalten; ihr salzsaures Salz, ( $C_7 H_4 Cl N, HCl, H_2 O$ ), krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Blättchen, vom Aussehen der Benzoësäure.

Das Verhalten des Orthonitrobenzaldehyds bei der Reduction forderte selbstverständlich dazu auf, auch andere Orthonitroaldehyde nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Zunächst sollten die Aldehyde der Orthonitrophenyllessigsäure<sup>2)</sup> und der Orthonitrophenylglyoxylsäure in Arbeit genommen werden; ich hoffte daraus die Verbindungen



meiner Ansicht nach Indol und Indigo, zu erhalten. Diese Versuche habe ich aufgegeben, da dieselben, wie ich aus den im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlungen von A. Baeyer und Jackson ersehen habe, von diesen Forschern bereits in Angriff genommen worden sind.

Die Untersuchung der Base  $C_7 H_5 N$  und des Reductionsproductes des Metanitrobenzaldehyds möchte ich mir vorbehalten.

Göttingen, im Februar 1880.

<sup>1)</sup> Ich will nicht unerwähnt lassen, dass Schiff bereits vor 10 Jahren Versuche angestellt hat, um zu sehen, ob aus Metaamidobenzaldehyd im Augenblicke seines Entstehens Wasser austreten würde. Wie diese Versuche ausgefallen sind, ist nicht mitgetheilt worden. Diese Berichte III, 367.

<sup>2)</sup> Der von Ladenburg in einer Abhandlung aus dem Jahre 1877 angekündigte Versuch, aus dem Orthoamido- $\alpha$ -toluylsäurealdehyd Indol darzustellen, scheint nicht ausgeführt zu sein. Diese Berichte X, 1262.