

467. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber die Herstellung von Ortho- und Paranitrozimtaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat F. Kinkelin in diesen Berichten¹⁾ ein Verfahren zur Herstellung des *m*-Nitrozimtaldehyds aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd unter Mitwirkung von Natronlauge beschrieben, welches sich insofern von den zahlreichen von Claisen ausgeführten analogen Condensationen unterscheidet, als Kinkelin in alkoholischer Lösung arbeitet. Nach seiner Methode bekommt Kinkelin 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge *m*-Nitrozimtaldehyd aus dem entsprechenden Nitrobenzaldehyd, und er hält es für zweifellos, dass sich die isomeren Nitrozimtaldehyde in gleich einfacher Weise aus den nitrirten Benzaldehyden darstellen lassen werden. Diese Ansicht hat sich bei unseren Versuchen in der Orthoreihe insofern als zutreffend erwiesen, als es wohl möglich ist, in der angedeuteten Weise aus *o*-Nitrobenzaldehyd den entsprechenden Nitrozimtaldehyd zu erhalten, nichtadestoweniger betragen die Ausbeuten in der *o*-Reihe nicht 50 pCt., sondern kaum 40 pCt. der Theorie, während man nach der v. Baeyer-Drewsen'schen Methode²⁾, bei welcher das aldolartige Zwischenproduct isolirt wird, annähernd 70 pCt. erhält, so dass man unbedingt dieses letztere Verfahren nach wie vor anwenden wird, wenn es sich darum handelt, *o*-Nitrozimtaldehyd aus *o*-Nitrobenzaldehyd herzustellen.

Im Folgenden geben wir das thatsächliche Material, welches dieser Ansicht als Grundlage dient.

Zur Darstellung des *o*-Nitrozimtaldehyds haben wir 50 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 800 g absolutem Alkohol aufgenommen, dazu 1½ kg Wasser gegeben, wobei die Flüssigkeit zu opalisiren anfing, und die Lösung dann mit etwas mehr als der berechneten Menge, circa 16 g, frisch bereitetem Acetaldehyd versetzt. Der Lösung werden nun nach und nach ungefähr 30 g 10procentiger Natronlauge mit der Vorsicht zugegeben, dass die Flüssigkeit noch keine alkalische Reaction zeigt, was deshalb zu vermeiden ist, weil sich sonst Indigo und schmierige Producte bilden. Nach mehrstündigem Stehen fährt man mit der allmählichen Zugabe von Alkali so lange fort, bis die alkalische Reaction nun bestehen bleibt, was im Ganzen mit ungefähr 35 g der 10procentigen Lauge erreicht wird. Nach kaum 24 Stunden scheidet sich nun die grösste Menge des gebildeten *o*-Nitrozimtaldehyds aus der alkoholischen Flüssigkeit ab, man filtrirt und extrahirt hierauf die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 483.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2207.

Mutterlauge, welche man zweckmässig vorher mit Kochsalz versetzt, mit Aether. Die ätherisch-alkoholischen Lösungen hinterlassen beim Abdestilliren ein dickes, braunes Oel, welches in wässrigem Alkohol gelöst auf Zusatz von Alkali reichlich Indigo abscheidet, und deshalb wohl zweifellos unreines, adolartiges Condensationsproduct von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd darstellt. Als solches giebt es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid noch weitere Mengen von *o*-Nitrozimmtaldehyd, welche mit dem direct gewonnenen Nitroaldehyd vereint, gemeinschaftlich aus absolutem Alkohol, nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt werden. Man erhält den *o*-Nitrozimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt $127-127\frac{1}{2}^{\circ}$.

50 g *o*-Nitrobenzaldehyd liefern bei diesem Verfahren nur 23 g *o*-Nitrozimmtaldehyd, während man nach der Baeyer-Drewsen'schen Methode daraus 40 g erhalten kann, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Neuerdings ist es uns gelungen, sowohl den *o*- als auch den *p*-Nitrozimmtaldehyd auf weit einfachere Weise, mit Umgehung der Nitrobenzaldehyde, herzustellen, und zwar durch directe Nitrirung des käuflichen Zimmtaldehyds.

Wenn man nämlich in 500 g concentrirte Schwefelsäure, welcher vorher 20 g Salpeter zugegeben werden, tropfenweise 25 g Zimmtaldehyd unter Umrühren einträgt, und dabei durch Abkühlung des Gefässes dafür sorgt, dass die Temperatur nicht zu hoch wird, so findet vollständige Auflösung des Zimmtaldehyds statt, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrozimmtaldehyd in Flocken aus. Zur Reinigung saugt man dasselbe ab und krystallisirt es aus heissem Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, um.

Die Trennung der beiden Aldehyde hat uns Anfangs ganz erhebliche Schwierigkeiten bereitet, sie ist uns aber nunmehr in exacter Weise gelungen, seitdem wir die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumbisulfitverbindungen in kochsalzhaltigem Spiritus erkannt haben.

Wir verfahren folgendermaassen: Das Gemenge der Nitrozimmtaldehyde wird in absolutem Alkohol bei Siedetemperatur gelöst und der heiss gesättigten Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen Natriumbisulfitlösung unter Umrühren zugegeben. Man vermeidet nunmehr jedes Erwärmen und lässt sofort erkalten, was deshalb nothwendig ist, weil die Bisulfitverbindungen gegen Wärme äusserst empfindlich sind und die des *o*-Nitrozimmtaldehyds dadurch sogar mit Leichtigkeit vollständig in Chinolin übergeführt werden kann.

