

## Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. 12.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

6. Dezember.

### 358. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, II. Mitteil.: Polynitrobenzaldehyde.

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1933.)

Im Schrifttum sind vereinzelte, meist qualitative Angaben über Abspaltungen der Formylgruppe aus aromatischen Aldehyden zu finden, bei welchen über die Form, in der die Aldehydgruppe austritt, nichts Näheres bekannt geworden ist. Die erste Gruppe dieser Beispiele betrifft durchwegs Oxy-benzaldehyde. 2,4-Dioxy-benzaldehyd gibt in der Kalischmelze nach Tiemann und Mitarbeitern<sup>1)</sup> 2,4-Dioxy-benzoesäure, Resorcin und Kaliumcarbonat. Nach meinen Versuchen sind dabei keine wesentlichen Mengen Ameisensäure nachweisbar (etwa 1% d. Th.), dagegen wird fast die molekulare Menge Wasserstoff entwickelt. Daraus geht hervor, daß der 2,4-Dioxy-benzaldehyd in der Kalischmelze nicht die Aldehydgruppe eliminiert, sondern daß, wie bei mehreren, früher untersuchten *o*- oder *p*-Oxy-benzaldehyden<sup>2)</sup>, unter gleichzeitiger Hydroxylierung und Dehydrierung die entsprechende Oxy-carbonsäure entsteht:  $C_6H_3(OK)_2 \cdot CHO + KOH = C_6H_3(OK)_2 \cdot COOK + H_2$ , die aber unter den angewandten extremen Bedingungen Kohlendioxyd abspaltet. Diese Reaktionsfolge wird noch durch Kalischmelze der 2,4-Dioxy-benzoesäure unter ähnlichen Bedingungen wahrscheinlich gemacht, wobei Zerfall in Resorcin und Kaliumcarbonat eintritt. Analog verhält sich auch 2-Oxy-1-naphthaldehyd, der mit Ätzkali unter Bildung von  $\beta$ -Naphthol reagiert<sup>3)</sup>, ohne daß dabei Ameisensäure nachgewiesen werden kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die von Schöpf, Heuck und Duntze<sup>4)</sup> aus Naturprodukten erhaltenen 4-Methyl- bzw. 4-Oxymethyl-2,6-dioxybenzaldehyde, welche in der Kalischmelze Orcin bzw. 3,5-Dioxybenzoesäure geben, in ähnlicher Weise reagieren, doch kann ein Beweis nicht geführt werden, da mir diese Substanzen nicht zugänglich sind. Es wurde aber der 2,4,6-Trioxy-benzaldehyd, der ebenfalls wie die genannten Aldehyde in 2- und 6-Stellung eine Hydroxylgruppe trägt, unter-

<sup>1)</sup> Tiemann u. Lewy, B. **10**, 2212 [1877]; Tiemann u. Reimer, B. **12**, 997 [1879]; Tiemann u. Parrisius, B. **13**, 2359 [1880].

<sup>2)</sup> Lock, B. **61**, 2234 [1928], **62**, 1177 [1929].

<sup>3)</sup> Kauffmann, B. **15**, 806 [1882].

<sup>4)</sup> A. **491**, 220 [1931].

sucht, unter der Annahme, daß die Anwesenheit der Methyl- bzw. Oxymethyl-Gruppe keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Tatsächlich ergibt die Kalischmelze des Phloroglucin-aldehydes als Reaktionsprodukt Phloroglucin und Kaliumcarbonat, aber keine Ameisensäure. In Übereinstimmung mit obiger Reaktionsfolge steht die bekannte Zersetzlichkeit der Phloroglucin-carbonsäure, die schon beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd abspaltet<sup>5)</sup>. Bei allen Schmelzversuchen dieser Oxy-benzaldehyde wurde neben der Ameisensäure auch das gebildete Kohlendioxyd bestimmt und durchwegs bedeutend mehr gefunden als die Berechnung ergab. Die Ursache ist in einer Zersetzung des Moleküls unter den extremen Bedingungen der Kalischmelze zu suchen.

Die zweite Gruppe betrifft Polynitro-benzaldehyde. Tröger und Eicker<sup>6)</sup> untersuchen die schon von Tiemann und Ludwig<sup>7)</sup> bei der Nitrierung von *m*-Methoxy-benzaldehyd erhaltenen Dinitro-derivate vom Schmp. 110° bzw. 156°. Sie erteilen ihnen die Konstitution eines 4,6- bzw. 2,6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehydes und behandeln diese Isomeren mit Ammoniak bzw. Natronlauge, wobei beide unter Verlust der Aldehydgruppe dasselbe 2,4-Dinitro-anisol bzw. -phenol geben, ohne daß die Art des Carbonyl-Austrittes festgestellt worden ist. Gleichzeitig bearbeiten Hodgson und Beard<sup>8)</sup> diese Derivate und finden abweichend von den bisherigen Angaben den Schmp. des schwerer löslichen Isomeren zu 131°, statt 110°. Das Dinitroderivat vom Schmp. 110° wird als Gemenge von 2,6- und 4,6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd erkannt. Tröger und Eicker arbeiten daher in diesem Falle mit einem Gemisch zweier Isomere, von denen das 2,6-Dinitro-Derivat mit Alkalien die Aldehydgruppe eliminiert, so daß das Verhalten des 4,6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehydes gegenüber Alkalien nicht bekannt ist. Eliminierungs-Versuche mit den nach Hodgson und Beard erhaltenen reinen Substanzen vom Schmp. 131° und 157° ergeben unter den angewendeten Bedingungen in beiden Fällen 2,4-Dinitro-phenol und fast die molekulare Menge Ameisensäure. Ebenso gibt 2,6-Dinitro-isovanillin mit Natronlauge 3,5-Dinitro-guajacol und Ameisensäure.

Es spaltet also 4,6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Alkalien die Aldehydgruppe ab, während das analoge Dibromprodukt, der 4,6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd, ohne Verseifung der Methoxylgruppe glatt Disproportionierung erleidet<sup>9)</sup>. Es wirken die Nitrogruppen im Gegensatz zu den Bromatomen in den gleichen Stellungen sowohl auf die Methyl- als auch auf die Aldehydgruppe auflockernd, daß beide unter den angewendeten Bedingungen durch Wasserstoff ersetzt werden können. Ebenso verhalten sich die freien Phenol-Körper, 4,6-Dinitro-3-oxy-benzaldehyd und 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd<sup>10)</sup>. Ersterer spaltet mit Alkali Ameisensäure ab, letzterer gibt glatte Cannizzaro-Reaktion. Schließlich wird noch das entsprechende hydroxyl- bzw. methoxyl-freie Derivat, der 2,4-Dinitro-benzaldehyd untersucht, der ebenfalls mit Kalilauge fast die

<sup>5)</sup> Will u. Albrecht, B. **17**, 2103 [1884].

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. **23** **116**, 20 [1927].

<sup>7)</sup> B. **15**, 2055 [1882].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 2378.

<sup>9)</sup> Lock, Monatsh. Chem. **62**, 178 [1933].

<sup>10)</sup> Lock, Monatsh. Chem. **55**, 312 [1930].

berechnete Menge Ameisensäure bildet, ohne daß die aromatische Komponente, das *m*-Dinitro-benzol, gefaßt werden kann. Auch in diesem Falle gibt das entsprechende Halogenderivat, der 2,4-Dichlor-benzaldehyd, Disproportionierung<sup>11)</sup>.

Die bisherige Regelmäßigkeit, daß nur solche aromatische Aldehyde mit Alkalien die Formylgruppe eliminieren, welche beide zur Aldehydgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert enthalten<sup>12)</sup>, ist also auf Aldehyde mit zwei in *o*- und *p*-Stellung zur Aldehydgruppe stehenden Nitrogruppen zu erweitern. Es ist für das Zustandekommen dieser Reaktion also nicht allein die Stellung, sondern auch die Art der Substituenten maßgebend.

Ein weiteres Nitro-Derivat, der 2,4,6-Trinitro-benzaldehyd, gibt nach Secareanu<sup>13)</sup> beim Kochen mit Anilin, alkohol. Ammoniak oder Natronlauge *symm.* Trinitro-benzol, ohne daß die Art des Carbonyl-Austrittes nachgewiesen werden kann. Wie im Versuchs-Teil gezeigt wird, kann auch in diesen Fällen durch Wasserdampf-Destillation, im Falle des Anilins wahrscheinlich nach vorhergehender Verseifung des entstandenen Formyl-anilins, Ameisensäure abgetrennt werden.

### Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung des 2,4-Dioxy-benzaldehydes: Die angewendete Apparatur ist etwas kleiner als die in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> angegebene. Die senkrecht in einem Ölbad stehende Röhre ist mit einem kurzen, gebogenen Capillarrohr mit einer Gasbürette in Verbindung. 0.1—0.3 g Oxybenzaldehyd werden mit etwa 5 g gepulvertem Ätzkali, eventuell unter Zusatz von Wasser, bei tief gestelltem Niveau-Gefäß bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt, wobei schließlich Temperaturen bis 250° angewendet werden. Zum Vergleich werden in der gleichen Apparatur auch andere Oxybenzaldehyde dehydriert:

	abgel. Gasvol. in cem	bei		red. Wasserstoff	
		mm	°	Gasvol. in cem	in % d. Th.
0.2812 g 2,4-Dioxy-benzaldehyd	38.2	755	23	33.9	74.3
0.1231 g „	16.9	751.1	25	14.8	73.8
0.1341 g „	18.6	751.1	25	16.2	74.6
0.1761 g „	26.9	744	28	22.8	80.0
0.0980 g „	15.7	751	24	13.8	86.8
0.2202 g „	33.7	749.4	27	29.0	81.2
0.2233 g 2-Oxy-benzaldehyd <sup>14)</sup>	44.7	742.5	18.5	39.9	97.3
0.1736 g 3-Oxy-benzaldehyd . . . .	35.7	751	25.5	31.1	97.3
0.1959 g 4-Oxy-benzaldehyd . . . .	40.1	744	22	35.2	98.4
0.1980 g 3,4-Dioxy-benzaldehyd.	37.0	740.4	26	31.6	98.3

<sup>11)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1932**, 103.

<sup>12)</sup> Lock, Monatsh. Chem. **55**, 307 [1930], **62**, 178 [1933]; B. **66**, 1527 [1933], I. Mitteil. <sup>13)</sup> B. **64**, 837 [1931]; Bull. Soc. chim. France [4] **51/52**, 591 [1932].

<sup>14)</sup> Von diesen zur Vergleichs-Zwecken angeführten Resultaten wird nur je eine Analyse angegeben. Die Ergebnisse der übrigen sind folgende (in % d. Th. gefundenen Wasserstoffs): 2-Oxy-benzaldehyd: 96.3, 96.2, 96.4, 98.4%, 3-Oxy-benzaldehyd: 97.6, 99.9%, 4-Oxy-benzaldehyd: 99.2, 95.1%; 3,4-Dioxy-benzaldehyd: 94.1, 94.3%.

Alle untersuchten Oxy-benzaldehyde mit *o*- oder *p*-ständigen Hydroxylgruppen reagieren schon unter 100° unter Gasentbindung, *m*-Oxy-benzaldehyd erst gegen 170°, da vorerst Disproportionierung zu Säure und Alkohol eintritt, welch letzterer erst bei 170° unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert<sup>2)</sup>. 2.4-Dioxy-benzaldehyd bildet mit Ätzkali ein rotes Salz, welches gegen Ende der Reaktion fast entfärbt erscheint. Die Schmelze geht unter Aufblähen vor sich, wobei sich wahrscheinlich hochsteigende Teile der Dehydrierung entziehen können, so daß die Resultate, die bei den übrigen untersuchten Oxy-benzaldehyden fast analytische Genauigkeiten erreichen, weniger exakt sind und im Mittel nur etwa 80% d. Th. betragen<sup>15)</sup>.

2.4-Dioxy-benzaldehyd: 5.52 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.) Aldehyd werden im Nickel-Tiegel in 50 g Ätzkali bei 120° eingetragen und 1 Stde. auf 250–270° erwärmt. Das Ende der Reaktion ist am Verschwinden der anfänglichen Rotfärbung und am Aufhören der Schaum-Entwicklung zu erkennen. In je  $\frac{1}{3}$  der in Wasser gelösten Schmelze wird das gebildete Carbonat durch Ansäuern mit Phosphorsäure im Stickstoffstrom und Auffangen des getrockneten Kohlendioxyds im Kaliapparat bestimmt. Es werden 0.935 g, 0.909 g und 0.944 g CO<sub>2</sub> gefunden, anstatt 0.585 g. In  $\frac{1}{3}$  der sauren Lösung wird durch Destillation mit Wasserdampf und Fällung als Kalomel<sup>16)</sup> die entstandene Ameisensäure ermittelt. Es werden 0.057 g Kalomel gefunden, d. s. 0.0055 g Ameisensäure oder 0.9% d. Th. In  $\frac{2}{3}$  wird durch Ausäthern Resorcin isoliert und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute beträgt 2.1 g vom Schmp. 110°, d. s. 71.6% d. Th.

2.4-Dioxy-benzoessäure: Unter gleichen Bedingungen werden 6.16 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.) 2.4-Dioxy-benzoessäure<sup>17)</sup> mit Ätzkali behandelt. Es werden in  $\frac{1}{4}$  der Schmelze 0.7202 g CO<sub>2</sub> erhalten, anstatt 0.44 g, während der Nachweis der Ameisensäure im Wasserdampf-Destillat negativ ausfällt. Aus dem übrigen Reaktionsprodukt werden wie oben 2 g Resorcin vom Schmp. 110° erhalten, d. s. 61% d. Th.

2-Oxy-1-naphthaldehyd: Aus 6.88 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.) Naphthol-aldehyd<sup>18)</sup> werden wie oben in  $\frac{1}{4}$  0.66 g CO<sub>2</sub> erhalten, anstatt 0.44 g, aber keine nachweisbare Menge Ameisensäure. Beim Ansäuern des restlichen Reaktionsproduktes fallen Krystalle aus, die nach Umlösen und Destillation (Sdp. 285°) den Schmp. 123° des  $\beta$ -Naphthols zeigen. Die Ausbeute beträgt 3.5 g, d. s. 80% d. Th.

2.4.6-Trioxo-benzaldehyd: 1.54 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Phloroglucin-aldehyd<sup>19)</sup> ergeben analog in  $\frac{1}{4}$  0.358 g CO<sub>2</sub>, anstatt 0.11 g und keine nachweisbare Menge Ameisensäure. Durch Ausäthern werden 0.4 g helle Krystalle isoliert, welche nach Sublimation im Vakuum den Schmp. 207–209° zeigen und deren wäßrige Lösung die für Phloroglucin angegebene, blauviolette Färbung mit Eisenchlorid gibt.

<sup>15)</sup> Auch bei anderen Oxy-benzaldehyden, wie 2.5-Dioxy-benzaldehyd, 2.4.6-Trioxo-benzaldehyd und 2-Oxy-1-naphthaldehyd gelingt es nicht, die berechnete Menge Wasserstoff nachzuweisen. Es entstehen trotz andauernden Erhitzens auf 250° nur untergeordnete Mengen gasförmiger Reaktionsprodukte.

<sup>16)</sup> Franzen u. Greve, Journ. prakt. Chem. [2] **80**, 368 [1909]; Franzen u. Egger, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 323 [1911].

<sup>17)</sup> Bistrzycki u. v. Kostanecki, B. **18**, 1985 [1885].

<sup>18)</sup> Kauffmann, B. **15**, 805 [1882]; Fosse, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 373 [1901].

<sup>19)</sup> Gattermann u. Köbner, B. **32**, 280 [1899].

2.6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd<sup>6)</sup>7)<sup>8)</sup>: 2.26 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Aldehyd vom Schmp. 157<sup>0</sup> werden mit 100 g 5-proz. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung eintritt. Beim Abkühlen der roten Lösung erstarrt sie zu einem gelben Krystallbrei, aus welchem durch Filtrieren und Waschen der Krystalle mit 10-proz. Natronlauge etwa 2.2 g gelbe Krystalle erhalten werden. Diese werden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei ein heller Niederschlag ausfällt, der sich als 2.4-Dinitro-phenol erweist. Die Ausbeute beträgt 1.6 g vom Schmp. 114<sup>0</sup>, d. s. 87% d. Th. Beim Vermischen mit einem durch direkte Nitrierung von Phenol erhaltenen 2.4-Dinitrophenol vom Schmp. 113<sup>0</sup> (aus Alkohol) wird keine Depression beobachtet. Im Filtrat wird auf übliche Weise durch Destillation mit Wasserdampf in phosphorsaurer Lösung die Ameisensäure abgetrennt und als Kalomel bestimmt: es werden 4.12 g Kalomel erhalten, d. s. 0.4027 g Ameisensäure oder 87.5% d. Th. Bei einem analog durchgeführten Versuch unter Anwendung von 100 ccm 15-proz. Ammoniak wird nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade die Bildung von 0.3109 g Ameisensäure (gef.: 3.181 g Kalomel) nachgewiesen.

2.6-Dinitro-isovanillin<sup>20)</sup>: 1.21 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) Aldehyd werden mit 50 g 5-proz. Natronlauge 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der durch Ansäuern und Filtrieren erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol krystallisiert und zeigt den Schmp. 124<sup>0</sup> des 3.5-Dinitro-guajacols<sup>21)</sup>. Die Ausbeute beträgt 0.5 g d. s. 46.7% d. Th. Im Filtrat werden 1.4075 g Kalomel nachgewiesen, d. s. 0.1376 g Ameisensäure oder 59.8% d. Th.

4.6-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd: Da dieser Aldehyd bei der direkten Nitrierung von *m*-Methoxy-benzaldehyd nur in untergeordnetem Maße entsteht und nur schwierig vom 2.6-Dinitro-Derivat zu trennen ist, wird er aus 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd durch Methylierung<sup>7)</sup>22) und Nitrierung des Methyläthers<sup>8)</sup> hergestellt. 1.13 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) Aldehyd werden 3 Stdn. wie das 2.6-Dinitro-Isomere behandelt. Im halben Reaktionsprodukt wurde 0.0901 g Ameisensäure nachgewiesen (gef.: 0.9225 g Kalomel), d. s. 78.4% d. Th., aus der anderen Hälfte wird durch Ausäthern und Abdunsten 0.35 g eines erstarrenden Rückstandes erhalten, der nach Krystallisation aus Alkohol mit Tierkohle den Schmp. und Misch-Schmp. 113–114<sup>0</sup> des 2.4-Dinitrophenols zeigt, d. s. 76% d. Th.

Bei einem analog durchgeführten Versuch mit 1-stdg. Reaktionsdauer werden im halben Reaktionsprodukt 0.0615 g Ameisensäure nachgewiesen (gef.: 0.63 g Kalomel), d. s. 53.5% d. Th., und 0.2 g 2.4-Dinitro-phenol vom Schmp. 113<sup>0</sup>. Ein weiterer Versuch mit 10-proz. Natronlauge ergibt einen größeren Umsatz an Ameisensäure, nämlich 0.1023 g (gef.: 1.046 g Kalomel), d. s. 88.9% d. Th., aber nur 0.15 g 2.4-Dinitro-phenol.

4.6-Dinitro-3-oxy-benzaldehyd<sup>8)</sup>: 2.12 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Aldehyd werden mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 15 ccm Wasser 2 Stdn. auf 40–60<sup>0</sup> erwärmt. Aus der dunklen Lösung kann durch Ansäuern, Übersättigen mit Bicarbonat und Ausäthern kein Rückstand erhalten werden. Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 0.2031 g (gef.: 2.078 g Kalomel), d. s. 44% d. Th.

<sup>20)</sup> Pschorr u. Stöhrer, B. **35**, 4394 (1902).

<sup>21)</sup> Ruce, B. **30**, 2446 (1897).

<sup>22)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 1112.

2,4-Dinitro-benzaldehyd: 0.98 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) Aldehyd<sup>13) 23)</sup> werden mit 50 g 20-proz. Kalilauge bei etwa 20<sup>0</sup> 1 Stde. durchgerührt. Aus der entstehenden roten Lösung kann durch Ausäthern kein unverbrauchter Aldehyd mehr erhalten werden. Beim Ansäuern fällt unter Aufhellung eine teerige Masse aus, von der filtriert wird. Im Filtrat werden 2.0372 g bzw. 2.068 g Kalomel gefunden, d. s. 0.1991 g bzw. 0.202 g Ameisensäure oder 86.6 bzw. 87.9 % d. Th.

Ein analog durchgeführter Versuch mit 100 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge ergibt 0.24 g Kalomel oder 0.0235 g Ameisensäure, d. s. 10 % d. Th. Ein dritter Versuch mit der berechneten Menge 5-proz. Kalilauge ergibt nach 6 Stdn. 0.0426 g Ameisensäure (gef.: 0.436 g Kalomel), d. s. 18.5 % d. Th.

2,4,6-Trinitro-benzaldehyd<sup>13) 23)</sup>: 2.41 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Aldehyd werden, wie beim 2,4-Dinitro-Derivat angegeben ist, mit 20-proz. Kalilauge behandelt. Durch Ausäthern kann weder in alkalischer, noch in saurer Lösung ein nennenswerter Auszug erhalten werden. Beim Ansäuern tritt intensiver Geruch nach Blausäure auf. Die Bestimmung der Ameisensäure in der filtrierten Lösung ergibt bei zwei Parallelversuchen 0.438 g bzw. 0.4487 g Ameisensäure (gef.: 4.482 g bzw. 4.59 g Kalomel), d. s. 95.2 bzw. 97.5 % d. Th.

Ein Blindversuch mit  $\frac{1}{100}$  Mol. *symm.* Trinitro-benzol unter obigen Bedingungen ergibt ebenfalls weder in alkalischer, noch in saurer Lösung einen Äther-Auszug. Bei der Destillation mit Wasserdampf wird wohl ein saures Destillat erhalten, in dem aber nach der Sublimat-Methode keine Ameisensäure nachweisbar ist.

Bei einem wie oben mit sehr verdünnter Kalilauge ausgeführten Versuch gelingt es, auch das alkali-empfindliche *symm.* Trinitro-benzol zu isolieren.  $\frac{1}{100}$  Mol. *symm.* Trinitro-benzaldehyd werden mit  $\frac{1}{100}$  Mol. Kaliumhydroxyd in Form von  $n_{10}$ -Lösung 2 Stdn. gerührt. Durch Filtration wird ein unscharf schmelzendes Gemenge von Trinitro-benzaldehyd und Trinitro-benzol erhalten (Schmp. 80–90<sup>0</sup>), die Bestimmung der Ameisensäure im Filtrat ergibt 0.2498 g (gef.: 2.556 g Kalomel), d. s. 54.3 % d. Th. Eine neuerliche Behandlung dieses Gemenges mit der gleichen Menge  $n_{10}$ -Kalilauge wie früher während  $\frac{1}{2}$  Stde. liefert weitere 0.0811 g Ameisensäure (gef.: 0.83 g Kalomel), d. s. 17.6 % d. Th., und 1.3 g *symm.* Trinitro-benzol vom Schmp. 121<sup>0</sup>. Letzteres gibt mit Kalilauge keine Ameisensäure mehr. Ein Versuch, bei dem die doppelte Menge  $n_{10}$ -Kalilauge (1.12 g KOH) nach und nach zugegeben wird, ergibt 1.6 g *symm.* Trinitro-benzol, d. s. 75 % d. Th. Dieses schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 123<sup>0</sup>, ein Misch-Schmp. mit einem aus der *symm.* Trinitro-benzoesäure erhaltenen Produkt gibt keine Depression, einer mit *symm.* Trinitro-benzaldehyd liegt bei 81–83<sup>0</sup>, nach vorherigem Erweichen bei 75<sup>0</sup>. Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 0.439 g bzw. 0.434 g (gef.: 4.492 g bzw. 4.436 g Kalomel), d. s. 95.4 bzw. 94.3 % d. Th.

*symm.* Trinitro-benzaldehyd ( $\frac{1}{200}$  Mol.) gibt auch mit 10-proz. Soda-Lösung (250 ccm) nach 2 Stdn. 0.1649 g Ameisensäure (gef.: 1.687 g Kalomel), d. s. 71.7 % d. Th. Das feste Reaktionsprodukt (0.75 g) gibt bei neuerlicher Behandlung mit Soda weitere 10 % an Ameisensäure, neben 0.6 g *symm.* Trinitro-benzol vom Schmp. 121<sup>0</sup>. Ebenso wird mit verd. Ammoniak (1 ccm:  $d = 0.910$  und 100 ccm Wasser) nach 1 Stde. 0.0657 g Ameisensäure (gef.: 0.672 g Kalomel) nachgewiesen, d. s. 28.6 % d. Th.

<sup>23)</sup> Sachs u. Kempf, B. 35, 1224 [1902]; Lowy u. Balz, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 341 [1921]; Lowy u. Downey, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 346 [1921]; C. 1921, I 895.

Nach neuerlichem 6-stdg. Rühren mit obiger Menge Ammoniak werden weitere 0.0783 g Ameisensäure (gef.: 0.8015 g Kalomel), d. s. 34% d. Th. erhalten. Zur präparativen Herstellung von *synm.* Trinitro-benzol eignet sich besonders die von Secareanu angegebene Behandlung von Trinitro-benzaldehyd mit alkohol. Ammoniak, wobei unschwer eine Ausbeute von 95% d. Th. erhalten werden kann.

Schließlich wird auch noch bei der Eliminierung mit Anilin Ameisensäure nachgewiesen. 4.8 g *synm.* Trinitro-benzaldehyd werden analog den Angaben von Secareanu mit 20 g Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird abfiltriert und das Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Anilin befreit. Der Rückstand wird mit Phosphorsäure angesäuert und wie früher die Ameisensäure abgetrennt und bestimmt. Es werden 0.3252 g bzw. 0.3215 g Ameisensäure nachgewiesen (gef.: 3.328 g bzw. 3.29 g Kalomel).

### 359. Otto Th. Schmidt und Rudolf Treiber: *d*-Xyloketose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1933.)

Keto-pentosen in einheitlichem Zustand sind bisher nur wenig untersucht worden. 1894 hat Emil Fischer<sup>1)</sup> durch Oxydation von *d*-Xylit mit Brom und Soda Lösungen erhalten, welche vermutlich *d, l*-Xyloketose enthielten und zur Abscheidung von *d, l*-Xylosazon führten. