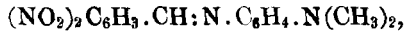


282. Franz Sachs und Emil Sichel: Ueber *p*-substituirte  
*o*-Nitrobenzaldehyde.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1904.)

In zwei vorangehenden Mittheilungen hatten F. Sachs und R. Kempf<sup>1)</sup> die Darstellung des 2.4-Dinitrobenzaldehydes und seine Eigenschaften ausführlich besprochen. Sie gewannen ihn, indem sie *o,p*-Dinitrotoluol mit Nitrosodimethylanilin condensirten und das Reactionsproduct, das Dimethylamidoanil des Dinitrobenzaldehydes,



durch verdünnte Salpetersäure in Dinitrobenzaldehyd und Dimethylphenylendiamin zerlegten. Ferner war von ihnen aus einem Reductionsproducte seines Oxims, dem *p*-Amido-*o*-nitrobenzaldoxim, sowohl nach der Sandmeyer'schen Reaction, als auch nach einer eigenthümlichen, bisher für dieses Product specifischen Reaction der *p*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd<sup>2)</sup> gewonnen worden. Wenn man dieses Oxim nämlich mit Eisenchlorid und Salzsäure in der Hitze behandelt, wird die Aminogruppe glatt durch Chlor ersetzt. Diese Reaction wurde früher unter anderem auch so erklärt, dass sich aus dem bei der Behandlung mit Salzsäure freiwerdenden Hydroxylamin durch Eisenchlorid salpetrige Säure bilde, welche ihrerseits diazotirend wirke u. s. w. Für diese Vermuthung haben sich jedoch keine Beweise erbringen lassen, sodass wir heute der Meinung sind, hier eine wohl ziemlich seltene Reaction der Aminogruppe vor uns zu haben.

Es gelang uns nach ähnlicher Vorschrift, durch Erhitzen des Nitroamidobenzaloxims mit Ferrisulfat und Bromwasserstoffsäure in ziemlich guter Ausbeute den *p*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd zu erhalten, der bisher noch unbekannt war, und welcher zur Zeit wegen seiner leichten Ueberführbarkeit in Dibromindigo ein besonderes Interesse beanspruchte; sind doch in den letzten Jahren eine grosse Zahl von Patenten auf die Darstellung von Bromindigo angemeldet worden. Zur Ueberführung der Halogennitrobenzaldehyde in die entsprechenden Indigopräparate bedienten wir uns sehr vortheilhaft der Vorschrift eines neuen Patentes der Société chim. des usines du Rhône<sup>3)</sup>. Hiernach wird aus dem Aldehyd durch Condensation mit Aceton in Gegenwart von alkalisch reagirenden Salzen, wie z. B. Trinatriumphosphat, das entsprechende Milchsäureketon dargestellt und hieraus durch freies Alkali, oder in unserem Falle durch Erhitzen mit Soda-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1224, 2704 [1902]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3299 [1903].

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1299 (D. R.-P. No. 146294).

lösung, der Indigo gewonnen. Wir können die Angaben des Patentes betreffend den glatten Reactionsverlauf in vollem Umfang bestätigen.

Auch in anderer Richtung haben wir den Chlor- und den Brom-Nitrobenzaldehyd eingehender untersucht. So besonders auf das Verhalten gegen Licht. Wir konnten hier die von Ciamician und Silber<sup>1)</sup>, sowie von Sachs und Kempf<sup>2)</sup> beobachteten Thatsachen wiederfinden, nämlich dass sich aus dem Aldehyd in Benzollösung die entsprechende *o*-Nitrosobenzoëssäure, in alkoholischer Lösung ihr Ester und aus dem Anil in Benzollösung ihr Anilid bildet. Ja die Umlagerung ging bei den substituirten Aldehyden beinahe noch leichter vor sich als beim Nitrobenzaldehyd selbst. So genügte z. B. beim Chlornitrobenzylidenanilin eine Exposition von nur 1½ Minuten bei Decembersonne, um einen deutlichen Farbenschlag von hellgelb zu carmoisinroth hervorzurufen.

Schliesslich haben wir die Halogennitrobenzaldehyde und den Dinitrobenzaldehyd der Reduction unterworfen, und zwar bedienten wir uns hierbei des ausgezeichneten Verfahrens von Knecht<sup>3)</sup> mit Titanchlorid in salzsaurer Lösung; wir erhielten so Halogenamidobenzaldehyd und einen bisher noch unbekanntem Nitroamidobenzaldehyd. Da dieser keine Indigoreaction gab, muss in ihm die *o* ständige Nitrogruppe reducirt worden sein, die Substanz ist daher als *o*-Amido-*p*-nitro-benzaldehyd zu bezeichnen. Auch bei der Reduction der Bisulfitverbindung des Dinitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Schlemmkreide wurde das gleiche Reductionsproduct erhalten.

#### Experimenteller Theil.

##### I. Darstellung des 4-Nitro-2-amido-benzaldehydes, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>).CHO.

###### A. Reduction des Dinitrobenzaldehydes mittels Titanchlorid.

66 g einer 14-procentigen, käuflichen Titanchloridlösung wurden mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt und mit ausgekochtem Wasser zum Liter verdünnt. Zu der kochenden Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Kohlensäure eine heisse alkoholische Lösung von 1.96 g Dinitrobenzaldehyd gegeben. Die tiefblaue Titanlösung wurde fast momentan entfärbt; durch Zugabe von überschüssigem Natriumacetat krystallisirte nach dem Erkalten der Nitroamidobenzaldehyd in rothgelben Flittern aus. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol und Verdampfen des Letzteren erhielten wir 0.8 g Nitroamidobenzaldehyd, was einer Ausbeute von 50 pCt. entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2040 [1901]; vergl. auch 36, 4373 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2704 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2712 [1902].

In Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, krystallisirt der Aldehyd aus heissem Wasser in äusserst feinen, zusammengelagerten Nadeln, die bei 124° schmelzen. Leicht diazotirbar, giebt der Aldehyd mit dem Höchster R-Salze einen rothen Farbstoff. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihm nur äusserst schwach reducirt, fuchsinschwefelige Säure roth gefärbt; mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd nicht flüchtig. Die Analyse der im Dampfschrank getrockneten Substanz ergab:

0.1637 g Sbst.: 0.3029 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.1440 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.60, H 3.62, N 16.87.

Gef. » 50.46, » 3.69, » 16.71.

In verdünnter Aceton-Lösung mit einem Tropfen Natronlauge versetzt, giebt der Aldehyd keine Indigoreaction, woraus folgt, dass die Reduction die o-ständige Nitro-Gruppe betroffen hat.

*B. Reduction der Bisulfitverbindung des Dinitrobenzaldehyds mit Ferrosulfat und kohlen-saurem Calcium.*

12 g Bisulfitverbindung des Dinitrobenzaldehyds<sup>1)</sup> liess man in wässriger Lösung unter anhaltendem Rühren zu einem kochenden Gemenge von 68 g Ferrosulfat, 25 g fein gepulvertem, kohlen-saurem Calcium und 500 g Wasser durch einen Tropftrichter langsam zufließen. Unter lebhafter Kohlensäure-entwicklung ging die Reduction von statten, und nach sofortigem heissem Auspressen fielen aus dem Filtrat alsbald rothe Flocken aus, die sich mit dem oben beschriebenen Nitroamidobenzaldehyd identisch erwiesen. Dampfte man das Filtrat des Nitroamidobenzaldehyds nach dem Ansäuern mit Salzsäure etwas ein, so fiel ein rothbrauner Körper aus, der, in den meisten organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich, aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser wieder gefällt wird; ohne vorher zu schmelzen, verbrennt er erst bei äusserst hoher Temperatur. Auf Grund der Analysenzahlen gelang es nicht, eine Formel aufzustellen, indess stellt der Körper wohl ein Condensationsproduct obigen Aldehyds dar.

*II. Derivate des Nitro-amido-benzaldehyds.*

A. 4-Nitro-2-amidobenzaldehyd-Benzyl-phenyl-hydrazon,  
(NH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.83 g Nitroamidobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge essigsäurem Benzylphenylhydrazin versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1229 [1902]. Auch ohne langes Schütteln ist diese erhältlich, indem man eine sehr concentrirte Lösung des Dinitrobenzaldehyds in Natriumbisulfit unter starkem Umrühren einträgt.

wurden 1.3 g dunkel-violetter Krystalle abfiltrirt, einer Ausbeute von 77 pCt. entsprechend. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von zwei Theilen Alkohol und einem Theil Wasser wurden glänzende, violette Täfelchen erhalten, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 155° schmelzen.

