

Wenn man andererseits die obigen Körper als Nitroabkömmlinge der Methoxybenzaldehyde betrachtet, so erhellt, dass alle vier theoretisch möglichen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde dargestellt, dagegen drei Nitroderivate des *o*-Methoxybenzaldehyds und ein Nitroderivat des *p*-Methoxybenzaldehyds noch fehlen.

Die Nitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds haben die Aufmerksamkeit der theoretischen und praktischen Chemiker in besonderer Weise in Anspruch genommen, weil man hoffen durfte, sie gleichzeitig zur Synthese sowohl methoxylirter Indigos als auch von Vanillin zu verwerthen. Diese Hoffnung hat sich wenigstens theoretisch verwirklicht, soweit methoxylirte Indigofarbstoffe in Betracht kommen. Dahingegen hat sich der *m*-Oxybenzaldehyd, bezw. der *m*-Methoxybenzaldehyd bisher als ein ungeeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese des Vanillins erwiesen; man hat einen grossen Umweg einschlagen müssen, um von *m*-Oxybenzaldehyd aus zu dem zum Vanillin in näherer Beziehung stehenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu gelangen, und es hat sich gezeigt, dass man denselben Körper weit bequemer auf einem anderen Wege (Synthese von Landsberg) unter Anwendung eines viel leichter zugänglichen Ausgangsmaterials erhalten kann.

433. Friedrich Rieche: Ueber die vier isomeren Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde¹⁾.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai von Hrn. Tiemann.)

Um zur Aufklärung der in der vorstehenden Mittheilung erläuterten Verhältnisse, soweit dabei die mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyde in Betracht kommen, beizutragen, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Ich habe im Wesentlichen den Vorschriften von Tiemann und Ludwig²⁾ folgend, mir zunächst *m*-Oxybenzaldehyd durch Nitriren des Benzaldehyds, sowie subsequentes Amidiren, Diazotiren und

¹⁾ Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Berliner Universität vorgelegten Inaugural-Dissertation von Fr. Rieche.

²⁾ Diese Berichte XV, 2043.

Hydroxyliren des so erhaltenen, bei 58° schmelzenden *m*-Nitrobenzaldehyds dargestellt. Das Amidiren des *m*-Nitrobenzaldehyds wird durch Zinnchlorür und Salzsäure bewirkt. Der entstandene *m*-Amidobenzaldehyd wird nicht isolirt, sondern alsbald in der zinnchloridhaltigen Lösung durch Natriumnitrit diazotirt und durch Aufkochen der Flüssigkeit hydroxylirt. Der gebildete *m*-Oxybenzaldehyd wird der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Unbequem bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass grosse Mengen von Zinnchlorid gleichzeitig mit dem *m*-Oxybenzaldehyd in den Aether übergehen. Tiemann und Ludwig schlagen vor, das Zinn aus der wässerigen Lösung des bei dem Absieden des Aethers bleibenden Rückstandes mit Ammoniak zu fällen, von der abgeschiedenen Zinnsäure zu filtriren und aus dem Filtrat nach dem Ansäuern den *m*-Oxybenzaldehyd wiederum mit Aether auszuschütteln. Diese Operation ist zeitraubend und verlustbringend, wenn man den voluminösen Zinnniederschlag nicht äusserst sorgfältig auswäscht. Nach meinen Erfahrungen lässt sich das Zinntetrachlorid von dem *m*-Oxybenzaldehyd bequemer trennen, wenn man das auf dem obigen Wege erhaltene, ein rothbraunes Oel bildende Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gehörig durchschüttelt, den *m*-Oxybenzaldehyd von Neuem in Aether aufnimmt und diese Operation eventuell ein- bis zweimal wiederholt. Ist die vollständige Abscheidung des Zinntetrachlorids gelungen, so hinterlässt der Aether bei dem Verdunsten einen alsbald erstarrenden öligen Rückstand, welcher bei einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinen, bei 104° schmelzenden *m*-Oxybenzaldehyd liefert.

Die Methylierung des *m*-Oxybenzaldehyds, d. h. die Umwandlung desselben in *m*-Methoxybenzaldehyd ist nach der von Tiemann und Ludwig gegebenen Vorschrift ohne Schwierigkeit auszuführen. Der *m*-Methoxybenzaldehyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig und durch Destillation im Dampfstrom leicht zu reinigen. Den Siedepunkt des *m*-Methoxybenzaldehyds habe ich ebenso wie die genannten Autoren bei 230° (uncorr.) beobachtet.

Darstellung von Mononitroderivaten des *m*-Methoxybenzaldehyds.

Dieselben lassen sich, wie zuerst Ulrich ¹⁾ genauer präcisirt hat, erhalten, wenn man Salpetersäure bei niederer Temperatur während einer begrenzten Zeit auf *m*-Methoxybenzaldehyd einwirken lässt. Ich habe die Innehaltung der folgenden Bedingungen zweckmässig gefunden:

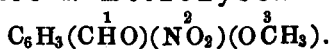
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2571.

Der *m*-Methoxybenzaldehyd wird in die fünffache Menge Salpetersäure von 1.46 Volumgewicht bei 0° vorsichtig eingetragen, nachdem man die zur Anwendung kommende Salpetersäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs befreit hat. Es findet nicht alsbald eine Einwirkung statt. Man lässt daher das Gemisch ruhig stehen, indem man fortwährend den Verlauf der Nitrirung an Proben beobachtet, welche man mit einem Glasstabe herausnimmt und mit Wasser auf einem Uhrglase verreibt. Sobald das sich ausscheidende Oeltröpfchen beim Verreiben erstarrt, ist die Mononitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds erfolgt. Man gelangt in wenigen Minuten zu diesem Ziele, wenn man die Temperatur des Nitrirungsgemisches auf 5° steigen lässt. Wenn die concentrirte Salpetersäure nach dieser ersten Einwirkung auch nur wenig längere Zeit mit den gebildeten Mononitroderivaten des *m*-Methoxybenzaldehyds in Berührung bleibt, so erhält man ausschliesslich die von Tiemann und Ludwig¹⁾ beschriebenen beiden Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyde. Sobald man daher auf die angegebene Weise constatirt hat, dass überhaupt eine Einwirkung der Salpetersäure auf den *m*-Methoxybenzaldehyd stattgefunden hat, giesst man das Nitrirungsgemisch in Wasser und verfährt mit dem niedersinkenden, nach kurzer Zeit erstarrenden, schweren Oele wie folgt:

Man wäscht die Krystallmasse behufs Entfernung anhaftender Säure mit Sodalösung und Wasser, trocknet alsdann und löst in siedendem Benzol. Daraus scheiden sich beim Erkalten dicke, rhombische Tafeln und Säulen ab, welche bei 102° schmelzen. Dieselben bestehen aus reinem (*o*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd. Ich füge den Namen der aus dem Gemisch isolirten isomeren Nitroproducte alsbald die erforderlichen Stellungsbezeichnungen bei, obschon der Nachweis der Stellung der Nitrogruppe im Molekül dieser Verbindungen erst im Verlauf der nachstehend beschriebenen Versuche erbracht wird.

Im kalten Benzol gelöst bleibt ausser Spuren der soeben erwähnten Verbindung ein Gemenge von (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und von (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd. Eine rationelle Trennung der zuletzt erwähnten beiden Substanzen lässt sich herbeiführen, indem man aus der Lösung das Benzol abdestillirt und den Rückstand der Destillation im Dampfströme unterwirft. Zuerst geht dabei nur der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd über, während der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in dem Destillationsgefäss zurückbleibt. Derselbe kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden und schmilzt alsdann bei 104°.

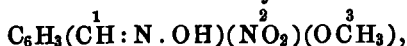
¹⁾ Diese Berichte XV: 2058.

o-o-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,

Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, siedendem Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton. Von heissem Wasser wird er nur sehr wenig und garnicht von Ligroïn aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt, wie schon bemerkt, constant bei 102°. Er bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung und condensirt sich mit Aceton und Natronlauge zu einem dimethoxylirten Indigo.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	53.04	52.76
H ₇	7	3.87	3.82
N	14	7.73	—
O ₄	64	35.36	—
	181	100.00	

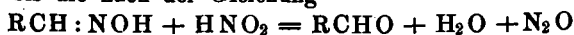
(p)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

bildet sich in bekannter Weise leicht aus dem betreffenden Aldehyd und Hydroxylamin. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 170°. Das obige Aldoxim löst sich leicht in Alkalilauge wird daraus durch Säuren unverändert gefällt, wird selbst von heissem Wasser schwer, leicht jedoch von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht von Ligroïn aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	48.98	49.39	—
H ₈	8	4.08	4.29	—
N ₂	28	14.29	—	14.17
O ₄	64	32.65	—	—
	196	100.00		

Aus dem vorstehend beschriebenen Aldoxim lässt sich der zugehörige Aldehyd nicht durch Kochen mit Salzsäure und nur spurenweise durch längeres Erhitzen mit Eisenchlorid regeneriren; die Umwandlung erfolgt dagegen mit quantitativen Ausbeuten, wenn man das Aldoxim in Alkalilauge oder Alkohol löst, die äquivalente Menge Natriumnitrit hinzufügt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und alsdann erwärmt, bis die nach der Gleichung



eintretende Stickoxydulentwicklung aufhört. Auf gleichem Wege lassen sich auch aus anderen Aldoximen die zugehörigen Aldehyde leicht regeneriren und im völlig reinen Zustande gewinnen.

