

**162. A. Kliegl und Willy Hölle: Über die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf *m*-Nitro-benzalhalogenide.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 17. März 1926.)

Während Benzyl- und Benzalchlorid unter der Einwirkung von alkohol. Alkali ihr Halogen glatt gegen Oxalkyl<sup>1)</sup> bzw. gegen Sauerstoff<sup>2)</sup> austauschen, spalten ihre *o*- und *p*-Nitroderivate unter den gleichen Bedingungen zwischen zwei Molekülen — je nach dem speziellen Fall — Chlorwasserstoff, Chlor oder auch Wasserstoff ab und ergeben dabei Stoffe der Dibenzyl-Reihe. So entstehen aus *o*- und *p*-Nitro-benzylchlorid *o, o'*- und *p, p'*-Dinitro-stilben<sup>3)</sup>, aus *o*-Nitro-benzalchlorid bildet sich *o, o'*-Dinitro-tolan<sup>4)</sup>; *p*-Nitro-benzalchlorid liefert *p, p'*-Dinitro-tolan-tetrachlorid neben *p, p'*-Dinitro-dichlorstilben<sup>5)</sup>.

Das besondere Verhalten dieser Nitro-benzyl- und -benzalchloride ist der Wirkung der am Benzolkern befindlichen Nitrogruppe auf die Chlor- und Wasserstoffatome der Seitenkette zuzuschreiben. Ihr Einfluß macht sich aber nur von der *o*- und *p*-Stelle aus geltend; denn *m*-Nitro-benzylchlorid ergibt, mit äthylalkoholischem Alkali behandelt, kein Dibenzyl-Derivat, sondern ausschließlich *m*-Nitrobenzyl-äthyl-äther<sup>6)</sup>. Deshalb erschien es uns fast unnötig, auch das *m*-Nitro-benzalchlorid auf sein Verhalten gegen alkohol. Alkali zu prüfen. Wir durften als Reaktionsprodukt nichts anderes als *m*-Nitro-benzalacetal erwarten; bei Ausföhrung des Versuches sahen wir denn auch unsere Voraussetzung insofern bestätigt, als beträchtliche Mengen dieser Substanz gebildet wurden und ein Dibenzyl-Derivat nicht aufgefunden werden konnte.

Trotzdem hat unser Versuch zu einem recht überraschenden Ergebnis geföhrt: Bei der Destillation des rohen Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck zeigte sich, daß es keinen einheitlichen Siedepunkt besaß; aus den höher siedenden Anteilen schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 93<sup>0</sup> aufwiesen. Aber auch das von diesen Krystallen abgesaugte Öl ließ sich durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nur teilweise zu *m*-Nitro-benzaldehyd verseifen. Nach der Entfernung des gebildeten Aldehyds verblieb als Rest eine höher als das Acetal siedende Flüssigkeit. Auch der erwähnte feste Körper wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert.

Die Analyse der beiden neuen Stoffe ergab, daß sie dieselbe Zusammensetzung wie das Acetal besitzen. Von diesem unterscheiden sie sich chemisch, abgesehen von ihrer Beständigkeit gegenüber verdünnten Säuren, besonders durch ihr Verhalten gegen Eisessig-Bromwasserstoffsäure. Während das Acetal beim Kochen damit unter Abstoßung beider Äthoxye in *m*-Nitrobenzaldehyd übergeht, spalten die neuen Isomeren nur eine Äthoxygruppe

<sup>1)</sup> Cannizzaro, J. **1856**, 581; C. Wicke, A. **102**, 363 [1857]; F. Sintenis, A. **161**, 334 [1872].

<sup>2)</sup> C. Wicke, A. **102**, 362 [1857]; A. Cahours, A. Spl. **2**, 255 [1862—1863].

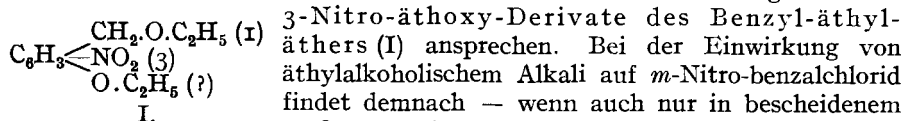
<sup>3)</sup> J. Strakosch, B. **6**, 328 [1873]; C. A. Bischoff, B. **21**, 2072 [1888].

<sup>4)</sup> A. Kliegl und K. Haas, B. **44**, 1209 [1911].

<sup>5)</sup> F. Barrow, Dissertation, Straßburg 1909.