0.1753 g Sbst.: 0.4466 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1734 g Sbst.: 23.9 ccm N (17°, 763.5 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 69.43, H 5.20, N 16.18.  
Gef. » 69.48, » 5.43, » 16.09.

B. 4-Nitro-2-amido-benzaldehyd-semicarbazon,  
(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>.

0.66 g Nitroamidobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von 0.44 g salzsaurem Semicarbazid, sowie der gleichen Menge Kaliumacetat versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Am anderen Tage wurde die theoretische Ausbeute (0.93 g) rothgelber Krystalle abfiltrirt, aus heissem Eisessig wurden sie hellgelb erhalten. Im Capillarrohr erhitzt, färben sie sich von 330° an dunkler, sintern zusammen, um sich bei ca. 390° zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1763 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.2794 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1386 g Sbst.: 36.9 ccm N (20°, 767 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 43.05, H 4.04, N 31.39.  
Gef. » 43.22, » 4.16, » 31.41.

C. 4-Nitro-2-amido-benzaldoxim, (NH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.OH.

Die alkoholische Lösung von 0.83 g Nitroamidobenzaldehyd wurde mit einer Lösung von 0.35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.27 g Soda in Wasser versetzt und die Mischung nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Kochsalzes eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten erstarrte durch Zusatz einiger Tropfen Wasser die ganze Masse, und der abgesaugte gelblich-braune Krystallbrei ergab eine quantitative Ausbeute an Oxim. In Alkohol und Aceton leicht löslich, wurde das Product aus einer Mischung von 2 Theilen Aceton und 1 Theil Wasser umkrystallisirt und in hellgelben Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 193° lag.

0.1464 g Sbst.: 29.56 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 23.24. Gef. N 22.98.

D. 4-Nitro-2-amido-benzyliden-anilin,  
(NH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.83 g Nitroamidobenzaldehyd, in 0.5 g frisch destillirtem Anilin gelöst, wurden 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen und einstündigem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrte die

ganze Masse zu einem dunkelrothen Krystallbrei, der, abgesaugt, mit Alkohol, Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen, nach dem Trocknen die theoretische Ausbeute Anil ergab, das sich aus heissem, verdünntem Alkohol in prächtig rotheu Krystallen abschied. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

0.1630 g Sbst.: 0.3879 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 64.68, H 4.60.

Gef. » 64.90, » 4.72.

### III. Derivate des 2-Nitro 4-chlor-benzaldehyds<sup>1)</sup>.

#### A. 2-Nitro-4-chlor-benzaldoxim, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.CH:N.OH.

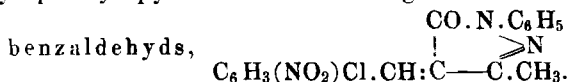
1.9 g Nitrochlorbenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda versetzt; nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Kochsalzes kochte man <sup>5</sup>/<sub>4</sub> Stunden auf dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten wurden 2 g gelber Krystalle erhalten, mithin eine Ausbeute von 98 pCt. der Theorie. Aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirt das Oxim in silberglänzenden, zusammengelagerten Fasern, die bei 172° schmelzen.

0.1920 g Sbst.: 0.2934 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 41.88, H 2.51.

Gef. » 41.68, » 2.67.

#### B. Methyl-phenyl-pyrazolonverbindung des 2-Nitro-4-chlor-benzaldehyds,



1.8 g Nitrochlorbenzaldehyd wurden mit 1.7 g Methylphenylpyrazolon 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden in Eisessig am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs hellrothe Farbe der Lösung schlug in tiefdunkelroth um, und nach dem Erkalten wurden mit etwas Eis dunkelrothe Krystalle gefällt, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 180° schmolzen. Die Ausbeute betrug 2.25 g = 66 pCt. der Theorie.

0.1569 g Sbst.: 0.3425 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.1485 g Sbst.: 15.7 ccm N (19.5°, 756 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 59.30, H 3.49, N 12.21.

