

337. A. Schnell: Ueber Nitromethylsalicylaldehyd und einige daraus darstellbare Verbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DL; vorgetragen in der Sitzung vom 12. Mai von Hrn. Tiemann.]

Vor einiger Zeit haben Tiemann und Ludwig¹⁾ ein den Farbwerken, vormals Meister, Lucius & Brüning, patentirtes Verfahren²⁾ zur Darstellung von Vanillin aus Benzaldehyd einer experimentellen Prüfung unterworfen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass eine in der betreffenden Patentbeschreibung gegebene Vorschrift zur Umwandlung von Metanitrobenzaldehyd in Metoxybenzaldehyd durch subsequentes Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren der ersten Verbindung sich vortrefflich zur Darstellung des Metoxybenzaldehyds eignet, dass aber, abweichend von den in der Patentbeschreibung gemachten Angaben, 1) bei der Nitrirung des Methylmetoxybenzaldehyds nicht drei isomere Mononitroderivate, sondern alsbald zwei isomere Dinitroderivate dieser Verbindung entstehen, und dass 2) bei dem Nitriren des Metoxybenzaldehyds nicht drei, sondern nur zwei mononitrierte Metoxybenzaldehyde gebildet werden, nämlich der bei 128° schmelzende α -Nitrometoxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende β -Nitrometoxybenzaldehyd.

Dem ersteren Körper entspricht der bei 107° schmelzende α -Nitromethylmetoxybenzaldehyd, dem zweiten der bei 82—83° schmelzende β -Nitromethylmetoxybenzaldehyd. Die letztere Verbindung giebt die von A. Baeyer und V. Drewsen³⁾ aufgefundene Reaction, d. h. sie geht bei der Einwirkung von Aceton und verdünnter Alkalilauge in einen methoxylirten Indigo über. Es folgt daraus, dass die Nitrogruppe im β -Nitromethylmetoxybenzaldehyd in einer Ortho-Beziehung zu der Aldehydgruppe stehen muss. Der α -Nitromethylmetoxybenzaldehyd giebt die Reaction von Baeyer und Drewsen nicht, liefert aber bei auf einander folgendem Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren kleine Mengen eines nach Vanillin riechenden Oeles und ist demnach voraussichtlich ein paranitriertes, metamethoxylirtes Benzaldehyd. Alle Bemühungen, den α -Nitromethylmetoxybenzaldehyd mittelst dieser Reactionen in glatter Weise in Vanillin umzuwandeln, sind bis jetzt gescheitert, und ebenso wenig ist es gelungen, einen dem β -Nitromethylmetoxybenzaldehyd entsprechenden hydroxylirten Methylmetoxybenzaldehyd zu gewinnen. Es war daher interessant, festzustellen, ob der

¹⁾ Diese Berichte XV, 2043 und 3052.

²⁾ Deutsches Reichspatent Nr. 18016 vom 20. September 1881 und Zusatzpatent Nr. 20116.

³⁾ Diese Berichte XV, 2856.

Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe auch bei anderen mononitrierten Methoxybenzaldehyden ähnliche Schwierigkeiten bietet.

Ein mononitrierter Methoxybenzaldehyd, welcher sich leicht in jeder beliebigen Menge beschaffen lässt, ist der zuerst von Perkin ¹⁾ dargestellte, von Voswinkel ²⁾ näher untersuchte Nitromethylsalicylaldehyd. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, durch den Versuch zu ermitteln, ob und in welcher Weise die Nitrogruppe in diesem Körper sich gegen eine Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe austauschen lässt, und gleichzeitig auch die bisher unbekannte Constitution desselben zu erforschen. Die von mir angestellten Versuche haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert.

Metanitromethylsalicylaldehyd ^{a)}, $C_6H_3(C^1OH)(O^2CH_3)(N^5O_2)$,

wird, wie schon Voswinkel gezeigt hat, beim Eintragen des bei 53° schmelzenden Methylsalicylaldehyds in rauchende Salpetersäure erhalten. Wenn man darauf achtet, dass die Temperatur der Flüssigkeit beim Nitriren nicht über 15° steigt, so gewinnt man beim Eingiessen der salpetersauren Lösung in Wasser circa 105 pCt. von dem angewandten Methylsalicylaldehyd an reinem Nitromethylsalicylaldehyd.

Der letztere lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen; er scheidet sich beim Erkalten der Lösung in weissen, glänzenden Nadeln aus, die bei 89—90° schmelzen. Die Reinheit des zu meinen Versuchen benutzten Nitromethylsalicylaldehyds habe ich durch die Elementaranalyse controlirt.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₈	96	53.03	52.77	52.70	—	
H ₇	7	3.87	4.17	4.14	—	»
N	14	7.74	—	—	7.89	»
O ₄	64	35.36				
	181	100.00.				

Alle Versuche, den Nitromethylsalicylaldehyd durch subsequentes Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren in einen hydroxylirten Methylsalicylaldehyd umzuwandeln, sind erfolglos geblieben. Zwar bildet sich, wenn man eine Auflösung von Nitromethylsalicylaldehyd in wässrigem Ammoniak mit einer zur Reduction der Nitrogruppe genügenden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLV, 305.

²⁾ Diese Berichte XV, 2027.

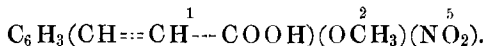
^{a)} Diestellungsbezeichnung der substituierenden Gruppen bei dieser sowie bei den folgenden Formeln bezieht sich immer auf die Kohlenstoffseitenkette als 1 und findet in den nachstehend beschriebenen Versuchen ihre Begründung.

Menge Eisensulfat versetzt, die Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Niederschlage 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und noch heiss von dem entstandenen rothbraunen Eisenoxydhydrat abfiltrirt, eine beim Erkalten der Lösung sich krystallinisch abscheidende Substanz, welche zugleich die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Amins zeigt, mithin voraussichtlich ein amidirter Methylsalicylaldehyd ist. Dieselbe hat sich jedoch als so leicht zersetzlich erwiesen und ist dabei so schwierig in etwas grösserer Menge zu erhalten, dass ich schliesslich darauf Verzicht geleistet habe, sie weiter als Ausgangsmaterial für die Darstellung eines hydroxylierten Methylsalicylaldehyds zu benutzen. Die Methode, welche vortreffliche Dienste bei der Umwandlung von Metanitrobenzaldehyd in Methoxybenzaldehyd leistet, ist mithin auf den nitrirten Methylsalicylaldehyd ebenso wenig anwendbar wie auf die nitrirten Methylmethoxybenzaldehyde.

Benzaldehyd und seine Substitutionsproducte gehen unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Zimmtsäure resp. substituirte Zimmtsäuren über. Die nitrirten Zimmtsäuren lassen sich weit glatter als nitrirte Benzaldehyde amidiren, diazotiren und hydroxyliren; Zimmtsäure und ihre im Benzolkern substituirten Abkömmlinge werden bei der Einwirkung oxydirender Agentien in Benzaldehyd bezw. substituirte Benzaldehyde zurückverwandelt.

Die vorher erwähnten Misserfolge haben mich veranlasst, auf diesem Umwege die Lösung der oben präcisirten Aufgaben zu versuchen.

Metanitroorthomethoxyzimmtsäure,



5 Theile Metanitromethylsalicylaldehyd werden mit 15 Theilen Essigsäureanhydrid und 5 Theilen frisch geschmolzenen, wasserfreien Natriumacetats etwa 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird mit Wasser behandelt und die dadurch erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Natriumcarbonat entzieht dieser ätherischen Lösung den grössten Theil der gebildeten Metanitroorthomethoxyzimmtsäure. Dieselbe scheidet sich beim Ansäuern der Sodalösung in schmutzig weissen Flocken ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, weissen, bei 238° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol; von kaltem Wasser wird sie nur wenig, von heissem Wasser in etwas reichlicherer Menge aufgenommen. Aus der oben erwähnten ätherischen Lösung lassen sich leicht noch weitere Mengen der Säure, allerdings in weniger reinem Zustande, gewinnen, wenn man den Aether verdunstet, den Rückstand mit Sodalösung auskocht und diese mit verdünnter Schwefel-

säure versetzt. Die Ausbeuten an Metanitroorthomethoxyzimmtsäure sind so bis auf 80 pCt. von dem angewandten Aldehyd zu bringen.

Elementaranalyse:

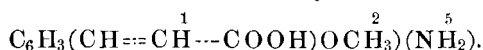
	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₀	120	53.81	54.21	53.90	—	
H ₉	9	4.04	4.29	4.49	—	»
O ₅	80	35.87	—	—	—	»
N	14	6.28	—	—	6.25	»
	<hr/>	<hr/>				
	223	100.00.				

Eine neutrale Lösung von metanitroorthomethoxyzimmtsaurem Ammoniak giebt folgende Reactionen: Chlorbarium fällt ein weisses, in heissem Wasser lösliches Bariumsalz, Chlorcalcium ein weisses, leichter lösliches Calciumsalz; Bleiacetat bewirkt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst, aber dabei verharzt, während das durch Kupfersulfat gefällte grünblaue Kupfersalz fast unlöslich ist. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein schönes, weisses, ziemlich schwer und ohne Verharzung lösliches Silbersalz ab.

Die Analyse des Barium-, Calcium- und Silbersalzes ergab folgende Werthe:

Ber. für (C ₁₀ H ₈ O ₅ N) ₂ Ba	Gefunden
Ba 23.58	23.68 pCt.
Ber. für (C ₁₀ H ₈ O ₅ N) ₂ Ca	Gefunden
Ca 8.26	8.31 pCt.
Ber. für C ₁₀ H ₈ O ₅ NAg	Gefunden
Ag 32.72	32.59 pCt.

Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure,



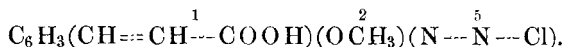
Diese Säure lässt sich in folgender Weise gewinnen. Man löst Metanitroorthomethoxyzimmtsäure in einem Ueberschuss von heissem, wässrigem Ammoniak. Dazu giebt man eine Lösung der zur Reduction der Nitrogruppe erforderlichen Menge Eisensulfat und digerirt das Ganze etwa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Uebersättigt man die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit schwach mit Essigsäure, so scheidet sich die gebildete Metaamidoorthomethoxyzimmtsäure nach einigem Stehen in schönen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser constant bei 189° schmelzen. Die Verbindung ist schwach röthlich gefärbt, löst sich fast gar nicht in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₁₀	120	62.18	62.16	—	pCt.
H ₁₁	11	5.70	5.95	—	»
N	14	7.25	—	7.47	»
O ₃	48	24.87	—	—	»
	193	100.00			

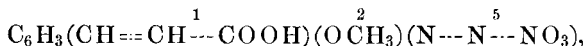
Aus der Lösung des Ammoniaksalzes der Metaamidoorthomethoxyzimmssäure schlägt Silbernitrat ein weisses, voluminöses, beim Erwärmen verharzendes Silbersalz nieder; durch Bleiacetat wird ein gelbes Bleisalz, durch Kupfersulfat aus stark verdünnter Lösung ein dunkelgrünes, in heissem Wasser fast unlösliches Kupfersalz und durch Zinksulfat ein weisses, schwer lösliches Zinksalz gefällt.

Orthomethoxyzimmssäuremetadiazochlorid,



Ein Theil der vorherbeschriebenen Säure wird mit 3 Theilen concentrirter, wässriger Salzsäure zu einem Brei verrieben und nach und nach mit einer Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit in 10 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren versetzt. Man erhält so eine dunkel rothbraune, völlig klare Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen das Orthomethoxyzimmssäuremetadiazochlorid in gelben Krystallen abscheidet. Bei dem Auflösen der Verbindung in kaltem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether wird zuerst ein weisser Niederschlag erzeugt, der sich rasch roth und zuletzt schwarz färbt, indem Zersetzung eintritt. Dieser leichten Zersetzlichkeit wegen habe ich von einer Analyse der Verbindung Abstand genommen. Im Schmelzrohr erhitzt zersetzen sich die obigen Krystalle bei etwa 102°.

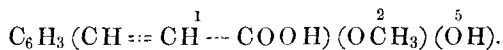
Orthomethoxyzimmssäuremetadiazonitrat,



wird in schönen, gelben Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte wässrige Lösung des vorher beschriebenen Diazochlorids vorsichtig gelinde erwärmt, Salpetersäure hinzugefügt und die Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Die reine Verbindung verpufft im Schmelzrohr bei 151—152°, ist etwas löslich in warmem Wasser, wird aber von kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast garnicht aufgenommen. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	44.95	—	pCt.
H ₉	9	3.37	—	»
O ₆	96	35.95	—	»
N ₃	42	15.73	15.31	»
	267	100.00		

Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure,



Wenn man das Orthomethoxyzimmtsäuremetadiazochlorid oder besser das reine Nitrat mit Wasser kocht, so entwickeln sich reichliche Mengen von Stickstoff, während die Flüssigkeit sich allmählich dunkler färbt. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure in kleinen, gelben Krystallen, welche, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, constant bei 179—180° schmelzen. Die Säure löst sich fast gar nicht in kaltem, gut dagegen in heissem Wasser, und wird von Alkohol, Aether und Benzol mit Leichtigkeit aufgenommen.

Elementaranalyse:

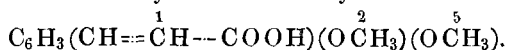
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	61.85	61.74	61.71 pCt.
H ₁₀	10	5.16	5.30	5.29 »
O ₄	64	32.99	—	— »
	194	100.00		

Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes der Säure fällt Bariumchlorid ein gelbes Bariumsalz, Silbernitrat ein gelbes Silbersalz, das sich beim Erwärmen löst, jedoch dabei grösstentheils verharzt; ebenso verhält sich das durch Bleiacetat abgeschiedene röthlich weisse Bleisalz. Zinksulfat giebt einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, während auf Zusatz von Kupfersulfat ein hellgrünes Kupfersalz sich ausscheidet, welches sich in heissem Wasser nicht löst, von Ammoniak jedoch leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen wird.

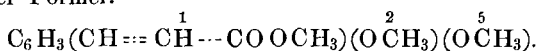
Um Anhaltspunkte für die Bestimmung des Orts der substituierenden Gruppen in den vorher beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, habe ich versucht, durch Schmelzen der zuletzt beschriebenen Zimmtsäure mit Kalihydrat zu einer Dioxybenzoesäure zu gelangen. Bei der Kalischmelze waren tiefgreifende Zersetzungen nicht zu vermeiden; dieselbe lieferte daher nur geringe Quantitäten eines krystallisirten Productes, welches sich als ein Gemenge verschiedener Dioxybenzoesäuren erwies. Unzweifelhaft treten unter den angegebenen Bedin-

gungen molekulare Umlagerungen ein. Ich habe daher diesen Weg behufs Aufklärung der Constitution der von mir untersuchten Verbindungen nicht weiter verfolgen können.

Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure,



Die weitere Methylierung der Metaoxyorthomethoxyzimmtsäure gelingt leicht, wenn man auf das secundäre Kaliumsalz derselben in methylalkoholischer Lösung Jodmethyl einwirken lässt. Man erhält dabei zunächst einen Trimethyläther, ein rothbraunes, dickflüssiges Oel von der Formel:



Ich habe diesen Körper nicht weiter untersucht, sondern direct durch Kalilauge zersetzt und die alkalische Lösung angesäuert. Dabei wird die Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure in schönen, hellgelben Nadeln gefällt, die sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und bei 143° constant schmelzen. Die ätherische Lösung der Säure zeigt eine grüne Fluorescenz.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	63.46	63.27 pCt.
H ₁₂	12	5.77	5.91 »
O ₄	64	30.77	— »
	208	100.00	

In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure bewirkt Bleiacetat einen weissen, beim Erwärmen verharzenden, Kupfersulfat einen blaugrünen, beim Kochen fast unlöslichen Niederschlag; Silbernitrat fällt ein weisses, ziemlich leicht lösliches, an der Luft sich schnell schwärzendes Silbersalz. Die Analyse desselben ergab:

	Ber. für C ₁₁ H ₁₁ O ₄ Ag	Gefunden
Ag	34.28	34.48 pCt.

Dimethylgentisinaldehyd, C₆H₃(C¹OH)(²OCH₃)(⁵OCH₃).

Die Oxydation der eben beschriebenen Metamethoxyorthomethoxyzimmtsäure zu dem entsprechenden Dimethoxybenzaldehyd vermittelt Kaliumpermanganat verläuft glatt, wenn man die folgenden Bedingungen inne hält. Man löst 1 Theil der Säure in möglichst wenig wässerigem Natriumcarbonat und füllt die Flüssigkeit mit Wasser zu 100 Theilen auf. Dazu giebt man nach und nach von einer Lösung von 1 Theil Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser die zur Oxy-

dation nöthige Menge und lässt das Ganze einige Zeit stehen. Nachdem man filtrirt, schüttelt man die Lösung mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung durch Natriumbisulfit den gebildeten Aldehyd. Aus dieser Doppelverbindung wird derselbe in ganz feinen, glänzenden, farblosen Nadeln gewonnen, die, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, constant bei 50—51⁰ schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₃		Gefunden
C ₉	108	65.06	64.81 pCt.
H ₁₀	10	6.02	6.17 »
O ₃	48	28.92	— »
	166	100.00	

Die Verbindung wird durch concentrirte Schwefelsäure orangeroth gefärbt; ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction und entwickelt beim Erwärmen einen eigenthümlichen, rübenähnlichen Geruch. Sie ist mithin identisch mit dem von Tiemann und Müller¹⁾ zuerst dargestellten Dimethylgentisinaldehyd und hat mithin die durch die obige Formel ausgedrückte Constitution.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass die Nitrogruppe beim Nitriren des Methylsalicylaldehyds ebenso wie beim Nitriren des Benzaldehyds in eine Metastellung zur Aldehydgruppe tritt, und dass mithin der Nitromethylsalicylaldehyd als Metanitromethylsalicylaldehyd zu bezeichnen ist. Es geht daraus ferner hervor, dass man auf dem von mir eingeschlagenen Umwege mit Leichtigkeit zu einer Verbindung gelangen kann, welche an Stelle der Nitrogruppe im Metanitroorthomethoxybenzaldehyd eine Methoxygruppe enthält. Es ist somit auch nicht mehr zweifelhaft, dass der entsprechende methoxylierte, orthomethoxylierte Benzaldehyd entstehen wird, wenn man statt der beschriebenen dimethoxylierten Zimmtsäure die metaacetylierte, orthomethoxylierte Zimmtsäure einer geeigneten Oxydation mit Chamäleonlösung unterwirft. — Ich bin genöthigt, meine Versuche für einige Zeit zu unterbrechen, beabsichtige jedoch, von dem fraglichen Acetylderivat, dessen Darstellung einige Schwierigkeiten bereitet, grössere Mengen zu bereiten und werde mir später erlauben, über die Umwandlung desselben in Metaoxyorthomethoxybenzaldehyd weiter zu berichten.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1986.