<sup>6)</sup> G. Errera, G. **18**, 233 [1888].

ab und liefern krystallisierte Monobromide, deren Brom sich leicht gegen andere Gruppen austauschen läßt. Dies zeigt, daß die beiden zweifelsohne auch hier vorhandenen Äthoxyle ungleich fest, also nicht wie beim Acetal an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, gebunden sind. Wir können somit unsere beiden neuen Stoffe als stellungsisomere



3-Nitro-äthoxy-Derivate des Benzyl-äthyl-äthers (I) ansprechen. Bei der Einwirkung von äthylalkoholischem Alkali auf *m*-Nitro-benzalchlorid findet demnach — wenn auch nur in bescheidenem Maße — auf Kosten der normalen Acetal-Bildung unter Übergang des Aldehyd-Derivates in ein Alkohol-Derivat der Ersatz eines Kern- Wasserstoffatoms durch Äthoxyl statt.

Zur Ortsbestimmung haben wir die schon erwähnten Monobromide, die sich aus den Äthern beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure bilden, zunächst durch Behandlung mit Natriumacetat in Essigsäure-ester verwandelt. Diese ergaben beim Verseifen mit alkohol. Alkali Alkohole, die durch Permanganat zu Säuren oxydiert wurden. Die Säure, die aus dem festen Äther entstanden war, konnte ohne weiteres als die schon von W. H. Perkin<sup>7)</sup> und K. Kraut<sup>8)</sup> beschriebene 3-Nitro-4-äthoxybenzoesäure erkannt werden. Die andere Säure ergab bei der Entalkylierung 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure. Der flüssige Äther ist demnach als [3-Nitro-4-äthoxy-benzyl]-äthyl-äther anzusprechen. In der festen Substanz liegt das 6-Äthoxy-Isomere vor.

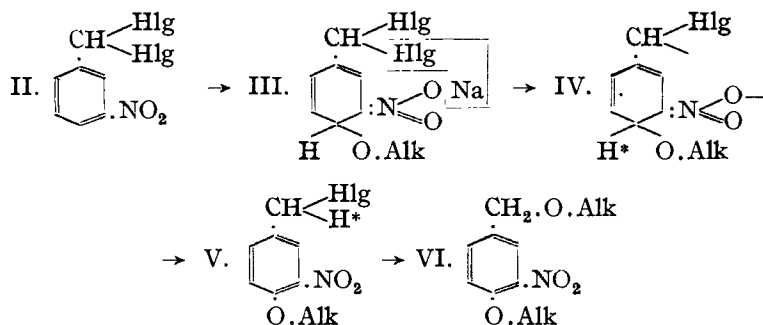
Bei der Betrachtung unserer Ergebnisse könnte man vielleicht auf die Vermutung kommen, die neben dem Nitro-benzalacetal erhaltenen Produkte verdanken ihre Entstehung Verunreinigungen des von uns verarbeiteten Nitro-benzalchlorids. Im technischen Benzaldehyd, der in letzter Linie das Ausgangsmaterial hierfür bildete, sind bekanntlich kleine Mengen Chlor-benzaldehyde enthalten. Es wäre ja nun denkbar, daß diese Verunreinigungen sich bei der Nitrierung des Benzaldehyds und der Überführung des Nitrierungsproduktes in Nitro-benzalchlorid anreichern. Unter dem Einfluß der eingeführten Nitrogruppe könnte das an den Kern gebundene Halogen beweglich und gegen Alkoxy austauschbar geworden sein. Da die fraglichen Reaktionsprodukte aber nicht Aldehyd-, sondern Alkohol-Derivate sind, so müßte außerdem noch eine Reduktion der Aldehydgruppe zustande gekommen sein, oder die in Betracht kommenden Verunreinigungen des Benzaldehyds müßten Chlor-benzylalkohole gewesen sein. So unwahrscheinlich das eine wie das andere ist, so haben wir doch diese Möglichkeiten berücksichtigt; deshalb wurde bei jedem Versuch das verwendete Nitro-benzalchlorid auf Reinheit geprüft. Da dieser Stoff ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und einen ganz scharfen Schmelzpunkt besitzt, hätte sich eine Beimengung von Fremdkörpern im Betrage von etwa 10% sicherlich ohne weiteres bemerkbar gemacht. Außerdem wurde wiederholt auch noch der zur Bereitung des Nitro-benzalchlorids dienende Nitro-benzaldehyd verschiedener Herkunft einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, ohne daß dadurch das Resultat beeinflußt wurde. Nicht zufrieden damit, haben wir endlich bei einem weiteren Versuche ausschließlich solchen Nitro-benzaldehyd verwendet, der aus dem bei der Umsetzung von Nitro-benzalchlorid mit alkoholischem Alkali gebildeten Acetal regeneriert war. Wenn schon Verunreinigungen unseres Materials die Ursache für die Bildung der [Nitro-äthoxy-benzyl]-äthyl-äther waren, so hätte diese Portion Aldehyd, von der die in Betracht kommenden Stoffe der Hauptsache nach abgetrennt sein mußten, unsere Äther nicht oder nur in ganz verschwindender Menge liefern können. Der Versuch gab aber in jeder Hinsicht das gleiche Resultat wie alle anderen Ansätze.