Gef. » 59.53, » 3.55, » 12.06.

#### C. 2-Nitro-4-chlor-benzyliden-anilin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Man trug 1.9 g Nitrochlorbenzaldehyd in 1 g heisses Anilin ein und erwärmte die tiefdunkelrothe Lösung kurze Zeit. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse und ergab 2.2 g Anil, mithin 85 pCt. der

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 36, 3299 [1903].

Theorie. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden gelblich-weiße Nadeln erhalten, die bei 93° schmolzen.

0.1673 g Sbst.: 0.3661 g CO<sub>2</sub>, 0.0537 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 59.77, H 3.44, N 10.65.

Gef. » 59.68, » 3.59, » 10.50.

Ueber die Veränderung dieses Körpers durch Einwirkung des Lichts wird weiter unten im Zusammenhang berichtet.

D. 2-Nitro-4-chlor-phenylmilchsäureketon,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.

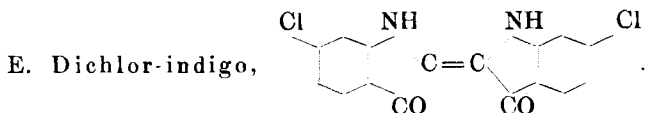
4.5 g Nitrochlorbenzaldehyd wurden [in 60 g Aceton gelöst und mit 20 g Wasser, wie 30 g gestossenem Eis versetzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2 g Trinatriumphosphat in 10 g lauwarmem Wasser gegeben. Nach Verlauf einer halben Stunde war die hellgelbe Farbe der Lösung in ein schmutziges Gelbroth umgeschlagen, und nun wurde nach Zugabe von 6 ccm verdünnter Salzsäure das Aceton auf dem Wasserbade abdestillirt. In einer guten Kältemischung erstarrte das zurückbleibende schwarzrothe Oel nach Verlauf einer Viertelstunde. In Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt das Keton aus kochendem Wasser in einige Centimeter langen, fächerartig zusammengelagerten, weissen Spiessen. Die Ausbeute betrug 93 pCt. der Theorie; der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Substanz lag bei 76°.

0.1673 g Sbst.: 0.3013 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.1692 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 49.26, H 4.14, N 5.76.

Gef. » 49.12, » 4.09, » 5.86.

In heisser, essigsaurer Lösung giebt das Keton beim Versetzen mit überschüssigem Phenylhydrazin ein rothes Hydrazon.



Beim Versetzen einer heissen Lösung des Nitrochlorphenylmilchsäureketons mit einigen Tropfen Natronlauge oder etwas Soda schied sich der Indigo sofort in rothvioletten Flocken ab, die abfiltrirt und mit viel heissem Wasser gewaschen wurden. Das Filtrat war schwach gelb gefärbt. Bei 160—200° getrocknet, bildet der Indigo ein veilchenblaues Pulver, das, auf dem Platinblech erhitzt, erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, verbrennt. Die Lösung des Indigos in heissem Nitrobenzol erscheint bläulich violett, in concentrirter

Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen tief dunkelgrün und lässt nach dem Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit wieder den Indigo in violetten Flocken fallen. Aus einer heissen, rothvioletten Lösung in Anilin krystallisirt er nach dem Erkalten in mikrokrystallinischen Nadeln; beim trocknen Erhitzen im Vacuum ist er etwas sublimirbar. Zur Analyse wurde die Substanz gut ausgewaschen, da sie sich nicht umkrystallisiren liess.

0.2078 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1164 g Sbst.: 0.0997 g AgCl.

$C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$ . Ber. Cl 21.41, N 8.48.

Gef. » 21.18, » 8.42.

F. 2-Nitro-4-chlor-zimmtsäureketon,  
 $NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

Man erwärmte 2 g Nitrochlorphenylmilchsäureketon mit 20 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit und verkochte das Essigsäureanhydrid mit Wasser. Ohne jede Neutralisation fiel nach dem Abkühlen das Zimmtsäureketon in weissen Flittern aus, von denen 1.4 g (= 75 pCt. der Theorie) gewonnen wurden. Das Keton krystallisirt aus kochendem Wasser, besser aus heissem, verdünntem Alkohol, in sternförmig gruppirten, langen Spiessen und schmilzt bei 102°. Mit essigsauerm Phenylhydrazin erwärmt, liefert es ein rothes, äusserst voluminöses Hydrazon:

0.1527 g Sbst.: 0.2994 g  $CO_2$ , 0.0479 g  $H_2O$ . — 0.2148 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{10}H_8O_3NCl$ . Ber. C 53.19, H 3.57, N 6.22.

