

Die Analyse ergab Zahlen stimmend für:

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	oder	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$		I. II.
C 71.11		71.07 70.91 pCt.
H 8.15		7.72 8.20 »

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

25. Alfred Einhorn: Ueber die Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Baeyer und Drewsen¹⁾ theilten vor einiger Zeit eine überraschende Synthese des Indigos mit, welche sie durch Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Aldehyd, Aceton, Brenztraubensäure und anderen Körpern in alkalischer Lösung ausgeführt haben; seit dieser Zeit hat der Orthonitrobenzaldehyd ein erhöhtes Interesse erlangt, welches noch gesteigert wurde, als man durch die Arbeiten derselben Forscher²⁾, durch diejenigen von Friedländer³⁾ und Friedländer und Göhring⁴⁾ auch auf die nahen Beziehungen der reducirten Condensationsprodukte des Nitroaldehyds zu den Chinolinabkömmlingen aufmerksam wurde. Trotz alledem kennen wir keine Methode, welche uns gestattet, nur einigermaassen erhebliche Mengen von Orthonitrobenzaldehyd herzustellen, denn die bisher publicirten diesbezüglichen Darstellungsweisen leiden alle an dem Mangel nur geringe Ausbeuten zu liefern und an der mehr oder minder grossen Unsicherheit der Methode selbst.

Ch. Rudolph⁵⁾ führt an, dass er bei der direkten Nitrirung von Bittermandelöl neben Metanitrobenzaldehyd in geringer Menge ein Oel erhalten hat, welches, da es bei der Oxydation *o*-Nitrobenzoesäure liefert, wahrscheinlich Orthonitrobenzaldehyd ist. Es ist ihm jedoch

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

²⁾ Diese Berichte XV, 2207.

³⁾ Diese Berichte XV, 2572.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 310.

eben so wenig wie später Friedländer und Henriques gelungen, den so erhaltenen Orthonitrobenzaldehyd zu reinigen.

Gabriel und Meyer ¹⁾ erhielten den Aldehyd durch Oxydation des Nitrosomethyl-*o*-Nitrobenzols mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure; eine Methode, welche nur theoretisches Interesse beanspruchen kann, da die Herstellung des Ausgangsmaterials umständlich und schwierig ist.

Endlich geben Friedländer und Henriques ²⁾ zwei Methoden an, welche zu dem Nitroaldehyd führen, von denen die eine darin besteht, dass man den in rauchender Salpetersäure gelösten Orthonitrozimmtsäureäther mit salpetrigsaurem Natron behandelt und das in Wasser eingetragene Reaktionsprodukt wäscht und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei der gebildete reine Aldehyd zum grössten Theil übergeht, während sich weitere Mengen aus der wässrigen Lösung durch Extraktion mit Aether gewinnen lassen. Die Ausbeute soll 25 pCt. des angewandten Zimmtsäureäthers betragen.

Die zweite Methode beruht auf der Oxydation einer $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ procentigen alkalischen Orthonitrozimmtsäurelösung mit Permanganatlösung und zwar verwenden die Autoren das halbe Gewicht der Zimmtsäure an übermangansaurem Kali. Nach vollendeter Oxydation wird von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und der gebildete Orthonitrobenzaldehyd der Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzogen. Wenn man die nicht angegriffene Orthonitrozimmtsäure zurückgewinnt, so soll man auf diese Weise 20—25^o der angewandten Säure an Orthonitrobenzaldehyd bekommen.

Das Einhalten der Bedingungen, welche Friedländer und Henriques in den oben angeführten Mittheilungen vorschreiben, muss nicht immer leicht sein, denn bei der Repetition ihrer Methoden, welche im hiesigen Laboratorium verschiedentlich erfolgte, erreichten die Ausbeuten an Orthonitrobenzaldehyd häufig nicht die von ihnen angegebene, ohnehin geringe Menge.

Als ich vor einiger Zeit eine noch nicht abgeschlossene Arbeit über Derivate des Orthonitrobenzaldehyds aufnahm, stellte ich mir deshalb zunächst die Aufgabe, eine bessere Methode zur Herstellung des Orthonitrobenzaldehyds ausfindig zu machen. Nach einer Reihe von Vorversuchen schien es mir wahrscheinlich, dass die Oxydation des orthonitrozimmtsäuren Alkalis durch allmähliches Versetzen mit Permanganatlösung dann zu dem erstrebten Ziele führen würde, wenn man den gebildeten Aldehyd im Moment des Entstehens der Oxydationsflüssigkeit entziehen kann, um ihn vor weiteren Angriffen des oxydirenden Agens zu schützen. Das gellingt nun auf einfache

¹⁾ Diese Berichte XIV, 823.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2801.

Weise, indem man während der in der Kälte auszuführenden Oxydation die Flüssigkeit fortwährend mit Benzol durchschüttelt, welches den Aldehyd leicht aufnimmt, es findet sich dann nach vollendeter Oxydation die ganze Menge des Orthonitrobenzaldehyds in dem Lösungsmittel.

Die Ausarbeitung dieser Methode habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Geigy unternommen; wir verfahren in der Weise, dass je 50 g Orthonitrozimmtsäure in dem rohen Zustand, wie sie aus den Fabriken bezogen werden kann, in $2\frac{1}{2}$ L Wasser suspendirt und mit Sodalösung neutralisirt werden, hierauf wird colirt und filtrirt, um die schmutzigen Materien, welche der rohen Säure stets beigemischt sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in eine grosse, mit Stöpsel versehene Flasche, wie man sie allgemein zum Aufbewahren grösserer Mengen der gebräuchlichsten Reagentien verwendet, eingefüllt und zu derselben 1 L Benzol gegeben. Durch Eintragen von Eis kühlt man den Flascheninhalt ab und trägt Sorge dafür, dass während des Verlaufs der Oxydation, die von Wärmeentwicklung begleitet ist, stets noch Eis in der Flasche vorhanden bleibt. Die Oxydation selbst führt man so aus, dass man 1225 ccm einer kalt gesättigten Permanganatlösung (6 pCt.) in kleinen Portionen in die Oxydationsflüssigkeit einträgt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit den Flüssigkeiten eine Emulsion. Um nun nach beendeter Oxydation das Benzol, welches den gebildeten Orthonitrobenzaldehyd gelöst enthält, zu isoliren, ist es nöthig, die Emulsion zu entfernen, das gelingt am Besten dadurch, dass man den gebildeten Braunstein in schwefliger Säure auflöst; zu dem Zweck versetzt man den Flascheninhalt mit einer warmen Lösung von 150 g schwefligsaurem Natron und setzt nun so lange Salzsäure zu, indem man durch Einblasen von Luft für gehörige Mischung der Flüssigkeit Sorge trägt, bis sämtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Man erhält nun zwei Schichten, eine untere bräunlich gefärbte, wässrige und eine Benzolschicht. Ausserdem befindet sich noch ab und zu, selbst wenn die Oxydation langsam und gut von Statten gegangen ist, auf dem Benzol aufschwimmend und an der Grenze der beiden Flüssigkeiten eine feste Substanz, welche aus unangegriffener Orthonitrozimmtsäure oder Orthonitrobenzoëssäure besteht, in der Regel aber ein Gemisch beider ist und mit dem Benzol noch emulsionirt ist.

Die wässrige untere Schicht wird nun mittelst eines Hebers von der Benzollösung getrennt und aus dieser werden eventuell durch Filtration die sich noch in Emulsion befindlichen Säuren entfernt. Aus dieser restirenden Emulsion gewinnt man das zurückgehaltene Benzol in der Weise, dass man sie in einem Scheidetrichter abwechselnd mit Sodalösung und Salzsäure unter Zugabe von wenig Benzol behandelt; destillirt man nun die vereinigten Benzollösungen, so bleibt

ein braun gefärbter flüssiger Rückstand zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nur aus Orthonitrobenzaldehyd besteht. Von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge befreit man ihn durch Ausbreiten auf einem Thonteller.

Diese Methode, welche hier schon häufig erprobt wurde, liefert stets 50—53 pCt. der von der Theorie vorgeschriebenen Menge an Orthonitrobenzaldehyd.

Bei einigen besonders gut gelungenen Operationen, die durch Zusatz von viel Eis in noch verdünnteren als oben angegebenen Lösungen vorgenommen wurden, sind sogar mehr als 75 pCt. an Nitroaldehyd gewonnen worden; hieraus geht hervor, dass die beschriebene Methode noch der Verbesserung fähig ist, wenn man, was nur auf Kosten der Bequemlichkeit geschehen könnte, in sehr grossen Gefässen arbeiten wollte. Hiervon haben wir jedoch Abstand genommen, da die Darstellungsweise zu kostspielig ist, um sie technisch verwenden zu können und weil die Ausbeuten, welche wir erzielen, vollständig hinreichen, um den Orthonitrobenzaldehyd für wissenschaftliche Arbeiten zu einem leicht zugänglichen Körper zu machen.

26. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Derivate des Hydrindonaphtens.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns (Perkin¹⁾) eine Methode zur Darstellung von Verbindungen veröffentlicht, welche ringförmig geschlossene Kohlenwasserstoffe von beliebiger Grösse enthalten. Bei der unabsehbaren Ausdehnung dieses Gebietes und seiner fundamentalen Bedeutung für die weitere Entwicklung der organischen Chemie haben wir uns zur Bearbeitung eines Kapitels vereinigt, welches wegen der nahen Beziehungen zur Indigochemie für den Andern ein besonderes Interesse in Anspruch annimmt. Es ist dies die Synthese des dem Indol entsprechenden Kohlenwasserstoffs C_9H_7 . Denkt man sich im Indol nämlich die Imidogruppe durch Methylen ersetzt, so gelangt man zu der Formel eines noch nicht dargestellten Körpers, den wir Indonaphten nennen wollen und der zum Indol in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Chinolin.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 208, 1787, 2136.