<sup>7)</sup> A. 145, 312 [1868].

<sup>8)</sup> A. 150, 4 [1869].

Dagegen wurden die Ergebnisse in quantitativer Beziehung wesentlich andere, als wir an Stelle von Äthylalkohol Methyl- und *n*-Propylalkohol benützten. Man erhält auch in diesen Fällen neben Acetal zwei durch verd. Säuren nicht verseifbare Stoffe, wiederum je einen flüssigen und einen festen, die sich ganz analog den [Nitro-äthoxy-benzyl]-äthyl-äthern verhalten und zweifellos die entsprechenden Methyl- bzw. *n*-Propylverbindungen darstellen. Die Ausbeute aber ist bei Anwendung von Methylalkohol beträchtlich geringer, bei Anwendung von *n*-Propylalkohol größer als bei der Durchführung der Reaktion mit Äthylalkohol. Indem wir das Nitro-benzalchlorid durch das entsprechende Bromid ersetzen, konnten wir schließlich mehr als eine Verdoppelung der Ausbeute an den Benzyläthern auf Kosten der Acetalbildung erzielen.

Ihre Entstehung aus den Benzalhalogeniden glauben wir auf folgende Weise deuten zu können: Zunächst findet Addition von Alkoholat an das Nitro-benzalhalogenid (II) derart statt, daß das Metall an die Nitrogruppe, das Alkoxy an das in *o*- bzw. *p*-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Kohlenstoffatom tritt. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, ein solches Anlagerungsprodukt (III) abzufassen, so spricht doch die Gelbfärbung, die nach Vermischen der farblosen Benzalhalogenid- mit der Alkoholat-Lösung alsbald eintritt, für die Bildung eines chinol-nitronsauren Salzes. Als Analogie können die vielfach als Reaktionszwischenprodukte angenommenen<sup>9)</sup>, des öfteren auch isolierten<sup>10)</sup> chinol-nitronsauren Salze aus aromatischen bzw. ungesättigten aliphatischen Nitrokörpern und Alkoholaten angeführt werden. In der zweiten Reaktionsphase spaltet das Alkoholat-Additionsprodukt Alkali-



halogenid ab; der Rest IV lagert sich unter Wanderung des Kern-Wasserstoffs  $\text{H}^*$  an das aliphatische Kohlenstoffatom in eine stabilere benzoide Form (V) um, und schließlich wird das verbliebene Halogen gegen Alkoxy ausgetauscht (VI).

Es darf vielleicht noch auf die Analogie verwiesen werden, die zwischen unserem Falle und der Isopurpurat-Reaktion der Di- und Trinitrophenole besteht. Entsprechend der von uns angenommenen Alkoholat-

<sup>9)</sup> J. Meisenheimer und K. Witte, B. **36**, 4164 [1903]; J. Meisenheimer, A. **355**, 249 [1907].

<sup>10)</sup> C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent, R. **14**, 150 [1895]; F. H. van Leent, R. **15**, 89 [1896]; C. L. Jackson und W. F. Boos, Am. Soc. **20**, 444 [1898]; A. Hantzsch und H. Kissel, B. **32**, 3137 [1899]; J. Meisenheimer, A. **323**, 226, 241 [1902].

Anlagerung erfolgt dort nach W. Borsche und E. Böcker<sup>11)</sup> zunächst Addition von Blausäure an das Phenolat. In beiden Fällen findet dann durch Abspaltung von Alkalihalogenid bzw. Wasser und Wanderung von Wasserstoff Umwandlung in ein stabileres System statt; in beiden Fällen kommt dabei eine intramolekulare Reduktion ( $\text{.CHCl}_2 \rightarrow \text{.CH}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{.NO}_2 \rightarrow \text{.NO} \rightarrow \text{.NH.OH}$ ) zustande<sup>12)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

*m*-Nitro-benzalchlorid und äthylalkoholisches Natron.