Gef. » 53.47, » 3.43, » 6.52.

IV. Darstellung des 2-Nitro-4-brom-benzaldehyds,  $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$ .

Man versetzte 19 g 2.4-Nitroaminobenzaloxim mit einer Lösung von 100 g Ferrisulfat in 250 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure und destillirte die Mischung mit Wasserdampf. Der *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyd ging als hellgelbes Oel über das im unteren Theil des Kühlers bereits zu einem fast weissen, aus feinen Nadelchen bestehenden Product erstarrte, von dem nach Verlauf von 5 Stunden 7.5 g gewonnen wurden, einer Ausbeute von 32.7 pCt. entsprechend. In dem Destillationskolben selbst krystallisirten nach dem Erkalten grosse, rothe Nadeln aus, die bei ihrem überaus hohem Schmelzpunkt wie ihrer Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht näher untersucht wurden. Der gewonnene Aldehyd erwies sich mit dem von F. Sachs und R. Kempf aus dem Nitroaminobenzaloxim nach dem Sandmeyer'schen Verfahren dargestellten als identisch.

Seine Umlagerung am Lichte wird unten beschrieben.

V. *Derivate des o-Nitro-p-brom-benzaldehyds.*A. 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd-semicarbazon,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Aus 0.28 g Semicarbazidchlorhydrat, der gleichen Menge Kaliumacetat und 0.58 g Nitrobrombenzaldehyd in Methylalkohol am Rückflusskühler (eine Stunde). Am anderen Tage wurden 0.7 g gelber Krystalle abfiltrirt, einer Ausbeute von 96 pCt. der Theorie entsprechend. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurden gelblich-weiße Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $276^\circ$  lag.

0.1982 g Sbst.: 33.6 ccm N ( $19^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ . Ber. N 19.51. Gef. N 19.31.

B. 2-Nitro-4-brom-benzaldoxim,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ .

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyds mit freiem Hydroxylamin und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Oxim in guter Ausbeute erhalten. Es krystallisirt aus einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol und einem Theil Wasser in weissen Schuppen, die bei  $164^\circ$  schmelzen.

0.1870 g Sbst.: 0.2333 g  $\text{CO}_2$ , 0.0362 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. C 34.27, H 2.06.

Gef. » 34.02, » 2.17.

C. 2-Nitro-4-brom-phenyl-milchsäureketon,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

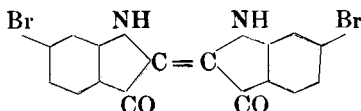
Ganz analog der oben beschriebenen Darstellung des Nitrochlorphenylmilchsäureketons wurde das entsprechende Bromketon durch Condensation von *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyd und Aceton mittels Trinatriumphosphat in theoretischer Ausbeute gewonnen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in breiten Spiessen erhalten. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei  $92^\circ$ .

0.2111 g Sbst.: 0.3202 g  $\text{CO}_2$ , 0.0629 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2114 g Sbst.: 9.5 ccm N ( $18^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$ . Ber. C 41.65, H 3.50, N 4.88.

Gef. » 41.37, » 3.33, » 5.11.

## D. Dibrom-indigo,



Aus einer heissen, wässrigen Lösung des Nitrobromphenylmilchsäureketons fällt durch Zusatz von wenig Natronlauge oder Soda der Dibromindigo flockig aus. Er ist in seinem Verhalten wie Aussehen dem Dichlorindigo äusserst ähnlich.



Durch Eingiessen seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Wasser fällt er in violetten Flocken aus. Der durch Bromirung des Indigos erhaltene Bromindigo ist bedeutend blauer, vermutlich erfolgt also der Bromeintritt an anderer Stelle als an der gerade tinctoriell einflussreichen *m*-Stellung zum Stickstoff.

