

Nitroso-nor-kodeinon.

Während das Dihydro-oxy-kodeinon infolge der Absättigung der Doppelbindung durch Wasserstoff eine gewisse Stabilität Säuren gegenüber erlangt hatte, war es beim Kodeinon in Zweifel gestellt, ob sich die Einwirkung von salpetriger Säure in der gleichen Richtung wie bisher vollzieht. Die Tatsache, daß sich das Kodeinon durch verd. Säuren in Thebenin, durch konz. Säuren in Morpho-thebain verwandelt, ließ ein Ergebnis von vornherein als wenig wahrscheinlich erscheinen.

Trotzdem ist es gelungen, ein Nitroso-nor-kodeinon herzustellen unter Einhaltung beifolgender Vorschrift: 3 g Kodeinon wurden mit 15 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser auf 80–85° erwärmt und dann tropfenweise mit *n*-Essigsäure versetzt. Die anfangs klare Lösung trübte sich im Verlaufe der Reaktion unter Bildung eines zähflüssigen Öls. Nach Verbrauch von 22 ccm Essigsäure wurde die Reaktion unterbrochen und die saure Lösung mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform hinterließ beim Verdampfen ein braunes Öl, das beim Verreiben mit Äther fest wurde. Auf Ton abgepreßt und aus absol. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: prismatische Stäbchen, Schmp. 241–242°. Ausbeute 1.1 g. Das Nitroso-nor-kodeinon ist in fixen Alkalien unlöslich.

3.936 mg Sbst. (bei 110° getrockn.): 9.34 mg CO₂, 2.00 mg H₂O. — 3.345 mg Sbst.: 0.260 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₇H₁₆O₄N₂ (312.24). Ber. C 65.36, H 5.17, N 8.97. Gef. C 64.72, H 5.6, N 8.82.

126. Gunther Lock: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien, IV. Mitteil.: Nitro-benzaldehyde, Nitro- und Halogen-benzylalkohole.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 13. Februar 1930.)

Von den drei Mononitro-benzaldehyden ist bekannt, daß sie mit verd. Ätzalkalien Disproportionierung zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren erleiden¹⁾, während mit konz. Natronlauge (40° Bé nach Johann Maier²⁾) ein Gemenge von Azo- und Nitro-benzoensäuren erhalten wird. Fast gleichzeitig damit wurde von Raikow und Raschtanow³⁾ die Einwirkung von gepulvertem Ätzkali auf die drei Mononitro-benzaldehyde untersucht, doch bildeten sich hierbei nur amorphe Körper säure-artiger Natur, welche anscheinend nicht einheitlich waren. Schon J. Maier nimmt an, daß bei der Bildung von Azo-benzoensäure aus Nitro-benzaldehyd und konz. Natronlauge vorerst Disproportionierung in Säure und Alkohol stattfindet, analog der Einwirkung von verd. Ätzlaugen. Tatsächlich gelingt es leicht, den Nachweis dafür zu erbringen. Die Reaktion geht anfangs unter schwacher Erwärmung vor sich, wobei allmählich Verflüssigung eintritt, bis plötzlich das gesamte Reaktionsgemisch erstarrt. In diesem Augenblick unterbricht man die Reaktion durch Verdünnen mit Wasser. Aus dieser Lösung kann der Nitro-benzylalkohol durch Ausäthern sofort in reinem Zustande gewonnen werden.

¹⁾ Friedländer u. Henriques, B. 14, 2804 [1881]; Grimaux, Compt. rend. Acad. Sciences 65, 211; Becker, B. 15, 2090 [1882]; Basler, B. 16, 2715 [1883].

²⁾ B. 34, 4132 [1901].

³⁾ Österr. Chem.-Ztg. 5, 169 [1902].

Die Versuchs-Ergebnisse Johann Maiers wurden überprüft, konnten aber nur zum Teil bestätigt werden. Die von selbst eintretende, heftige Einwirkung wurde nur bei größeren Ansätzen beobachtet, während bei kleineren die Reaktionswärme der Disproportionierung nicht genügt, um die Reaktions-Temperatur der weiteren Einwirkung zu erreichen, welche in allen drei Fällen bei ca. 75—85° liegt, so daß die Einwirkung durch schwaches Anwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet werden muß. Da J. Maier nur qualitative Angaben über die erhaltenen Nitro- und Azo-benzoesäuren gemacht hat, wurden die Reaktionsprodukte möglichst quantitativ isoliert. Beim *o*-Derivat gelang dies ohne besondere Schwierigkeiten, während beim *m*- und *p*-Derivat die Nitro-benzoesäuren nur zum Teil in reiner Form zu erhalten waren; der Rest blieb mit öligen Anteilen verunreinigt, welche nicht vollständig abzutrennen waren.

Die drei von J. Maier als Azo-benzoesäuren bezeichneten Substanzen wurden nur durch eine Stickstoff-Bestimmung identifiziert, da aber z. B. Azo- und Azoxy-benzoesäuren ähnlichen Stickstoffgehalt aufweisen, sind diese Angaben nicht eindeutig. Um die Konstitution dieser Säuren zu ermitteln, stellte ich die von Meyer und Dahlem⁴⁾ gut beschriebenen Methylester her. Der Methylester des *o*-Derivates zeigte den Schmp. 105—106° (korr.); Meyer und Dahlem fanden 101° für *o*-Azo-benzoesäure-methylester. Hingegen wurden bei dem *m*- und *p*-Derivat die Schmp. der Methylester zu 136—136.5° (korr.) bzw. 204.5—205° (korr.) erhalten, im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren, welche für die Ester der *m*- bzw. *p*-Azo-benzoesäure die Schmp. 163° bzw. 242° beobachteten. Die von mir erhaltenen Schmp. stehen aber in ziemlicher Übereinstimmung mit den Schmelzpunkten, welche Meyer und Dahlem für *m*- bzw. *p*-Azoxy-benzoesäure-methylester fanden, nämlich 134° (unkorr.) und 207° (korr.)⁵⁾. Tatsächlich handelt es sich um die Methylester der *m*- bzw. *p*-Azoxy-benzoesäure, wie aus der Kohlenstoff-Bestimmung deutlich hervorgeht, welche mehr Beweiskraft als die von Johann Maier angegebene Stickstoff-Bestimmung hat, da im Stickstoff-Gehalt der Azo- und Azoxykörper nur eine Differenz von ca. 0.6%, im Kohlenstoff-Gehalt aber eine solche von über 3% besteht⁶⁾.

Beim *m*-Derivat wurde auch durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten *m*-Azoxy-benzoesäure-methylester (nämlich aus einer durch Oxydation von *m*-Azoxy-benzaldehyd erhaltenen Carbonsäure⁷⁾) die Identität beider durch Schmp. und Misch-Schmp. festgestellt. Schließlich wurde die gefundene *m*-Azoxy-benzoesäure selbst mit Zink und Ammoniak zur Hydrazoverbindung reduziert und diese mit Silbernitrat-Lösung wieder

⁴⁾ A. 326, 331 [1903].

⁵⁾ Die Schmp. wurden im Landsiedl-Apparat korrigiert bestimmt, während von Meyer und Dahlem nur teilweise korrigierte Schmp. angegeben wurden. Da die korrigierten angegebenen Schmp. von mir niedriger, die nicht korrigierten aber höher gefunden wurden, dürfte es sich um Korrekptionsfehler handeln.