206 g fein gepulvertes *m*-Nitro-benzalchlorid werden in einem geräumigen Rundkolben mit 200 ccm 96-proz. Alkohol aufgeschlämmt. Dazu fügt man zunächst ungefähr den dritten Teil einer erkalteten Auflösung von 50 g Natrium in 750 ccm 96-proz. Alkohol; das zweite Drittel gibt man nach Verlauf einiger Stunden zu, den Rest am anderen Tage. Unter diesen Umständen findet ein Steigen der Temperatur über 30° nicht statt. Das *m*-Nitro-benzalchlorid geht allmählich in Lösung; an seiner Stelle scheidet sich Kochsalz ab. Unterstützt man den Vorgang durch öfteres kräftiges Umschütteln, so ist nach dreitägiger Einwirkung ungelöstes Nitro-benzalchlorid, das sich neben dem gröber krystallinischen Kochsalz in größerer Menge wohl erkennen läßt, meist nicht mehr vorhanden. Dann wird zur Zerstörung des gebildeten Acetals verd. Schwefelsäure zugegeben und 3 Stdn. Wasserdampf durchgeleitet, der den Alkohol und etwas *m*-Nitro-benzaldehyd mit sich führt. Im Destillationskolben scheidet sich dabei ein dunkles Öl ab, das man in Äther aufnimmt. Die von ungelöstem Harz abfiltrierte Ätherlösung schüttelt man zur Entfernung des *m*-Nitro-benzaldehyds mit Natriumbisulfit (300 g 40-proz. Lösung und 600 g Wasser) durch, saugt Wasser und Äther von der ausgeschiedenen Bisulfitverbindung ab und wäscht diese gut mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit dem Waschäther vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Den Rückstand, den sie beim Abdestillieren des Äthers hinterläßt, unterwirft man der Fraktionierung im Vakuum, wobei die Substanz unter einem Druck von 12–20 mm zwischen ungefähr 170° und 210° übergeht. Gegen Ende der Destillation ist Vorsicht geboten, weil dabei in der Regel eine sehr stürmische Zersetzung eintritt. Aus den am höchsten siedenden Anteilen krystallisiert beim Erkalten allmählich der [3-Nitro-6-äthoxybenzyl]-äthyl-äther aus. Die Ausbeute daran betrug bei unseren Versuchen im Mittel 10.2 g (4.5% d. Th.). In den ersten Fraktionen dagegen stellt sich eine Krystallisation nur dann ein, wenn noch wesentliche Mengen unverändertes Nitro-benzalchlorid vorhanden sind. In diesem Falle ist zu dessen möglicher Abtrennung eine nochmalige Fraktionierung des vom ausgeschiedenen Chlorid abgesaugten Öles zu empfehlen.

Wenn auch die ölig bleibenden Anteile des Destillats in der Hauptsache aus [3-Nitro-4-äthoxybenzyl]-äthyl-äther bestehen, so dürfte es doch beim Arbeiten mit den angegebenen Mengen nicht oder nur unter großen Verlusten möglich sein, durch Fraktionierung allein die Beimischungen von Nitro-benzalchlorid und [3-Nitro-6-äthoxybenzyl]-äthyl-äther völlig

<sup>11)</sup> B. 37, 1846, 4391 [1904].

<sup>12)</sup> Bei der Isopurpurat-Bildung ergeben sich indes bisweilen infolge der reduzierenden Wirkung des überschüssigen Cyankaliums und der Verseifbarkeit der Cyangruppe noch Komplikationen.

abzutrennen. Dagegen gelingt es leicht, das aus dem Öl durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure erhaltliche Bromid durch Umkrystallisieren einheitlich zu gestalten und aus dem gereinigten Bromid den Äther zu regenerieren.

### 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid und [3-Nitro-4-äthoxy-benzyl]-äthyl-äther.

Das Öl (1 Gew.-Tl.) wird mit 4 Tln. Eisessig und 1 Gew.-Tl. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.49) 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht<sup>13)</sup>. Dann gießt man das Reaktionsgemisch noch warm in mindestens das vierfache Volumen kaltes Wasser, wobei sich ein fast sogleich krystallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Die Krystalle werden abgesaugt, auf Ton gut abgepreßt und aus Ligroin (Sdp. 100—140°) oder aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute im Durchschnitt etwa 13 g aus 206 g Nitro-benzalchlorid = 5% der Theorie.