Beim Erkalten der Lösung fällt ein grosser Theil der Bisulfitverbindung des *p*-Nitrozimmtaldehyds von selbst aus. Die vollkommene Abscheidung derselben erreicht man jedoch nur durch Ein-

tragen von recht viel Kochsalz. Die hiermit versehene Lösung lässt man vortheilhaft 12 Stunden stehen und saugt dann die Mutterlauge von der vollständig ausgefallten Bisulfitverbindung des *p*-Nitrozimmtaldehyds und dem überschüssigen Kochsalz ab; sie enthält jetzt nur noch die Bisulfitverbindung des *o*-Nitrozimmtaldehyds, welche ungewöhnlich leicht in der alkoholischen Flüssigkeit löslich ist, und die man zweckmässig gar nicht abscheidet.

Um den *p*-Nitrozimmtaldehyd aus der Bisulfitverbindung zu isoliren, stellt man eine wässrige Auflösung derselben her, in welche man concentrirte Schwefelsäure einträgt, wobei unter starker Erhitzung ein Zerfall der Bisulfitverbindung stattfindet und die grösste Menge des Nitrozimmtaldehyds sich in Flocken abscheidet. Die letzten Reste desselben entzieht man der erkalteten, sauren Flüssigkeit mit Benzol; sie bleiben dann beim Verdunsten des Lösungsmittels zurück. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der *p*-Nitrozimmtaldehyd dann in wohl ausgebildeten, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° erhalten.

Göhring¹⁾, welcher den *p*-Nitrozimmtaldehyd vor einiger Zeit durch Kochen des *p*-Nitrophenylmilchsäurealdehyds mit Essigsäureanhydrid darstellte, fand den Schmelzpunkt etwas niedriger. Seine neuerdings ausgeführten Controlbestimmungen, von welchen uns derselbe freundlichst Mittheilung machte, stimmen jedoch vollständig überein mit unserer obigen Angabe. Wir haben den *p*-Nitrozimmtaldehyd analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	Berechnet für $C_9H_7NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.01	60.87	— pCt.
H	3.95	4.02	— »
N	7.9	—	7.52 »

Ueber die Eigenschaften dieses Aldehyds hat Herr Göhring schon berichtet, wir können seine Angaben durchweg bestätigen und wollen dieselben nur noch etwas vervollständigen.

Behandelt man den Aldehyd in essigsauer Lösung mit Phenylhydrazin, so entsteht eine Phenylhydrazinverbindung, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt in orangerothern Krystallen erhalten wird, die bei 180—181° schmelzen.

Der *p*-Nitrozimmtaldehyd lässt sich des Weiteren in verdünnter, alkoholischer Lösung leicht mit Eisenvitriol und Ammoniak reduciren. Wenn man den hierbei entstehenden Eisenoxydhydratniederschlag entfernt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt, so erhält man einen stark gelbgefärbten Extract, der beim Verdunsten, offenbar in Folge

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 372.

von Condensationsvorgängen, einen braunroth gefärbten Körper zurücklässt, der Metallglanz zeigt und sich in Eisessig und noch besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger, fuchsinrother Farbe auflöst.

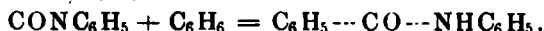
Was nun die Reindarstellung des *o*-Nitrozimmtaldehyds aus der alkoholischen Lösung seiner Bisulfitverbindung angeht, so geschieht dieselbe am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Lösung mit etwa dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und sie dann genau so mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie wir es bei der Isolirung des *p*-Nitrozimmtaldehyds beschrieben haben. Man erschöpft auch wie dort das Filtrat vom ausgeschiedenen Orthoaldehyd mit Benzol, um die in Lösung gebliebenen Antheile desselben zu gewinnen. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, dem eine Behandlung mit Thierkohle vorausgeht, wird der *o*-Nitrozimmtaldehyd dann in feinen, verfilzten Nadeln erhalten; er schmilzt bei $127-127\frac{1}{2}^{\circ}$ und zeigt alle Eigenschaften, welche v. Baeyer und Drewsen für diese Verbindung angeben. Wir haben auch noch den Phenylhydrazinabkömmling des *o*-Nitrozimmtaldehyds hergestellt, welcher aus Alkohol in bordeauxrothen Nadeln vom Schmelzpunkt $157\frac{1}{2}^{\circ}$ krystallisirt.

468. R. Leuckart und M. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenole und Phenoläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem theilte der Eine¹⁾ von uns die Beobachtung mit, dass Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe der Art reagirt, dass Anilide aromatischer Carbonsäuren entstehen, z. B.:



Zu gleicher Zeit wurde die Anwendung der Reaction auf Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe zunächst auf Phenole in Aussicht gestellt; Versuche, deren Resultate wir hier in Kürze mittheilen.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenol ist schon früher von A. W. Hofmann²⁾ und neuerdings wieder von F. Gumpert³⁾

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 873.

²⁾ Diese Berichte IV, 249.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. XXI, 11