

**409. Adolf Baeyer und Viggo Drewsen: Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd.**

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Ergänzung der in unserer früheren Veröffentlichung über die Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd<sup>1)</sup> enthaltenen nur flüchtigen Beschreibung der Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd theilen wir jetzt folgendes mit.

In der citirten Abhandlung ist schon angegeben, dass man bei der Einwirkung von wenig Barytwasser auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aldehyd eine bei circa 120° schmelzende krystallisirte Verbindung erhält.

Zur Darstellung derselben lässt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit grosser Vorsicht und unter Umrühren eine 2 procentige Natronlauge tropfenweise einfliessen, bis die alkalische Reaktion mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in eine Schale und verjagt den Aldehyd durch einen Luftstrom, trägt das Produkt, sobald es krystallinisch geworden, zum Absaugen der wässrigen Flüssigkeit auf einen Thonteller und krystallisirt schliesslich aus reinem Aether um. Die Substanz wird so in Form ziemlich grosser, farbloser, monokliner Prismen erhalten, welche Hr. Professor Haushofer die Güte gehabt hat zu messen. In Alkohol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Beim Erwärmen erweicht sie bei 120° und schmilzt bei 125° unter Aufschäumen und Entwicklung von Aldehyddämpfen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht auf den erwarteten Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd, sondern auf eine Verbindung desselben mit Aldehyd hinweisen.

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	I.	II.	III.	IV.
C	55.38	55.23	55.37	55.03	54.93	55.06 pCt.
H	4.61	5.43	5.4	6.14	5.88	5.7 >
N	7.17	5.85	—	—	—	6.2 >

Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen bestätigt, indem dabei, wie oben angegeben, der Geruch nach Aldehyd auftritt. Da dasselbe in wässriger Lösung schon bei 40 bis 50° stattfindet, wurde versucht, den Aldehyd durch Einleiten eines Luftstromes in eine auf die angegebene Temperatur erwärmte Lösung

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

zu entfernen, um so zu dem freien Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd zu gelangen.

Nachdem der Geruch nach Aldehyd vollständig verschwunden war, konnte eine Substanz mit Aether extrahirt werden, welche andere Eigenschaften besitzt, als die ursprüngliche, bisher aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Beide Substanzen geben mit wässrigen Alkalien Indigo; die von Aldehyd befreite verbindet sich mit Bisulfid-lösung, röthet fuchsinschweflige Säure und ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach der isolirte Milchsäurealdehyd, während die Aldehyd-Verbindung diese Reaktionen nicht zeigt.

Letztere enthält den Aldehyd übrigens so locker gebunden, dass sie sich nicht nur gegen wässrige Alkalien, sondern auch gegen oxydirende und wasserentziehende Einflüsse ebenso verhält, wie man es nach Analogie des Milchsäureketons von dem isolirten Milchsäurealdehyd erwarten kann, indem nämlich in dem einen Fall die entsprechende Milchsäure, in dem anderen Nitrozimmtaldehyd gebildet wird.

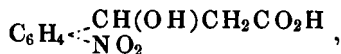
#### Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäure.

In der ersten Mittheilung ist angegeben, dass das Condensationsprodukt durch Behandlung mit Silberoxyd in wässriger Lösung in eine Säure übergeführt wird. Zur Darstellung derselben wendet man indessen besser Alkohol als Lösungsmittel an, weil sich beim Kochen mit Wasser leichter Nitrozimmtaldehyd bildet.

Man erwärmt eine Lösung des Condensationsproduktes in verdünntem Alkohol auf dem Wasserbad mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Alkalizusatz nicht mehr Indigo giebt. Nun kocht man mit Salzsäure auf, filtrirt von dem gebildeten Chlorsilber ab und extrahirt mit Aether. Beim Verdunsten desselben bleibt eine Krystallmasse zurück, welche saure Eigenschaften besitzt.

