

Eine Lösung, welche 4.798 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.016 besass, drehte im 2 dm-Rohr bei 20° etwa 10 Minuten nach dem Lösen 0.73° nach rechts. Die Drehung war nach 6 Stunden auf + 0.31° zurückgegangen, hiernach berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen

$$\alpha_{20}^{20} = + 3.2^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab den Werth + 3.1°.

Mit Hilfe des Polarisationsapparates lässt sich der Verlauf der Oximbildung bei den genannten 4 Zuckerarten durch die Aenderung der Drehung zeitlich verfolgen.

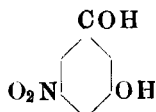
Dasselbe gilt für die entsprechenden Phenylhydrazone. Ich habe darüber eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate demnächst in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

128. Ferd. Tiemann: Ueber eine Darstellung von *o*-Chloranisaldehyd aus *p*-Nitrotoluol.

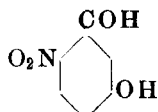
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich ¹⁾ über die mononitrirten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther berichtet.

Wenn man *m*-Oxybenzaldehyd nitriert, so bilden sich neben einander der bei 128° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, deren Constitution die folgenden Schemata wiedergeben:



(*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd
Schmp. 128°



(*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd
Schmp. 166°

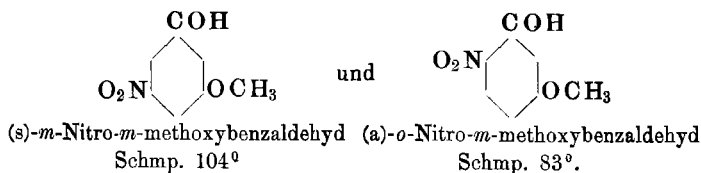
Beide Verbindungen lassen sich unschwer von einander trennen²⁾; Isomere derselben sind bislang unter den Producten der directen Nitrirung des *m*-Oxybenzaldehyds nicht aufgefunden.

Wenn man die genannten Aldehyde methyliert, so erhält man den bei 104° schmelzenden (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und den

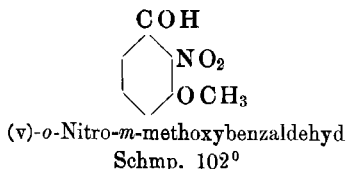
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2339.

²⁾ Siehe diese Berichte XXII, 2340 — 41.

bei 83° schmelzenden (a)-o-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd von den folgenden Formeln:



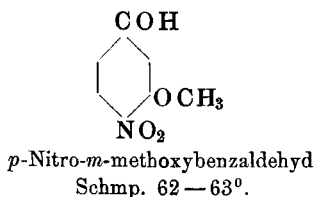
Durch vorsichtiges Nitriren von *m*-Methoxybenzaldehyd wird ausser den soeben angeführten beiden mononitrierten *m*-Methoxybenzaldehyden noch der (v)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd vom Schmelzpunkt 102° und der Formel:



gewonnen.

Fr. Rieche¹⁾ hat die obigen drei Isomeren zuletzt untersucht und ein Verfahren zur Trennung derselben von einander ausgearbeitet²⁾.

Der vierte und letzte von der Theorie angezeigte Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, bildet sich bei der Oxydation von *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure; er ist daraus zuerst von Ulrich dargestellt worden. Er schmilzt bei 62—63°; seine Constitution veranschaulicht das Schema:

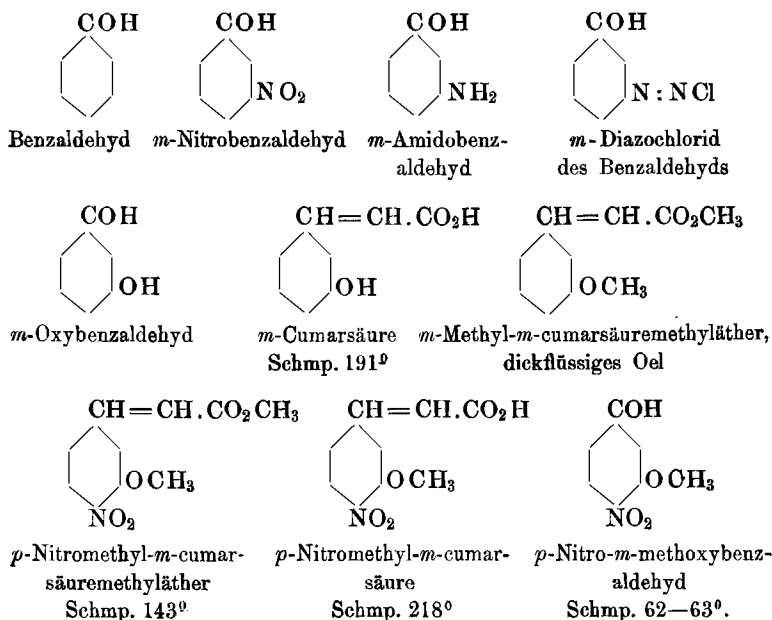


Die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure ist eine schwer zugängliche Verbindung. Bei ihrer Darstellung geht man vom Benzaldehyd aus; dieser wird durch subsequentes Nitriren, Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren in *m*-Oxybenzaldehyd umgewandelt, daraus stellt man mit Hilfe der Perkin'schen Reaction die *m*-Cumarsäure dar, führt die letztere in ihren Dimethyläther über, nitriert denselben, und gewinnt endlich durch Verseifen des durch Umkrystallisiren gereinigten Nitroproductes die *p*-Nitro-*m*-methylcumarsäure.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2348.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2344 und 2349.

Um den Ueberblick über die Verbindungen zu erleichtern, denen man bei der Synthese des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds aus dem Benzaldehyd begegnet, stelle ich hierunter die Formeln dieser Verbindungen zusammen:



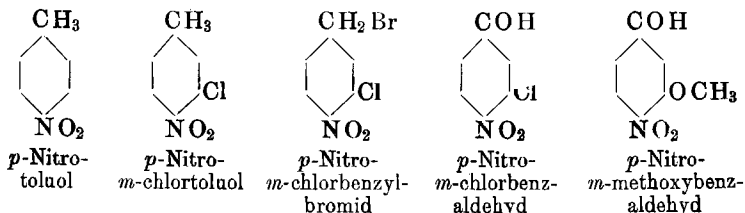
Wie man sieht, sind neun verschiedene Prozesse nöthig, um den Benzaldehyd in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd überzuführen. Keiner dieser Prozesse verläuft quantitativ und manche geben wenig befriedigende Ausbeuten. Es erhellt daher ohne Weiteres, dass dieser Weg zur Bereitung des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ein äusserst mühseliger ist und dass die Gewinnung namhafter Mengen der letzteren Verbindung die grössten Schwierigkeiten bietet. Gleichwohl ist dieser Weg von verschiedenen Seiten beharrlich verfolgt worden und die Darstellung der oben angeführten Verbindungen ist mehrfach Gegenstand von Patenten gewesen, weil durch Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus dem *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd Vanillin entstehen sollte¹⁾. Die Schwierigkeit, von der ersteren Verbindung ausreichende Mengen für eine eingehende Experimental-Untersuchung zu beschaffen, hat bislang die endgültige Entscheidung der Frage verhindert, ob und unter welchen Bedingungen der soeben erwähnte Austausch möglich sein wird.

¹⁾ Siehe meine oben citirte Mittheilung über mononitrirte Oxybenzaldehyde etc.

Die Klarstellung dieser Verhältnisse erschien wesentlich erleichtert, nachdem ein von Landsberg ¹⁾ patentirtes einfacheres Verfahren zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bekannt geworden war.

Nach Landsberg soll *p*-Nitrotoluol in *p*-Nitro-*m*-chlortoluol, und dieses in *p*-Nitro-*m*-chlorbenzylbromid umgewandelt werden. Aus der letzteren Verbindung soll durch Kochen mit Bleinitratlösung *p*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd zu erhalten sein und dieser beim Digeriren mit Natriummethylatlösung in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd übergehen.

Die folgenden Formeln veranschaulichen die Uebergänge, wie Landsberg sie annimmt:



F. Rieche ²⁾ hat die im Vorstehenden erläuterten beiden Methoden zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd einer experimentellen Prüfung unterworfen und ist auf den beiden verschiedenen Wegen in der That zu anscheinend genau derselben Verbindung von gleichem Schmelzpunkt sowie gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften gelangt.

