

**558. Ferd. Tiemann und R. Ludwig: Bemerkungen zu den isomeren Nitrometoxybenzaldehyden.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DVIII.]

(Eingegangen am 28. December.)

Aus einem von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst unter No. 20116 genommenen Zusatzpatent zu dem unter No. 18016 in Deutschland patentirten Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Benzaldehyd und der Beschreibung des Hauptpatentes ist ersichtlich, dass bei dem Eintragen von 1 Theil Metoxybenzaldehyd in 5 Theile gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Volumgewicht oder bei dem Erwärmen von 1 Theil Metoxybenzaldehyd mit 10 Theilen Salpetersäure von 1.1 Volumgewicht drei isomere Nitrometoxybenzaldehyde entstehen sollen.

Wir sind bei einer kürzlich veröffentlichten Arbeit »über den Metoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate<sup>1)</sup>« zunächst zu den nämlichen Ergebnissen gelangt. Aus einer gesättigten Auflösung der auf die angegebene Weise erhaltenen Nitrirungsproducte des Metoxybenzaldehyds in heissem Wasser scheidet sich, wie auch in der Patentbeschreibung mitgetheilt wird, nahezu reiner, bei 128° schmelzender  $\alpha$ -Nitrometoxybenzaldehyd in gelben Blättchen aus, solange die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter 50° gesunken ist. Durch Behandeln der bei weiterem Erkalten sich absetzenden Krystallmassen mit Chloroform ist der in diesem Lösungsmittel, ebensowie in Benzol schwer lösliche, bei 166° schmelzende, in Nadeln krystallisirende  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyd zu isoliren, und aus den in die Chloroformlösung übergegangenen Antheilen der Nitrirungsproducte kann durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin eine constant bei 138° schmelzende, in derben Prismen krystallisirende Substanz gewonnen werden, welche auch wir ihrer eigentümlichen Krystallform und ihres constanten Schmelzpunktes wegen zunächst als ein chemisches Individuum angesprochen und als  $\gamma$ -Nitrometoxybenzaldehyd bezeichnet haben.

Durch Methylierung wird der  $\alpha$ -Nitrometoxybenzaldehyd in den bei 107° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden  $\alpha$ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd, der  $\beta$ -Nitrometoxybenzaldehyd in den in platten Nadeln<sup>2)</sup> krystallisirenden, bei 82—83° schmelzenden  $\beta$ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd und der  $\gamma$ -Nitrometoxybenzaldehyd in den in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden, bei 98° schmelzenden, sogenannten  $\gamma$ -Nitromethylmetoxybenzaldehyd umgewandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2043.

<sup>2)</sup> Dieselben sind früher als Blättchen bezeichnet.

Dieselben Schmelzpunkte sind für die betreffenden Verbindungen auch in den fraglichen Patentbeschreibungen angegeben. Nach den letzteren sollen die drei isomeren Nitromethylmetoxybenzaldehyde auch durch Eintragen des Methylmetoxybenzaldehyds in die fünffache Menge Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht und Eingiessen der Lösung in Wasser zu erhalten sein. Wir haben bereits früher mitgeteilt, dass uns die Bereitung der fraglichen Körper auf diesem Wege nicht gelungen ist und dass wir sowohl unter den angegebenen Bedingungen, als auch mittelst anderer, in mannichfacher Weise modificirter Verfahren bei der Nitrirung des Methylmetoxybenzaldehyds bislang nur Dinitroderivate desselben haben gewinnen können.

Wir haben in der citirten Veröffentlichung den bei 98° schmelzenden Nitromethylmetoxybenzaldehyd, welcher dem  $\gamma$ -Nitrometoxymethylmetoxybenzaldehyd vom Schmelzpunkt 138° entspricht, ebenso wie dies in der erwähnten Patentbeschreibung geschehen ist, als paranitrirten Methylmetoxybenzaldehyd angesprochen, weil durch subsequente Amidirung, Diazotirung und Hydroxylierung desselben ein öliges Product erhalten wurde, welches deutlich den charakteristischen Geruch des Vanillins, d. i. des parahydroxyilirten Methylmetoxybenzaldehyds zeigte. Das Misslingen häufig wiederholter Versuche, aus dem erwähnten Reactionsproduct reines Vanillin abzuscheiden, hat neuerdings Zweifel an der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bei uns hervorgerufen. Wir haben dieselbe daher einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen.