Das Bromid ist in heißem, hochsiedendem Ligroin leicht löslich, mehr noch in Alkohol und Eisessig. Aus diesen Lösungen scheidet sich es beim Erkalten in gelblich weißen Nadeln wieder ab, die bei 97—98° schmelzen. In Äther löst es sich mäßig, in Benzol, Chloroform und Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich.

0.1593, 0.2086 g Sbst.: 0.2441, 0.3186 g CO<sub>2</sub>, 0.0540, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1870 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 742 mm). — 0.2563 g Sbst.: 0.1848 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 41.54, H 3.88, N 5.39, Br 30.74.  
Gef. „ 41.77, 41.66, „ 3.79, 4.01, „ 5.58, „ 30.68.

Äthylalkoholisches Alkali regeneriert aus dem Bromid glatt den Äthyl-äther: Zu einer heißen Lösung von 5.2 g Bromid in 40 ccm gewöhnlichem Alkohol fügten wir eine Auflösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm Alkohol, schieden nach ein paar Stunden den öligen Äther durch Zugabe von Wasser aus, nahmen ihn in Äther auf und destillierten im Vakuum.

Gelbliche Flüssigkeit, die unter einem Druck von 11 mm bei 183—184° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) überging und auch durch Abkühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

0.1961 g Sbst.: 0.4203 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.2056 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 724 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 58.64, H 6.72, N 6.22. Gef. C 58.45, H 6.54, N 6.54.

### [3-Nitro-6-äthoxy-benzyl]-äthyl-äther und 3-Nitro-6-äthoxy-benzylbromid.

Der Äther wird aus Ligroin (Sdp. 75—85°) in schwach gelbstichigen, rhombischen Prismen erhalten, die bei 93° schmelzen. Aus wenig Alkohol oder Eisessig kann er gleichfalls gut umkrystallisiert werden. In Chloroform dagegen ist er spielend leicht löslich; auch Benzol und Aceton nehmen die Substanz schon in der Kälte reichlich auf, Äther etwas weniger.

0.1463 g Sbst.: 0.3141 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 737 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 58.63, H 6.72, N 6.22. Gef. C 58.55, H 6.61, N 6.45.

<sup>13)</sup> Nach R. Stoermer, B. 41, 321 [1908], werden Phenol-äther beim Kochen mit dem hier benutzten Eisessig-Bromwasserstoffsäure-Gemisch leicht entalkyliert. Bei unseren Verbindungen erwies sich aber die an den Kern gebundene Alkoxygruppe als unangreifbar durch das Stoermersche Entalkylierungsmittel.

Auf dieselbe Weise wie die 4-Äthoxy-Verbindung wurde der Äther durch Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure in ein Bromid übergeführt. Das Rohprodukt wog gut soviel wie das Ausgangsmaterial; die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz betrug ca. 65 % der Theorie.

Das Bromid schmilzt bei 85,5°. Es weist so ziemlich dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das 4-Äthoxy-Isomere auf und krystallisiert aus wenig Alkohol oder Eisessig in rhomboeder-ähnlichen Formen. Aus Ligroin (Sdp. 100—140°) dagegen erhält man Aggregate, die aus mehr länglich-prismatisch ausgebildeten Krystallen zusammengesetzt sind.

0,3403 g Sbst.: 0,5175 g CO<sub>2</sub>, 0,1183 g H<sub>2</sub>O. — 0,1909 g Sbst.: 8,8 ccm N (15°, 738 mm). — 0,2655 g Sbst.: 0,1908 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 41,54, H 3,88, N 5,39, Br 30,74.

Gef. „ 41,47, „ 3,89, „ 5,31, „ 30,58.

Auch dieses Bromid wird durch alkoholisches Alkali wieder in den Äthyläther zurückverwandelt.

### 3-Nitro-4-äthoxy- und 3-Nitro-6-äthoxy-benzylacetat.

Die vorstehend beschriebenen Bromide wurden in der fünffachen Menge Eisessig gelöst und mit geschmolzenem Natriumacetat (auf je 1 g Bromid 0,5 g Acetat) 2 Stdn. am Rückflußkühler mit Hilfe eines Sandbades erhitzt, wobei in der Regel das im Laufe der Reaktion sich absetzende Bromnatrium starkes Stoßen verursachte. Beim Verdünnen mit mindestens dem vierfachen Volumen Wasser schieden sich dann die Acetate zunächst ölig ab; sie erstarrten aber beim Stehen in der Kälte alsbald krystallinisch. Ausbeute quantitativ.

