

Versuchsweise wurde die bereits einfach gekuppelte Base mit der molekularen Menge Phtalsäureanhydrid im Bombenofen auf 250° erhitzt. Es ergab sich ein Körper vom Schmp. 210°, der

75.5 pCt. C, 5 pCt. H, 5.9 pCt. N

enthielt, was ein Beweis dafür war, dass die Bemühungen, ein zweites Molekül Phtalsäureanhydrid an die Base zu koppeln, auf diesem Wege keinen Erfolg zeitigten.

Ebenso wenig hatte ein Versuch, Methyl- α -pyrophtalon mit Benzaldehyd zu vereinigen, Erfolg.

499. Carl Mettler: Ueber *m*-Halogen-benzaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die von Baeyer und Drewsen¹⁾ im Jahre 1882 aufgefundene Indigosynthese war damals die Veranlassung, dass dem Studium der Nitrirung des Benzaldehyds erneute Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Es gelang aber nicht, diese anders zu leiten, als dass sich neben geringen Mengen des gesuchten *o*-Derivates als Hauptproduct *m*-Nitrobenzaldehyd bildet. Doch war zu vermuthen, dass ein substituirtes Benzaldehyd ein besseres Resultat ergeben würde; unter diesen kamen nun auch die Halogenbenzaldehyde in Betracht. Gemeinsam mit E. Wirth²⁾ hat Baeyer eine Untersuchung über den *m*-Brombenzaldehyd ausgeführt. Sie wählten unter den drei stellungsisomeren Brombenzaldehyden gerade die *m*-Verbindung, da zu erwarten war, dass sich diese analog wie die *m*-Brombenzoesäure verhalten und ausschliesslich in der *o*-Stellung nitrirt werden würde. Sie gingen vom *p*-Toluidin aus, das nach bestehenden Vorschriften in *m*-Bromtoluol und *m*-Brombenzylbromid übergeführt wird; durch Oxydation mit Bleinitrat erhielten sie daraus den *m*-Brombenzaldehyd, der bei der Nitrirung in quantitativer Ausbeute den *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd liefert. Dass dieser das einzige Reactionsproduct ist, geht auch aus einer unabhängig davon ausgeführten Arbeit von Einhorn und Gernsheim³⁾ hervor.

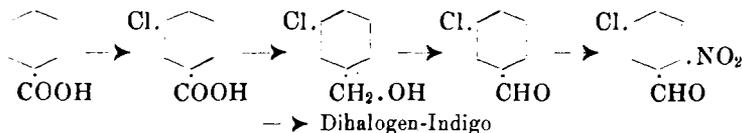
¹⁾ Diese Berichte 15, 2856 [1882].

²⁾ Nur veröffentlicht in der Dissertation von E. Wirth: »Ueber die Condensation von *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd mit Aceton«, Stuttgart 1883; vergl. Ann. d. Chem. 284, 154 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 284, 141 [1895].

Seither hat man sich wiederholt bemüht, eine einfache Darstellungsmethode der *m*-Halogenbenzaldehyde aufzufinden. So hat H. Müller¹⁾ versucht, diese durch directe Chlorirung des Benzaldehyds darzustellen, jedoch nur mit theilweisem Erfolg, da sich dabei ein Gemenge von halogenhaltigen Producten bildet. Dagegen gelingt es, sie in reinem Zustande zu gewinnen, wenn man vom *m*-Nitrobenzaldehyd ausgeht und die Nitrogruppe nach der eleganten Methode von Sandmeyer durch Halogen ersetzt²⁾.

Gelegentlich meiner Arbeiten: »Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Carbonsäuren«³⁾, lernte ich ein neues Ausgangsmaterial kennen, das bisher noch nicht in Frage gekommen war: es ist die *m*-Halogenbenzoesäure, die sich in guter Ausbeute durch reactionsfähigen, elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff in die entsprechenden Alkohole überführen lässt. Dass man bei der Zurückoxydation in Aldehyd auf keinerlei Schwierigkeiten stösst und sich somit eine Reaction im Sinne folgenden Schemas:



verwirklichen lässt, sei aus den nachstehenden Zeilen ersichtlich.

m-Brom-benzaldehyd.

Die Oxydation des *m*-Brombenzylalkohols wird zweckmässig mit Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt, also im wesentlichen eine Vorschrift innegehalten, wie sie zuerst bei der Umwandlung des *o*-Nitrobenzylalkohols⁴⁾ in den entsprechenden Aldehyd benutzt worden ist und auch späterhin bei der Oxydation des *o*-Chlorbenzylalkohols⁵⁾ Verwendung gefunden hat.

20 g *m*-Brombenzylalkohol werden mit 60 g 70-procentiger Schwefelsäure verrührt (Turbine). Durch gelindes Erwärmen wird die Temperatur auf 40–50° gehalten. Man lässt zu diesem Gemisch langsam 7 g Salpetersäure, die mit concentrirter Schwefelsäure verdünnt wird, dazutropfen; es macht sich bald eine regelmässige Entwicklung von Stickoxydgasen bemerkbar. Es sei erwähnt, dass man ohne Nachtheil an Stelle der Salpetersäure auch Braun-

¹⁾ D. R.-P. 30329 [1883]; vergl. Erdmann und Schwechten, Ann. d. Chem. 260, 62 [1890]; Gnehm und Baenziger, Ann. d. Chem. 296, 65 [1897].

²⁾ D. R.-P. 31842 [1884], Farbwerke Höchst.

³⁾ Diese Berichte 38, 1745 [1905].