Schon in unserer letzten Mittheilung haben wir die Frage aufgeworfen, ob eine durch ein Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik zuerst bekannt gewordene, äusserst charakteristische Reaction des Orthonitrobenzaldehyds, welche auf der Umwandlung dieses Körpers in Indigo unter dem Einflusse von Aceton und Alkalihydrat beruht, sich nicht allgemeiner zur Entscheidung der Frage verwenden lasse, ob in nitrirten aromatischen Aldehyden die Nitrogruppe in der Ortho-Beziehung zu der Aldehydgruppe steht. Nach dieser Richtung sind von uns früher nur einige vorläufige und nicht entscheidende Versuche angestellt worden, welche wir damals nicht fortgesetzt haben, um nicht störend in eine von anderer Seite begonnene Untersuchung einzugreifen. Wir haben die bezüglichen Versuche aber, soweit dies für den von uns verfolgten Zweck nothwendig war, wieder aufgenommen, nachdem A. Baeyer und V. Drewsen<sup>1)</sup> die fragliche Untersuchung der Oeffentlichkeit übergeben und in ihrer Mittheilung die Bedingungen präcisirt hatten, deren Innehaltung für das Gelingen der Reaction erforderlich ist.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2856.

Bei den von uns angestellten Versuchen hat sich zu unserer Ueberschung herausgestellt, dass der bei  $98^{\circ}$  schmelzende  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd mit äusserster Leichtigkeit einen blauen Farbstoff liefert, wenn man ihn mit soviel Aceton versetzt, als eben zur Auflösung erforderlich ist, zu der Lösung eine kleine Menge stark verdünnter Natronlauge tropft und die Flüssigkeit, sobald sie sich tief dunkelgrün gefärbt hat, mit Wasser und schwacher Natronlauge verdünnt.

Der bei  $98^{\circ}$  schmelzende  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd giebt mithin einerseits eine Reaction, welche darauf hindeutet, dass darin die Nitrogruppe in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe steht, während andererseits die Darstellbarkeit eines nach Vanillin riechenden Oeles aus derselben Verbindung auf die Parabeziehung der Nitrogruppe zu dem Aldehydrest hinweist. Dieses Verhalten hat uns dazu geführt, nochmals eingehend zu prüfen, ob der  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in der That ein chemisches Individuum ist. Wir haben zu dem Ende zunächst den bei  $138^{\circ}$  schmelzenden, sogenannten  $\gamma$ -Nitromethoxybenzaldehyd, das Ausgangsmaterial zur Darstellung des bei  $98^{\circ}$  schmelzenden  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds, nach dieser Richtung untersucht, und es ist uns, wenn auch schwierig, so doch schliesslich gelungen, diese Substanz durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol, Gemischen von Benzol und Ligroïn, sowie Wasser in den bei  $128^{\circ}$  schmelzenden  $\alpha$ -Nitromethoxybenzaldehyd und den bei  $166^{\circ}$  schmelzenden  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd zu zerlegen und sie mithin als ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Verbindungen zu charakterisiren. Ob sich darin neben diesen beiden Körpern noch Spuren einer dritten isomeren Verbindung befinden, haben wir mit denjenigen Mengen von Substanz, welche wir mit den Hilfsmitteln des hiesigen Laboratoriums bisher haben darstellen können, nicht zu entscheiden vermocht. Dass demnach auch der bei  $98^{\circ}$  schmelzende  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem obigen Gemisch dargestellt ist, ein Gemenge von mindestens zwei isomeren Verbindungen, dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, sein muss, braucht nicht besonders betont zu werden. Wir heben aber an dieser Stelle hervor, dass das Gemisch der methylirten Verbindungen sich noch weit schwieriger als das Gemisch der nicht methylirten Körper in seine Componenten zerlegen lässt und z. B. selbst nach dem Ueberdestilliren in einem Strom von Wasserdämpfen noch den mehrfach beobachteten, constanten Schmelzpunkt von  $98^{\circ}$  zeigt.

Mit diesen Ergebnissen im Einklang steht, dass der Schmelzpunkt des sogenannten  $\gamma$ -Nitromethoxybenzaldehyds von  $138^{\circ}$  zwischen dem des  $\alpha$ -Nitromethoxybenzaldehyds von  $128^{\circ}$  und des  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyds von  $166^{\circ}$  liegt. Auch der Schmelzpunkt des sogenannten  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds ist ein intermediärer, da der  $\alpha$ -Nitro-

methylmethoxybenzaldehyd bei 107°, die isomere  $\beta$ -Verbindung bei 82—83° schmilzt.

Durch unsere Versuche ist weiter festgestellt worden, dass bei genauer Innehaltung der für die fragliche Condensation erforderlichen, bereits angegebenen Bedingungen der bei 82—83° schmelzende  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, welcher aus dem bei 166° schmelzenden  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd bereitet worden ist, durch Aceton und verdünnte Natronlauge ohne Schwierigkeit in einen blauen Farbstoff umgewandelt werden kann, welcher alle hervorragenden Eigenschaften des Indigos besitzt und voraussichtlich ein methoxylirter Indigo ist.

Wir haben die Untersuchung dieses Farbstoffs nicht weiter fortgesetzt, um nicht in die Arbeiten von A. Baeyer und V. Drewsen einzugreifen. Immerhin macht es aber die erwähnte Reaction im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe zu der Aldehydgruppe in dem  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd, so wie dem  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd in der Orthobeziehung steht.

Wenn man völlig reinen  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in wenig Aceton auflöst und einige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzufügt, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam eine Farbenveränderung der Lösung ein. Erwärmt man gelinde und setzt man noch etwas mehr Natronlauge hinzu, so wird die Flüssigkeit roth. Verdünnt man danach mit Wasser, so scheidet sich der grösste Theil des angewandten Aldehyds unverändert resp. gemengt mit nur geringen Mengen eines rothen Harzes wieder aus. Hat man vor dem Verdünnen mit Wasser stärker erhitzt oder concentrirtere Natronlauge angewendet, so wird der Aldehyd vollständig in das fragliche rothe Harz umgewandelt.

Der  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd giebt mithin in völlig reinem Zustande die fragliche blaue Farbenreaction nicht. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass dieselbe mit grösster Leichtigkeit eintritt, sobald dem  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd wenn auch nur geringe Mengen von der isomeren  $\beta$ -Verbindung beigemischt werden. Die von dem erhaltenen blauen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist in einem solchen Falle tiefroth und viel dunkler als bei Anwendung von reinem  $\beta$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd gefärbt. Genau dieselbe Beobachtung haben wir bei der Darstellung des blauen Farbstoffs aus dem früher als  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd angesprochenen Gemische gemacht. Dem bei Anwendung eines Gemenges erhaltenen blauen Niederschlage haben wir, selbst wenn in dem Gemische die, wie angegeben, unter dem Einflusse von Aceton und Natronlauge nur langsam condensirbare  $\alpha$ -Verbindung bedeutend vorwaltete, diese im unveränderten Zustande auffallenderweise nicht oder doch nur in sehr geringen Mengen zu entziehen vermocht.