⁶⁾ Schon J. Maier beobachtete zu niedrige Stickstoff-Werte, und zwar nur beim *m*- und *p*-Derivat, nämlich 10.15 und 10.25 gegenüber 10.4% d. Th., bezogen auf Azo-benzoesäure, welche er dahin zu erklären sucht, daß beide „hartnäckig etwas Alkali zurückhalten“. Der Stickstoff-Gehalt der Azoxy-benzoesäure beträgt 9.8%, es liegen daher die von J. Maier gefundenen Stickstoff-Werte ziemlich in der Mitte zwischen den für Azo- und Azoxykörper berechneten.

⁷⁾ Human u. Weil, B. 36, 3470 [1903].

zum Azokörper oxydiert, dessen Methylester den Schmp. 161° (korr.) zeigte, welcher mit den von Meyer und Dahlem angegebenen Schmp. 163° (korr.) und 159° (unkorr.) für *m*-Azo-benzoesäure-methylester in guter Übereinstimmung steht. Außerdem wurde noch bei der Kohlenstoff-Bestimmung der für *m*-Azo-benzoesäure-methylester berechnete Kohlenstoff-Gehalt erhalten.

Über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitro-benzylalkohole liegen mehrere Angaben in der Literatur vor. Jaffé⁸⁾ gibt an, „beim Destillieren von *o*-Nitro-benzylalkohol mit wäßrigen Ätzkali“ als Reaktionsprodukte *o*-Nitro-toluol und *o*-Azoxy-benzoesäure erhalten zu haben. Freundler⁹⁾ wiederholte Jaffés Versuch und erkannte das angebliche Nitro-toluol als ein Gemenge von Nitro- und Amino-benzaldehyd. Carré¹⁰⁾ hat unter genau angegebenen Bedingungen und auch in quantitativer Hinsicht die Einwirkung von 10-proz. Natronlauge auf die drei Nitro-benzylalkohole untersucht. Beim *o*-Derivat erhielt er neben dem schon von Freundler erhaltenen *o*-Nitro- und *o*-Amino-benzaldehyd noch *o*-Azo-benzoesäure, Aldehydo-*o*-azobenzoessäure und Anthranilsäure. Die von Jaffé angegebene *o*-Azoxy-benzoesäure konnte Carré nicht beobachten. Das *m*-Derivat ergab *m*-Nitro- und *m*-Azoxy-benzoesäure, wie auch *m*-Azoxy-benzylalkohol, während das *p*-Derivat Aldehyd-, Alkohol- und Carboxyl-Derivate des Azo-benzols lieferte.

Weitere Angaben, insbesondere über die Einwirkung von konzentrierteren Ätzalkalien auf Nitro-benzylalkohole, liegen nicht vor. Die von mir untersuchte Einwirkung konzentrierterer Ätzalkalien verläuft im Gegensatz zu den zahlreichen Reaktionsprodukten, welche Carré bei der Einwirkung von nur 10-proz. Natronlauge isolierte, sehr einheitlich. Ein interessanter Unterschied zwischen den drei Nitro-Derivaten des Benzylalkohols liegt darin, daß das *o*-Derivat sich in Azo-benzoesäure umwandelt, während die beiden anderen Isomeren in die entsprechenden Azoxy-benzoesäuren übergehen. Die *o*-Azo-benzoesäure wurde als Methylester durch die Analyse und den direkten Vergleich mit *o*-Azoxy-benzoesäure-methylester als *o*-Azo-benzoesäure-methylester erkannt, während *m*- und *p*-Azoxy-benzoesäure-methylester durch die Misch-Schmpp. mit den Estern, welche aus den betreffenden Nitro-benzaldehyden erhalten wurden, gekennzeichnet wurden. Außer der Einwirkung von 35-proz. Natronlauge ist noch die von 25-proz. Natronlauge auf den *o*- und *m*-Nitro-benzylalkohol untersucht worden, die aber, wie vorauszusehen war, dasselbe Resultat ergab, nur waren die erhaltenen Produkte merklich reiner. Bei der Einwirkung auf das *m*-Nitro-Derivat wurde auch der von Carré bei Anwendung von 10-proz. Natronlauge beobachtete *m*-Azoxy-benzylalkohol erhalten.

Dieses Ergebnis steht bezüglich des *o*-Derivates im Widerspruch mit der Angabe Jaffés, daß *o*-Nitro-benzylalkohol in *o*-Azoxy-benzoesäure übergeht. Schon Carré hat in diesem Hinblick ausdrücklich erwähnt, daß er *o*-Azoxy-benzoesäure nicht beobachten konnte (bei Anwendung von 10-proz. Natronlauge), wie auch ich bei Verwendung von 25- und 35-proz. Natronlauge immer nur *o*-Azo-benzoesäure finden konnte.

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 2, 55 [1878].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 31, 876 [1904].

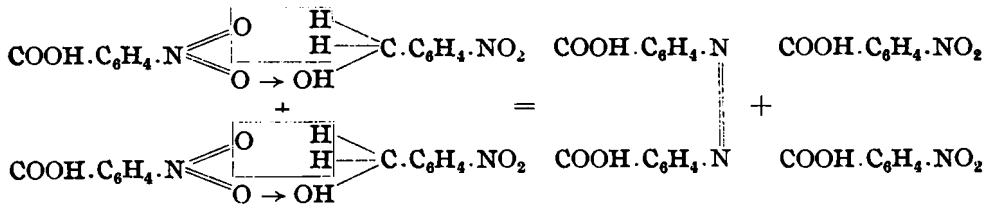
¹⁰⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 6, 4c8 [1905].

Carré gibt an, beim *p*-Nitro-benzylalkohol mit 10-proz. Natronlauge unter anderem auch *p*-Azo-benzoesäure erhalten zu haben, ohne aber diese Säure außer durch den Schmp. näher zu charakterisieren, während ich bei Anwendung von 35-proz. Natronlauge *p*-Azoxy-benzoesäure durch den Methylester nachweisen konnte. Allerdings scheinen gerade beim *p*-Nitro-benzylalkohol Nebenreaktionen vor sich zu gehen, da ein Teil des Reaktionsproduktes alkali-unlöslich war. Die nähere Untersuchung dieser Nebenprodukte, die vielleicht auf ähnliche Weise entstanden sind, wie Stilben-Derivate aus Derivaten des *p*-Nitro-toluols durch Einwirkung von Ätzalkalien (Stilben-Farbstoffe) ist beabsichtigt.

Diese Ergebnisse werfen neues Licht auf den

Reaktions-Mechanismus bei der Einwirkung
von konz. Natronlauge auf Mononitro-benzaldehyde.

Johann Maier erklärt die Bildung der bei diesen Reaktionen erhaltenen Azo-benzoesäuren durch die Einwirkung der bei der vorhergehenden Disproportionierung gebildeten Nitro-benzoesäure und Nitro-benzylalkohol aufeinander, und zwar derart, daß die Nitro-benzoesäure die Oxy-methyl-Gruppe des Nitro-benzylalkohols oxydiert und dabei selbst zur Azo-benzoesäure reduziert wird:



Wie schon erwähnt wurde, sind aber die von Maier als *m*- und *p*-Azo-benzoesäuren angesprochenen Substanzen als die entsprechenden Azoxy-Derivate erkannt worden. Es besteht also zwischen der Einwirkung von 35-proz. Natronlauge auf Nitro-benzaldehyde, wie auch auf Nitro-benzylalkohole eine auffallende Ähnlichkeit: beide geben bei den *o*-Derivaten Azo-benzoesäure, während die *m*- und *p*-Derivate die entsprechenden Azoxy-benzoesäuren liefern. Es scheint also bezüglich des Mechanismus der Maierischen Reaktion die Annahme der oxydierenden Wirkung der Nitro-benzoesäure gar nicht nötig zu sein, da die 35-proz. Natronlauge mit Nitro-benzylalkohol allein, unter sonst gleichen Bedingungen das gleiche Reaktionsprodukt bildet.

