

56. **Gustav Heller, Hilde Lauth und Arnold Buchwaldt:**
Über die Reaktionsfähigkeit der Nitro-benzaldehyde.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angewandte Chemie und Pharmazie der
 Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

Wie Baeyer und Drewsen¹⁾ mitgeteilt haben, gelingt es leicht, *o*-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure durch Einleiten von Salzsäuregas zur *o*-Nitrocinnamoyl-ameisensäure zu vereinigen. Gelegentliche Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist, die isomeren *meta*- und *para*-Säuren zu gewinnen; auch bei weitgehender Abänderung der Versuchsbedingungen wurden nur Spuren von Kondensationsprodukten erhalten.

Der Grund hierfür konnte darin beruhen, daß der *o*-Nitro-benzaldehyd sich im allgemeinen leichter kondensiert. Das ist aber, soweit die Literatur darüber Auskunft gibt, nicht der Fall. Alle drei Isomeren vereinigen sich mit Malonsäure zu den Nitrobenzalmalonsäuren, mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat zu den Nitro-zimtsäuren, wobei auch auf die gleiche Bildung mittels Malonsäure und Anilin nach Knövenagel²⁾ hingewiesen sei, bei der sich Unterschiede in den Ausbeuten ergeben, mit Aceton in jedem Falle zum Nitrophenyl-milchsäure-ke-ton und Nitrobenzal-aceton, mit Acetaldehyd zu den Nitrophenyl-milchsäure-aldehyden, wobei die *meta*-Verbindung nach Kinkelin³⁾ nur eine unwesentliche Abänderung der Versuchsbedingungen erfordert, mit Anilin-Salz und Chlorzink zu den Nitro-diamino-triphenyl-methanen, ebenso mit *N*-Dimethylanilin zu den alkylierten Substanzen, mit Hydroxylamin und Alkali zu den Oximen.

Es sind dann noch einige Kondensationen in dieser Richtung ausgeführt worden, so mit Dichlor-aceton und Propionaldehyd (die *ortho*-Verbindung warschon früher erhalten worden⁴⁾) mittels Alkalis, was in allen Fällen keine Schwierigkeit verursachte, ferner mit Acetessigester (nachdem die *meta*-Verbindung⁵⁾ schon vorher dargestellt worden war) nach Knövenagel mittels Piperidins.

Auffallend schwer kondensieren sich die Nitro-benzaldehyde mit Methyl-äthyl-ke-ton; hier führte 80-proz. Schwefelsäure zum Ziele

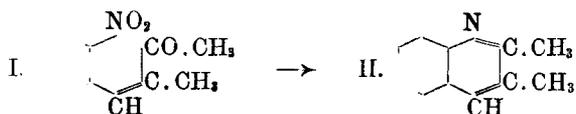
¹⁾ B. 15, 2862 [1882]. ²⁾ B. 31, 2609 [1898].

³⁾ B. 18, 483 [1885].

⁴⁾ G. Heller u. Tischner, B. 43, 1917 [1910].

⁵⁾ G. 23, I 371; B. 31, 731 [1898].

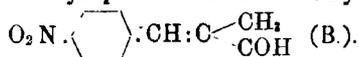
und auch wieder in gleicher Weise bei den Isomeren. Aus der *ortho*-Verbindung wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei Zimmertemperatur α,β -Dimethyl-chinolin (II.)¹⁾ erhalten, wodurch sich die Struktur eines [α -Methyl-*o*-nitro-cinnameryl]-methyl-ketons (I) für erstere Substanz ergibt. Reduziert man



aber unter Eiskühlung, so entsteht als Zwischenprodukt die *o*-Amino-Verbindung, und diese läßt sich nicht leicht zum Ringschluß bringen; es gelang weder durch Erhitzen mit verd. Säuren, noch durch Lösen in konz. Schwefelsäure; erst nach Erwärmen dieser Lösung konnten geringe Mengen Base bei der Aufarbeitung am Geruch wahrgenommen werden. Bei der Bildung des Chinolins muß demnach die »Reaktionsschwingung« als fördernd angenommen werden²⁾. Reduziert man mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man in guter Ausbeute beide Substanzen nebeneinander.