Das erwähnte Verhalten des  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyds gegen Aceton und Natronlauge deutet darauf hin, dass in dieser Verbindung, ebenso wie in dem damit correspondirenden  $\alpha$ -Nitromethoxybenzaldehyd, die Nitrogruppe nicht in der Ortho-, sondern in der Meta- oder Parabeziehung zu der Aldehydgruppe steht. Wenn die letztere Stellungsbezeichnung obwaltete, so würde die Bildung von Vanillin aus der früher als  $\gamma$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd bezeichneten Substanz, welche nach den gegebenen Erläuterungen  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd enthält, ohne Weiteres verständlich sein. Wir haben, um hierüber weitere Aufklärung zu erhalten, reinen  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd nach einander amidirt, diazotirt und hydroxylirt, dabei auch ein nach Vanillin riechendes Oel erhalten, bisher aber nur in äusserst geringer Menge. Wir glauben, nachdem sich nunmehr die für die Darstellung von Vanillin aus Benzaldehyd wesentlichste Angabe der mehrfach erwähnten Patentbeschreibungen als nicht völlig zutreffend erwiesen hat, aus diesem Versuchsergebniss um so weniger einen endgültigen Rückschluss auf die Stellungsbezeichnung der Nitrogruppe zu der Aldehydgruppe im  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd ziehen zu können, weil es fraglich ist, ob der zur Zeit noch unbekannt metahydroxylirte Methylmethoxybenzaldehyd, welcher im vorliegenden Falle ebenfalls in Frage kommen kann, nicht auch einen vanillinartigen Geruch besitzt. Wir setzen unsere Bemühungen fort, um durch einen glatter bewirkten Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl die nitrirten Methylmethoxybenzaldehyde in hydroxylirte Methylmethoxybenzaldehyde umzuwandeln, über deren chemische Constitution nach den früher gegebenen Erläuterungen <sup>1)</sup> Zweifel nicht obwalten können. Wir haben aber geglaubt, durch die vorstehenden berichtigen und ergänzenden Bemerkungen schon jetzt constatiren zu sollen, dass unter den Producten der beschriebenen Nitrirung des Methoxybenzaldehyds mit Bestimmtheit nur zwei isomere Mononitromethoxybenzaldehyde, denen wiederum nur zwei isomere Nitromethylmethoxybenzaldehyde entsprechen, nachzuweisen sind, weil wir nicht wissen, ob es uns möglich sein wird, in der nächsten Zeit auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Wir theilen ferner behufs weiterer Ergänzung der in unserer ersten Veröffentlichung enthaltenen Angaben noch mit, dass sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd in Ligroin schwer löslich sind und dass die erstere Verbindung aus genügend concentrirten Benzollösungen durch Ligroin in glänzenden, genau bei 128° schmelzenden Blättchen gefällt werden kann. Wir erwähnen ausserdem, dass der  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd in heissem Ligroin etwas schwieriger löslich als die isomere  $\beta$ -Verbindung ist, dass beide Körper mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2057.

Wasserdämpfen flüchtig sind, der  $\beta$ -Aldehyd aber weit leichter als der  $\alpha$ -Aldehyd, dass in methylalkoholischer Lösung unter dem Einflusse von Kaliumhydrat und Jodmethyl der  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd sich leichter und vollständiger als die  $\alpha$ -Verbindung methyliren lässt und dass der mit Wasserdämpfen übertriebene, aus dem Destillat in äusserst zarten, weissen Nadeln sich abscheidende  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd nicht wie compactere Krystalle der nämlichen Verbindung im Capillarröhrchen erst bei  $107^{\circ}$ , sondern bereits bei  $104 - 105^{\circ}$  schmilzt.

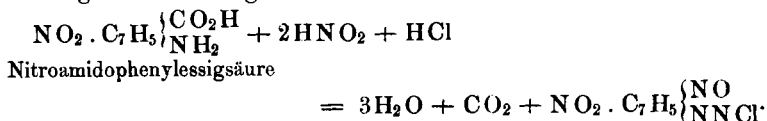
Schliesslich unterlassen wir nicht, Hrn. O. Bielschowski, welcher eine Reihe von Controlversuchen für uns ausgeführt hat, an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank zu sagen.

#### 554. S. Gabriel: Ueber die sogenannten Nitrosomethylbenzolverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. December.)

In letzter Zeit hatte ich Gelegenheit, der Gesellschaft Mittheilungen <sup>1)</sup> zu machen über einige Verbindungen, welche als substituirte Nitrosomethylbenzole bezeichnet wurden, und von denen das *m*- und *o*-Nitrosomethylnitrobenzol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$  schärfer charakterisirt worden sind. Die Veranlassung, jene Substanzen Nitrosomethylkörper zu nennen, lag in der Art ihrer Bildung aus *m*- resp. *o*-Amido-*p*-nitrophenylessigsäure; letztere wurde nämlich bei der Einwirkung von Salpétrigäther und starker Salzsäure gegen die Erwartung nicht lediglich in Diazonitrophenylessigsäure verwandelt, sondern es traten gleichzeitig die Elemente der Kohlensäure aus, und den Analysen zufolge enthielt das Reactionsproduct ausserdem für ein Wasserstoffatom die Elemente NO; den Verlauf der Reaction bringt die folgende Gleichung zum Ausdruck:



Mit Alkohol gekocht, verwandelte sich die Diazoverbindung nach bekannter Reaction in den Körper  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ ; da letzterer durch Salzsäure in *o*-Nitrobenzoësäure und durch Oxydationsmittel in

<sup>1)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 823. 2332. — Gabriel, ebendas. XV, 834. 1992.