Unterschiede zwischen beiden Reaktionen sind nur im äußeren Verlaufe, z. B. bei den *o*-Derivaten, beobachtet worden. *o*-Nitro-benzaldehyd reagiert bei ca. 85° mit der 35-proz. Natronlauge sofort, während der *o*-Nitro-benzylalkohol einige Zeit auf 95° erhitzt werden konnte, ohne daß eine Einwirkung zu erkennen gewesen wäre; dann aber erfolgte die Reaktion so heftig, daß nur Reaktionsprodukte weitergehender Zersetzung zu beobachten waren, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den von Raikow und Raschtanow durch Überhitzung von Nitro-benzaldehyden mit gepulvertem Ätzkali erhaltenen amorphen Stoffen hatten.

Bei den Versuchen mit 35-proz. Natronlauge und Nitro-benzylalkoholen wurden viel weniger reine Produkte erhalten, als aus den betreffenden Nitro-benzaldehyden. Am auffälligsten verhält sich, wie schon erwähnt wurde, der *p*-Nitro-benzylalkohol, welcher teilweise in eine alkali-unlösliche Masse umgewandelt wird.

Über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Halogen-Derivate des Benzylalkohols liegen in der Literatur bisher überhaupt keine Angaben vor. Da Oxy-benzylalkohole bekanntlich mit Ätzkali unter Bildung von Oxy-benzoesäuren und Wasserstoff reagieren¹¹⁾, war zu erwarten, daß die Halogen-benzylalkohole zuerst ihr Halogen gegen Hydroxyl austauschen und dann in Oxy-benzoesäuren und Wasserstoff übergehen. In allen untersuchten Fällen geht aber die Dehydrierung der Substitution voraus. Während *p*-Jod-benzylalkohol im selben Temperatur-Bereich wie das entsprechende Oxy-Derivat unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert, nämlich 165—170°, benötigen *m*-Halogen-Verbindungen nur 135—140°, also bedeutend niedrigere Temperaturen als *m*-Oxy-benzylalkohol, der sich erst bei ca. 190° mit Ätzkali umsetzt.

Ein wesentlicher Unterschied besteht aber in den entwickelten Wasserstoff-Mengen. Bei den Oxy-Derivaten wurden ca. 90% der theoretisch zu erwartenden Wasserstoff-Mengen erhalten, während bei den Halogen-benzylalkoholen nur ca. 30—40% beobachtet werden konnten. Auch die entstandenen Säuren waren keine reinen Oxy-säuren, wie man sie bei der Kalischmelze der Oxy-benzylalkohole leicht erhält, sondern Gemenge verschiedener Säuren.

Den Halogen-benzylalkoholen vollständig analog verhalten sich die Halogen-benzaldehyde. Sie haben dieselben Reaktions-Temperaturen wie die entsprechenden Halogen-benzylalkohole und setzen die Hälfte des dort entbundenen Wasserstoffs in Freiheit. Die Halogen-benzaldehyde reagieren also in der Kalischmelze wie einige bereits früher untersuchte Aldehyde, nämlich *m*-Oxy-benzaldehyd, Iso-vanillin¹²⁾ und schließlich Benzaldehyd selbst¹³⁾, indem sie zuerst Disproportionierung zu den entsprechenden Benzylalkoholen erleiden, die dann mit Ätzkali weiterreagieren.

Um den Zusammenhang zwischen der geringen Wasserstoff-Ausbeute bei der Kalischmelze der Halogen-benzylalkohole und dem als Reaktionsprodukt erhaltenen Säure-Gemenge zu erfahren, wurde das bei der Kalischmelze von *p*-Jod-benzylalkohol erhaltene Säure-Gemenge untersucht und halogenfreie Benzoesäure in guter Ausbeute erhalten.

Über den Reaktions-Mechanismus der Einwirkung von Ätzalkalien auf Halogen- und Nitro-benzylalkohole.

Carré hat keine Deutung seiner Versuchs-Ergebnisse gegeben, und auch sonst ist über den Reaktions-Mechanismus nichts bekannt geworden¹³⁾. Anschließend an die Resultate meiner Versuche über die Einwirkung von Ätz-

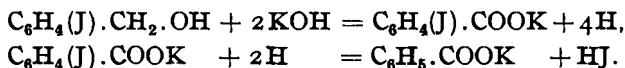
¹¹⁾ B. 63, 551 [1930].

¹²⁾ B. 62, 1177 [1929].

¹³⁾ Bamberger, B. 51, 608 [1918], macht gelegentlich der Untersuchung der photochemischen Bildung von *o*-Nitro-benzaldehyd aus *o*-Nitro-benzylalkohol die Bemerkung: „Es scheint, daß meine Deutung der Lichtreaktion mit Carrés Ergebnissen übereinstimmt. Wahrscheinlich bildet sich auch bei Carrés Versuchen zunächst *o*-Nitrosobenzaldehyd, der von der Natronlauge wieder zerstört wird.“

alkalien auf Benzylalkohol und seine Oxy- und Halogen-Derivate gelingt es aber leicht, das Verhalten der Nitro-benzylalkohole gegenüber Ätzalkalien ungezwungen zu erklären¹⁴⁾.

Bekanntlich reagieren Oxy-benzylalkohole mit Ätzkali glatt unter Bildung von Oxy-benzoensäuren und Wasserstoff, während bei der Kalischmelze des Benzylalkohols neben Benzoensäure und Wasserstoff auch Toluol erhalten wurde. Bei den Halogen-Derivaten des Benzylalkohols wurde mit Ätzkali, als Reaktionsprodukt halogen-freie Benzoensäure gefunden. Sowohl beim Benzylalkohol, als auch bei seinen Halogen-Derivaten wurden im Vergleich zu den Oxy-Derivaten viel zu geringe Ausbeuten an Wasserstoff erhalten, und zwar steht der Minderbetrag an entwickeltem Wasserstoff beiläufig im Verhältnis zu den gebildeten Mengen an Toluol bzw. Benzoensäure:



Es wirken also die Oxy-methyl-Gruppe, wie auch das Halogenatom als Wasserstoff-Acceptoren. Erstere ist schwerer reduzierbar, die Reaktions-Temperatur ist relativ hoch (240°), die Ausbeute beträgt nur 10% d. Th., während die Reduktion des Halogenatoms viel leichter und schon bei 140 bzw. 170° mit ca. 70% Ausbeute vor sich geht. Ein noch energischerer Acceptor ist natürlich die Nitrogruppe, sie verschluckt bei geeigneten Bedingungen den gesamten Wasserstoff. Es zerfällt also auch die Einwirkung von Ätzkali auf Nitro-benzylalkohole in zwei Stufen:

a) in die Dehydrierung der Oxy-methyl-Gruppe, wobei bei Anwendung von nur 10-proz. Natronlauge diese zum Teil nur bis zum Aldehyd führen kann: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO} + 2\text{H}$. Carré fand beim *o*-Derivat *o*-Nitro-benzaldehyd, außerdem wurden noch zwei andere Verbindungen, welche eine Aldehydgruppe tragen, gefunden, *o*-Aldehydo-*o*-azobenzoensäure und beim *p*-Derivat *p*-Azo-benzaldehyd. Bei den von mir durchgeführten Versuchen mit konz. Natronlauge (25- und 35-proz.) schreitet die Dehydrierung ausschließlich bis zur Carbonsäure fort: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{COOK} + 4\text{H}$. Tatsächlich wurden ja von Carré beim *m*- und *p*-Derivat die betreffenden Nitro-benzoensäuren gefunden. Auch bei Einwirkung von 25-proz. Natronlauge auf *m*-Nitro-benzylalkohol konnte *m*-Nitro-benzoensäure, neben dem schon von Carré erhaltenen *m*-Azoxy-benzylalkohol isoliert werden. Letzterer wurde bei Anwendung von 35-proz. Natronlauge nicht mehr beobachtet. Bei Anwendung von konz. Ätzkali scheint also die Aldehyd-Stufe vollkommen zurückzutreten, so daß dabei als alleiniges Zwischenprodukt die Nitro-benzoensäure in Betracht kommt.

b) in die Reduktions-Wirkung des bei der Dehydrierung entstehenden Wasserstoffs auf sämtliche, unter den angewandten Bedingungen reduzierbare Verbindungen. So entsteht aus dem *o*-Nitro-benzaldehyd der von Carré aufgefundene *o*-Amino-benzaldehyd und daraus durch Dehydrierung die Anthranilsäure. Die zweite Möglichkeit der Anthranilsäure-Bildung, die reduktive Spaltung der Azo- und Azoxy-benzoensäuren kommt nicht in Be-

¹⁴⁾ Interessant ist die Bemerkung Jaffés, daß die *o*-Nitro-toluol-Bildung aus *o*-Nitro-benzylalkohol der Toluol-Bildung aus Benzylalkohol analog ist, wenn auch erstere sich später als nicht zutreffend herausgestellt hat (Freundler, Carré).

tracht, da Reduktionen von Azo-benzoesäuren in alkalischem Medium bei der Hydrazo-Stufe stehen bleiben¹⁵).

In erster Linie aber steht die Reduktion der besonders bei Anwendung konzentrierteren Alkalis als alleiniges Reaktionsprodukt auftretenden Nitro-benzoesäuren zu den Azo- bzw. Azoxy-benzoesäuren, z. B. $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{COOK} + 8\text{H} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK}) + 4\text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von verd. Natronlauge erhielt Carré z. B. *m*-Azoxy-benzylalkohol, *p*-Azo-benzaldehyd und *p*-Azo-benzylalkohol, welche auf gleiche Weise durch Reduktion der Nitro-benzylalkohole bzw. Nitro-benzaldehyde entstanden sind.

Weitere Versuche über den Reaktions-Mechanismus bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitro-benzylalkohole¹⁶), wie auch auf Nitro-toluole, sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von 35-proz. Natronlauge auf Mononitro-benzaldehyde.

Disproportionierung: 30.2 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) *o*-Nitro-benzaldehyd (Merck) wurden mit 60 g 35-proz. Natronlauge (40° Bé¹⁷) auf einmal versetzt. Nach kurzem Schütteln tritt Erwärmung ein, wodurch das Reaktionsgemisch immer dünnflüssiger wird, doch bei ca. 45° erstarrt es plötzlich vollständig. Durch sofortiges Eingießen von Wasser wird die Reaktion unterbrochen, und aus der entstandenen Lösung kann sofort der *o*-Nitro-benzylalkohol durch Ausäthern gewonnen werden. Der Äther-Rückstand erstarrt beim Erkalten und zeigt meistens gleich den richtigen Schmelzpunkt, oder kann durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol leicht gereinigt werden. Ausbeute 13.9 g vom Schmp. 74°, d. s. 91% d. Th. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden 15.2 g *o*-Nitro-benzoesäure vom Schmp. 146° erhalten, d. s. 91% der Theorie.

Die Disproportionierung des *o*-Nitro-benzaldehydes durch Eintragen in die auf 40—50° erwärmte Natronlauge ist nicht zu empfehlen, da hierbei geringere Ausbeuten an Nitro-benzylalkohol erhalten werden. Bei wiederholten Versuchen wurden immer nur ca. 9 g Nitro-benzylalkohol, d. s. 60% d. Th., gefunden, während beim Ansäuern ein dunkel gefärbtes, schwer zu reinigendes Produkt, anscheinend ein Säure-Gemenge, erhalten wird.

Auf gleiche Weise wie oben beschrieben wurde, ergab $\frac{1}{10}$ Mol. *m*-Nitro-benzaldehyd über 90% d. Th. sowohl an Säure wie auch an Alkohol. Bei der Disproportionierung des *p*-Nitro-benzaldehydes ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurde ein unreiner Nitro-benzylalkohol (Schmp. ca. 80°) erhalten, da noch nicht aller Aldehyd umgesetzt worden war. Eine nochmalige Behandlung mit Natronlauge bei 40° während einiger Minuten ergab dann 96% d. Th. Alkohol vom Schmp. 96° und insgesamt 90% d. Th. Säure.

¹⁵) Reichenbach u. Beilstein, A. 182, 144 [1864].

¹⁶) In letzter Zeit wurde mehrfach über Oxydationen von Seitenketten mit aromatischen Nitrokörpern bei Gegenwart von Ätzalkalien berichtet, z. B. Smith u. Lyons, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3165; C. 1927, I 1001; Lyons u. Pleasant, B. 62, 1723 [1929]. Untersuchungen auch in dieser Hinsicht sind beabsichtigt.

¹⁷) Die Natronlauge von 40° Bé, d. i. 35-proz., wurde durch Spindeln überprüft, $d^{15} = 1.383$.

o-Nitro-benzaldehyd.

Wenn bei einem wie früher durchgeführten Versuche die Reaktion nach dem Erstarren nicht abgebrochen wird, so erwärmt sich das Reaktions-Gemisch weiter bis gegen 70° , ohne daß sichtlich eine weitere Einwirkung stattfindet. Erst beim Erwärmen am Wasserbade tritt gegen 85° heftige Reaktion ein, die man aber zweckmäßig durch Außenkühlung so weit mäßigt, daß die Innentemperatur nicht über 100° steigt; später wird wieder erwärmt, so daß insgesamt $\frac{1}{2}$ Stde. auf $90-100^{\circ}$ erhitzt wurde. Die Schmelze riecht deutlich nach Azo-toluol; durch den Geruch und mit Lackmuspapier konnte entweichendes Ammoniak nachgewiesen werden. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, wodurch 1.1 g *o*-Nitro-benzylalkohol erhalten wurden.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zeigte deutlichen Geruch nach Blausäure. Dem erhaltenen Säure-Gemenge wurde durch Extraktion mit Wasser die leichter lösliche *o*-Nitro-benzoesäure entzogen. Diese wurde durch wiederholtes Umlösen aus warmem Wasser von geringen öligen Beimengungen befreit. Ausbeute 15.1 g vom Schmp. $146-147^{\circ}$, d. s. 90.4% der Theorie.

