

310. A. Kliegl: Über die Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Mai 1908.)

Während *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd sich unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure mit Benzol zu *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan vereinigen¹⁾, verläuft die Reaktion mit *o*-Nitrobenzaldehyd in ganz anderer Weise. Es war dies schon aus der großen Löslichkeit der harzigen Kondensationsprodukte in konzentrierter Schwefelsäure zu schließen²⁾. Nachdem es nun durch eine Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen gelungen ist, aus den wenig zur näheren Untersuchung einladenden Harzen krystallisierbare Substanzen zu gewinnen, hat sich diese Annahme bestätigt. Da die Reaktion mit Toluol, im wesentlichen ähnlich wie mit Benzol verlaufend, etwas bessere Resultate ergibt und infolgedessen zuerst untersucht wurde, so sei sie hier auch an erster Stelle beschrieben.

o-Nitrobenzaldehyd und Toluol.

5 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 20 g Toluol und 20 g konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Kühlung mit Eiswasser mit einander vermennt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit war aller Aldehyd bis auf Spuren verbraucht. Nun wurde das Reaktionsgemenge mit Wasser versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Schwarze, undefinierbare Massen blieben ungelöst zurück, weitere Mengen harziger Produkte wurden manchmal aus der ätherischen Lösung beim Waschen mit verdünnter Natronlauge abgeschieden. Da sich eine Destillation im Vakuum, wenigstens bei den vorliegenden geringen Mengen, unmöglich erwies, wurde der nach dem Abdestillieren von Äther und Toluol verbleibende Rückstand ohne Rücksicht auf die etwa aus ihm sich absetzenden Krystalle (Substanz A) mit stark überhitzten Wasserdämpfen behandelt, wobei sich das Kölbchen mit der Substanz in einem auf ca. 150° geheizten Ölbad befand: Das gelbe Destillat (5—5.5 g), das zum Teil im Kühler erstarrte und mit Äther gesammelt wurde, bestand aus einem Gemenge zweier Körper, die sich durch Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse scharf unterschieden und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt wurden.

¹⁾ Baeyer und Tschacher, diese Berichte **19**, 2463 [1886]; **21**, 188 [1888]; **23**, 1622 [1890].

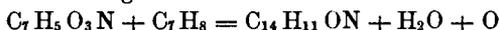
²⁾ Kliegl, diese Berichte **40**, 4937—4938 [1907].

Die schwerer lösliche Substanz (A, Schmp. 155°) besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_3N$; der leichter lösliche Körper (B, Schmp. 95.5°) von der Formel $C_{14}H_{11}ON$ ist durch die Fähigkeit, sich mit Quecksilberchlorid zu einer schwer löslichen Doppelverbindung zu vereinigen, ausgezeichnet, eine Eigenschaft, die unter Umständen zur Isolierung und Reinigung gute Dienste tut.

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig geht B zunächst in A, bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels aber wie dieses in eine Säure $C_{14}H_9O_5N$, die weiter unten beschriebene *p*-(*o*-Nitrobenzoyl)-benzoesäure über. Beide Verbindungen liefern auch ein und dasselbe Reduktionsprodukt, das durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als das von Kippenberg¹⁾, sowie von Ullmann und Bleier²⁾ bereits auf andere Weise dargestellte *o*-Amidophenyl-*p*-tolylketon erkannt wurde. Doch läßt sich die Reduktion von A auch so leiten, daß sie im wesentlichen bei der Bildung von B stehen bleibt.

Aus dem vorstehenden Tatsachenmaterial geht hervor, daß in A *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon, in B *p*-Tolyl-anthroxan vorliegt.

Ich möchte nicht versäumen, zu bemerken, daß diese Versuche, die schon vor längerer Zeit angestellt worden waren, bei der kürzlich erfolgten Wiederholung im Gegensatz zu früher *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon regelmäßig nur in sehr geringer Menge ergeben haben. Diese Substanz scheint sich demnach in erheblicher Quantität nur unter ganz bestimmten, bei den früheren Versuchen zufälligerweise eingehaltenen Versuchsbedingungen zu bilden und verdankt ihre Entstehung wohl dem nach der Gleichung



frei werdenden Sauerstoff, der einen Teil des gebildeten *p*-Tolylanthroxans zum Keton oxydiert, andererseits aber wahrscheinlich auch die Ursache ist für das Auftreten der unerfreulichen harzigen Produkte, welche die in krystallisierter Form isolierte Substanz an Menge übertreffen. Von *p*-Tolylanthroxan wurden erhalten ca. 1.7—2.7 g.

o-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan.