Beide Acetate sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht bis sehr leicht löslich.

3-Nitro-4-äthoxy-benzylacetat friert aus warm bereiteten, ziemlich konzentrierten, alkoholischen Lösungen bei raschem Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung in Form farbloser, glänzender Schuppen aus. Läßt man dagegen langsam bei Zimmertemperatur krystallisieren oder eine mit Petroläther versetzte methyllkoholische Auflösung allmählich verdunsten, so erhält man schwach gelbliche, derbe, mitunter tafelig ausgebildete Prismen. Sie schmelzen bei 46—46,5°.

0,1742 g Sbst.: 0,3538 g CO<sub>2</sub>, 0,0876 g H<sub>2</sub>O. — 0,2005 g Sbst.: 10,7 ccm N (20°, 736 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 55,20, H 5,48, N 5,86. Gef. C 55,39, H 5,63, N 6,02.

Das 6-Äthoxy-Isomere besitzt den Schmelzpunkt 54°. Aus wenig Alkohol haben wir den Körper einmal in monoklinen Prismen mit Basis und Klinopinakoid erhalten, sonst immer in schönen rechteckigen Tafeln, die eine deutliche Sanduhr-Struktur aufwiesen<sup>14)</sup>.

0,1529 g Sbst.: 0,3107 g CO<sub>2</sub>, 0,0759 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 55,20, H 5,48. Gef. C 55,42, H 5,55.

### 3-Nitro-4-äthoxy- und 3-Nitro-6-äthoxy-benzylalkohol.

Je 6 g der Acetate wurden in der fünffachen Menge 96-proz. Alkohol warm gelöst und nach dem Erkalten mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol versetzt. Nach Verlauf einer Stunde war schon eine reich-

<sup>14)</sup> Nach einer von Hrn. Prof. R. Lang lebenswürdiger Weise vorgenommenen Bestimmung gehören auch diese Krystalle dem monoklinen System an.

liche Abscheidung von Natriumacetat eingetreten, das die ganze Flüssigkeit durchsetzte. Nachdem die Reaktionsgemische noch einige Zeit gestanden hatten, wurden die bei der Verseifung frei gewordenen Alkohole durch Zugabe von 200 ccm Wasser ausgefällt. Die Ausbeuten waren fast quantitativ.

Beide Alkohole krystallisieren in schwach gelblichen Nadeln. Sie sind schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, etwas weniger in Benzol. Dagegen lösen sie sich in Benzin auch in der Wärme nur mäßig, in Wasser schwer.

3-Nitro-4-äthoxy-benzylalkohol schmilzt bei 66°<sup>15)</sup>. Zum Umkrystallisieren bedienen wir uns eines Benzol-Benzin-Gemisches (2:1).

0.2067 g Sbst.: 0.4174 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 730 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 54.79, H 5.63, N 7.11. Gef. C 55.07, H 5.55, N 7.22.

3-Nitro-6-äthoxy-benzylalkohol krystallisiert gut aus Tetrachlorkohlenstoff oder einem Gemisch gleicher Volumteile Benzol und Benzin. Schmp. 103°.

0.1539 g Sbst.: 0.3108 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 54.79, H 5.63. Gef. C 55.08, H 5.88.

3-Nitro-4-äthoxy- und 3-Nitro-6-äthoxy-benzoesäure.

Die Alkohole wurden mit Permanganat (auf 1 g Alkohol, 1.15 g Permanganat und 30 ccm Wasser) 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem dann etwa noch vorhandenes Oxydationsmittel durch Zugabe von ein paar Tropfen Äthylalkohol reduziert worden war, haben wir die Lösung vom Braunstein heiß abgesaugt und mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeuten betragen 90–99% der Theorie.

3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure löst sich mäßig leicht in siedendem Benzol oder Toluol, schwerer in Wasser und wenig in Ligroin. Aceton, Alkohol und Eisessig nehmen sie schon bei Zimmertemperatur sehr leicht auf und übertreffen Äther und Chloroform an Lösungsvermögen. Aus Toluol krystallisiert die Säure in flachen, schwach gelbstichigen Nadeln, die bei 197° schmelzen.

0.2100 g Sbst.: 0.3941 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 728 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 51.16, H 4.30, N 6.64. Gef. C 51.18, H 4.22, N 6.63.

Die Identifizierung der Verbindung als 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure erfolgte durch Entalkylierung.

Zu diesem Zweck haben wir 1 g Säure mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) 3 Stdn. im Einschmelzrohr erhitzt, die Temperatur langsam von 160° auf 180° steigend. Nach dem Erkalten fanden wir im Rohr eine reichliche Menge fast farbloser Krystalle vor, die sich bei 181.5° zu einer gelben Schmelze verflüssigten. Ebenso verhielt sich ein Präparat von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure, das durch Nitrieren von *p*-Oxy-benzoesäure<sup>16)</sup> hergestellt war<sup>17)</sup>. Eine Mischprobe, sowie die Vergleichung der charakteristischen Bariumsalze ergab die Identität beider Substanzen.

<sup>15)</sup> J. B. Fishman, Am. Soc. **42**, 2300 [1920], der den Alkohol auf anderem Wege erhalten hat, gibt als Schmelzpunkt ebenfalls 66° an.

<sup>16)</sup> L. Barth, Z. **1866**, 647; E. Diepolder, B. **29**, 1756 [1896].

<sup>17)</sup> Als Schmelzpunkt der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure ist in der Literatur mehrmals übereinstimmend 185° verzeichnet; nur Gruber, B. **12**, 520 [1879], fand 178° und J. B. Fishman, Am. Soc. **42**, 2299 [1920], 183–184°. — Unsere Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

Die durch Oxydation des Alkohols vom Schmp. 103° erhaltene Säure krystallisierte aus Wasser in flach-nadeligen Formen und schmolz bei 159° bis 160°.

0.1085 g Sbst.: 0.2028 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 727 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 51.16, H 4.30, N 6.64. Gef. C 50.98, H 4.21, N 6.67.

Ein nach K. Kraut (l. c.) hergestelltes Präparat von 3-Nitro-6-äthoxybenzoesäure wies unserer Vermutung entsprechend mit unserer Säure die größte Ähnlichkeit auf und besaß denselben Schmelzpunkt (Kraut: 161—161.2°). Die Identität beider Stoffe wurde durch Mischprobe und Vergleichung der Silbersalze sichergestellt.

#### *m*-Nitro-benzalchlorid und methylalkoholisches Natron.

Die Umsetzung des Chlorids mit methylalkoholischem Alkali verläuft träger als mit Äthylat. Wir ließen deshalb das Reaktionsgemisch länger (4 Tage) stehen und erhöhten die Temperatur zeitweise künstlich auf 30°. An den übrigen, oben angegebenen Versuchsbedingungen und der Art der Aufarbeitung wurde nichts geändert. Aus dem bei der Vakuum-Destillation sich ergebenden Öl scheiden sich auch hier bei einigem Stehen Krystalle ab; der weitaus überwiegende Teil des Destillats aber bleibt flüssig. Die Ähnlichkeit der beiden Stoffe mit den durch äthylalkoholisches Natron aus *m*-Nitro-benzalchlorid erhaltenen Äthern legt es nahe, das feste Produkt für [3-Nitro-6-methoxy-benzyl]-methyl-äther, die ölige Substanz für das 4-Methoxy-Isomere anzusprechen. Bezüglich der letztgenannten Verbindung hat sich diese Vermutung bestätigt. Auch hier liefert nämlich das Öl beim Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure ein festes Monobromid, das denselben Schmelzpunkt aufweist, wie das von J. B. Shoesmith und A. C. Hetherington<sup>18)</sup> kürzlich auf anderem Wege gewonnene 3-Nitro-4-methoxy-benzylbromid.

[3-Nitro-6(?) -methoxy-benzyl]-methyl-äther ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol und Benzin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Aus Benzin erhält man Nadeln oder kurze Prismen, aus Alkohol, der in der Wärme sehr leicht löst, sechsseitige, rhombische Tafeln mit Spaltbarkeit nach einem vertikalen Pinakoid. Die Krystalle sind vielfach in der Richtung der Spaltbarkeit stärker entwickelt. Sie schmelzen bei 71°.

0.1525 g Sbst.: 0.3051 g CO<sub>2</sub>, 0.0799 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 54.79, H 5.63. Gef. C 54.56, H 5.86.

3-Nitro-4-methoxy-benzylbromid gleicht in bezug auf Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sehr der 4-Äthoxy-Verbindung; es schmilzt bei 108°.

0.2027 g Sbst.: 0.2909 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 39.03, H 3.28. Gef. C 39.14, H 3.51.