Zur Reinigung wurde die Säure in das in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Barytsalz verwandelt, und dies nach dem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt. Das ätherische Extrakt liefert endlich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Säure in Form kurzer, gut ausgebildeter Prismen, welche Hr. Prof. Haushofer gemessen hat.

Die Substanz schmilzt bei 126°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel der Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäure,



übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	51.18	51.33 pCt.
H	4.73	4.53 »
N	6.63	6.73 »

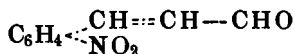
Dass dieser Säure wirklich die angegebene Formel zukommt, geht nicht nur aus ihrer Entstehung bei der Oxydation des aldolartigen Condensationsproduktes, sondern auch aus der Bildung von Orthonitrozimmtsäure beim Erhitzen der Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° hervor. Ferner aus der Identität dieser Säure mit einer Milchsäure, welche Hr. Einhorn aus dem Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Orthonitrozimmtsäure erhalten, in einer gleichzeitig erscheinenden Publikation ausführlich beschrieben und mit unserer Säure verglichen hat.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Säure beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Flüssigkeit liefert unter Bildung eines Farbstoffes, der Indoin zu sein scheint.

#### Orthonitrozimmtaldehyd.

Zur Darstellung dieses Aldehydes wird das Condensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr Indigo liefert, was nach  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde der Fall ist.

Die heisse, wässrige Lösung des nach dem Verdampfen des Anhydrids erhaltenen Produkts setzt nach der Behandlung mit Thierkohle beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Nadeln ab, welche zur Reinigung noch einmal aus Aether umkrystallisirt wurden. Die Substanz schmilzt bei 127°, löst sich leicht in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	61.01	60.68 pCt.
H	3.95	4.35 »

Der Körper besitzt alle Eigenschaften eines Aldehydes, giebt mit saurem, schwefligsauren Natron eine schön krystallisirende Verbindung, wirkt auf fuchsin-schweflige Säure ein, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von Orthonitrozimmtsäure und ist also unzweifelhaft der Aldehyd dieser Säure, was noch weiter dadurch bestätigt wird, dass er bei der Reduktion mit Leichtigkeit Chinolin giebt.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Condensation des Ortho-nitrobenzaldehydes mit Aldehyd in demselben Sinne stattfindet, wie die mit Aceton unter Bildung des Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehydes,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH)CH}_2\text{COH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ , welcher indessen dabei eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

#### 410. Alfred Einhorn: Ueber Derivate der Orthonitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Abhandlungen über den synthetisch hergestellten Indigo hat Hr. Prof. Baeyer die nahen Beziehungen der in der Orthostellung nitrirten Derivate der Zimmtsäure zu diesem Farbstoff festgestellt. Auf Veranlassung desselben unternahm ich, in der Erwartung einige weitere Beiträge zur Chemie des Indigos liefern zu können, die Ausfüllung einer beim Durchforschen dieses interessanten Gebietes bis jetzt noch gebliebenen Lücke, indem ich versuchte von der *o*-Nitrozimmtsäure ausgehend das *o*-Nitrostyrol zu erhalten. Bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure entsteht nämlich nach den Untersuchungen von Simon<sup>1)</sup> und Hofmann und Blythe<sup>2)</sup> nur das eine der drei theoretisch möglichen Nitrostyrole, von dem die Stellung der Nitrogruppe noch nicht ermittelt ist. Die vorläufigen orientirenden Versuche zu dieser Arbeit wurden im hiesigen Laboratorium von Hrn. Hundhausen ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente mir das Bromwasserstoffadditionsprodukt der *o*-Nitrozimmtsäure, die

##### *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure.

Man stellt dieselben am zweckmässigsten her, indem man 10 g *o*-Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr circa eine halbe Stunde lang im Wasserbad erwärmt. Schüttelt man das Rohr häufig, so ist nach dieser Zeit sämmtliche Nitrosäure in Lösung gegangen, das warme Rohr wird hierauf sofort geöffnet, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachtheilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken kann. Nach dem Erkalten leert man die Lösung desselben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 53, 297.