Das erste langwierige Verfahren lieferte die geringste Ausbeute; die erhaltene Menge reichte indessen zur Anstellung der, diese Berichte XXII, 2362, abgedruckten Stickstoffbestimmung aus, und der Rest wurde zu vergleichenden qualitativen Versuchen mit der nach dem Landsberg'schen Process gewonnenen Substanz verwendet.

In der nach dem zweiten Verfahren erhaltenen grösseren Menge bestimmte F. Rieche den Kohlenstoff und Wasserstoff und erhielt dabei alsbald die, diese Berichte XXII, 2362, ebenfalls adgedruckten, genau stimmenden Zahlen.

Landsberg giebt an ³⁾, dass der von ihm dargestellte Aldehyd, der Perkin'schen Reaction unterworfen, die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure von dem bis dahin unbekanntem Schmelzpunkt 218° liefere; F. Rieche hatte die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure aus dem *m*-Oxybenzaldehyd dargestellt ⁴⁾ und den Schmelzpunkt derselben bei 218° beobachtet.

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

²⁾ Diese Berichte XXII, 2356 und 2360.

³⁾ Diese Berichte XIX, 862.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2359.

Die von F. Rieche beschriebenen Derivate des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ¹⁾, das *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaloxim, das Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds und die *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, lieferten bei der Analyse nicht sofort stimmende Werthe; durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden indessen Producte gewonnen, welche bei der Verbrennung befriedigende Zahlen ergaben. Diese Producte wurden natürlich für die reinsten gehalten. Es lag mithin kein Anlass vor, an der Identität der einerseits aus dem *m*-Oxybenzaldehyd gewonnenen Substanz mit der, andererseits aus dem *p*-Nitrotoluol dargestellten Verbindung von anscheinend völlig gleichen Eigenschaften zu zweifeln.

Bei der Veröffentlichung der Rieche'schen Versuche habe ich indessen nicht unterlassen, wiederholt ²⁾ zu betonen, dass das von Landsberg verwandte, zuerst von Wachendorff ³⁾ beschriebene Chlor-*p*-nitrotoluol nicht, wie Landsberg annimmt, *p*-Nitro-*m*-chlortoluol, sondern, wie Lellmann ⁴⁾ dargethan habe, *p*-Nitro-*o*-chlortoluol sei und dass demnach bei der Umwandlung dieser Verbindung im *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd eine sehr eigenartige Verschiebung eines Chloratoms einzutreten scheine. Ich habe mir vorbehalten, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege aufzuklären.

Die aus diesem Anlass angestellten Versuche haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

Nach den von Landsberg gegebenen Vorschriften sind aus *p*-Nitrotoluol unschwer *p*-Nitrochlortoluol, *p*-Nitrochlorbenzylbromid und *p*-Nitrochlorbenzaldehyd als völlig einheitliche Verbindungen zu erhalten. Alle drei liefern bei der Oxydation ein und dieselbe, bei 138—139° schmelzende *p*-Nitrochlorbenzoësäure. Ersetzt man in der letzteren auf bekanntem Wege die Nitrogruppe durch Wasserstoff, so erhält man *o*-Chlorbenzoësäure. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass sich das Chloratom in den nach Landsberg bereiteten drei Verbindungen: *p*-Nitrochlortoluol, *p*-Nitrochlorbenzylbromid und *p*-Nitrochlorbenzaldehyd in der Orthobeziehung zur Kohlenstoffseitenkette befindet. Eine Atomverschiebung konnte demnach nur bei der Umwandlung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyds in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd unter der Einwirkung von Natriummethylat erfolgen. Um diese im höchsten Grade auffallende Erscheinung weiter aufzuklären, wurde der erhaltene methoxylirte Aldehyd zu der schon von Rieche ⁵⁾ beschriebenen, sogenannten *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure oxydirt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2362 bis 2363.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2344 und 2363.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 534.

⁵⁾ Diese Berichte XXII, 2363.

Diese sollte amidirt und in der Amidosäure der Ammoniakrest durch Wasserstoff ersetzt werden. Man hätte auf diesem Wege, wenn eine Atomverschiebung thatsächlich eingetreten wäre, zu der *m*-Methoxybenzoësäure gelangen sollen. Bei der mit Eisensulfat und Ammoniak versuchten Amidirung der betreffenden Säure fiel zunächst auf, dass nur äusserst geringe Mengen einer Amidosäure erhalten wurden, welche nicht mehr scharf zu definiren waren, während der grösste Theil des Ausgangsmaterials unangegriffen blieb. Schon vorher war wiederholt beobachtet worden, dass der nach Landsberg dargestellte methoxylirte Aldehyd, auf einem Kupferstreifen in die Flamme eines Bunsen-Brenners gebracht, eine von anwesendem Chlor herrührende Färbung der Flamme veranlasst.