#### *m*-Nitro-benzalchlorid und *n*-propylalkoholisches Natron. (Bearbeitet von Georg Balz.)

Zur Anwendung kamen 100 g *m*-Nitro-benzalchlorid, 25 g Natrium und insgesamt 550 ccm *n*-Propylalkohol. Im übrigen wurde genau nach der oben gegebenen Vorschrift verfahren. Bei der Destillation gingen unter einem Druck von 20 mm bei ca. 215° 21 g

<sup>18)</sup> Soc. 125, 1317 [1924].



(17% d. Th.) gelbes Öl über, aus dem sich beim Stehen in der Kälte einige wenige, bei 65° schmelzende Krystalle (Dipropyläther des 3-Nitro-6-oxy-benzylalkohols?) abschieden. Nach ihrer Abtrennung wurde das Öl mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure gekocht; es lieferte hierbei ein Bromid (Propyläther des 3-Nitro-4(?) -oxy-benzylbromids) vom Schmp. 59.5—60°, das aus Benzin oder wenig Methylalkohol in schwach gelblichen Krystallen von nadliger Form erhalten wurde.

0.1378 g Sbst.: 0.2225 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1246 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 725 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.1020 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 43.79, H 4.42, N 5.11, Br 29.17.

Gef. „ 44.04, „ 4.71, „ 5.17, „ 29.13.

### *m*-Nitro-benzalbromid und äthylalkoholisches Natron.

(Bearbeitet von Bodo v. Klitzing †.)

Das für diesen Versuch erforderliche *m*-Nitro-benzalbromid wurde teils durch Bromierung von *m*-Nitro-toluol nach C. Wachendorff<sup>10)</sup>, teils durch Umsetzung von *m*-Nitro-benzaldehyd mit Phosphorpentabromid dargestellt. In beiden Fällen schmolz das gereinigte Produkt bei 102—102.5° (Wachendorff: Schmp. 101—102°).

*m*-Nitro-benzalbromid aus *m*-Nitro-benzaldehyd: Man übergießt 1 Mol. Aldehyd mit ca. 100 ccm über Natrium destilliertem Benzol, fügt 1 Mol. Phosphorpentabromid hinzu und läßt das Gemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Schließlich erwärmt man etwas auf dem Wasserbad am Rückflußkühler und destilliert dann das Lösungsmittel und das gebildete Phosphoroxymbromid unter vermindertem Druck ab. Dazu ist es bei einem Druck von 12 mm nötig, die Temperatur des Heizbades allmählich bis auf mindestens 130° zu steigern. Der beim Erkalten kristallinisch erstarrende Destillationsrückstand wird aus Ligroin (Siedegrenzen 100—140°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

Die Umsetzung des Bromids mit äthylalkoholischem Natron wurde im wesentlichen nach der oben für *m*-Nitro-benzalchlorid und äthylalkoholisches Alkali gegebenen Vorschrift vorgenommen.

Im ganzen kamen zur Anwendung auf 200 g Bromid 620 ccm Alkohol und 35 g Natrium. Mit Rücksicht darauf, daß das Bromid in Alkohol schwerer löslich ist als das Chlorid, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 35° und 40° gehalten. Die während der Umsetzung und bei der Aufarbeitung beobachteten Erscheinungen (Kochsalz-Abscheidung, Braunfärbung des Reaktionsgemisches, Bildung von in Äther unlöslichen Harzen, lebhafte Zersetzung am Ende der Vakuum-Destillation) entsprachen durchaus den bei dem Chlorid gemachten Erfahrungen. Die einzige bemerkenswerte Abweichung bestand darin, daß die ätherische Lösung der mit verd. Schwefelsäure erhitzten Reaktionsprodukte beim Durchschütteln mit ca. 13-proz. Bisulfitlösung keine Abscheidung einer Bisulfitverbindung ergab, ein Umstand, der schon darauf hinwies, daß hier weniger Aldehyd regeneriert worden war als bei den Versuchen mit dem Chlorid, und demnach eine bessere Ausbeute an den gesuchten Äthern erwarten ließ. Von den bei 12 mm Druck ziemlich konstant in der Nähe von 190° übergelassenen 37 g Destillat wurden beim Abkühlen 9.9 g (6.5% d. Th.) kristallinisch. Die Verbindung war identisch mit dem oben beschriebenen [3-Nitro-6-äthoxy-benzyl]-äthyl-äther. Der ölig bleibende Anteil des Destillats lieferte beim Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure 28.8 g (16% d. Th.) rohes 3-Nitro-4-äthoxy-benzylbromid bzw. 24.1 g reines Produkt.

<sup>10)</sup> A. 185, 278 [1877].