

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats zeigt ein ähnliches Spektrum wie das Derivat des Hämopyrrols. Die spektralanalytische Untersuchung der vorliegenden Stoffe werden wir genauer ausführen, sowie wir im Besitz größerer Substanzmengen sind.

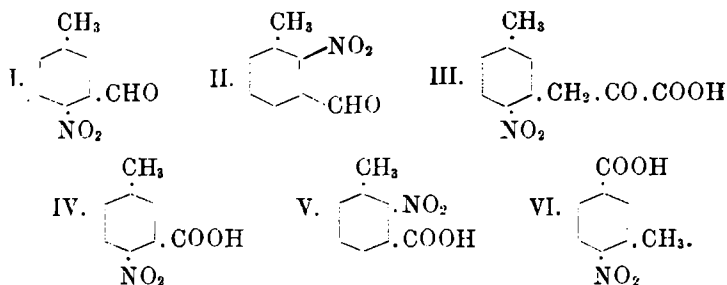
60. Fritz Mayer: Über die Konstitution zweier Nitro-*m*-toluylaldehyde.

(Eingegangen am 17. Januar 1914.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut des Phys. Vereins und der Akad. zu Frankfurt a. M.]

Nach dem D. R.-P. Nr. 113604 der Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon¹⁾ kann man durch Nitrieren von *m*-Toluylaldehyd zwei Nitro-aldehyde erhalten, in welchen die Nitrogruppe benachbart zur Aldehydgruppe steht. Die Patentschrift schreibt vor, das Reaktionsprodukt nach dem Nitrieren im hohen Vakuum zu fraktionieren; es soll sich dann in der Kälte in den ersten 2 Dritteln ein Aldehyd vom Schmp. 64°, in dem letzten Drittel ein solcher vom Schmp. 44° krystallisiert abscheiden.

Die *ortho*-Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe ist einwandfrei bewiesen, weil beide Aldehyde sich in Indigoderivate²⁾ überführen lassen. Demnach können für beide nur die Formeln I und II in Frage kommen:



Die Verteilung auf die beiden Aldehyde ist der Literatur³⁾ nach so vorgenommen, daß dem Aldehyd vom Schmp. 44° die Formel II, dem Aldehyd vom Schmp. 64° die Formel I zuerteilt worden ist.

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie VI, 128.

²⁾ P.-Ann. S 11980. Friedländer, a. a. O. VI, 571.

³⁾ Beilstein, Ergänzungsband III, 40.

Offenbar stützt sich diese Angabe auf eine Arbeit von Reißert¹⁾, welcher aus einer Nitrotoluyll-brenztraubensäure von der Formel III durch Oxydation einen Aldehyd vom Schmp. 61° erhalten hat. Allerdings schmilzt das Phenylhydrazon von Reißerts Aldehyd bei 150°, während das Phenylhydrazon des Aldehydes vom Schmp. 64° nach der Patentschrift bei 134—135°, nach meinen eigenen Versuchen bei 131° schmilzt, so daß schon hier Unstimmigkeit vorliegt.

Ich hatte schon früher den Aldehyd vom Schmp. 44° zum Aufbau von Phenanthrenchinonen²⁾ benutzt, aber erst gelegentlich einer Arbeit über Pschorrsche Phenanthren-Synthesen, welche ich gemeinsam mit Hrn. G. Balle ausgeführt habe, ist mir dieser schwache Konstitutionsbeweis aufgefallen, und ich bin dazu gekommen, die beiden Aldehyde etwas näher zu untersuchen. Zu meiner Überraschung hat sich nun bei der Oxydation der beiden Aldehyde zu Nitrotoluylsäuren ergeben, daß der Aldehyd vom Schmp. 44° eine Nitro-toluylsäure vom Schmp. 134° gibt, welcher nach den Untersuchungen von W. Findekle³⁾, V. Jürgens⁴⁾ und E. Müller⁵⁾ nur die Formel IV zukommen kann. Dann darf dem Aldehyd vom Schmp. 44° aber auch nur die Formel I zufallen.

Die Oxydation, welche Hr. Balle ausgeführt hat, wurde so vorgenommen, daß der Aldehyd mit der berechneten Menge 1-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung unter Erwärmen bis zur Entfärbung der Lösung geschüttelt wurde. Die Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 134°.

8.600 mg Sbst.: 16.1780 mg CO₂, 3.200 mg H₂O.

C₈H₇O₄N (181.06). Ber. C 53.00, H 3.89.

Gef. » 53.22, » 4.16.

Andrerseits gab der Aldehyd vom Schmp. 64° eine Nitrotoluylsäure vom Schmp. 219°, welcher nach den Untersuchungen der genannten Autoren Findekle, Jürgens und Müller nur die Formel V erteilt werden kann. Somit ist dem Aldehyd vom Schmp. 64° die Formel II zuzubilligen.

Die Oxydation wurde in gleicher Weise wie oben ausgeführt und die bei 219° schmelzende Säure analysiert.

8.360 mg Sbst.: 16.170 mg CO₂, 3.005 mg H₂O.

C₈H₇O₄N (181.06). Ber. C 53.00, H 3.89.

Gef. » 52.75, » 4.02.

Es bleibt nun noch die Frage offen, welchen Aldehyd Reißert in den Händen hatte. Der Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons

1) B. 31, 391 [1898]. 2) B. 45, 1105 [1912].

3) B. 38, 3553 [1905]. 4) B. 40, 4409 [1907].

5) B. 42, 423, 431 [1909].

liegt nahe dem des Phenylhydrazons des Aldehydes I (Monnet 141—152°, Reißert 150°, eigene Versuche 145°).

Er hat ferner bei der Oxydation der oben genannten Nitro-toluy-brenztraubensäure (III), welche ihm den Aldehyd in äußerst geringer Ausbeute lieferte, als Nebenprodukt eine Säure vom Schmp. 217° erhalten, welche er irrtümlich als Nitro-toluyssäure von der Formel IV angesprochen hat, was bei den falschen Vorstellungen über die Nitro-toluyssäuren, welche erst später von den oben genannten Autoren richtiggestellt worden sind, begreiflich ist. Die eine Möglichkeit wäre nun, daß es sich bei der von ihm gefundenen Säure um die Nitro-toluyssäure vom Schmp. 219° (V) handelt. Dann wäre es auch möglich, daß er tatsächlich einen Aldehyd in Händen hatte, welcher mit dem Monnetschen vom Schmp. 64° (II) identisch ist. Aber die Bildung dieses Aldehydes aus seiner Nitrotoluy-brenztraubensäure (III) kann dann nur unter einer vollständigen Umlagerung erfolgt sein. Die zweite Möglichkeit wäre, daß die Säure vom Schmp. 217° mit der Nitro-toluyssäure identisch ist, welche bei 217° schmilzt (Formel VI) und deren Entstehung aus Nitrotoluy-brenztraubensäure (III) nicht gerade wahrscheinlich, aber denkbar ist. Merkwürdigerweise hat er aber als zweites Nebenprodukt eine Säure vom Schmp. 139° erhalten, welche er als unreine Nitrotoluy-essigsäure (Schmp. 149°) ansieht, die aber möglicherweise mit Säure (IV), Schmp. 134°, identisch ist. Analysen hat Reißert bei den geringen von ihm erhaltenen Mengen nicht beibringen können.

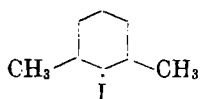
Die Änderung in der Konstitutionsauffassung der beiden Aldehyde zwingt mich aber auch auf die oben angeführte Arbeit über den Aufbau von Phenanthrenchinonen zurückzukommen, bei welcher ich eine Art von innerer Benzoin-Kondensation mit dem aus dem Aldehyd vom Schmp. 44° dargestellten Dimethyl-diphenyldialdehyd beschrieb. Den dort bezifferten Verbindungen, nämlich dem 2-Amino-3-methyl-benzaldoxim, dem 2-Jod-3-methyl-benzaldehyd, dem (2-Jod-3-methyl-benzyliden)-anilin, dem 6.6'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dialdehyd und dem 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon, sind nun die Namen 6-Amino-3-methyl-benzaldoxim, 6-Jod-3-methyl-benzaldehyd, (6-Jod-3-methyl-benzyliden)-anilin, 4.4'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dialdehyd und 2.7-Dimethyl-phenanthren beizulegen. Dann muß aber auch dieses Dimethyl-phenanthren mit einem von Liebermann¹⁾ auf andrem Wege erhaltenen 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon identisch sein. Liebermann gibt den Schmelzpunkt zu 224° an, während ich²⁾ 222—223° fand. Beide Körper zeigen auch gleiche Fär-

¹⁾ B. 44, 1453 [1911].

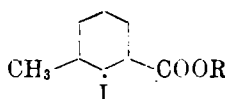
²⁾ B. 45, 1112 [1912].

bung in konzentrierter Schwefelsäure, so daß also Übereinstimmung herrscht.

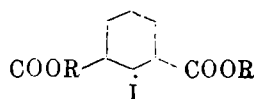
Ich habe mich nun bemüht, auch aus dem Aldehyd vom Schmp. 64° (II) die Diphenylderivate darzustellen. Eine günstige Vorhersage für die Ausbeuten ließ sich nun nicht stellen, weil aus meinen früheren Arbeiten hervorgeht, daß die Ullmannsche Diphenyl-Synthese mit Kupferpulver bei Gegenwart von zwei Substituenten in *ortho*-Stellung zum reagierenden Jod nur dann befriedigende Ausbeuten gibt, wenn die Substituenten negativer Natur sind:



tritt nicht in Reaktion
(A)



sehr schlechte Ausbeute
(B)



befriedigende Ausbeute
(C).

Der Aldehyd (II) mußte daher zwischen A und B einzureihen sein. Diese Vorhersage hat sich auch erfüllt.

2-Amino-3-methyl-benzaldoxim,
 $C_6H_3(CH:NOH)^1(NH_2)^2(CH_3)^3$.

Die Darstellung erfolgte aus dem Oxim des Nitro-toluylaldehydes (II) nach früheren Angaben¹⁾ mittels Eisensulfat. Aus 7 g Oxim wurden 3.8 g Aminooxim erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Benzol und Ligroin bei 134° schmolz.

8.785 mg Sbst.: 20.485 mg CO₂, 5.655 mg H₂O.

$C_8H_{10}ON_2$ (150.10). Ber. C 63.96, H 6.71.

Gef. » 63.60, » 7.20.

2-Jod-3-methyl-benzaldehyd, $C_6H_3(CHO)^1(I)^2(CH_3)^3$.

Die Darstellung ist die gleiche wie bei dem isomeren, früher beschriebenen Produkt. Der Körper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 55—56°. Aus 3.8 g Aminooxim wurden 1.4 g Jodaldehyd erhalten. Der Geruch des Präparates ist sehr unangenehm.

8.640 mg Sbst.: 12.630 mg CO₂, 2.285 mg H₂O.

C_8H_7OI (245.98). Ber. C 39.02, H 2.87.

Gef. » 39.86, » 2.95.

6.6'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dialdehyd,
 $(CH_3)^6(CHO)^2C_6H_3^1.C_6H_3^{1'}(CHO)^{2'}(CH_3)^{6'}$.

1.2 g Jodaldehyd wurden mit 0.45 g Anilin 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und die Masse in Äther aufgenommen, die Lö-

¹⁾ B. 45, 1111 [1912].

sung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand im Wasserstoffströme mit Kupferpulver bei 160° verschmolzen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol aufgenommen, vom Kupferpulver getrennt und vom Benzol durch Abdampfen befreit. Der Rückstand wurde mit Alkohol zur Lösung gebracht und mit etwas Salzsäure versetzt und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim Eingießen in kaltes Wasser schied sich ein intensiv nach Benzaldehyd riechendes Öl ab, aus welchem sich bei längerem Stehen allmählich wenige Krystalle abschieden. Diese wurden auf Ton von anhängender Schmiere befreit und aus Methylalkohol und ein zweites Mal aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 118°.

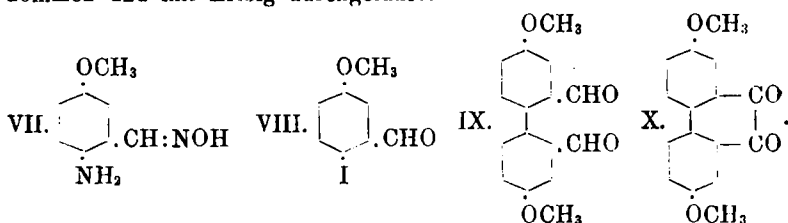
7.215 mg Sbst.: 21.305 mg CO₂, 3.870 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ (238.11). Ber. C 80.63, H 5.93.

Gef. » 80.53, » 6.00.

Zu einer Überführung in ein Chinon und zu weiteren Versuchen, die auf einen Übergang in die Pyrenreihe zielen würden, reichte die vorhandene Menge nicht aus. Die Versuche sollen wieder aufgenommen werden, sobald ich mir größere Mengen des zugehörigen Nitro-toluylaldehydes beschafft habe, was mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Endlich benutzte ich die Gelegenheit, um festzustellen, ob man nicht doch aus andren Methoxyderivaten als dem 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyd, mit welchem mir die innere Benzoin-Kondensation damals nicht gelang, auf diesem Wege zu Phenanthrenchinonen kommen kann, und ich habe die Versuche mit dem damals dargestellten 3-Methoxy-6-amino-benzaloxim (VII) wieder aufgenommen und mit Erfolg durchgeführt:



3-Methoxy-6-jod-benzaldehyd (VIII).

Es wurde nach der früher beschriebenen Darstellungsweise erhalten. Aus 4 g Amino-oxim erhielt ich 2 g Jodaldehyd vom Schmp. 114—115° in Form prachtvoller Nadeln aus Benzol und Ligroin.

8.285 mg Sbst.: 11.200 mg CO₂, 2.175 mg H₂O.

C₈H₇O₂I (261.98). Ber. C 36.64, H 2.69.

Gef. » 36.87, » 2.93.

4.4'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyd (IX).

2.6 g Jodaldehyd wurden mit 0.93 g Anilin in die Anilinoverbindung übergeführt. 3 g dieser Verbindung wurden mit Kupferpulver im Wasserstoffstrom bei 160–180° verschmolzen; sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol ausgezogen und, wie bei dem Diphenyldialdehyd beschrieben, weiter verarbeitet. Die Masse wurde hier in kurzer Zeit fest, sie wurde aus Eisessig. und dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 123–124°.

7.095 mg Stbst.: 18 500 mg CO₂, 3.485 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄ (270.14). Ber. C 71.08, H 5.18.

Gef. » 71.11, » 5.50.

2.7-Dimethoxy-phenanthrenchinon (X).

1.5 g Dimethoxy-diphenyldialdehyd wurden in 8 ccm Alkohol gelöst und 0.5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser gelöst zugegeben; die Mischung wurde eine Stunde gekocht. Beim Erkalten fiel eine grüne Masse aus, die sich an der Luft schwach rötlich färbte. Mit Eisessig erhält man ein dunkelrotes Pulver, welches in Chloroform mit tieferer Farbe in Lösung geht und mit Ligroin gefällt werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 214–215°. Die starke Farbvertiefung ist in der auxochromen Wirkung der beiden Methoxygruppen zu suchen.

6.945 mg Stbst.: 18.105 mg CO₂, 3.205 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₄ (268.1). Ber. C 71.61, H 4.51.

Gef. » 71.10, » 5.16.

Einen Teil der hier verwandten Ausgangsmaterialien schulde ich der Liebenswürdigkeit der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, welchen ich auch an dieser Stelle bestens danke.

61. Wilhelm Steinkopf und Michael Freund: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 21. Januar 1914.)

Vor einigen Jahren hat Engler¹⁾ mit seinen Mitarbeitern am Beispiel des Amylens gezeigt, daß die schon von Aschan²⁾ beobachtete Bildung von Schmierölen und Naphthenen aus Olefinen unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid in der

¹⁾ C. Engler und O. Routala, B. 43, 388 [1910]; C. Engler und B. Halmai, ebenda 397; C. Engler, ebenda 405.

²⁾ Aschan, A. 324, 1 [1902].