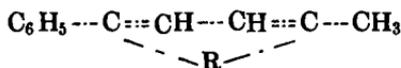


und dass sich dann erst auf beiden Seiten (unter Austritt von Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des Methens) Alkylbildung vollzieht:



197. J. Zimmermann und Albert Müller: Ueber Paranitrobenzylidenchlorid.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März.)

Vor kurzer Zeit haben wir der Gesellschaft Mittheilung gemacht über eine neue »Synthese des Pararosanilins«, welche auf der Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrobenzylidenbromid beruhte.

Wir haben uns damals die Frage vorgelegt, ob diese directe Bildungsweise des Farbstoffs sich auch mit dem *p*-Nitrobenzylidenchlorid ausführen lasse?

Die Darstellung dieses Körpers ist schon öfters versucht worden und zwar beabsichtigte man das eine Mal durch Nitriren von Benzalchlorid¹⁾, das andere Mal durch Einleiten von Chlor in *p*-Nitrotoluol²⁾ zum Ziele gelangen. Beilstein und Kuhlberg sowohl, als auch Hübner und Bente haben jedoch keine fassbaren Produkte erhalten; sie haben vielmehr die nicht näher charakterisirte Reaktionsmasse oxydirt, lediglich, um festzustellen, in welche Stellung die Nitrogruppe eingerückt ist. Hübner und Bente haben auf diese Weise *p*-Nitrobenzoësäure erhalten.

Die zweite oben angedeutete Methode bildet den Inhalt eines Patentes der Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Danach soll das *p*-Nitrobenzylidenchlorid durch Einleiten von Chlor in *p*-Nitrotoluol entstehen, das auf 130—160° erwärmt ist, bis die berechnete Zunahme an Chlor stattgefunden hat.

Schon vorher hat Wachendorff diesbezügliche Versuche angestellt; er konnte aber nur die Bildung von *p*-Nitrobenzylchlorid constatiren.

Wir haben nun gleichfalls in diesem Sinne gearbeitet und selbst bei genauer Einhaltung der in der Patentbeschreibung geforderten Be-

1) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

Hübner und Bente, diese Berichte VI, 805.

2) Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 267.

dingungen den gewünschten Körper nicht erhalten. Ja selbst bei acht-tägigem Einleiten von Chlor war die verlangte Gewichtszunahme nicht erreicht worden. Diese war allerdings im Verlauf zweier Tage eingetreten, sobald die Chlorirung durch Zugabe einer geringen Quantität Jod oder Aluminiumchlorid unterstützt wurde.

Aber in beiden Fällen war kein *p*-Nitrobenzylidenchlorid entstanden: die Reaktionsmasse bestand aus einem festen Körper, der in einem dunklen Oel suspendirt war. Der feste Körper war zum grössten Theil *p*-Nitrobenzoësäure mit etwas *p*-Nitrobenzylchlorid, während das Oel nicht identificirt werden konnte.

Inzwischen haben wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Nitrobenzaldehyd den gewünschten Körper erhalten.

Trägt man *p*-Nitrobenzaldehyd allmählich in die doppelte Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid ein, so beobachtet man, wie der Aldehyd unter Wärmeentwicklung in dem Phosphorpentachlorid zuerst schmilzt und sich dann auflöst. Ist aller Aldehyd eingetragen, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt hierauf erkalten und giesst die Masse in Eiswasser ein. Dadurch scheidet sich der neue Körper als Oel ab, das aber alsbald krystallinisch erstarrt.

Das so erhaltene *p*-Nitrobenzylidenchlorid ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Aus erstgenanntem Lösungsmittel krystallisirt es in kurzen, fast farblosen und wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 46°. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	40.44	40.42	40.77 pCt.
H	2.68	2.86	2.42 »
Cl	34.18	34.30	34.46 »

Die alkoholische Lösung des Körpers scheidet beim Kochen mit Silbernitrat Chlorsilber ab.

In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder bei längerem Kochen mit Wasser (am besten unter Druck) wird der *p*-Nitrobenzaldehyd quantitativ regenerirt.

Die Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrobenzylidenchlorid ergibt genau dasselbe Resultat wie bei dem entsprechenden Bromid¹⁾.

Es sei noch erwähnt, dass der Versuch, aus Phosphorpentachlorid und *o*-Nitrobenzaldehyd das *o*-Nitrobenzylidenchlorid darzustellen, einen in Alkohol und Aether unlöslichen Körper geliefert hat, dessen Natur noch aufzuklären ist.

¹⁾ J. Zimmermann und Albert Müller, diese Berichte XVII, 2936.