⁴⁾ Eugen Fischer, D. R.-P. 48722 [1888].

⁵⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 110010 [1898].

stein portionenweise eintragen kann. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Reaction beendet; es wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hernach das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Durch Schütteln mit Sodaauslösung werden die in geringer Menge vorhandenen sauren Bestandtheile entfernt. Um den Aldehyd völlig rein zu erhalten, behandelt man das Reactionproduct mit verdünnter, wässriger Bisulfidlösung. Enthält es noch unverändertes Ausgangsmaterial, so kann dieses leicht abgeschieden und bei einer späteren Operation wieder verworthen werden. Die Bisulfidverbindung wird durch Natronlauge zersetzt. Man extrahirt mit Aether und trocknet diesen über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten wird destillirt; man erhält so eine Ausbeute von 80 pCt. an reinem *m*-Brombenzaldehyd, der unter 726 mm Druck bei 228–230° übergeht.

0.2072 g Sbst.: 0.3449 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₇H₅BrO. Ber. C 45.41, H 2.70.

Gef. » 45.40, » 2.73.

Da der gefundene Siedepunkt mit den Angaben in der Literatur³⁾ nicht völlig übereinstimmt, so wurde nach der von Einhorn und Gernsheim¹⁾ mitgetheilten Vorschrift *m*-Brombenzaldehyd hergestellt und constatirt, dass das so erhaltene Product unter denselben Verhältnissen bei 224–226° siedet (Wirth, Sdp. 225°).

Phenylhydrazon, Schmp. 143–144°; Oxim, Schmp. 73°.

m-Brom-*o*-nitro-benzaldehyd.

Wie bereits von anderer Seite²⁾ aus betont worden ist, nimmt die Nitrirung einen überaus glatten Verlauf. Man lässt zu diesem Zwecke 2 g Brombenzaldehyd zu einem Gemenge von 1 g Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure, die durch ein Rührwerk in lebhafter Bewegung gehalten werden, tropfen; durch gute Kühlung wird dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über +5° steigt. Nach einigem Stehen giesst man auf Eis; es scheidet sich der nitrirte Aldehyd in beinahe quantitativer Ausbeute ab; dass er völlig rein ist, beweist schon der Schmelzpunkt, der bei 74° liegt.

Er ist des weiteren dadurch charakterisirt, dass er bei der Condensation mit Aceton unter dem Einfluss des verdünnten, wässrigen Alkalis reichliche Mengen Dihalogen-Indigo³⁾ liefert. Will man diese Reaction bei dem als Zwischenproduct entstehenden Milchsäureketon (Schmp. 101°) aufhalten, so ist es vortheilhaft, Bedingungen zu wählen, wie sie bei der Darstellung des entsprechenden Chlorderivates eingehend mitgetheilt sind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 141 [1895].

²⁾ E. Wirth, Dissertation 1882; Einhorn und Gernsheim, Ann. d. Chem. 284, 144 [1895].

³⁾ Baeeyer und Wirth, Ann. d. Chem. 284, 154 [1895].

m-Chlor-benzaldehyd.

Dasselbe Verfahren, welches mit Vortheil zur Darstellung des *m*-Brombenzaldehyds benutzt worden ist, ermöglicht es auch hier, mit Leichtigkeit reinen *m*-Chlorbenzaldehyd aus *m*-Chlorbenzylalkohol zu gewinnen. Man erhält so ein Oel vom Sdp. 708—709° bei 724 mm Druck.

0.1424 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

C₇H₅ClO. Ber. C 59.79, H 3.56.

Gef. » 59.56, » 3.62.

Oxim, Schmp. 70°; Phenylhydrazon, Schmp. 134°.

m-Chlor-*o*-nitro-benzaldehyd.

Die Nitrirung liefert als einziges Reactionsproduct den gesuchten Aldehyd vom Schmp. 76° (Einhorn und Eichengrün, Schmp. 77.5°).

m-Chlor-*o*-nitro-milchsäureketon.

Während früher zur Darstellung solcher Ketone freies Alkali¹⁾ verwendet wurde, so ist neuerdings von verschiedenen Seiten²⁾ aus hervorgehoben worden, dass sich die Reaction weit glatter vollzieht, wenn man an dessen Stelle alkalisch wirkende Salze, wie z. B. Trinatriumphosphat, benutzt.

Eine Lösung von 0.5 g *m*-Chlor-*o*-nitro-benzaldehyd in 6 g Aceton und 4 g Wasser wird unter Eiskühlung mit 0.2 g Trinatriumphosphat, das in wenig Wasser gelöst worden ist, versetzt. Die eintretende Reaction macht sich bald durch einen Farbenumschlag von hellgelb in dunkelgelbroth bemerkbar. Man säuert nach 1/2 Stunde mit Salzsäure an und verdünnt mit Wasser; das Milchsäureketon fällt dann in Form von Blättchen aus. Man krystallisirt es nochmals aus wässrigem Aceton unter Zusatz von Thierkohle um und erhält es so völlig rein vom Schmp. 106°.

0.1690 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₀H₁₀ClO₄N. Ber. C 49.28, H 4.17.

Gef. » 49.54, » 4.26.

Versetzt man die erwärmte Lösung dieser Verbindung mit einem Tropfen Natronlauge, so scheidet sich sofort Dichlorindigo ab.

¹⁾ Einhorn und Eichengrün, Ann. d. Chem. 262, 145 [1891].

²⁾ D. R.-P. 146294 [1902], Société chim. des usines du Rhône; F. Sachs und E. Sichel, diese Berichte 37, 1866 [1904].