

125. Theodor Posner: Ueber die Condensation von Nitromethan mit substituirten aromatischen Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 30. März.)

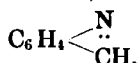
Während die aliphatischen Aldehyde, wie Henry ¹⁾ gezeigt hat, ziemlich heftig mit Nitromethan reagiren und unter einfacher Anlagerung nitrirte Alkohole bilden, ist die Einwirkung aromatischer Aldehyde weit träger und findet nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln, und zwar unter Wasserabspaltung, statt. Auf diese Weise erhielt Prieb ²⁾ Phenylnitroäthylen aus Benzaldehyd und Nitromethan.

Durch analoge Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan musste sich auf bequeme Weise das Dinitrostyrol,



erhalten lassen, und aus diesem hoffte ich durch Reduction zu dem kürzlich von Busch und Rast ³⁾ auf anderem Wege dargestellten Cinnolin gelangen zu können. Da es mir nicht gelungen ist, aus den Reductionsproducten des Dinitrostyrols, welches selbst auf dem angegebenen Wege leicht erhältlich ist, wohl charakterisirte Verbindungen zu isoliren, und ich durch andere Arbeiten an weiteren Versuchen auf diesem Gebiet verhindert bin, will ich kurz meine bisherigen Ergebnisse mittheilen.

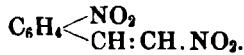
Während sich sowohl *o*- als *m*-Nitrobenzaldehyd unter Anwendung von Chlorzink ganz glatt mit Nitromethan condensiren lassen, und die Isolirung der entstehenden Condensationsproducte keine Schwierigkeit macht, gelang es mir auf keine Weise, auch nicht bei Anwendung anderer Condensationsmittel, andere substituirte aromatische Aldehyde zu dieser Reaction zu bringen. Bei allen Versuchen fand bei niedriger Temperatur keine Umsetzung statt, während bei höherem Erhitzen asphaltartige Massen resultirten, aus denen kein krystallisirbares Product zu erhalten war. Nur aus *o*-Amidobenzaldehyd entstand schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gut krystallisirende Verbindung, doch erwies sich dieselbe bei weiterer Untersuchung nicht als das erwartete Condensationsproduct mit Nitromethan, sondern als ein inneres Anhydrid des Amidobenzaldehyds,



¹⁾ Compt. rend. 120, 1265.

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 321.

³⁾ Diese Berichte 30, 521.

o-o-Dinitrostyrol (*o*-Nitrophenylnitroäthylen),

Erhitzt man 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 2 g Nitromethan mit 0.5 g Chlorzink im Einschussrohr 8—9 Stunden auf 160°, so erhält man eine breiige, fast schwarze Masse, welche beim Absaugen oder auf Thon ein braunes Pulver hinterlässt. Krystallisirt man dasselbe aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um, so erhält man hellbraune Kryställchen vom Schmp. 107°. Dieselben erwiesen sich nach ihrem Verhalten sowie bei der Analyse als identisch mit dem von Prieb's¹⁾ durch Nitrirung von Phenylnitroäthylen erhaltenen Körper, dessen Constitution als *o*-Nitroverbindung damit zugleich bewiesen ist.



Gef. » 7.0.

Bei den zahlreichen Versuchen, diesen Körper unter den verschiedensten Verhältnissen zu reduciren, trat stets ein süßlicher, chinolinartiger Geruch auf, der auf die Bildung cyclischer Basen hindeutete, doch gelang es mir nicht, solche Verbindungen zu isoliren.

Zum gleichen Zweck versuchte ich durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumnitromethan das *o*-Nitrophenylnitroäthan darzustellen, doch zeigte es sich, dass bei dieser Reaction stets zwei Moleküle Nitrobenzylchlorid mit einem Molekül Nitromethan in Verbindung treten. Dies entspricht den Erfahrungen von Lellmann und Schleich²⁾ sowie von Reissert³⁾, welche nachwiesen, dass bei Einwirkung äquimolekularer Mengen Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester stets die Dinitrobenzylverbindung erhalten wird, indem die zuerst entstehende Monoverbindung vermöge ihrer stärkeren Acidität das Natrium einer weiteren Menge Natriummalonsäureesters an sich reisst und nun mit einem zweiten Molekül der Nitroverbindung von neuem reagirt. Jedoch gelang es im vorliegenden Falle nicht, nach der Methode von Reissert durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Natriumnitromethan zum Mononitrobenzylnitromethan zu gelangen, sondern auch unter diesen Bedingungen bildete sich stets die disubstituirte Verbindung.