0.0756 g Sbst.: 4.3 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_8O_2N_2Br$ . Ber. N 6.68. Gef. N 6.48.

E. 2-Nitro-4-brom-zimmtsäureketon,  
 $NO_2.C_6H_3Br.CH:CH.CO.CH_3$ .

Aus dem Nitrobromphenylmilchsäureketon wurde das entsprechende Zimmtsäureketon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat, sowie Verkochen des überschüssigen Anhydrids durch Wasser erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle krystallisirte es in schneeweissen Nadeln, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 109° schmolzen. Die Ausbeute betrug 89 pCt.

0.1160 g Sbst.: 0.1888 g  $CO_2$ , 0.0315 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_8O_3NBr$ . Ber. C 44.43, H 2.99.  
 Gef. » 44.41, » 3.04.

F. 2-Nitro-4-brom-benzyliden-anilin,  $NO_2.C_6H_3Br.CH:N.C_6H_5$ .

2 3 g *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyd und 1 g Anilin wurden in alkoholischer Lösung eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt und die nach dem Erkalten abfiltrirten Krystalle, in Aether leicht löslich, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die hellgelben, seidenglänzenden Nadeln schmolzen bei 105°.

0.1700 g Sbst.: 0.3181 g  $CO_2$ , 0.0446 g  $H_2O$ . — 0.2103 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 774 mm).

$C_{13}H_9O_2N_2Br$ . Ber. C 51.13, H 2.97, N 9.20.  
 Gef. » 51.03, » 2.93, » 8.96.

VI. *Derivate des 2,4-Dinitro-benzaldehyds.*

A. Acetal des 2,4-Dinitro-benzaldehyds,  
 $(NO_2)_2C_6H_3.CH(OCH_3)_2$ .

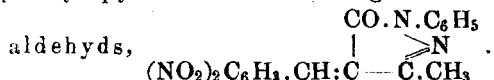
Man löste 5 g Dinitrobenzaldehyd in der fünffachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure und fällte nach Verlauf von 24 Stunden durch Zugabe von viel Wasser das Acetal als rothgelbes Oel aus. Zur Befreiung von unverändertem Aldehyd wurde das Oel in Aether gelöst, mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und der Aether abdestillirt. Es hinterblieben 4.6 g Acetal, einer Ausbeute von 74 pCt. entsprechend. Im Vacuum

(13 mm) destillirt das Product bei 183—185° als hellgelbes, dickflüssiges Oel über, das selbst bei langem Stehen in guter Kältemischung nicht erstarrte.

0.1640 g Sbst.: 0.2684 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1736 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 44.59, H 4.16, N 11.57.  
Gef. « 44.63, « 4.00, » 11.82.

B. Methyl-phenyl-pyrazolonverbindung des Dinitro-benz-

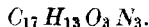


3.5 g Methylphenylpyrazolon wurden mit 2 g Dinitrobenzaldehyd in Eisessiglösung eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei ein Umschlag der hellrothen Farbe der Lösung in Dunkelroth eintrat. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem braunen Krystallbrei, der aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°, die Ausbeute betrug 92 pCt. der Theorie.

0.1740 g Sbst.: 0.3700 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.79, H 3.43, N 15.91.  
Gef. » 57.99, » 3.65, » 15.64.

VII. Methyl-phenyl-pyrazolonverbindung des *o*-Nitro-benzaldehyds,



Analog der obigen Verbindung erhalten, bildet der Körper schöne, orangerothe Krystalle vom Schmp. 154°.

0.1432 g Sbst.: 0.3488 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.45, H 4.27.  
Gef. » 66.43, » 4.37.

VIII. Untersuchungen über Lichtwirkungen.

A. 2-Nitroso-4-chlor-benzanilid, NO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

3 g *o*-Nitro-*p*-chlorbenzylidenanilin wurden in Toluollösung 4 Wochen (Januar) dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und die während dieser Zeit abgeschiedenen, schneeweissen Krystalle abfiltrirt. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 170° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0.1140 g Sbst.: 0.2503 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 59.77, H 3.44.  
Gef. » 59.88, » 3.46.

Das hellgelbe Anilid nimmt im trocknen Zustand am Lichte äusserst rasch eine rothe Farbe an.