Der nach mehrmaliger Extraktion mit Wasser verbliebene Rückstand war frei von Nitro-benzoesäure (denn ein weiterer Auszug mit kochendem Wasser enthielt nur mehr ganz geringe Mengen einer viel höher schmelzenden Säure) und erwies sich als die von J. Maier schon erhaltene *o*-Azo-benzoesäure vom Schmp. 232° (unt. Zers., korr.), Ausbeute 10.8 g, d. s. 80% d. Th. Durch Krystallisation aus Eisessig wurde der Schmp. auf 236° (unt. Zers., korr.) erhöht.

Darstellung des Silbersalzes⁴⁾: 2.7 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *o*-Azo-benzoesäure wurden in einer Lösung von 0.85 g Natronlauge in 20 ccm Wasser gelöst und mit verd. Salpetersäure unter Verwendung von Phenol-phthalein-Papier genau neutralisiert, mit überschüssiger Silbernitrat-Lösung (5 g in 20 ccm Wasser) aufgeköcht und heiß durch einen Glassinter-Tiegel filtriert. Wegen der schmierigen Beschaffenheit des Niederschlages wurde auf das Auswaschen verzichtet. Das Silbersalz wurde durch öfteres Erwärmen und darauffolgendes Evakuieren im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Darstellung des Methylesters: Das gepulverte Silbersalz wurde mit einer Lösung von 6 g Jodmethyl in 10 g Benzol versetzt und mindestens 1 Stde. am Wasserbade gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit schon kann die Ausscheidung von Jodsilber beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzol verdünnt, aufgeköcht und heiß durch einen Glassinter-Tiegel abgesaugt. Die Extraktion mit kochendem Benzol wurde noch einigemal wiederholt. Nach dem Verdampfen des Benzols verbleiben rotbraune Nadeln im Gewichte von 2.2 g, d. s. 73% d. Th. Der Schmp. liegt nicht wie Meyer und Dahlem angeben bei 101° , sondern kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol auf $105-106^{\circ}$ (korr.) erhöht werden.

3.606 mg Sbst.: 8.59 mg CO_2 , 1.51 mg H_2O . — 3.452 mg Sbst.: 8.21 mg CO_2 , 1.45 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 64.43, H 4.69. Gef. C 64.94, 64.86, H 4.69, 4.7.

m-Nitro-benzaldehyd.

30.2 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) *m*-Nitro-benzaldehyd vom Schmp. 56° wurden mit Natronlauge, wie beim *o*-Derivat angegeben, behandelt. Die weitere Einwirkung findet schon etwas unter 80° statt. Entweichen von Ammoniak konnte nicht beobachtet werden. Schließlich bleibt eine trockne, nur wenig verfärbte Masse zurück, welche in Wasser gelöst wurde. Durch Ausäthern

konnte dieser Lösung nichts entzogen werden. Die weitere Verarbeitung ist nach dem Ansäuern abweichend von der des *o*-Derivates, da das Säure-Gemenge mit Wasser eine schleimige Masse bildet, welche nur sehr schwer filtrierbar ist, so daß eine vollständige Abtrennung der etwas schwerer als das *o*-Derivat löslichen *m*-Nitro-benzoesäure auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Leicht und vollständig gelingt sie aber durch Auskochen mit Alkohol. Die mit Salzsäure angesäuerte Schmelze wurde abgesaugt und im Trockenschrank und über Schwefelsäure getrocknet. Das Säure-Gemenge wurde 4-mal mit je 200 ccm Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht und durch eine vorgewärmte Glasnutsche filtriert. Aus den alkohol. Extrakten wurden ca. 18 g unreine Säure erhalten, die aus der 40-fachen Menge heißen 30-proz. Alkohols, unter Abtrennung von 1 g eines unlöslichen Rückstandes, umgelöst wurde. Durch Krystallisation aus verd. Alkohol konnte immer nur eine stark ölhaltige Säure erhalten werden, die nur durch wiederholtes Abdekantieren der heißen Lösung von den ausgeschiedenen öligen Anteilen befreit werden konnte. Insgesamt wurden 10.1 g *m*-Nitro-benzoesäure isoliert, d. s. 60% d. Th.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Rückstand, ein farbloses, amorphes Pulver, wurde aus Lauge umgefällt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausbeute 13.7 g. Aus 2.86 g dieser Säure wurden in der früher angegebenen Weise 2.3 g *m*-Azoxy-benzoesäure-methylester, d. s. 73% d. Th., erhalten. Durch Krystallisation aus Benzol wird der Schmp. 136.5° (korr.) beobachtet, der auch durch eine weitere Krystallisation aus Methanol nicht mehr zu erhöhen war.

5.254 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 2.15 mg H₂O. — 4.437 mg Sbst.: 9.95 mg CO₂, 1.78 mg H₂O.

C₁₀H₁₄N₂O₅. Ber. C 61.14, H 4.46. Gef. C 61.1, 61.16, H 4.58, 4.49.

Darstellung dieses Esters auf anderem Wege: Bei der Darstellung des *m*-Azoxy-benzaldehyds nach Human und Weil⁷⁾, durch Reduktion von *m*-Nitro-benzaldehyd mit Eisen(II)-sulfat und Natronlauge, konnte die Aufarbeitung insofern vereinfacht werden, als die Trennung des Aldehyds vom Eisen über die Bisulfit-Verbindung sich als entbehrlich erwies, da durch das Ansäuern ein großer Teil des Eisens in Lösung ging und der eisen-haltige Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol beim Erkalten des alkohol. Extraktes sofort 5 g reinen Aldehyd vom Schmp. 130° ergab. Durch eine weitere Extraktion und durch Aufarbeiten der Mutterlaugen wurden weitere 3 g erhalten.

4.2 g ($\frac{1}{60}$ Mol.) dieses Aldehydes wurden mit 300 ccm Wasser und etwas Soda versetzt und allmählich 3.5 g Kaliumpermanganat hinzugefügt. Die Oxydation ging sehr rasch vor sich. Aus dem vom Braunstein abgetrennten Filtrate wurden durch Ansäuern 2.7 g *m*-Azoxy-benzoesäure, d. s. 57% d. Th., erhalten. Aus dem Braunstein wurde noch ca. 1 g unreiner Aldehyd zurückgewonnen (24%); ob diese Aldehydmenge bei Anwendung eines Überschusses an Kaliumpermanganat auch noch in Reaktion tritt, wurde nicht untersucht.

Aus 1.43 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) dieser Säure wurden wie früher 0.8 g *m*-Azoxy-benzoesäure-methylester vom Schmp. 135.5° erhalten, welcher, mit dem Ester vom Schmp. 136.5°, welcher aus der aus *m*-Nitro-benzaldehyd und konz. Natronlauge erhaltenen Säure hergestellt wurde, gemischt, den scharfen Schmp. 136° (korr.) zeigte. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden noch weitere 0.6 g Ester erhalten, insgesamt 89% d. Th.