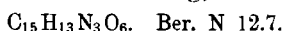
Di-*o*-nitrobenzylnitromethan, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{CH.NO}_2$. Man löst 1.2 g Natrium in 20 ccm absoluten Alkohols und fügt nach dem Erkalten 3 g Nitromethan hinzu. Hierbei scheidet sich Natriumnitromethan als dicker flockiger Niederschlag ab. Nun giebt man hierzu ohne weiteres eine Lösung von 8.6 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 20 ccm absoluten Alkohols. Hierbei wird die Masse wieder dünn-

¹⁾ Ann. d. Chem. 225, 350.

²⁾ Diese Berichte 20, 438.

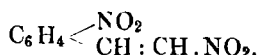
³⁾ Diese Berichte 29, 633.

flüssig und färbt sich hellbraun. Man erhitzt etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und filtrirt noch heiss von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Die dunkelbraune Flüssigkeit scheidet beim Erkalten erst schmierige Producte und schliesslich bräunliche Krystallwarzen ab. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen und die Krystalle, die jetzt in Alkohol fast unlöslich sind, durch Auskochen mit Alkohol von Schmieren befreit. Die Substanz lässt sich umkrystallisiren, indem man sie in einer geringen Menge siedenden Chloroforms löst, das 2 bis 3-fache Volumen Aether zusetzt, und erkalten lässt. Dunkelgelbe Kryställchen vom Schmp. 140—141.5^o, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Wasser und Eisessig; leicht löslich in Chloroform.

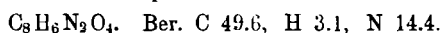


Gef. » 12.4.

ω -*m*-Dinitrostyrol (*m*-Nitrophenylnitroäthylen).



Man erhitzt 5 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 2 g Nitromethan mit 0.5 g Chlorzink drei Stunden im Einschlussrohr auf 150^o. Der kaffeebraune breiige Rohrinhalt wird auf Thon abgesogen, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, mit Wasser wieder ausgefällt und nun aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Die bräunlichen Krystalle vom Schmp. 122—124^o erwiesen sich als die erwartete Verbindung und identisch mit dem von Friedländer und Lazarus¹⁾ aus *m*-Nitrozimmtsäure und Salpetersäure erhaltenen Product.



Gef. » 50.2, » 3.6, » 14.3.

Auch von dieser Verbindung erhielt ich keine Reductionsproducte.

Unter ähnlichen Bedingungen liess ich *m*-Amidobenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd auf Nitromethan einwirken, konnte jedoch, wie schon erwähnt, keine isolirbaren Verbindungen erhalten.

Anhydro-*o*-amidobenzaldehyd, $C_6H_4 \begin{array}{l} \leftarrow N \\ \leftarrow CH \end{array}$. Als *o*-Amido-

benzaldehyd mit Nitromethan und Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen wurde, zeigte sich eine reichliche, fast weisse Abscheidung, die bei weiterem Stehen noch zunahm. Wie die weitere Untersuchung ergab, war das Nitromethan nicht in Reaction getreten, sondern der neue Körper war lediglich durch Einwirkung des Chlorzinks auf den *o*-Amidobenzaldehyd entstanden. Thatsächlich erhielt ich dieselbe Substanz, als ich *o*-Amidobenzaldehyd in absolutem Aether löste und mit Chlorzink in einem fest ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 333.

geschlossenen Gefäß unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen liess. Der Rohrinhalt wird nach dem Verdunsten des Aethers mit lauwarmem Wasser verrieben, um alles Chlorzink zu lösen. Hierdurch wird das Reactionsproduct zuweilen schmierig, doch erhält man es beim Verreiben mit Alkohol leicht wieder fest. In jedem Fall wird die Masse nun mit kaltem Alkohol verrieben. Hierbei löst sich ein Theil mit gelber Farbe auf und kann aus der Lösung mit Wasser in hellgelben Flocken wieder ausgefällt werden. Diese Substanz, die stark zinkhaltig ist, wurde nicht näher untersucht. Das in Alkohol unlösliche Pulver wird nach dem Trocknen in viel siedendem Essigester gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Ligroin versetzt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden haben sich massive, hellgelbe, durchsichtige Krystalle abgeschieden, die bei 214° schmelzen und allem Anschein nach den Anhydro-*o*-amidobenzaldehyd von der angegebenen Formel darstellen. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform, etwas leichter löslich in siedendem Essigester und leicht löslich in Eisessig.