Da somit die Reaktionsfähigkeit der drei Substanzen durchgängig die gleiche ist, so darf wohl angenommen werden, daß bei der *o*-Nitro-cinnamyl-ameisensäure die Nitrogruppe in einer näheren Beziehung zu der *ortho*-ständigen Seitenkette steht, die durch Formeln nicht gut ausdrückbar ist, und daß durch diesen doppelten Einfluß von Aldehyd- und Nitrogruppe der Zusammenschluß mit Brenztraubensäure erleichtert wird. Für das Vorhandensein einer besonderen Struktur spricht auch der Umstand, daß die *o*-Nitrocinnamyl-ameisensäure mit Phenyl-hydrazin kein Hydrazone, sondern schon in der Kälte ein Säure-hydrazid gibt.

α -Methyl-*p*-nitro-zimtaldehyd,



1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd und 0.8 g Propionaldehyd wurden in 10 g Alkohol gelöst und rasch in Eis abgekühlt. Unter

¹⁾ B. 20, 1912 [1887]; 22, 269 [1889]; 25, 1754 [1892].

²⁾ A. 332, 286 [1904]; Z. Ang. 20, 1693 [1907]; B. 39, 2342 [1906]; 40, 1293 [1907]; 46, 282 [1913]. Die von Bergmann, Dreyer und Redt, B. 54, 2141 [1921], angeführten Erscheinungen lassen sich auch als unter das Gebiet der Reaktionsschwingung fallend ansehen. Wenngleich die von mir gegebene Erklärung einen hypothetischen Charakter besitzt, so läßt sich doch dadurch eine Reihe von Tatsachen zusammenfassen und auf die gleiche Ursache zurückführen, welche die genannten Herren zur Erörterung

Schütteln wurde tropfenweise 5-proz. Natronlauge zugegeben, wodurch die ausgeschiedene Substanz wieder in Lösung ging. Man läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und scheidet das Reaktionsprodukt durch Wasser ab. Die Substanz wurde aus Alkohol und aus Ligroin umkrystallisiert und sonderte sich in langen, schwach gelben Nadeln ab, welche bei 112—113° schmelzen und im allgemeinen leicht löslich sind, etwas schwerer in Äther, Chloroform und Petroläther. Ausbeute ca. 25 %; die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die Konstitution ist bei der isomeren *ortho*-Verbindung durch die Überführung in β -Methylchinolin nachgewiesen.

0.1028 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 6.95 ccm N (14°, 759 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. C 62.8, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 62.58, » 4.0, » 7.31.

α -Methyl-*m*-nitro-zimtaldehyd.

Die Verbindung bildete sich beim analogen Ansatz in 5 g Alkohol auf Zugabe von 30 Tropfen 5-proz. Natronlauge. Am anderen Tage fällt die Substanz auf Zugabe von Wasser ölig aus, wird aber in Kältemischung bald krystallinisch. Ist im allgemeinen leicht löslich und wurde aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute ca. 30 %. Schmp. 83°.

0.0739 g Sbst.: 0.1694 g CO₂, 0.0321 g H₂O. — 0.0599 g Sbst.: 3.85 ccm N (16.5°, 765 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. C 62.8, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 62.52, » 4.86, » 7.46.

o-Nitro- ω -dichlor-[benzal-aceton]. (L.).

Wurde in gleicher Weise aus 1.5 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 1.2 g α, α -Dichlor-aceton in 5 g Alkohol durch tropfenweise Zugabe von 5-proz. Natronlauge erhalten, wobei Bräunung erfolgt. Das ausgefällte und mit Wasser gewaschene Öl wird nach einigen Tagen fest und dann auf Ton abgepreßt. Die Substanz ist leicht löslich und wurde aus Ligroin, dann aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 106—107°.

0.1866 g Sbst.: 0.3131 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 6.65 ccm N (14°, 758 mm). — 0.2006 g Sbst.: 0.2182 g AgCl.

C₁₀H₇O₃NCl₂. Ber. C 46.16, H 2.69, N 5.88, Cl 27.31.
Gef. » 45.76, » 2.95, » 5.68, » 26.92.

noch nicht für spruchreif halten, indem sie sagen: Alle derartigen Tatsachen scheinen uns Spezialfälle einer allgemeineren Erscheinung zu sein, deren theoretische Deutung aber heute noch verfrüht erscheint. G. Heller.

Bildung und Überführbarkeit in Indigoderivate wurde nicht beobachtet.

p-Nitro- ω -dichlor-[benzal-aceton] (B).

Die Verbindung bildet sich in analoger Weise wie die vorhergehende und krystallisiert aus Äther oder Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 125°. Ausbeute ca. 30 %.

0.1353 g Sbst.: 0.2294 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 5.25 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₀H₇O₃NCl₂. Ber. C 46.16, H 2.69, N 5.38.
Gef. » 46.23, » 2.85, » 5.36.

m-Nitro- ω -dichlor-[benzal-aceton].