Zur weiteren Bestätigung des erhaltenen Resultats versuchte ich *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon auf demselben Wege aufzubauen, den Geigy und Koenigs³⁾ zur Synthese des *o*-Nitrobenzophenons eingeschlagen hatten. Der Versuch dazu, bereits von zwei Seiten⁴⁾ angestellt, war

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1133 [1897]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 4277 [1902].

³⁾ Diese Berichte **18**, 2400 [1885].

⁴⁾ Kippenberg, diese Berichte **30**, 1132 [1897]; Ullmann und Bleier, diese Berichte **35**, 4273 [1902].

immer an der Darstellung von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan gescheitert. Ich kann indes die früher gemachten schlechten Erfahrungen¹⁾ nicht bestätigen; denn als ich 50 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 1000 g Toluol und 50 g Aluminiumchlorid zwei Tage lang unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen ließ und das Rohprodukt der Kondensation in derselben Weise, wie ich es bei der Darstellung von *o*-Nitrotriphenylmethan angegeben habe, durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure reinigte, erhielt ich reichlich 50 g eines orangegefärbten Öles, das sich unter vermindertem Druck leidlich destillieren ließ und nach Abtrennung eines Vorlaufes ziemlich konstant zwischen 195° und 198° (12 mm, kurzes Thermometer) überging. Das mehrmals fraktionierte, hellgelbe, schwer flüssige, nicht krystallisierbare Öl wurde wiederholt analysiert, ergab dabei aber stets für Kohlenstoff Werte, welche das theoretisch Berechnete um 0.5—0.8% überstiegen, während der gefundene Wasserstoff- und Stickstoffgehalt innerhalb der erlaubten Fehlergrenze lagen. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß die Zersetzung, welche die Substanz ebenso wie *o*-Nitrodiphenylmethan beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck erleidet²⁾, in geringem Maße auch bei der Destillation im Vakuum vor sich geht. Abgesehen aber von der hierdurch entstandenen, wohl kaum bedeutenden Verunreinigung erscheint es mir fraglich, ob das durch die Aluminiumchlorid-Synthese erhaltene Produkt einheitlichen Charakters ist. Die Oxydation mit Natriumbichromat ergab nämlich außer dem erwarteten *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon und unverändertem Ausgangsmaterial zwei schwer zu reinigende Nebenprodukte, deren Natur bis jetzt aus Materialmangel noch nicht aufgeklärt werden konnte. Es läßt sich deshalb zurzeit noch nicht entscheiden, ob sie aus *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan selbst, oder aus etwa diesem beigemengten erheblichen Verunreinigungen entstanden sind.

o-Nitrophenyl-*p*-tolylketon.

1 Teil des bei der Aluminiumchlorid-Synthese erhaltenen, destillierten Öles wurde mit ca. 2½ Teilen Natriumbichromat und 7 Teilen Eisessig 9—11 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Reaktionsgemenge schied sich beim Stehen über Nacht die Hauptmenge des gebildeten Ketons in feinen Krystallen ab, die abgenutscht und mit Eisessig und Wasser ausgewaschen wurden. Zur Reinigung wurden sie mit Sodalösung ausgekocht und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 21—24% der Theorie und wurde durch Anwendung von mehr Oxydationsmittel eher vermindert als vermehrt.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4941 [1907].

²⁾ Mit dem Studium dieser Reaktion bin ich noch beschäftigt.

Dieselbe Ausbeute lieferte unter den gleichen Bedingungen der nicht destillierte Kohlenwasserstoff, während die Vorläufe bei der Oxydation nur 12—18% Keton ergaben.

Die Mutterlauge von der Oxydation enthielt an alkaliunlöslichen Substanzen unveränderten Kohlenwasserstoff und einen weiteren Körper, der sich von dem noch beigemengten *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon durch größere Löslichkeit in den üblichen organischen Solvenzien unterschied und aus einer mäßig konzentrierten methylalkoholischen Lösung unter bestimmten Umständen in großen, dicken, meßbaren Prismen vom Schmp. 79—79.5° erhalten werden konnte. Er war indes nur in geringer Menge entstanden und ließ sich schwer völlig von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon trennen. Außerdem fand sich in der besagten Mutterlauge noch eine Säure, die, ihrem unscharfen Schmelzpunkt (ca. 218—225°) nach zu urteilen, noch nicht völlig rein erhalten wurde; sie scheint trotz mancher Ähnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen mit *p*-(*o*-Nitrobenzoyl)-benzoesäure nicht identisch zu sein.

o-Nitrophenyl-*p*-tolylketon wird von Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester in der Wärme leicht gelöst; sehr viel geringer ist seine Löslichkeit in Äther, heißem Alkohol oder hochsiedendem Ligroin; schlanke, farblose Prismen (aus Eisessig), die bei 155° schmelzen.

0.2053 g Sbst. 1): 0.5248 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1957 g Sbst. 1): 10.1 ccm N (21°, 715 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.71, » 4.62, » 5.64.

Die Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure ergab *o*-Amidophenyl-*p*-tolylketon (vergl. S. 1846).

p-Tolyl-anthroxan.

Die vorbeschriebene Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Toluol ist als Darstellungsmethode für diese Substanz wegen der umständlichen Aufarbeitung und der schlechten Ausbeute nicht zu empfehlen. Man gewinnt sie besser durch vorsichtige Reduktion von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon mit Zinn und Eisessig in ähnlicher Weise, wie Bamberger und Elger²⁾ dies beim *o*-Nitroacetophenon ausgeführt haben. Zur Isolierung und Reinigung kann man sich der schwer löslichen, in feinen, schwach gelblichen Nadeln krystallisierenden Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid bedienen, die man am besten aus alkoholischer Lösung gewinnt. Aus ihr wird durch Erwärmen mit Cyankaliumlösung *p*-Tolylanthroxan leicht frei gemacht; es erstarrt rasch und kann direkt abfiltriert werden. Beim Umlösen aus wenig heißem

1) Die Analysensubstanz war aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Toluol erhalten worden.

2) Diese Berichte 36, 1619 [1903].

Alkohol erhält man es in gelben, nadligen Krystallen, manchmal auch in tafeligen, rasch trüb werdenden Formen. Es schmilzt bei 95.5° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol und Ligroin sehr leicht löslich.

0.1401 g Sbst.¹⁾: 0.4118 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1965 g Sbst.¹⁾: 11.7 ccm N (21°, 714.5 mm).

C₁₄H₁₁ON. Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.68.
Gef. » 80.16, » 5.35, » 6.50.

0.4180 g Quecksilberchlorid-Doppelverbindung: 0.2022 g HgS.
C₁₄H₁₁ON + HgCl₂. Ber. Hg 41.67. Gef. Hg 41.68.

p-(*o*-Nitrobenzoyl)-benzoesäure.

2.4 g *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylketon werden mit 4.5—5 g Chromsäure, die in 2 ccm Wasser und 45—50 ccm Eisessig gelöst ist, 2½—3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die beim Eingießen der noch heißen, grünen Lösung in Wasser erhaltene flockige Ausscheidung erwärmt man mit verdünnter Sodalösung, wobei 0.2—0.3 g unverändertes Keton ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung werden durch Mineralsäure 1.7—1.95 g (64—72% der Theorie) *p*-(*o*-Nitrobenzoyl)-benzoesäure in farblosen Flocken ausgefällt, die aus viel heißem Alkohol in Form glänzender Schuppen vom Schmp. 235.5—236° krystallisieren. Die Substanz löst sich in der Wärme leicht in Aceton, mäßig leicht in Eisessig und Alkohol, wenig in Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Wasser, fast gar nicht in Ligroin.

0.1887 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 9.5 ccm N (12.5°, 721.5 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 61.99, H 3.32, N 5.17.
Gef. » 61.79, » 3.40, » 5.28.

o-Nitrobenzaldehyd und Benzol.

Die Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol verläuft langsamer als die mit Toluol. Das Reaktionsgemenge wurde dementsprechend 4 Tage lang stehen gelassen, nach welcher Zeit der Aldehyd bis auf minimale Mengen verschwunden war. Das Ergebnis war insofern ein analoges, als auch hier Phenyl-anthroxan (1.1—1.3 g aus 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd) die Hauptmenge der krystallisierbaren Substanz ausmachte; es wurde in der beschriebenen Weise mit überhitztem Wasserdampf destilliert, mit Hilfe der Quecksilberchlorid-

¹⁾ Die Analysensubstanz war aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Toluol erhalten worden.

doppelverbindung isoliert und mit einem nach Bamberger¹⁾ aus *o*-Nitrobenzophenon dargestellten Präparat verglichen.

o-Nitro-benzophenon konnte nur in einem einzigen Falle und in sehr geringer Menge (0.03 g) nachgewiesen werden. Dagegen wurden regelmäßig ca. 0.5 g einer alkalilöslichen Substanz erhalten, die nach der Reinigung über das in Wasser und besonders in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche, orangerot gefärbte Natriumsalz aus Eisessig in schönen, intensiv gelben Nadeln krystallisierte. Zur näheren Untersuchung genügte leider die vorliegende Menge nicht. Da aber Phenylanthroxan bei Behandlung mit Salpetersäure in eine ähnliche Substanz übergeht, die namentlich Alkali gegenüber ein ganz analoges Verhalten zeigt, so liegt die Vermutung nahe, daß dieses Kondensationsprodukt durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Anthroxan entstanden ist²⁾. Die Bildung eines homologen Körpers, in der Regel allerdings nur Spuren, ist auch bei der Kondensation mit Toluol beobachtet worden.

Wie ich bereits früher angedeutet habe³⁾, konnte *o*-Nitrotriphenylmethan unter den Kondensationsprodukten nicht aufgefunden werden. Trennt man nach beendeter Kondensation die konzentrierte Schwefelsäure sorgfältig von der Benzollösung⁴⁾, so hinterläßt diese beim Abdunsten nur eine sehr geringe Menge Substanz. Sie wurde aus ein paar Tropfen Alkohol umkrystallisiert und genügte eben, um den Schmelzpunkt (ca. 95°) festzustellen und Mischproben mit *o*-Nitrotriphenylmethan und *o*-Nitrobenzophenon auszuführen. In beiden Fällen war das Ergebnis eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes.

Zincke, Prenntzell und Siebert⁴⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, daß sich *o*-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin oder Phenolen in Gegenwart von Salzsäure zu chlorhaltigen Verbindungen vereinigt, die Derivate des Anthroxans oder des Acridons darstellen. Ihre leichte Aufspaltbarkeit zu Abkömmlingen des Benzophenons veranlaßt die genannten Autoren, sich für die Anthroxanformel zu entscheiden, während Guyot und Haller⁵⁾ der Acridonformel den Vorzug geben. Die hier beschriebene Bildung von Anthroxanen aus *o*-Nitrobenzaldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen dürfte ein beachtenswertes Moment zugunsten der ersteren Ansicht sein.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1615 [1903].

²⁾ Ich beabsichtige, die in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen weiter zu verfolgen.

³⁾ Diese Berichte **40**, 4937—4938 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 4116 [1905]; **39**, 1930 [1906].

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] **31**, 530 [1904].

Für diese Untersuchung haben mir die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst in liebenswürdigster Weise Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

311. J. Popovici: Über die Reaktion zwischen Cyankalium und *o*-Nitrobenzaldehyd.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 14. Mai 1908.)

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzaldehyd konnte ich ein Reaktionsprodukt erhalten, welches von mir als *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin bezeichnet wurde¹⁾. Im 5. Heft der Berichte 41, 878 [1908] haben später die HHrn. S. Ekecrantz und A. Ahlquist die Gesamtergebnisse ihrer Untersuchungen der verschiedenen Modifikationen von Zinckes Methode, die zur Anwendung kamen, um dinitrosubstituierte Benzoinen zu erhalten, veröffentlicht, und sind dabei zu einem von dem von mir erhaltenen, verschiedenen Ergebnisse gelangt.

Nachdem sich beim Erwärmen von Cyankalium mit *o*-Nitrobenzaldehyd nach 24-stündigem Stehen und Abkühlen aus der rotbraunen Lösung kein Krystallbrei ausschied, haben die HHrn. Autoren nun die Reaktionsflüssigkeit weiter verarbeitet. Als Endprodukte haben sie die von Homolka²⁾, Ciamician³⁾, und Bamberger⁴⁾ beschriebene *o*-Nitrosobenzoesäure und *o*-Azoxybenzoesäure erhalten. Die *o*-Nitrosobenzoesäure wurde zuerst von E. Fischer⁵⁾ durch Oxydation von *Pr*-2-Phenyloxyindol mit Kaliumpermanganat und Natronlauge dargestellt.

Die Behauptung der HHrn. Autoren, daß das von mir erhaltene Reaktionsprodukt eine oder ein Gemisch der beiden Säuren sei, hat mich veranlaßt, die Substanz von neuem zu untersuchen. Die von mir erhaltene Substanz ist keine Säure; ist unlöslich in verdünnter Carbonat- und Ammoniaklösung. In verdünnter Natronlauge bleibt sie auch beim Erwärmen unverändert; auch gibt sie nicht die von den Autoren für die *o*-Nitrosobenzoesäure erwähnte smaragdgrüne Färbung.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die beiden Säuren in Alkalien lösen, ist das Weiterbestehen bei einer solchen Behandlung

¹⁾ Diese Berichte 40, 2562 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 17, 1903 [1884].

³⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 36, 375 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2064 [1896].