C_7H_5N . Ber. C 81.5, H 4.8, N 13.6.

Gef. » 79.8, » 5.2, » 14.6.

Da die Substanz sehr schwer rein zu erhalten ist und mir nur kleine Mengen derselben zur Verfügung standen, stimmen die Analysenresultate nur annähernd mit den berechneten Werthen überein, doch hat der Körper schon nach seiner Bildungsweise zweifellos die angegebene Zusammensetzung.

Bei der Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Essigsäure erhielt Rudolph ¹⁾ angeblich eine krystallinische Base, der er die Formel C_7H_5N und die vorher angegebene Constitution zuertheilt. Die Verbindung, von der übrigens weder eine Analyse noch irgend welche sonstigen Eigenschaften angegeben werden, kann mit der vorliegenden nicht identisch sein, da die von Rudolph erhaltene Base mit Wasserdampf leicht flüchtig sein soll. Ueberhaupt ist die Existenz der Rudolph'schen Base zweifelhaft, denn Friedländer und Henriques ²⁾ haben bei Wiederholung der Versuche dieselbe nicht erhalten können. Dagegen geben die zuletzt genannten Autoren an ³⁾, dass bei der Reduction des Nitrobenzaldehyds unter Umständen ein amorphes Condensationsproduct des Amidobenzaldehyds entsteht, das nicht näher untersucht wurde und vielleicht mit vorliegender, nur schwierig krystallisirender Verbindung identisch ist.

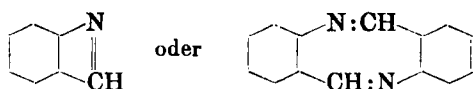
Für die von mir erhaltene Verbindung C_7H_5N , die jedenfalls aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Austritt von Wasser entstanden ist,

¹⁾ Diese Berichte 13, 311.

²⁾ Diese Berichte 15, 2105.

³⁾ l. c. und 15, 5272.

waren folgende beiden Formeln möglich, je nachdem der Wasser-
austritt innerhalb eines oder zwischen zwei Molekülen stattgefunden hatte:



Da die Substanz in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, ausserordentlich schwer, in letzterem aber nicht unverändert löslich ist, war dieselbe zu einer Molekularbestimmung ungeeignet. Es wurde daher versucht, ein Derivat der Verbindung von bequemeren Eigenschaften zu erhalten.

Acetylanhydro-*o*-amidobenzaldehyd, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ C \end{matrix} .COCH_3$.

Kocht man die vorstehend beschriebene Verbindung eine Stunde lang am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und schüttelt die erhaltene Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser, so scheidet sich eine fast weisse Schmiere aus, die mit der Zeit erstarrt. Das Product lässt sich durch Lösen in heissem Alkohol oder Holzgeist und Verdünnen der heissen Lösung mit Wasser umkrystallisiren. MikrokrySTALLINISCHES, weisses Pulver vom Schmp. 210° , leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Essigester, wenig löslich in Wasser und Aether. Trotzdem der Schmelzpunkt dem der Ausgangssubstanz sehr nahe liegt, zeigen die völlig veränderten Löslichkeitsverhältnisse, sowie die ausgeführte Stickstoffbestimmung, dass nicht der unveränderte Ausgangskörper vorliegt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die neue Substanz ein Acetylderivat von der angegebenen Formel:

C_9H_7NO . Ber. N 9.7. Gef. N 10.5.

Herr cand. Biltz hatte die Liebenswürdigkeit mit dem noch vorhandenen Rest der Acetylverbindung eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Eisessig auszuführen. 0.1125 g der Substanz, gelöst in 24.95 g Eisessig, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.065° . Dies entspricht einem Molekulargewicht von 175, während sich 155 für die angegebene monomolekulare Formel berechnet, die demnach wohl sicher vorliegt. Weitere Bestimmungen konnten wegen Substanzmangel leider nicht mehr ausgeführt werden.

Die leichte Ersetzbarkeit des am Kohlenstoff stehenden Wasserstoffs durch Acetyl würde ein Analogon darstellen zu der von Victor Meyer¹⁾ gemachten Beobachtung, dass $:CH$ -Gruppen in aromatischen Kohlenwasserstoffen acetylirbar sind, wenn beide *o*-Stellungen zu denselben substituiert sind.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3212 und 29, 846.