Die in gleicher Weise erhaltene Substanz wurde aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt bei 116—117°.

0.1594 g Sbst.: 0.2691 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 5.85 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₀H₇O₃NCl₂. Ber. C 46.16, H 2.69, N 5.38.
Gef. » 46.04, » 2.78, » 5.38.

α -*p*-Nitrobenzal-acetessigester.

6 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 20 g Alkohol und 5 g Acetessigester wurden in Kältemischung mit 2 Tropfen Piperidin versetzt und nach je 1/2 Stde. noch 2-mal die gleiche Anzahl Tropfen zugefügt. Die Reaktion wurde aber erst durch 1/2-stündiges Erwärmen auf 30—35° vollständig, wobei Krystallisation erfolgt. Die Substanz wird mit Äther verrührt und das Ungelöste aus Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Ist im allgemeinen leicht löslich und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 164°. Ausbeute ca. 60 %.

0.2075 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 4.7 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₃H₁₃O₅N. Ber. C 59.31, H 4.94, N 5.32.
Gef. » 59.34, » 5.02, » 5.28.

Die entsprechende *ortho*-Verbindung bildet sich in der Kälte, wurde aber nicht krystallisiert erhalten.

[α -Methyl-*o*-nitro-cinnameryl]-methyl-keton (I.) (L.).

3 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden in 36 g 80-proz. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung 1.5 g Methyl-äthyl-keton allmählich zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen gießt man unter Kühlung in die 4-fache Menge Wasser; das ausgeschiedene Öl wird nach längerem Stehen in der Kälte fest; die Substanz wurde aus Ligroin und dann aus 66-proz. Alkohol umkrystallisiert und so in

schwach gelben Nadelbüscheln erhalten, welche bei 62—63° schmelzen. Ist im allgemeinen leicht löslich.

0.1636 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 7.1 ccm N (14.5°, 757 mm).

C₁₁H₁₁O₃N. Ber. C 64.40, H 5.36, N 6.83.
Gef. » 64.18, » 5.53, » 6.97.

[*α*-Methyl-*o*-amino-cinnamenyl]-methyl-keton.

2 g Nitroverbindung wurden in 12 g Alkohol gelöst, 6 g konz. Salzsäure zugegeben und unter Eiskühlung langsam Zinkstaub eingetragen. Die rotbraune Flüssigkeit wird nach 1/2-stündigem Stehen filtriert und auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft. Nach 24 Stdn. hat sich ein Chlorzink-Doppelsalz ausgeschieden, welches aus verd. Salzsäure umkrystallisiert wird und bei 238° unter Braunfärbung und heftiger Gasentwicklung schmilzt. Beim Erhitzen mit Wasser dissoziiert die Substanz, und beim Erkalten scheidet sich die Base in langen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche aus wenig Wasser umkrystallisiert werden und dann farblos sind. Leicht löslich in mäßig verdünnter Salzsäure und organischen Lösungsmitteln. Die Substanz ist Krystallwasser-haltig und schmilzt in diesem Zustande bei 82°, wasserfrei (durch Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator) aber bei 124° unter Zersetzung.

0.1723 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.1121 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°; 762 mm).

C₁₁H₁₃O-N. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.
Gef. » 75.72, » 7.23, » 8.14.

Das Benzoylderivat bildet sich in Pyridinlösung, wird allmählich fest, ist leicht löslich und krystallisiert aus 50-proz. Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 86°.

0.1748 g Sbst.: 8.05 ccm N (12°, 734 mm).

C₁₈H₁₇O₂N. Ber. N 5.02. Gef. N 5.23.

α,β-Dimethyl-chinolin (II.).

Reduziert man die Nitroverbindung nur unter Wasserkühlung, ohne die eintretende Erwärmung besonders zu unterdrücken, so erfolgt der Ringschluß. Nach 1-stündigem Stehen wird filtriert und im Vakuum 2 Tage stehen gelassen. Das sich jetzt ausscheidende Chlorzink-Doppelsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, läßt sich aus verd. Salzsäure umkrystallisieren, schmilzt aber bis 260° nicht. Die aus dem Salz mit Natriumacetat in Freiheit gesetzte Base wurde ausgeäthert. Sie ging bei 270—280° über, erstarrte, krystallisierte aus Ligroin und schmolz bei 68°.

0.1625 g Sbst.: 0.5006 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 8.15 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.08, H 7.00, N 8.92.
Gef. » 84.04, » 7.02, » 9.14.