B. Bis-*o*-nitrobenzyliden-*p*-phenylendiamin,



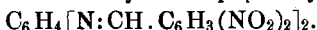
3 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.5 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 50-procentiger Essigsäure versetzt. Der sofort ausfallende hellgelbe Krystallbrei wurde nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltrirt und aus heissem Aceton in wohlausgebildeten Nadeln erhalten, die bei 208° schmolzen. Die Ausbeute war quantitativ.

0.1537 g Sbst.: 19.4 ccm N (17°, 762 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. N 14.97. Gef. N 14.69.

In getrocknetem Zustande zeigt der Körper stark elektrische Eigenschaften und ist äusserst lichtempfindlich. Seine hellgelbe Farbe ging nach Verlauf eines trüben Wintertages über goldbronce in graugrün, nach 2 Tagen in grauschwarz über. Eine rothgelbe Toluollösung zeigte nach vierwöchentlicher Belichtung nur eine sehr geringe Abscheidung eines rothbraunen Harzes, was zum Theil seinen Grund in der chemisch höchst inactiven Farbe der Lösung haben mag.

C. Bis-dinitrobenzyliden-*p*-phenylendiamin,



Der Körper wurde ganz analog dem obigen dargestellt. Sehr schwer löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, krystallisirt er aus siedendem Toluol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 252°. Weniger lichtempfindlich als die entsprechende Mononitroverbindung, nimmt er mit der Zeit eine orangerothe Farbe an.

0.1165 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 762 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_6$ . Ber. N 18.16. Gef. N 17.89.

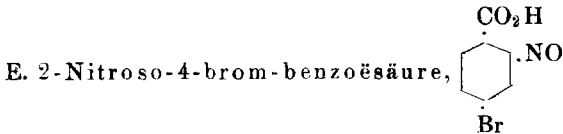
D. Bis-*o*-nitro-*p*-chlor-benzyliden-*p*-phenylendiamin,



Auch dieser Körper wurde analog dem soeben beschriebenen erhalten und schmilzt, aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, bei 230° zu einer rothen Flüssigkeit. Seine hellgelbe Farbe wird am Lichte erst goldbroncefarben, dann grün, schliesslich braunschwarz.

0.1561 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 776 mm).

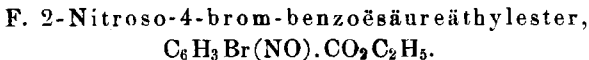
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Ber. N 12.67. Gef. N 12.41.



1 g *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyd wurde in einem Gemisch von Benzol und Toluol in zugeschmolzener Röhre 2½ Wochen (Januar) dem Lichte ausgesetzt. Es hatten sich 0.4 g eines weissen Productes abgeschieden, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. So erhielt man schneeweisse, rhombische Täfelchen, die zwischen 222° und 225° zu einer grünen Flüssigkeit schmolzen. Die smaragdgrüne Farbe der alkoholischen Lösung, die leichte Löslichkeit in Ammoniak, sowie die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure dürften obige Constitution beweisen.

0.1510 g Sbst.: 0.2034 g CO<sub>2</sub>, 0.0256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 36.52, H 1.75.  
Gef. » 36.74, » 1.90.



2 g *o*-Nitro-*p*-brombenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung 3 Wochen (Januar) dem Lichte ausgesetzt und so 0.8 g weisser Krystalle abgeschieden, die aus verdünntem, siedendem Alkohol, in welchem sie sich grasgrün lösten, in rhombischen, abgestumpften Prismen krystallisirten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155°, von ca. 145° ab nehmen sie eine grünliche Farbe an. In verdünntem Ammoniak unlöslich, erweist sich der Körper, wie auch die Analyse bestätigt, als *o*-Nitroso-*p*-brom-benzoësäureäthylester.

0.1827 g Sbst.: 0.2789 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 41.84, H 3.12.  
Gef. » 41.63, » 2.95.

In Folge der anwesenden Nitrosogruppe ist der Körper im Stande, mit sauren Methylengruppen die Ehrlich-Sachs'sche Reaction einzugehen. So wurde der Nitrosoester mit *p*-Nitrobenzylcyanid condensirt und ein aus hellgelben Krystallen bestehendes Condensationsproduct, das 2-Carbäthoxy-5-brom-Anil des *p*-Nitrobenzoylcyanids NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
CN > C: N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 144° liegt

0.1533 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. N 10.48. Gef. N 10.29.

*IX. Darstellung des 2-Amido-4-chlor-benzaldehyds, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NH<sub>2</sub>).CHO.*

400 ccm einer wässrigen, 7.2-procentigen Titantrichloridlösung wurden zum Kochen erhitzt und unter starkem Rühren sowie Kohlensäureeinleiten mit einer alkoholischen Lösung von 5.6 g Nitrochlorbenzaldehyd versetzt, wodurch die tief blaue Titantrichloridlösung fast momentan entfärbt wurde. Nach sofortigem Uebersättigen mit Natriumacetat und Ausschütteln mit Benzol hinterblieben nach dem Abheben und Verdampfen des Letzteren 2.5 g Amidochlorbenzaldehyd, einer Ausbeute von 53.4 pCt. der Theorie entsprechend. In Alkohol, Aether und Benzol ist der Aldehyd leicht löslich; er krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in langen Nadeln, aus heissem Wasser beim Erkalten in feinen, weissen Nadelchen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 86° zu einer durchsichtigen, gelben Flüssigkeit schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd in Spuren flüchtig. Seine diazotirte salzsaure Lösung giebt mit einer alkalischen Lösung des Höchster R-Salzes eine rothe Färbung. Frisch bereitet, besitzt er einen schwach stechenden, zugleich etwas an *o*-Amidobenzaldehyd erinnernden Geruch.

0.1331 g Sbst.: 0.2632 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 13.1 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONCl. Ber. C 54.02, H 3.89, N 9.03.  
Gef. » 53.93, » 3.76, » 9.01.

*X. Derivate des o-Amido-p-chlor-benzaldehyds.*

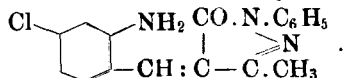
A. 2-Amido-4-chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon,  
NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Verbindung wurde erhalten durch Versetzen einer heissen, alkoholischen Lösung des Aldehyds mit überschüssigem, essigsauerm Phenylhydrazin und krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Ausbeute war quantitativ, der Schmelzpunkt lag bei 230°.

0.1647 g Sbst.: 0.3822 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 63.41, H 4.88.  
Gef. » 63.29, » 4.85.

B. Methyl-phenyl-pyrazolonverbindung des *o*-Amido-*p*-chlor-benzaldehyds,



0.78 g *o*-Amido-*p*-chlorbenzaldehyd wurden mit 0.87 g Methylphenylpyrazolon eine Stunde in Eisessiglösung am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem

gelben Krystallbrei, der aus Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether, in denen sich der Körper nur sehr schwer löst, gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 265°.

0.1322 g Sbst.: 0.3183 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>3</sub>Cl. Ber. C 65.45, H 4.53.

Gef. » 65.67, » 4.61.

Nach den Daten der Analyse zu schliessen, stellt die Verbindung ein Condensationsproduct der Ausgangsmaterialien, entstanden unter Austritt nur eines Moleküls Wasser dar, während die Möglichkeit noch vorhanden war, dass sich noch ein zweites Molekül aus der Amidogruppe und der Ketogruppe abspaltete.

### 283. H. Pauly: Berichtigung.

(Eingegangen am 19. April 1904.)

In meine im letzten Hefte der »Berichte« erschienene Mittheilung über Adrenalin« hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, der geeignet ist, den Werth einer wichtigen analytischen Prüfung, die dort angeführt ist, in unliebsamer Weise zu beeinträchtigen, und der deswegen dringend der Berichtigung bedarf. Es soll auf S. 1392, vorletzte Zeile im Texte der genannten Abhandlung statt: »angewandt 15.5 ccm« heissen: 15.0 ccm.

### Berichtigungen.

Jahrgang 37, Heft 5, S. 1165, 64 mm v. o. lies: »Ueberführung von Ca  
= + 1.795« statt »— 1.795«.

» 37, » 5. » 1168, 120 mm v. o. lies: »im Sinne des oberen  
Pfeiles« statt »des unteren Pfeiles«.