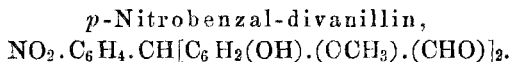


321. M. Rogow: Ueber Dialdehyde, welche durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxaldehyde entstehen.

II. Mittheilung: Ueber die Einwirkung von *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd auf Vanillin¹⁾.

(Eingegangen am 22. Mai 1902.)

In der ersten Mittheilung wurde über ein Condensationsproduct berichtet, das sich in Gegenwart von Zinkchlorid aus 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Vanillin unter Austritt von 1 Mol. Wasser gebildet hatte. Auf dieselbe Weise wurden nun *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd mit Vanillin condensirt. Von der in der ersten Mittheilung beschriebenen Condensation unterscheiden sich die beiden Letzteren dadurch, dass sie schon bei einer niedrigeren Temperatur verlaufen und ausserdem eine beträchtlich bessere Ausbeute an den Condensationsproducten liefern. Dass *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd sich in manchen Fällen leichter condensiren als Benzaldehyd, ist wiederholt beobachtet worden. So lassen sich nach Aug. Bischler²⁾ Benzaldehyd und *p*-Toluidin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht condensiren, dagegen wirken unter diesen Bedingungen *p*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd auf *p*-Toluidin unschwer ein. Wie A. v. Baeyer beobachtet und O. Tschacher³⁾ bestätigt hat, condensirt sich *m*-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, dagegen ist Benzaldehyd, wie bekannt, zu dieser Condensation unfähig. Nach F. Stolz⁴⁾ verhält sich der *p*-Nitrobenzaldehyd in dieser Beziehung analog dem *m*-Nitrobenzaldehyd⁵⁾.



20 g Vanillin + 10 g *p*-Nitrobenzaldehyd + 10 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurden in einem Mörser innig verrieben, dann in einem Kolben bei der Temperatur des siedenden Wasserbades 30 Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit 50 ccm 80-procentiger Essigsäure erhitzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, abgesaugt, der Rückstand nach dem Auskochen mit 50 ccm Alkohol in 1-procentiger Natronlauge gelöst, vom Ungelösten abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gut gewaschen, abgesaugt, mit 100 ccm Alkohol gekocht, auf gewöhnliche

¹⁾ I. Mittheilung: diese Berichte 34, 3881 [1901].

²⁾ ibid. 20, 3304 [1887]; 21, 3207 [1888].

³⁾ ibid. 19, 2463 [1886]; 21, 188 [1888].

⁴⁾ D. R.-P. 40340, diese Berichte 20, Ref. 615 [1887].

⁵⁾ Vergl. auch H. Weil, diese Berichte 28, 207 [1895].

Temperatur abgekühlt, abgesaugt und im Toluolbade bis zum constanten Gewicht getrocknet. Bei zwei Darstellungen wurden auf diese Weise 10.7 g und 12.5 g analysenreiner Substanz gewonnen.

0.2918 g Sbst.: 0.6731 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.4128 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 710 mm).

C₂₃H₁₉O₈N. Ber. C 63.13, H 4.38, N 3.21.

Gef. » 62.91, » 4.82, » 2.92.

p-Nitrobenzaldivanillin schmilzt unter Zersetzung und Schwarzwerden bei 276° (corr.); aus Acetonlösung mit Wasser gefällt, scheidet es sich in Blättchen ab. Es ist wenig löslich in Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Aethylalkohol, Aether, Chloroform, Essigester, Benzol und Ligroin. Der farblose Körper löst sich in Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak mit gelber Farbe und wird mit verdünnter Salzsäure farblos herausgefällt; concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit grünlich-gelber Farbe, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet er sich farblos ab. *p*-Nitrobenzaldivanillin reducirt eine alkalisch-ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erhitzen.

p-Nitrobenzal-divanillin-hexacetat,

NO₂.C₆H₄.CH[C₆H₂(O.CO.CH₃).(OCH₃).CH(O.CO.CH₃)₂]₂.

p-Nitrobenzaldivanillin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und mit einer Lösung von 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in 1.5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Die entstandene Lösung, die sich stark erwärmt hatte, wurde noch in warmem Zustande in viel Wasser hineingegossen, der ausgefallene Niederschlag am nächsten Tage abgesaugt, 1½ Stunden mit 1-procentiger Natronlauge behandelt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt, mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht, einige Mal aus heisser, verdünnter Essigsäure und einige Mal aus einem Gemisch von Aceton mit Petroläther umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die Substanz 1½ Stunden im Toluolbade getrocknet.

0.2769 g Sbst.: 0.5885 g CO₂, 0.1245 g H₂O.

C₃₅H₃₅O₁₆N. Ber. C 57.91, H 4.76.

Gef. » 57.96, » 5.03.

Der Körper schmilzt bei 205.5–207° (corr.), bildet, aus viel heissem Alkohol oder aus einem Gemisch von Aceton mit Petroläther umkrystallisirt, feine, mikroskopische Prismen, ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol, wenig löslich in heissem Aether, heissem Aethylalkohol, sehr schwer löslich in heissem Ligroin.

m-Nitrobenzaldivanillin.

20 g Vanillin + 10 g *m*-Nitrobenzaldehyd + 10 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurden, innig gemischt, in einem Kolben bei der

Temperatur des siedenden Wasserbades ein Mal 36, ein anderes Mal 42 Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit 50 ccm Alkohol ausgekocht und dann durch einmaliges Lösen in heissem Eisessig und Fällen mit heissem Wasser umkrystallisirt. Zum Schluss wurde noch mit wenig Alkohol ausgekocht. Nach dem Trocknen im Toluolbade bis zum constanten Gewicht war der Körper analysenrein und wog bei den beiden verschiedenen Darstellungen 10 g und 10.7 g.

0.2523 g Sbst.: 0.5833 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₂₃H₁₉O₃N. Ber. C 63.13, H 4.38.

Gef. » 63.05, » 4.74.

m-Nitrobenzaldivanillin schmilzt unter Zersetzung und Schwarzwerden bei 266.5⁰ (corr.), bildet, aus heisser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, mikroskopische Nadeln, ist wenig löslich in heissem Eisessig, sehr schwer in heissem Aethylalkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und Ligroïn. Der farblose Körper ist löslich in Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe; er reducirt eine alkalisch-ammoniakalische Silberlösung in der Kälte im Vergleich zum *p*-Nitrobenzaldivanillin sehr schwer, Fehling'sche Lösung beim Kochen während 10 Minuten fast garnicht.

m-Nitrobenzal-divanillin-hexacetat.

m-Nitrobenzaldivanillin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, 15 Minuten auf 40—50⁰ erwärmt, die entstandene Lösung in noch warmem Zustande in viel Wasser hineingegossen, der ausgefallene Niederschlag nach einigen Tagen abgesaugt, mit einprocentiger Natronlauge 2 Stunden behandelt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt, durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit heissem Wasser umkrystallisirt, getrocknet, dann successive mit Ligroïn und Aether ausgekocht, schliesslich wurde noch ein Mal durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Trocknen während 1½ Stunden im Toluolbade wurde der Körper analysirt.

0.3055 g Sbst.: 0.6502 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

C₃₅H₃₅O₁₆N. Ber. C 57.91, H 4.76.

Gef. » 58.04, » 4.81.

m-Nitrobenzaldivanillinacetat schmilzt bei 154—155⁰ (corr.), krystallisirt aus Aethylalkohol in kleinen Prismen, ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol, schwieriger in heissem Aethylalkohol, schwer in heissem Aether, sehr schwer in heissem Ligroïn.

Bis-phenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldivanillins,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} [\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot (\text{OCH}_3) \cdot (\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

Zu 3 g *m*-Nitrobenzaldivanillin wurden in einem Kölbchen 20 ccm Eisessig und 5 ccm Phenylhydrazin zugegeben. Die Masse, die sich stark erwärmt hatte, wurde stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasser durchgeschüttelt, abgesaugt, mit Alkohol gekocht, vom Ungelösten heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach dem Erkalten wurde an demselben Tage abgesaugt und noch ein Mal auf dieselbe Weise aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, abgesaugt, 1½ Stunden im Toluolbade getrocknet und analysirt.

0.3137 g Stbst.: 0.7826 g CO_2 , 0.1457 g H_2O .

$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. C 68.02, H 5.06.

Gef. » 68.04, » 5.20.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226° (corr.), ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, schwieriger in heissem Benzol, schwer löslich in heissem Aethylalkohol, heissem Aether, sehr schwer in heissem Ligroin.

Das Studium der in dieser Mittheilung beschriebenen Dialdehyde wird von mir fortgesetzt.

322. Joachim Biehringer und Albert Busch: Ueber eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 22. Mai 1902)

Für die Sandmeyer'sche Reaction der Diazokörper werden bekanntlich Kupferoxydulverbindungen oder nach der von Gattermann angegebenen Modification Säuren bezw. deren Alkalisalze unter Zusatz von feinvertheiltem Kupfer angewandt. Alle diese Verbindungen sind, wenn auch in verschiedenem Maasse, ionisirbar und reagiren, falls wir nur das Ende des ganzen Vorganges in's Auge fassen, mit der Diazoverbindung in der Art, dass ihr Anion an die Stelle der N_2Ac -Gruppe in der Letzteren tritt.

Neben dieser Hauptreaction treten jedoch, wenn auch in geringerem Maasse, noch andere Umsetzungen auf, welche sich vornehmlich in zwei Richtungen bewegen. Es ist dies einmal die Bildung von Diphenyl, welches als Nebenproduct bei einer Anzahl von Reactionen der Diazobenzolsalze auftritt und als Hauptproduct entsteht, wenn man Kupferpulver auf Diazobenzolsulfat in wässrig-alkoholischer