Überführung der erhaltenen Azoxy-benzoessäure in die Azo-benzoessäure: 2.85 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) der aus *m*-Nitro-benzaldehyd unter Einwirkung von 35-proz. Natronlauge erhaltenen *m*-Azoxy-benzoessäure wurden in Ammoniak gelöst und mit Zinkstaub reduziert, wobei schließlich $\frac{1}{2}$ Stde. am Wasserbade erwärmt wurde. Das entfärbte Filtrat wurde durch Einblasen von Luft zur Azo-säure oxydiert. Die Oxydation geht aber nur sehr langsam vor sich. Trotz mehrstündigem Einleiten von Luft und darauffolgendem Stehenlassen in flacher Schale über Nacht, war in einer Probe durch die Reduktionswirkung auf Silbernitrat-Lösung noch immer Hydrazo-benzoessäure nachzuweisen. Es wurde daher die in der gelben Lösung ausgefallene Fällung wieder in Lösung gebracht, neuerdings mit Ammoniak versetzt und eine Lösung von 5 g Silbernitrat in wenig Wasser zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Vom ausgeschiedenen Silber wurde abfiltriert und das Filtrat, welches keine Reduktionswirkung mehr zeigte, angesäuert. Der aus dieser Säure erhaltene Methylester krystallisierte in goldgelben Blättchen vom Schmp. 161° (korr., aus Benzol); nochmaliges Umlösen aus Essigsäure hatte keine Schmp.-Erhöhung mehr zur Folge. Meyer und Dahlem geben für *m*-Azo-benzoessäure-methylester den Schmp. 163° (korr.) und 159° (unkorr.) an.

3.679 mg Sbst.: 8.67 mg CO₂, 1.52 mg H₂O. — 3.793 mg Sbst.: 8.91 mg CO₂, 1.54 mg H₂O.

C₁₆H₁₄N₂O₄. Ber. C 64.43, H 4.69. Gef. C 64.27, 64.07, H 4.62, 4.54.

p-Nitro-benzaldehyd.

15.1 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) *p*-Nitro-benzaldehyd (Kahlbaum) wurden wie früher mit 30 g Natronlauge (35-proz.) auf einmal übergossen. Zwischen 30° und 40° tritt plötzliches Erstarren und Erwärmung auf 60° ein. Am Wasserbade weitererhitzt, färbt sich die grünliche, bröckelige Masse langsam braunrot, und noch unter 80° beginnt eine weitere heftige Reaktion. Insgesamt wurde wieder $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90–100° erhitzt. Ammoniak konnte nicht beobachtet werden. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurde durch Ausäthern nur eine geringe Menge (0.1 g) eines kryst. Produktes isoliert. Die weitere Aufarbeitung ist analog der des *m*-Derivates. Es wurden 9 g unreine *p*-Nitro-benzoessäure und 7 g farblose *p*-Azoxy-benzoessäure erhalten.

Aus 2.86 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *p*-Azoxy-benzoessäure wurde wie früher das Silbersalz hergestellt, nur mußte die zur Lösung verwendete Natronlauge, wegen der geringen Löslichkeit des Natriumsalzes viel verdünnter angewandt werden (0.85 g Natronlauge in 50 ccm Wasser). Es wurden 2.1 g Methylester erhalten, d. s. 70% d. Th., die beim Umlösen aus Eisessig und aus Benzol in gelben Nadeln vom konstanten Schmp. 204.5–205° (korr.) krystallisierten.

3.559 mg Sbst.: 7.99 mg CO₂, 1.37 mg H₂O. — 4.527 mg Sbst.: 10.13 mg CO₂, 1.74 mg H₂O.

C₁₆H₁₄N₂O₆. Ber. C 61.14, H 4.46. Gef. C 61.23, 61.03, H 4.31, 4.30.

II. Einwirkung von Natronlauge auf Nitro-benzylalkohole.

o-Nitro-benzylalkohol.

15.3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Aldehyd vom Schmp. 74° wurden mit 50 g 35-proz. Natronlauge am Wasserbade auf ca. 95° (innen) erwärmt, wobei erst nach einigen Minuten zuerst Gelb-, dann Orangefärbung auftritt, bis plötzliche

Selbsterhitzung zur teilweisen Zersetzung führt. Bei der Wiederholung dieses Versuches wurde durch Außenkühlung die Reaktion wieder derart gemäßigt, daß die Temperatur 100° nicht wesentlich überstieg. Insgesamt wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90–100° erhitzt. Wie bei der Kalischmelze des *o*-Nitrobenzaldehydes konnte während der Reaktion entweichendes Ammoniak nachgewiesen werden; außerdem wurde auch hier derselbe „Azo-toluol-ähnliche“ Geruch beobachtet, Äther nahm jedoch aus der mit Wasser verd. Lösung nichts auf. Beim Ansäuern mit Salzsäure (deutlicher Blausäure-Geruch) fällt rothbraune *o*-Azo-benzoesäure (11.8 g), welche aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Aus 2.7 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) dieser Säure wurden 2 g dunkelgrün gefärbter Methylester vom Schmp. 105.5° (korr.) erhalten. Der Misch-Schmp. mit dem früher aus *o*-Nitrobenzaldehyd in braunroten Nadeln erhaltenen *o*-Azo-benzoesäure-methylester liegt bei 106°.

6.310 mg Sbst.: 14.86 mg CO₂, 2.76 mg H₂O. — 3.704 mg Sbst.: 8.77 mg CO₂, 1.55 mg H₂O:

C₁₆H₁₄N₂O₄. Ber. C 64.43, H 4.69. Gef. C 64.23, 64.57, H 4.89, 4.68.

Diese grün gefärbten Krystalle gaben, im Hochvakuum bei ca. 200° und 0.05 mm überdestilliert, hellorange gefärbte Krystalle vom Schmp. 106°. Ob diese Färbungen nur von geringen Beimengungen herrühren, konnte bisher nicht ermittelt werden. Meyer und Dahlem geben an, *o*-Azo-benzoesäure-methylester in „roten“ Nadeln erhalten zu haben.

Die Einwirkung von 25-proz. Natronlauge hatte dasselbe Ergebnis, nur wurde der Methylester der *o*-Azo-benzoesäure vom Schmp. 106° (korr.) in rotbraunen Nadeln erhalten. Zum Vergleiche dieser verschieden gefärbten Methylester wurde *o*-Azoxy-benzoesäure-methylester hergestellt. *o*-Nitro-toluol wurde nach den Angaben von Rassow¹⁸⁾ mit alkalischer Zinnchlorür-Lösung reduziert. Das Reaktionsprodukt, welches von Rassow als *o*-Azo-toluol angesprochen wurde, ergab nach Oxydation zur Carbonsäure und deren Veresterung *o*-Azoxy-benzoesäure-methylester.

7 g des nach Rassow erhaltenen Produktes wurden mit 400 ccm Wasser zum Kochen erhitzt und in 2 Teilen mit 21 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach 8-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler war die Lösung entfärbt. Nach Abfiltrieren vom Braunstein und Auskochen desselben mit Wasser wurde durch Ansäuern eine farblose Säure gefällt, welche durch Krystallisation aus Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmp. 233° (unt. Zers., korr.) erhalten wurde. Ausbeute 2.3 g. Aus dem Braunstein kann noch unverbrauchtes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Aus 0.95 g dieser Säure wurden 0.81 g Methylester in farblosen Krystallen vom Schmp. 115.5–116° (korr.) erhalten, in Übereinstimmung mit Meyer und Dahlem, welche für *o*-Azoxy-benzoesäure-methylester den Schmp. 115° (unkorr.) und 117° (korr.) angeben. Die beiden Methylester, welche bei der Einwirkung von 25- bzw. 35-proz. Natronlauge auf *o*-Nitro-benzylalkohol erhalten wurden, gaben mit *o*-Azoxy-benzoesäure-methylester starke Schmp.-Depressionen: Schmp. 85–88°.

m-Nitro-benzylalkohol.