Das Pikrat schmolz bei 226°; das Jodmethylat entsteht allmählich bei Zimmertemperatur und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 218°; die Quecksilberchlorid-Verbindung entsteht durch Zugabe von Sublimat zur Lösung des salzsauren Salzes der Base als farbloser Niederschlag, welcher aus Alkohol oder Wasser krystallisiert und bei 210° schmilzt. Ebenso krystallisiert das Bichromat leicht. Durch diese Eigenschaften ist die Base als α,β -Dimethyl-chinolin charakterisiert.

Zu betonen ist, daß die isolierte Aminoverbindung nicht durch Erwärmen mit Wasser oder verd. Säuren in das Chinolin übergeht, entsprechend den vorhin beschriebenen Versuchsbedingungen, siehe Einleitung.

Als 1 g Nitroverbindung in 6 g Eisessig und 1 g Wasser unter Eiskühlung mit Zinkstaub reduziert wurde, nach dem Filtrieren mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert wurde, ging Dimethylchinolin über, während aus dem eingedampften Rückstand die Aminoverbindung auskrystallisierte.

[α -Methyl-*p* nitro-cinnamenyl]-methyl-keton. (B).

Die Darstellung erfolgt analog der *ortho*-Verbindung. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, wurde aus Ligroin, dann aus Benzol krystallisiert, bildet feine, hellgelbe Nadelchen und schmilzt bei 95—96°.

0.1695 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1025 g Sbst.: 6.35 ccm N (16°, 755 mm).

C₁₁H₁₁O₃N. Ber. C 64.4, H 5.36, N 6.83.
Gef. » 64.04, » 5.28, » 7.12.

[α -Methyl-*p*-amino-cinnamenyl]-methyl-keton.

1 g *p*-Nitroketon wurde in heißem Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und 3.8 g Zinnchlorür in 7.6 g konz. Salzsäure allmählich zugegeben. Man erwärmt noch vorsichtig auf dem Wasserbade und scheidet die reduzierte Substanz durch Übersättigen mit Natronlauge ab. Die Verbindung erhärtete bald und wurde aus Chloroform und Ligroin, dann aus Benzol umkrystallisiert. Sie ist meist leicht löslich, auch in verd. Säuren und bildet hellgelbe Prismen vom Schmp. 120°.

0.1134 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.0982 g Sbst.: 6.75 ccm N (14.5°, 761 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.0.
Gef. » 75.62, » 7.15, » 8.03.

[α -Methyl-*m*-nitro-cinnameryl]-methyl-keton.

Die Kondensation geht mittels 80-proz. Schwefelsäure wie bei den Isomeren vor sich. Die Verbindung wurde aus Alkohol und Benzol umkrySTALLISIERT und schmilzt bei 78°.

0.1816 g Sbst.: 0.4282 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — 0.1143 g Sbst.: 7.05 ccm N (18.5°, 755 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.39, H 5.36, N 6.83.
Gef. » 64.31, » 5.42, » 7.02.

57. Alfred Schaarschmidt: Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bezw. Phthaloyl-2.3-benzophenonen (II).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1921.)

Die interessante Deutung, die Hr. R. Scholl vor kurzem¹⁾ in diesen Berichten den von mir aufgefundenen eigentümlichen Reduktionsprodukten aus Benzoyl-1-anthrachinonen²⁾ gegeben hat, veranlaßt mich, nochmals darauf hinzuweisen, daß meine in einer »vorläufigen Mitteilung« bekannt gegebenen Erklärungen keine definitiven waren, sondern lediglich dem damaligen Stande meiner Arbeiten entsprachen. Ich habe dort ausdrücklich betont, »daß die Untersuchung fortgesetzt wird«. In meiner späteren, mit D. Irineu veröffentlichten Arbeit: »Über die Reduktionsprodukte der 1- und 2-Benzoyl-anthrachinone«³⁾ ist an den »bisherigen Ergebnissen« weitergearbeitet und das Provisorische meiner Formulierung noch augenfälliger zum Ausdruck gebracht worden durch Einklammerung der Formel⁴⁾.

Ehe ich mich zur Theorie von Hrn. R. Scholl selbst äußere, möchte ich seine weiteren, in Aussicht gestellten Beweise abwarten, ohne indessen darauf zu verzichten, selbst meine früheren Untersuchungen fortzusetzen.

¹⁾ B. 54, 2376 [1921].

²⁾ B. 48, 973 [1915].

³⁾ B. 49, 386 [1916].

⁴⁾ s. B. 49, 390 [1916].