Der aus dem vorstehend beschriebenen Aldoxim regenerirte (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmolz genau bei 102°.

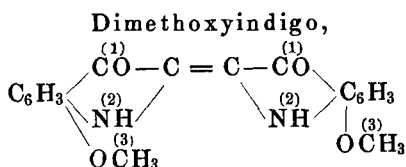
Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,



Das in bekannter Weise hergestellte Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, orangerothe, bei 134° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin und leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	61.99	62.10	—
H ₁₃	13	4.80	5.02	—
N ₃	42	15.50	—	15.53
O ₃	48	17.71	—	—
	271	100.00		

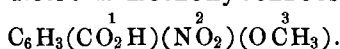


Wenn man den (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in Aceton löst und einige Tropfen Natronlauge hinzufügt, so tritt eine schwach rothgelbe Färbung der Flüssigkeit ein. Verdünnt man nun mit Wasser, so geht die Farbe zuerst in Grün und alsdann in ein sattes Blau über, indem sich der entstandene dimethoxylirte Indigo flockig ausscheidet. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, dagegen nicht in Ligroin und Wasser. Er lässt sich aus Chloroform in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Schichten des Farbstoffes rein blau, im auffallenden Lichte violett; beim Reiben nimmt die Substanz Metallglanz an; sie sublimirt beim Erhitzen in violett-schillernden, dünnen Blättchen.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄	Gefunden
N · 8.70	8.80 pCt.

(v)-o-Nitro-m-methoxybenzoësäure,



Der obige Aldehyd lässt sich durch Kaliumpermanganat und noch leichter durch Kochen mit gefälltem Silberoxyd zu der entsprechenden Säure oxydiren. Diese löst sich in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwieriger in Aether und noch weniger in Chloroform und Benzol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, welche bei 225° anfangen sich zu bräunen und bei 251° schmelzen.

Elementaranalyse:

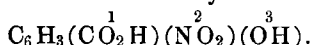
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	48.73	48.71	—
H ₇	7	3.55	4.08	—
N	14	7.11	—	7.11
O ₅	80	40.61	—	—
	197	100.00		

Das Silbersalz der (v)-o-Nitro-m-methoxybenzoësäure bildet metallisch glänzende, in Wasser lösliche Krystalle.

Silberbestimmung:

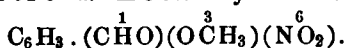
Berechnet für C ₆ H ₆ AgNO ₅	Gefunden
Ag 35.53	35.52 pCt.

Umwandlung der (v)-o-Nitro-m-methoxybenzoësäure
in (v)-o-Nitro-m-oxybenzoësäure,



Die obige Säure lässt sich durch Digeriren mit Salzsäure nicht entmethyliren, ohne weitergehende Zersetzungen zu erleiden. Die Methoxylgruppe derselben ist aber gegen die Amidgruppe glatt auszutauschen, wenn man die (v)-o-Nitro-m-methoxybenzoësäure einige Stunden mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 180° digerirt. Die so erhaltene (v)-o-Nitro-m-amidobenzoësäure bildet dunkelgelbe Krystalle, welche sich gegen 195° zersetzen. Kocht man dieselbe mit Kalilauge, so wird die Amidogruppe gegen den Wasserrest ausgetauscht und auf diesem Umwege die durch einen charakteristischen, süssen Geschmack ausgezeichnete, von P. Griess¹⁾ genau untersuchte (v)-o-Nitro-m-oxybenzoësäure gebildet. Die relative Stellung der Nitrogruppe in den vorstehend beschriebenen Körpern ergibt sich aus diesem Versuche, wodurch die Constitution derselben vollständig aufgeklärt wird.

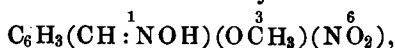
¹⁾ Diese Berichte XI, 1734.

(a)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,

Dieser Körper schmilzt, wie schon bemerkt, bei 83°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser und Ligroin und ist mit Wasserdämpfen unschwer flüchtig. Er liefert unter der Einwirkung von Aceton und Natronlauge einen indigoartigen Farbstoff, die Nitrogruppe desselben muss daher in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe stehen. Da sich von dem *m*-Methoxybenzaldehyd nur zwei isomere Orthonitroderivate ableiten und der bei 102° schmelzende Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt ist, kann der bei 83° schmelzende Körper nur (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein.

Der (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser ziemlich lösliche Doppelverbindung und reagirt in normaler Weise auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Elementaranalysen des Körpers sind bereits von Tiemann und Ludwig mitgetheilt, wesshalb ich davon Abstand nehme, diese Mittheilung mit weiteren bezüglichen Zahlen zu beschweren.

(a)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

auf bekanntem Wege hergestellt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, weniger leicht in Benzol und nicht in Ligroin. Die reine Verbindung schmilzt bei 152° und liefert unter der Einwirkung von salpetriger Säure den entsprechenden Aldehyd, scharf bei 83° schmelzend.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	48.98	49.30	—
H ₈	8	4.08	4.51	—
N	28	14.29	—	14.34
O ₄	64	32.65	—	—
	196	100.00		

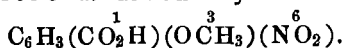
Phenylhydrazon des (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

Die auf bekanntem Wege dargestellte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blutrothen, starken Prismen vom Schmelzpunkt 154°. Sie ist ausser in Alkohol, in Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Aether und nicht in Ligroin.

Elementaranalyse:

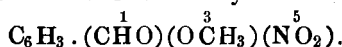
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	61.99	61.79	—
H ₁₃	13	4.80	4.80	—
N ₃	42	15.50	—	15.53
O ₃	48	17.71	—	—
	271	100.00		

(a) - *o*-Nitro-*m*-methoxybenzoesäure,



Dieselbe entsteht aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Silberoxyd. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol leicht löslich und wird aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt. Die Säure schmilzt bei 132—133°; ich habe eine Analyse der Substanz unterlassen, da über ihre Zusammensetzung Zweifel nicht obwalten können.

(s) - *m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,



Unter den Producten der directen Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds befinden sich die beiden durch die Theorie angezeigten *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde; das bei 104° schmelzende dritte Isomere, welches sich bei directer Nitrirung bildet, kann demnach die Nitrogruppe nur in der Meta- oder Parabeziehung zur Aldehydgruppe enthalten. Damit in Uebereinstimmung steht, dass die betreffende Substanz die Indigoreaction nicht giebt. Der weiter unten beschriebene *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zeigt ganz andere Eigenschaften als das erwähnte bei directer Nitrirung entstehende dritte Isomere, dieses muss demnach (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein.

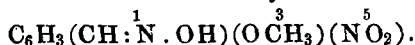
Der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 104°, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wird dagegen von Wasser und Ligroin nur wenig aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	53.04	52.75	—
H ₇	7	3.87	3.91	—
N	14	7.73	—	7.81
O ₄	64	35.36	—	—
	181	100.00		

Ulrich hat¹⁾ den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 98°, also zu niedrig angegeben. Er hat demnach eine noch nicht völlig reine Verbindung in Händen gehabt. Es geht das auch daraus hervor, dass Ulrich den Schmelzpunkt des bei Einwirkung von Aceton und Alkalilauge auf den (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd entstehenden Condensationsproductes bei 128° angiebt, während der Schmelzpunkt des aus dem reinen, bei 104° schmelzenden Aldehyd gewonnenen Condensationsproductes bei 133° liegt.

(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,



Diese Verbindung schmilzt in reinem Zustande bei 148°. Sie ist in heissem Wasser leichter löslich als ihre Isomeren und daher von denselben durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer zu trennen. Der aus dem vielfach umkrystallisirten Aldoxim regenerirte (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmolz genau bei 104°. Das obige Aldoxim ist auch in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich, dagegen unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	48.98	48.68	—
H ₈	8	4.08	4.33	—
N ₂	28	14.29	—	14.26
O ₄	64	32.65	—	—
	196	100.00		

Phenylhydrazon des (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

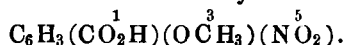


Das Phenylhydrazon des (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds krystallisirt in rothen, bei 126° schmelzenden Schuppen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer aber in Ligroin.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃	Gefunden
N	15.50	15.53 pCt.

(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure,



Der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich durch Kochen mit Silberoxyd, sowie durch Kaliumpermanganat sowohl in saurer als

¹⁾ loc. cit.

auch in alkalischer Lösung glatt in die entsprechende Säure überführen. Die beiden Orthonitroabkömmlinge des *m*-Methoxybenzaldehyds werden in essigsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat nicht in die correspondirenden Säuren übergeführt. Will man daher die (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzoesäure aus dem von seinen Isomeren nicht völlig befreiten Aldehyd darstellen, so empfiehlt es sich, die Oxydation in essigsaurer Lösung vorzunehmen.

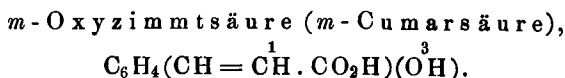
Man löst zu dem Ende den zu oxydirenden Aldehyd in Eisessig, fügt die berechnete Menge einer einprocentigen Chamäleonlösung hinzu und erwärmt unter fleissigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Aus der von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach Zusatz von noch etwas Wasser beim Erkalten die gebildete Säure in langen, weissen Nadeln aus. Um sie völlig zu reinigen, stellt man durch Kochen mit Calciumcarbonat und später mit etwas Thierkohle eine farblose Lösung ihres Calciumsalzes dar; Salzsäure scheidet daraus weisse Nadeln ab, welche bei 225° anfangen zu sublimiren und bei 233° niederschmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	48.73	48.58	—
H ₇	7	3.55	3.76	—
N	14	8.11	—	7.30
O ₅	80	40.61	—	—
	197	100 00		

Darstellung des p-Nitro-m-methoxybenzaldehyds nach Ulrich.

Der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich aus dem *m*-Oxybenzaldehyd, bezw. dem *m*-Methoxybenzaldehyd nur auf einem Umwege darstellen. Ulrich hat diesen Körper zuerst erhalten und auf das von ihm aufgefundene Verfahren ein Patent¹⁾ genommen. Bei der Wiederholung der Ulrich'schen Versuche habe ich die folgenden Beobachtungen gemacht:



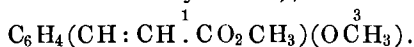
Diese Verbindung lässt sich nach dem von Tiemann und Ludwig²⁾ angegebenen Verfahren mittelst der Perkin'schen Reaction aus *m*-Oxybenzaldehyd gewinnen. Nach meinen Erfahrungen erhält

¹⁾ D. R. -P. No. 32914 vom 27. November 1884. Siehe auch diese Berichte, Patentbericht XVIIIc, 682.

²⁾ Diese Berichte XV, 2044.

man die besten Ausbeuten, wenn man ein Gemisch aus 1 Theil *m*-Oxybenzaldehyd, 4 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen Natriumacetat vier Stunden am Luftkühler im Sieden erhält. Giesst man danach in Wasser, so scheidet sich der grösste Theil der acetylrten *m*-Cumar-säure $C_6H_4(CH = \overset{1}{CH} \cdot CO_2H)(O \overset{3}{C_2H_5}O)$ in Form eines dunkeln, bald erstarrenden Oeles ab, und aus der Lösung krystallisirt der Rest in dicken Prismen. Der Körper ist durch Erwärmen mit Kalilauge leicht zu entacetyliren und die aus der Lösung ihres Kaliumsalzes gefällte *m*-Cumar-säure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 191^0 erhalten.

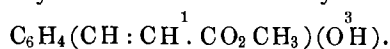
m-Methoxyzimmtsäuremethyläther (Methyl-*m*-cumarsäuremethyläther),



Diese Verbindung ist nach der von Tiemann und Ludwig¹⁾ gegebenen Vorschrift, durch Methyiren von *m*-Cumar-säure, leichter zu erhalten, als indem man den *m*-Methoxybenzaldehyd der Perkin-schen Reaction unterwirft und die dabei resultirende Methyl-*m*-cumar-säure in ihren Methyläther umwandelt. Der obige Aether ist ein dickflüssiges Oel, welches durch Verseifen leicht in die bei 115^0 schmelzende, von Tiemann und Ludwig beschriebene Methyl-*m*-cumar-säure übergeht. Bei der Analyse des Aethers ist die Wasserstoffbestimmung missglückt; die Kohlenstoffbestimmung lieferte das folgende Ergebniss:

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C 68.75	68.56 pCt.

m-Oxyzimmtsäuremethyläther,



Wenn man die methylalkoholische Lösung von 1 Molekül *m*-Cumar-säure 2 Molekülen Kaliumhydrat und überschüssigem Jodmethyl nicht lange genug oder bei zu niederer Temperatur digerirt, so erhält man statt der zuletzt beschriebenen Verbindung den *m*-Oxyzimmtsäuremethyläther. Beide Körper unterscheiden sich dadurch von einander, dass der Methyläther der Methyl-*m*-cumarsäure von kalter Kalilauge nicht alsbald angegriffen wird, während der Methyläther der *m*-Cumar-säure sich darin zunächst unverändert löst, beim Erhitzen jedoch selbstverständlich verseift wird. Derselbe krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gesägten Blättchen, welche bei 85^0 schmelzen.

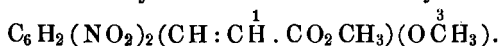
¹⁾ Diese Berichte XV, 2051.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	67.41	67.38
H ₁₀	10	5.62	6.04
O ₃	48	29.97	—
	178	100.00	

Nitrierung des Methyl-*m*-cumarsäuremethyläthers.

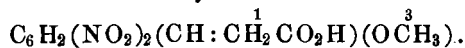
Die Nitrierung des Methyl-*m*-cumarsäuremethyläthers verläuft am glattesten, wenn man denselben unter starker Abkühlung in Salpetersäure von 1.5 Volumgewicht einträgt. Das Reaktionsgemisch wird auf gepulvertes Eis gegossen, wobei sich die Nitroproducte in Form einer breiigen, nicht völlig erstarrenden Masse abscheiden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist daraus eine in Alkohol schwer lösliche Diniterverbindung und eine in Alkohol leichter lösliche Mononitroverbindung zu isoliren, während in der Mutterlauge ziemlich erhebliche Mengen einer unkrystallisirbaren harzigen Substanz zurückbleiben.

Dinitromethyl-*m*-cumarsäuremethyläther,

Derselbe krystallisirt aus viel Alkohol in starken, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°. Er ist unlöslich in Ligroin, löst sich in Chloroform, Essigsäure und Benzol und wird von Aether ebenso wie von Alkohol nur schwierig aufgenommen.

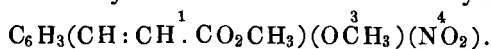
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	46.81	47.30	—
H ₁₀	10	3.55	3.85	—
N ₂	28	9.93	—	10.11
O ₇	112	39.71	—	—
	282	100.00		

Dinitromethyl-*m*-cumarsäure,

Die aus dem vorstehenden Aether durch Verseifen erhaltene Säure krystallisirt gut und zersetzt sich unter Schwärzung bei 215°. Nach ausgeführter Analyse ihres Methyläthers habe ich geglaubt von der Elementaranalyse derselben Abstand nehmen zu können.

p-Nitromethyl-*m*-cumarsäuremethylether,

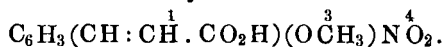


Diese Substanz entsteht bei der oben beschriebenen Nitrirung in etwa gleicher Menge wie das Dinitroproduct. Sie ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, bei 143° schmelzenden Blättchen. Sie wird von Alkohol, Aether, Benzol und namentlich von Chloroform leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	55.70	55.88	—
H ₁₁	11	4.64	4.66	—
N	14	5.91	—	5.75
O ₅	80	33.75	—	—
	<hr/>			
	237			

p-Nitromethyl-*m*-cumarsäure,



Die durch Verseifen des vorstehenden Aethers gewonnene Säure zeigt die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse der aromatischen Säuren, krystallisirt gut und schmilzt bei 218°. Ich habe eine Analyse derselben nach der ausgeführten Elementaranalyse ihres Methylethers nicht für nothwendig gehalten. Ulrich hat aus der obigen Säure, indem er darin die Nitrogruppe durch Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren gegen den Wasserrest austauschte, Ferulasäure bereitet; es ist mithin nicht zweifelhaft, dass die Nitrogruppe derselben sich in der Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette befindet.

Oxydation der *p*-Nitro-methyl-*m*-cumarsäure zu *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd.

Diese Umwandlung lässt sich noch am besten ausführen, wenn man dabei ähnliche Bedingungen innehält, wie sie Einhorn¹⁾ für die Gewinnung von *o*-Nitrobenzaldehyd aus *o*-Nitrozimmtsäure angegeben hat. Man giesst zu dem Ende die durch Verseifen ihres Methylethers erhaltene Lösung von *p*-nitro-methyl-*m*-cumarsäurem Kalium in eine Stöpselflasche, bringt, um die Reactionswärme herabzudrücken, etwas Eis hinzu, überschichtet mit Benzol und lässt unter stetem Umschütteln allmählich eine einprocentige Lösung des zur Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette erforderlichen Kaliumpermanganats hinzufliessen. Unter diesen Bedingungen geht der gebildete

¹⁾ Diese Berichte XVII, 121.

Aldehyd sofort in das Benzol über und wird dadurch der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen. Schliesslich erhält man allerdings eine dicke Emulsion, welche der entstandene Manganniederschlag mit Benzol und der wässerigen Lösung bildet. Wenn man alsdann Natriumsulfit hinzufügt und stark mit Schwefelsäure ansäuert, so geht alles Mangan in Lösung und das Benzol scheidet sich scharf von der wässerigen Lösung. Beim Abdestilliren des Benzols bleibt der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als braune, krystallinische Masse zurück, aus welcher sich die reine Verbindung mit den weiter unten beschriebenen Eigenschaften durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnen lässt. Der erörterte Weg zur Gewinnung des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ist lang und die Ausbeuten an den Zwischenverbindungen, besonders aber an dem Endproduct bei der Aboxydation der *p*-Nitro-methyl-*m*-cumarsäure lassen viel zu wünschen übrig.

Darstellung des p-Nitro-m-methoxybenzaldehyds nach Landsberg aus p-Nitrotoluol.

Weit leichter kann man zu dem *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd vom *p*-Nitrotoluol aus mit Hilfe eines Verfahrens gelangen, welches Landsberg¹⁾ sich hat patentiren lassen. Wachendorff²⁾ hat durch längeres Erwärmen von *p*-Nitrotoluol (1 Molekül) mit Antimonpentachlorid (1 Molekül) auf dem Wasserbade das bei 64—65° schmelzende Chlor-*p*-nitrotoluol dargestellt, welches er glaubte, als *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol ansprechen zu sollen, weil er die daraus bei der Aboxydation der Methylgruppe entstehende Chlornitrobenzoësäure mit einer von Hübner³⁾ aus *m*-Chlorbenzoësäure dargestellten Nitro-*m*-chlorbenzoësäure für identisch hielt. Die Hübner'sche Säure hat sich später⁴⁾ als (*a*)*m*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure herausgestellt. Lellmann⁵⁾ hat das Chlor-*p*-nitrotoluol Wachendorff's durch Eliminirung der Nitrogruppe in *o*-Chlortoluol und dieses durch Oxydation in *o*-Chlorbenzoësäure umgewandelt. Er folgert aus diesen Versuchen, dass das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol *o*-Chlor-*p*-nitrotoluol sei. Nicht im Einklange mit dieser sich völlig ungezwungen ergebenden Auffassung stehen nun die Beobachtungen Landsberg's, welche ich im Allgemeinen bestätigen kann.

1) D. R. - P. No. 37076 vom 31. März 1886. Siehe auch diese Berichte, Patentbericht XIX c, 861.

2) Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

3) Zeitschrift für Chemie 1866, 614.

4) Ann. Chem. Pharm. 222, 95.

5) Diese Berichte XVII, 534.

Chlor-*p*-nitrobenzylbromid, $C_6H_3Cl(CH_2^1Br)(NO_2^4)$.

Wenn man das bei 64—65° schmelzende Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom während vier Stunden bei 130—150° digerirt, so wird es in Chlor-*p*-nitrobenzylbromid umgewandelt, das man durch Waschen mit schwacher Sodalösung reinigt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, gelben, bei 65° schmelzenden Nadeln erhält.

Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd, $C_6H_3Cl(CO^1H)(NO_2^4)$,

bildet sich leicht, wenn man Chlor-*p*-nitrobenzylbromid etwa 48 Stunden mit einer wässerigen Bleinitratlösung am Rückflusskühler kocht. Der gebildete Aldehyd lässt sich durch Umkrystallisiren aus Ligroin reinigen und schmilzt bei 76°.

Die beiden zuletzt erwähnten Körper haben, obschon die Schmelzpunkte derselben sich bei wiederholtem Umkrystallisiren constant erwiesen, bei der Analyse noch nicht völlig befriedigende Resultate geliefert; aus diesem Grunde mache ich besonders darauf aufmerksam, dass die angeführten Eigenschaften derselben mit allem Vorbehalt gegeben sind.

*Umwandlung des Chlor-*p*-nitrobenzaldehyds in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd.*

Dieselbe gelingt leicht, wenn man in methylalkoholischer Lösung Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd mit der äquivalenten Menge Natriummethylat erhitzt; es wird dabei das Chloratom glatt gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Die Reaction ist beendet, sobald die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Man verjagt alsdann den Methylalkohol auf dem Wasserbade, fügt etwas Wasser hinzu und treibt durch die zurückbleibende Masse einen Strom Wasserdampf. Der gebildete *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd geht dabei schnell über und scheidet sich aus dem Destillat in dünnen, laugen, schneeweissen Nadeln ab. Die Ausbeuten an Zwischenkörpern und Endproduct dürfen bei dem Verfahren von Landsberg im Allgemeinen als befriedigende bezeichnet werden.

p-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, $C_6H_3CHO^1(OCH_3^3)(NO_2^4)$.

Der nach der Methode von Ulrich dargestellte Körper und die nach dem Verfahren von Landsberg bereitete Verbindung haben sich bei allen damit bislang angestellten Versuchen bezw. damit vorgenommenen Umwandlungen identisch erwiesen. Schon Landsberg's Angaben lassen darüber keinen Zweifel. Derselbe hat z. B. beobachtet¹⁾,

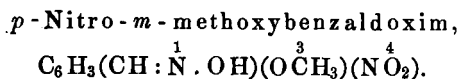
¹⁾ Siehe diese Berichte, Patentbericht XIX c. 866.

dass der nach seinem Verfahren dargestellte Aldehyd, der Perkin-
schen Reaction unterworfen, in die bei 218° schmelzende *p*-Nitro-
methyl-*m*-cumarsäure (*p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure) übergeht,
welcher man als Zwischenverbindung bei dem von Ulrich vor-
geschlagenen Wege zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd
aus dem *m*-Oxybenzaldehyd begegnet. Die Constitution des *p*-Nitro-
m-methoxybenzaldehyds lässt sich mit Sicherheit aus den von
Ulrich ausgeführten Versuchen: der Umwandlung der *p*-Nitro-
m-methoxyzimmtsäure einerseits in *p*-Oxy-*m*-methoxyzimmtsäure
(Ferulasäure) und andererseits in den obigen Aldehyd, folgern; und
die nämliche Constitution des Körpers ergibt sich auch aus der Ueber-
legung, dass ein nitrirter methoxylirter Benzaldehyd, welcher sowohl
aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd als auch aus dem *p*-Nitrotoluol be-
reitet werden kann, das Methoxyl in der Metabeziehung und die Nitro-
gruppe in der Parabeziehung zur Aldehydgruppe enthalten muss.

Der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmilzt bei 63° . Er ist
ausgezeichnet durch eine überraschend grosse Flüchtigkeit mit Wasser-
dämpfen. Er ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich
und wird von Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Aceton, Benzol
leicht, von Ligroïn schwer aufgenommen. Er zeigt die allgemeinen
Aldehydreactionen.

Elementaranalyse:

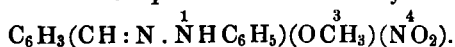
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	53.04	52.87	—
H ₇	7	3.87	3.85	—
N	14	7.73	—	8.03
O ₄	64	35.36	—	—
	181	100.00		



Dasselbe stellt wohlausgebildete, bei 93° schmelzende Krystalle
dar, welche sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform,
Eisessig, Aceton, Benzol und Ligroïn leicht lösen. Durch salpetrige
Säure ist aus dem Aldoxim unschwer reiner, bei 63° schmelzender
p-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu regeneriren.

Elementaranalyse:

Ber. für C ₈ H ₈ N ₂ O ₄	Gefunden	
	I.	II.
C	48.98	49.17 49.31 pCt.
H	4.08	4.55 4.59 »

Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fleischrothen, bei 103° schmelzenden Nadeln, welche sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Ligroïn lösen. Es wird daraus auffallend leicht und zwar schon bei dem Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Phenylhydrazin abgespalten. Ich habe nicht Zeit gefunden, auch diese Verbindung zu analysiren.

p-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{O}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{4}{\text{N}}\text{O}_2).$

Dieselbe wird aus ihrem Aldehyd leicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Sie krystallisirt gut, schmilzt bei 208° und zeichnet sich vor ihren Isomeren durch keine besonders charakteristischen Eigenschaften aus. Sie löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether und Benzol und nicht in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	48.73	48.65
H ₇	7	3.55	4.32
N	14	7.11	—
O ₅	80	40.61	—
	197	100.00	

Das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol ist, wie schon bemerkt, nach den von Lellmann¹⁾ damit vorgenommenen Umwandlungen als *o*-Chlor-*p*-nitrotoluol anzusprechen, während nach der von Landsberg aufgefundenen Darstellbarkeit des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds aus dem Wachendorff'schen Chlor-*p*-nitrotoluol die letztere Verbindung als *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol erscheint. Wenn das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol nicht ein Gemenge von zwei isomeren Chlor-*p*-nitrotoluolen ist, welche Annahme nach meiner Ansicht wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ergiebt sich aus den angeführten einander widersprechenden Folgerungen mit Nothwendigkeit, dass entweder bei den Lellmann'schen oder bei den von mir controlirten Landsberg'schen Umsetzungen des Wachendorff'schen Chlor-*p*-nitrotoluols eine Verschiebung des Chloratoms stattfinden muss.

Hr. Prof. Tiemann beabsichtigt, weitere Versuche zu veranlassen, welche auf Klarstellung dieser Verhältnisse abzielen.

1) loc. cit.

Um die Uebersicht über die von mir untersuchten Verbindungen zu erleichtern, habe ich dieselben hierunter in einer Tabelle zusammengestellt:

	(<i>v</i>) <i>o</i> -Nitro- reihe Schmp.	(<i>a</i>) <i>o</i> -Nitro- reihe Schmp.	(<i>s</i>) <i>m</i> -Nitro- reihe Schmp.	<i>p</i> -Nitro- reihe Schmp.
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{CH}O)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	102°	83°	104°	63°
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldoxim, $C_6H_3(\overset{1}{CH}:N \cdot OH)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	170°	152°	148°	93°
Phenylhydrazon von Nitro- <i>m</i> -methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{CH}:N \cdot NHC_6H_5)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	134°	154°	126°	105°
Nitro- <i>m</i> -methoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{CO_2}H)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2):$	251°	132—133°	233° sublimirt schon bei 225°	208°

434. O. Kühling: Ueber Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. DCCXXXXVI; mitgeteilt in der Sitzung vom 22. Juli von Hrn. Tiemann.]

Im hiesigen Laboratorium ist im Laufe der letzten Jahre in einer Reihe von Untersuchungen, welche Hr. Professor Tiemann veranlasst hat, die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf die Cyanhydrine von Ketonen und Ketonensäureestern studirt worden. So wurden z. B. von F. Tiemann und L. Friedländer¹⁾ die Cyanhydrine des Acetons und des Diäthylketons und von Schiller-Wechsler²⁾ das Cyanhydrin des Acetessigesters auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Anilin geprüft.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1967.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1037.