Da diese Chlorreaction äusserst empfindlich ist und der methoxylirte Aldehyd aus einem chlorirten Aldehyd entsteht, von welchem Spuren noch anhaften konnten, wurde zunächst auf diesen Befund kein allzu grosses Gewicht gelegt.

Die aus dem methoxylirten Aldehyd durch Oxydation erhaltene und mit Eisenvitriol und Ammoniak behandelte Säure zeigte die Chlorreaction im verstärkten Grade. Stickstoff war darin nicht mehr nachzuweisen, und bei der Elementaranalyse wurde diese Säure unschwer als *p*-Methoxy-*o*-chlorbenzoësäure erkannt, welche in Anissäure überging, als man daraus das Chlor durch Kochen mit Wasser und Natriumamalgam entfernte und durch Wasserstoff ersetzte.

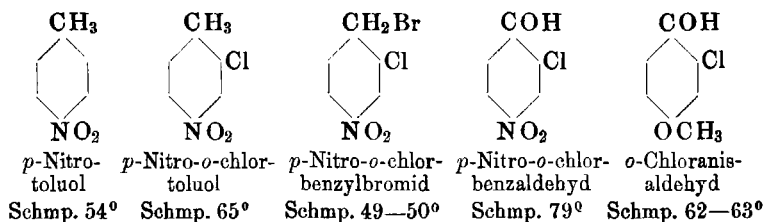
Damit war aber der Schlüssel zur Aufklärung des oben angeführten, merkwürdigen Verhaltens des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyds beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gefunden.

Unter diesen Bedingungen entsteht überhaupt kein *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, sondern die Nitrogruppe wird als Natriumnitrit abgespalten und durch die Methoxylgruppe ersetzt, in dem sich *p*-Methoxy-*o*-chlorbenzaldehyd, d. h. *o*-Chloranisaldehyd bildet. Das Auftreten von salpetriger Säure bei dieser Zersetzung war unschwer durch die Reaction dieser Säure mit *m*-Phenylendiamin, Diphenyldiamin u. s. w. nachzuweisen.

Landsberg sowohl wie Rieche haben unter Nichtbeachtung des vorhandenen Chlors Gemische von *o*-Chloranisaldehyd und *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd untersucht, welche bei der Analyse Zahlen gegeben haben, wie sie der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd verlangt. Soweit dies die geringe Menge, des bisher nach dem Ulrich'schen Verfahren dargestellten *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds zu beurtheilen gestattet, zeigt dieser auffallend ähnliche Eigenschaften, wie die soeben besprochenen Gemenge. So ist z. B., abgesehen von dem gleichen Schmelzpunkt beider, die von Landsberg gemachte Angabe, dass sein sogenannter *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, d. h. also wirklich das obige Ge-

menge, der Perkin'schen Reaction unterworfen, eine Säure liefere, welche wie die *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure (*p*-Nitromethyl-*m*-cumar-säure) bei 218° schmelze, nicht falsch; ich habe mich noch neuerdings durch Versuche überzeugt, dass aus dem betreffenden Gemisch unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein um die oben angegebene Temperatur schmelzendes Condensationsproduct erhalten wird.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass bei dem von Landsberg patentirten Verfahren nicht die angegebenen Körper entstehen, sondern dass dadurch that-sächlich die folgenden Verbindungen erhalten werden:



Besonders bemerkenswerth ist die grosse Hartnäckigkeit, mit welcher der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd und der *o*-Chloranisaldehyd ebenso wie ihre nächsten Derivate an einander haften. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet der *o*-Chloranisaldehyd eine leicht lösliche, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd eine schwer lösliche Doppelverbindung. Es wird daher der *o*-Chloranisaldehyd leicht, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd schwer von einer concentrirten Natriumbisulfitlösung bei einer Temperatur von circa 20° aufgenommen. Mit Wasserdämpfen geht der *o*-Chloranisaldehyd leicht, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd schwer über. Der unreine *o*-Chloranisaldehyd wurde daher, um den *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd davon zu trennen, vier- bis fünfmal in Natriumbisulfit gelöst, die Doppelverbindung mit Soda zersetzt und der *o*-Chloranisaldehyd im Dampfstrom abdestillirt. Trotzdem ist es auch heute noch nicht gelungen, den letzteren in völlig reinem Zustande zu gewinnen.

Die Ergebnisse der mit den betreffenden Präparaten unter besonderen Vorsichtsmaassregeln von verschiedenen Analytikern angestellten Elementaranalysen dürfen auf nahezu absolute Genauigkeit Anspruch machen. Sie sind später bei der Beschreibung des *o*-Chloranisaldehyds angeführt. Berechnet man nach dem Princip der Differenzbestimmungen aus den noch immer etwas zu niedrigen Kohlenstoffprocenten den Gehalt der reinsten Präparate an den beiden dieselben zusammensetzenden Verbindungen, so ergiebt sich, dass darin circa 97—98 pCt. *o*-Chloranisaldehyd und 2—3 pCt. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd vorhanden sind.

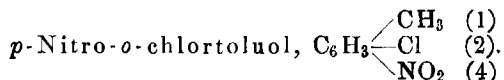
Das Resultat dieser Berechnung ist durch die quantitative Bestimmung des in diesen Präparaten vorhandenen, qualitativ allerdings nicht mehr nachweisbaren Stickstoffs controlirt und richtig befunden worden.

Leichter ist die *o*-Chloranissäure rein zu gewinnen. Die bei der Elementaranalyse des *o*-Chloranisaldoxims und des *o*-Chloranisphenylhydrazons erhaltenen Zahlen sind für die völlige Reinheit dieser Verbindungen nicht so beweisend, weil bei dem höheren Molekulargewicht derselben geringe Verunreinigungen sich durch die Zahlen der Analyse weniger scharf zu erkennen geben.

Meines Wissens ist ein directer Austausch einer Nitrogruppe gegen eine Methoxygruppe bei nitrirten aromatischen Verbindungen bislang noch nicht beobachtet worden; ich werde mich bemühen, festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen derselbe auch bei anderen Nitroderivaten eintritt.

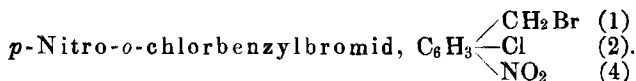
Im Folgenden beschreibe ich die zur Aufklärung des Landsberg'schen Verfahrens angestellten einzelnen Versuche:

Wird *p*-Nitrotoluol in die berechnete Menge Antimonpentachlorid unter Umschütteln langsam eingetragen und das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, so entsteht



Diese Verbindung ist bereits früher von Wachendorff¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um es von anhaftendem Antimonpentachlorid zu befreien, und dann durch die erhaltene rothbraune Masse Wasserdampf getrieben. Das *p*-Nitrochlortoluol geht schwach gelb gefärbt über und wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 65°.

Durch Behandeln mit Brom wurde sie übergeführt in



p-Nitro-*o*-chlortoluol wurde mit 1 Molekül Brom im Einschlussrohr während etwa 4 Stunden genau auf 130—135° erhitzt. Das rothe, oft erst nach einigen Stunden erstarrende Reactionsproduct wurde, um die Bromwasserstoffsäure ganz zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Durch wiederholtes Abpressen wird dem Krystallbrei noch ein dickes, rothes Oel entzogen. Man krystallisirt aus verdünntem Alkohol um und erhält das Bromid in schönen, weissen

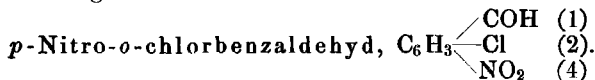
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

Krystalsäulen vom Schmelzpunkt 49 — 50°. In Wasser ist das Bromid fast unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig löslich. Leicht löst es sich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	33.53	33.80	—	—
H ₅	5	2.00	2.13	—	—
Cl	35.5	14.17	—	14.13	—
Br	80	31.94	—	31.84	—
N	14	5.59	—	—	5.67
O ₂	32	12.77	—	—	—
	250.5	100.00			

Digerirt man das Bromid während etwa 48 Stunden am Rückflusskühler mit einer wässrigen Bleinitratlösung, indem man auf 25 g Bromid mindestens 90 g Bleinitrat, in 1½ L Wasser gelöst, anwendet, so wird es übergeführt in

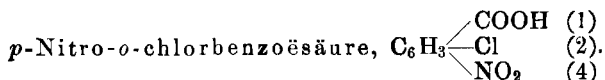


Der Aldehyd wird in Form eines gelblichen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeles erhalten, welches nach dem Abheben krystallinisch erstarrt. Geringe Mengen sind in der Bleisalzlösung enthalten und werden mit Aether extrahirt. Aus Ligroin krystallisirt der Aldehyd in Form von dünnen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 79°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	45.28	45.53	—	—
H ₄	4	2.16	2.47	—	—
Cl	35.5	19.14	—	19.06	—
N	14	7.55	—	—	7.27
O ₃	48	25.87	—	—	—
	185.5	100.00			

Alle drei Verbindungen, *p*-Nitro-*o*-chlortoluol, *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid, sowie der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in dieselbe, durch gleichen Schmelzpunkt identifieirte Nitrochlorbenzoësäure über.



Sie krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und schmilzt unter Wasser beim Erwärmen zu einem braunen Oele. Zur Reinigung

wurde die Säure in das Calciumsalz übergeführt, daraus mit Salzsäure abgeschieden und umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 138–139°.

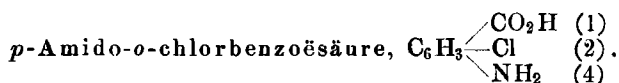
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	41.69	41.54	—	—
H ₄	4	1.98	2.17	—	—
N	14	6.95	—	7.17	—
O ₄	64	31.76	—	—	—
Cl	35.5	17.62	—	—	17.70
	201.5	100.00			

Das Silbersalz ergab:

Ber. für C ₇ H ₃ NO ₄ Cl. Ag	Ag	Versuch	
		I.	II.
	35.01	34.69	34.88

Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure ist bei dem Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat völlig beständig; unter diesen Bedingungen ist weder das Chloratom noch die Nitrogruppe derselben gegen Methoxyl auszutauschen.

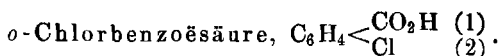


Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure lässt sich leicht in die entsprechende Amidosäure umwandeln. Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure wird zu dem Ende in verdünntem Ammoniak gelöst. Man fügt auf 1 Molekül der Säure 13 Moleküle Ammoniak hinzu, lässt 6½ Moleküle Eisensulfat in Wasser gelöst hinzufliessen und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade. Die von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirte Lösung des Ammoniumsalzes der gebildeten Amidosäure wird vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, wodurch die Amidosäure ausfällt.

Zur Reinigung wurde die Säure in überschüssiger Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Sodalösung abgeschieden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt sie bei 214.5°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	48.98	48.86	—	—
H ₆	6	3.50	3.55	—	—
Cl	35.5	20.70	—	—	20.54
N	14	8.16	—	8.51	—
O ₂	32	18.66	—	—	—
	171.5	100.00			



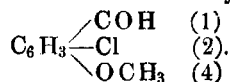
Die *p*-Amido-*o*-chlorbenzoësäure geht in *o*-Chlorbenzoësäure über, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit erwärmt. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, fügt man zweckmässig etwas Natriumbisulfidlösung hinzu, entfärbt nöthigenfalls mit Thierkohle, verdampft den Alkohol, fügt Wasser hinzu und säuert mit Schwefelsäure an. Aus der Flüssigkeit wurde die *o*-Chlorbenzoësäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie zeigt genau den für die *o*-Chlorbenzoësäure charakteristischen Schmelzpunkt bei 137° und die von dieser Verbindung angegebenen übrigen Eigenschaften.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	84	53.67	53.52	53.73	—	—
H ₅	5	3.20	3.98	3.39	—	—
Cl	35.5	22.68	—	—	21.96	22.40
O ₂	32	20.45	—	—	—	—
	156.5	100.00				

Es befindet sich demnach das Chloratom in der beschriebenen *p*-Nitrochlorbenzoësäure in der Orthostellung zur Carboxylgruppe, und mithin sind auch das *p*-Nitrochlorotoluol, das *p*-Nitrochlorbenzylbromid und der *p*-Nitrochlorbenzaldehyd als *o*-Chlorverbindungen anzusprechen, da alle drei sich in die gleiche *p*-Nitrochlorbenzoësäure überführen lassen. Dieser Nachweis stimmt mit den Resultaten überein, zu welchen Lellmann¹⁾ bei seinen Arbeiten gelangt ist.

o-Chloranisaldehyd²⁾,



Während die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure beim Erwärmen mit Natriummethylat nicht verändert wird, reagirt der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd leicht mit Natriummethylat. Nach etwa dreistündigem Erhitzen von äquimolekularen Mengen beider Verbindungen in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Reaction beendet. Die Flüssigkeit ist meist dunkel gefärbt, besonders, wenn dem *p*-Nitrochlorbenzaldehyd noch Spuren von *p*-Nitro-*o*-chlor-

¹⁾ loco cit.

²⁾ Aus dieser Verbindung besteht der grösste Theil des von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2361) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd beschriebenen Gemenges.

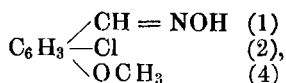
benzylbromid anhaften. Man verdunstet den Methylalkohol und treibt das Reactionsproduct mit Wasserdampf über.

Säuert man alsdann die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt, so gelingt es leicht, in dem Destillat durch die Diphenylamin- und Phenyldiaminreaction salpetrige Säure nachzuweisen. Das Reactionsproduct besteht zum weitaus grössten Theile aus *o*-Chloranisaldehyd, dem indessen kleine Mengen von unverändertem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd, wie schon bemerkt, mit grösster Hartnäckigkeit anhaften. Wendet man behufs Zersetzung der letzteren einen erheblichen Ueberschuss von Natriummethylat an, so bilden sich viel harzige Zersetzungsproducte. Am besten ist der *o*-Chloranisaldehyd durch wiederholtes Auflösen in concentrirter Natriumbisulfidlösung, Hinzufügen von Sodalösung und Destilliren im Dampfstrom von dem beigemengten *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd zu befreien. Indessen ist es auch heute noch nicht gelungen, diese Verbindung völlig abzutrennen. Die hierunter angeführten Elementaranalysen, welche diese Beimengung deutlich erkennen lassen, sind mit drei bis achtmal destillirten Producten ausgeführt; aber selbst die reinsten Präparate enthalten nach diesen Zahlen neben *o*-Chloranisaldehyd noch 2—3 pCt. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd. In diesem Falle ist Stickstoff darin qualitativ nicht mehr nachgewiesen, aber die ausgeführten quantitativen Stickstoffbestimmungen bestätigen diesen, aus den gefundenen Kohlenstoffprocenten berechneten Gehalt an *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd. Ein so beschaffener *o*-Chloranisaldehyd bildet lange weisse, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht, schwer in Wasser lösen und bei 62—63° schmelzen. Es ist bemerkenswerth, dass selbst eine erheblichere Verunreinigung des *o*-Chloranisaldehyds mit *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd den angegebenen Schmelzpunkt nicht beeinflusst.

Elementaranalyse:

	Versuch		Theorie					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₈	96	56.30	54.50	54.89	55.65	55.64	55.73	—
H ₇	7	4.11	4.47	4.51	4.52	4.32	4.29	—
O ₂	32	18.77	—	—	—	—	—	—
Cl	35.5	20.82	—	—	—	—	—	20.58
	170.5	100.00						

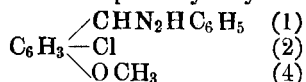
Bei der Analyse der hierunter beschriebenen Derivate des *o*-Chloranisaldehyds, nämlich des *o*-Chloranisaldoxims und des *o*-Chloranisphenylhydrazons, machen sich Spuren vorhandener Verunreinigungen, weil diese Körper ein höheres Molekulargewicht haben, weniger bemerkbar.

o-Chloranisaldoxim¹⁾

wird durch Digestion von *o*-Chloranisaldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt in schönen weissen Nadeln aus heissem Wasser und schmilzt bei 93°. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Aus der Lösung in Alkalilauge wird es durch Säuern unverändert abgeschieden.

Elementaranalyse:

Theorie		Versuch		
		I.	II.	III.
C ₈	96	51.75	51.76	—
H ₈	8	4.31	4.60	—
O ₂	32	17.25	—	—
Cl	35.5	19.13	—	18.98
N	14	7.55	—	—
	185.5	100.00		7.80

o-Chloranisphenylhydrazon²⁾,

Das Phenylhydrazinderivat, bereitet durch Erwärmen berechneter Mengen Phenylhydrazins und des Aldehyds, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es zu einem braunen Oel zusammen. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Am schnellsten erhält man die Verbindung rein, wenn man eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und wenig Natriumacetat hinzufügt.

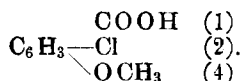
Elementaranalyse:

Theorie		Versuch		
		I.	II.	III.
C ₁₄	168	64.49	64.46	—
H ₁₃	13	4.99	5.22	—
N ₂	28	10.75	—	10.74
Cl	35.5	13.63	—	—
O	16	6.14	—	—
	260.5	100.00		13.80

¹⁾ Aus dieser Verbindung besteht zum grösseren Theil das von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2362) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim beschriebene Gemenge.

²⁾ Aus dieser Verbindung besteht zum grösseren Theil das von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2363) unter dem Namen Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds beschriebene Gemenge.

o-Chloranissäure¹⁾,



Der *o*-Chloranisaldehyd geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in *o*-Chloranissäure über, welche sich durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von Spuren anhaftender *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure trennen lässt.

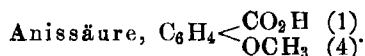
Die *o*-Chloranissäure ist in heissem Wasser fast unlöslich, dagegen wird sie von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen; sie sublimirt unzersetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C ₈	96	51.47		51.45	—
H ₇	7	3.75		4.22	—
Cl	35.5	19.03		—	18.98
O ₃	48	25.75		—	—
		186.5	100.00		

Analyse des Silbersalzes:

Ber. für C ₈ H ₆ ClO ₃ Ag		Gefunden
Ag	36.79	36.67 pCt.



Die *o*-Chloranissäure geht bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam in Anissäure über, welche, aus der alkalischen Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, an dem bei 181° (uncorr.) liegenden Schmelzpunkte und ihren sonstigen Eigenschaften leicht als solche zu erkennen war.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch
C ₈	96	63.13		62.96
H ₈	8	5.26		5.87
O ₃	48	31.58		—
		152	100.00	

Der wirkliche *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, welcher sich durch Oxydation der *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure gewinnen lässt, bedarf nunmehr einer weiteren Charakterisirung; ich werde versuchen,

¹⁾ Eine etwas verunreinigte *o*-Chloranilsäure ist von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2363) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure beschrieben.

mir eine etwas grössere Menge von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu beschaffen, um die Umsetzungen desselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

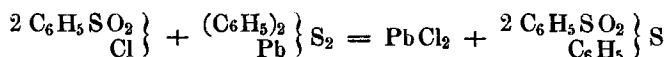
Herrn Dr. H. Zimmer, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, sage ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

129. Robert Otto: Verhalten der Chloranhydride organischer Sulfonsäuren gegen Thiophenole und Thioalkohole bei Gegenwart von Alkali.

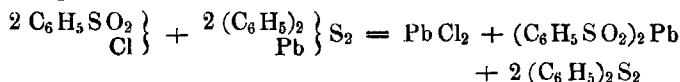
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher sich nach M. Georgescu¹⁾ bei Anwendung der Schotten'schen Methode in Gegenwart von Alkali durch Benzolsulfonchlorid die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe aromatischer Phenole vollzieht, liess es angezeigt erscheinen, zu versuchen, den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffrestes aromatischer Thiophenole durch den gleichen Rest zu ersetzen, wenn auch frühere Versuche, auf ähnlichem Wege zu Aethern aromatischer Thiosulfonsäuren zu gelangen, den gewünschten Erfolg nicht gehabt hatten. So setzten sich z. B. Benzolsulfonchlorid und Thiophenolblei keineswegs nach Gleichung:



zu Chlorblei und dem Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, dem sogenannten Benzoldisulfoxyd, sondern vielmehr entsprechend der Gleichung:



zu benzolsulfinsaurem Blei, Phenyldisulfid und Bleichlorid um²⁾.

¹⁾ Ueber Schwefligsäureester der arom. Reihe, diese Berichte XXIV, 416.

²⁾ G. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 2181.