7.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) *m*-Nitro-benzylalkohol wurden mit 25 g 35-proz. Natronlauge versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt zu einem dicken Brei,

¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 334 [1911].

der bei weiterem Erwärmen wieder dünnflüssiger wird. Da der Alkohol durch Disproportionierung des Aldehydes hergestellt worden war, lag es nach diesem Verhalten nahe, daß der Alkohol noch aldehyd-haltig gewesen wäre. Es wurde daher einige Zeit bei 40° geschüttelt und nach Verdünnen mit Wasser der Alkohol durch Ausäthern wieder isoliert. Es konnte aus der Lauge durch Ansäuern aber keine Nitro-benzoesäure erhalten werden. Bei einer Wiederholung mit dem regenerierten Alkohol wurde wieder das Erstarren des Gemisches beobachtet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt die Einwirkung bei ca. 80°, insgesamt wurde wieder $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90–100° erwärmt. Die wie früher abgetrennte Säure (7.4 g) ist im Gegensatz zu der aus *m*-Nitro-benzaldehyd unter gleichen Bedingungen erhaltenen Säure dunkelgefärbt und gibt über das Silbersalz einen unreinen, nur unter großen Verlusten zu reinigenden Methylester vom Schmp. 135° (korr.), welcher, gemischt mit *m*-Azoxy-benzoesäure-methylester aus *m*-Nitro-benzaldehyd, keine Schmp.-Depression zeigte. Es wurde daher die Säure durch Auskochen mit Eisessig gereinigt, wobei sie schließlich in Form eines fast farblosen Pulvers erhalten wurde. Aus 2.86 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) dieser Säure wurden 1.9 g *m*-Azoxy-benzoesäure-methylester vom Schmp. 136° (korr.) erhalten.

Nach analoger Einwirkung von 25-proz. Natronlauge auf *m*-Nitro-benzylalkohol konnte beim Ausäthern der alkal. Lösung 0.6 g Rückstand erhalten werden, welcher nach Umkrystallisieren aus Benzol den von Carré für *m*-Azoxy-benzylalkohol angegebenen Schmp. 86° zeigte. Die trockne Säure (8.2 g) war hellbraun und sichtlich reiner als die durch Einwirkung von 35-proz. Natronlauge erhaltene. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol konnten 0.5 g *m*-Nitro-benzoesäure daraus isoliert werden. Der Methylester dieser nun fast farblosen Azoxy-benzoesäure zeigte wieder Schmp. und Misch-Schmp. 136.5° (korr.).

p-Nitro-benzylalkohol.

Analog wie beim *m*-Derivat angegeben wurde, verhielt sich auch *p*-Nitro-benzylalkohol bei der Reaktion mit 35-proz. Natronlauge. Das durch Ansäuern erhaltene Produkt wurde längere Zeit mit Sodalösung digeriert; die alkalischen Extrakte ergaben ca. 4 g Säure, welche wieder wie das *m*-Derivat durch Auskochen mit Essigsäure gereinigt wurden. Aus 2.86 g dieser Säure wurde 1 g *p*-Azoxy-benzoesäure-methylester in goldgelben Krystallen vom Schmp. 203° (korr.) erhalten. Der Misch-Schmp. mit dem aus *p*-Nitro-benzaldehyd erhaltenen Methylester vom Schmp. 204.5–205° (korr.) lag bei 204° (korr.).

III. Halogen-benzaldehyde und Halogen-benzylalkohole.

Disproportionierung der Halogen-benzaldehyde.

Die verwendeten Halogen-benzaldehyde wurden aus den entsprechenden Nitro- bzw. Amino-benzaldehyden über die Diazoverbindungen nach den Angaben der Literatur hergestellt. Über Disproportionierung von Halogen-benzaldehyden mit Ätzalkalien, auf welchem Wege alle in der vorliegenden Arbeit benötigten Halogen-benzylalkohole erhalten wurden, sind in der Literatur nur zwei Angaben zu finden. Raikow und Raschtanow³⁾ versetzten *o*- und *p*-Chlor-benzaldehyd mit gepulvertem Ätzkali und erhielten die erwarteten Reaktionsprodukte in „glatter“ Weise, ohne allerdings Aus-

beuten anzugeben, während Gnehm und Bänziger¹⁹⁾ bei der Disproportionierung von 2.5-Dichlor-benzaldehyd den entsprechenden Alkohol nur in „sehr geringer“ Ausbeute erhalten konnten.

Wie am *m*-Chlor-benzaldehyd näher untersucht wurde, ist die Verwendung gepulverten Ätzkalis nicht zweckmäßig, da besonders bei etwas größeren Ansätzen die Einwirkung eine überaus heftige ist. Beim Vereinigen von je 18 g *m*-Chlor-benzaldehyd und gepulvertem Ätzkali tritt momentane Erhitzung bis über 200° ein, so daß einerseits Verluste durch Verdampfung entstehen können; andererseits tritt aber die Oxy-methyl-Gruppe des entstandenen Alkohols unter diesen Bedingungen auch schon in Reaktion. Es wurden daher nur 52% d. Th. an *m*-Chlor-benzylalkohol erhalten. Die daneben entstandene Säure schmolz unscharf, es lag also ein Säure-Gemenge vor, denn es war reichlich ionogenes Chlor nachweisbar.

Am geeignetsten wurde die Anwendung von 50-proz. Kalilauge gefunden, denn die Reaktion ist meistens in einigen Stunden vollständig vor sich gegangen, während bei Anwendung von nur 30-proz. Kalilauge oft tagelanges Erwärmen notwendig ist.

Der Halogen-benzaldehyd wurde in überschüssige (5–7 Mol.) 50-proz. Kalilauge langsam eingetragen, wobei schwache Erwärmung auftrat. Schließlich wurde einige Zeit am Wasserbade erwärmt; bis der Geruch des Aldehyds verschwunden war. Bei *m*-Chlor- und *m*-Brom-benzaldehyd war die Umsetzung nach 1-stdg. Erwärmen vollständig, während bei *o*- und *p*-Jod-benzaldehyd nach 2-stdg. Erhitzen erst ca. 75% des Aldehyds umgesetzt waren, so daß mit 50-proz. Kalilauge, eventuell unter Zusatz von Äthylalkohol als Lösungsmittel, mehrere Stunden erhitzt werden mußte. Nach Verdünnen mit Wasser wurde auf übliche Art durch Ausäthern der Halogen-benzylalkohol isoliert, welcher eventuell durch Destillation weiter gereinigt wurde. Zur Abscheidung der Halogen-carbonsäure wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei zur Kontrolle im Filtrat auf Chlor-Ionen geprüft werden konnte. Die Bestimmung der Carbonsäure-Menge ist gleichzeitig das einfachste Mittel, um den Fortschritt der Disproportionierung zu ermitteln, da ja durch Ausäthern das Gemenge von Aldehyd und Alkohol abgetrennt wird, so daß man eventuell den Äther-Rückstand sofort mit neuer Kalilauge zur Vollendung der Reaktion weiter behandeln kann.

In nachstehender Tabelle sind die dazugehörigen zahlenmäßigen Angaben enthalten:

Halogen- benzaldehyd:	Ausbeute in % d. Th.	Halogen-benzylalkohol:		Halogen-benzoesäure	
		Sdp. mm	(Schmp.)	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.
<i>m</i> -Chlor-	92	119°, 10 mm	—	88	157°
	97	237°, 745 mm	—	—	—
<i>m</i> -Brom-	89	128°, 10 mm	—	96	155°
<i>o</i> -Jod-	90	—	71°	87.5	267°
<i>p</i> -Jod-	81	—	91°	84	162°

Dehydrierung der Halogen-benzaldehyde:

Die Kalischmelzen wurden auf die in früheren Mitteilungen angegebene Art durchgeführt. Angewandt wurden 0.01 Mol. Halogen-benzaldehyd und ca. 12 g Ätzkali. Die Substanz wurde in einer starkwandigen Epruvette

¹⁹⁾ A. 296, 73 [1897].

mit der halben Menge des gepulverten Ätzkalis gemischt, dann mit dem restlichen Ätzkali überschichtet, mit dem Meßrohr (Ablese-Genauigkeit: ± 0.5 ccm) verbunden und langsam im Ölbad erwärmt, bis die Wasserstoff-Entwicklung den Stillstand erreicht hatte; dazu war meist $1\frac{1}{2}$ –2-stdg. Erhitzen bis auf 250° (im Bade) nötig. Bei den untersuchten *m*-Halogen-Verbindungen beginnt die Wasserstoff-Entwicklung bei ca. 140 – 150° , anscheinend unabhängig von der Art des Halogens, nur bei *p*-Jod-benzaldehyd liegt die Reaktions-Temperatur etwas höher, nämlich bei 165 – 170° .

Halogen- benz- aldehyd	abgelesene Gasmenge		°	Ber. 224 ccm (0° , 760 mm), Ausbeute an gef. in ccm Wasserstoff bei 0° u. 760 mm in % d. Th.	
	ccm	mm			
<i>m</i> -Chlor-	88	742	20	78	35
<i>m</i> -Brom-	104	746	17	94	42
	108	744	20	96	43
<i>m</i> -Jod-	91	745	18	82	36
<i>p</i> -Jod-	75	761	16	70	31

Dehydrierung der Halogen-benzylalkohole.

Kalischmelze des *p*-Jod-benzylalkohols: 11.7 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) *p*-Jod-benzylalkohol vom Schmp. 71° wurden in einem Jenaer Rundkolben von 150 ccm mit 60 g Ätzkali unter öfterem Schütteln $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 180 – 250° erhitzt. Zwischen Schmelzgefäß und Meßrohr war eine Tiefkühlung angebracht. Das Meßrohr gestattete eine Ablese-Genauigkeit von ± 5 ccm. Die abgelesene Gasmenge betrug 670 ccm bei 753 mm und 19° .

Ber. 2240 ccm (0° , 760 mm). Gef. 606 ccm (0° , 760 mm), d. s. 27% d. Th.

Die in Wasser gelöste Schmelze zeigte denselben charakteristischen, kohlenwasserstoff-artigen Geruch, der früher bei der Kalischmelze des Benzylalkohols beobachtet worden ist. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dieser hinterließ aber keinen nennenswerten Rückstand. Die durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhaltene Säure (ca. 5 g) wurde aus Chloroform umgelöst und der Chloroform-Rückstand in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Bisulfit, um geringe Mengen Jod zu entfernen, aufgenommen und dadurch von schwerer löslichen, öligen Beimengungen abgetrennt. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung schieden sich farblose Flocken ab, welche abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Durch wiederholtes Auskochen der öligen Anteile konnten noch weitere Mengen reiner Säure gewonnen werden. Insgesamt wurden 2.6 g Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 121° erhalten. Da bei der Schmelze ca. 27% der theoretisch möglichen Wasserstoff-Menge gemessen wurden und erfahrungsgemäß 90% d. Th. höchstens zu erhalten sind, wären ca. 3.7 g Benzoesäure zu erwarten gewesen.

Auf gleiche Weise wurden 1.17 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) *o*-Jod-benzylalkohol in einer starkwandigen Eprouvette mit ca. 10 g Ätzkali 1 Stde. auf 200° erhitzt. Durch Ansäuern und Ausäthern wurden 0.4 g Benzoesäure erhalten, welche nach 1-maliger Krystallisation aus Wasser den Schmp. 122° (korr.) zeigten.

Die wie bei den entsprechenden Aldehyden vorgenommenen Dehydrierungen zeigten dasselbe Verhalten wie diese. In der folgenden Tabelle

sind die erhaltenen Wasserstoff-Mengen angeführt. Ein Vergleich mit den Dehydrierungs-Ergebnissen der Aldehyde ergibt die vollständige Übereinstimmung beider. Auch hier beginnen die untersuchten *m*-Halogen-Derivate mit Ätzkali bei ca. 140–150° Wasserstoff zu entwickeln, während bei *p*-Jod-benzylalkohol 165–170° dazu nötig sind. Die Ausgangsmenge betrug in allen Fällen 0.005 Mol.

Halogen- benzyl- alkohol	abgelesenes Gasvolumen			Ber. 224 ccm Wasserstoff- bei 0°, 760 mm, Ausbeute gef. (0°, 760 mm) in % in ccm d. Th.	
	ccm	mm			
<i>m</i> -Chlor-	79	742	10	73	33
<i>m</i> -Brom-	105	748	18	95	42
<i>p</i> -Jod-	69	754	18	63	28

127. E. Clar und W. Müller: Kondensationsprodukte des Anthrafuchsons.

(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen über Ringschlüsse durch Aluminiumchlorid, die von E. Clar¹⁾ in der Naphthalin-Reihe ausgeführt wurden, und bei denen nicht Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoff abgespalten wird, wurde nun versucht, diese Reaktion auf *meso*-substituierte Anthrone zu übertragen. Als geeignetstes Ausgangsmaterial für diese Arbeit erschien nun das Anthrafuchson ([*ms*-Diphenyl-methylen]-anthron) (I), das von Padova²⁾ aus Benzophenonchlorid und Anthron dargestellt wurde. Wir haben bei Benutzung dieser einfachen Vorschrift im Gegensatz zu Padova feststellen können, daß dabei kein Dianthron entsteht, und daß das von uns dargestellte Anthrafuchson einen um 11° höheren Schmelzpunkt zeigt.

Wird Anthrafuchson (I) in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol oder Ligroin, mit 1–2 Mol. Aluminiumchlorid bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt, so entsteht leicht unter Verknüpfung zweier Kerne 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren³⁾ (IV), wobei wahrscheinlich die nicht faßbaren Zwischenstufen II und III durchlaufen werden.

Derselbe einseitige Ringschluß kann auch durch Bestrahlen von Anthrafuchson in Xylol-Lösung mit einer Quecksilber-Quarzlampe erreicht werden. Diese Reaktion erinnert an die Umwandlung von Bianthron und *meso*-Benzdianthron durch ultraviolettes Licht in *meso*-Naphthdianthron⁴⁾.

¹⁾ B. 63, 512 [1930].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 148, 121 [1906], 149, 217 [1909].

³⁾ Nach der Beendigung der Diplomarbeit des einen von uns (W. Müller), die diese Untersuchungen zum Inhalt hatte, gelangte uns eine Patentschrift der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Erfinder: Berthold Stein, Elberfeld, Dtsch. Reichs-Pat. 454945 Kl. 120, zur Kenntnis, in der Kondensationen von [Diphenyl-methylen]-anthron mit Aluminiumchlorid und Kochsalz beschrieben werden. Das so erhaltene Produkt, für das eine Entscheidung zwischen den Formeln IV und VI offen gelassen wird, wird nur durch seine violette Schwefelsäure-Farbe charakterisiert. Alle näheren Angaben fehlen.

⁴⁾ H. Meyer, Bondy u. Eckert, Monatsh. Chem. 33, 1451 [1912].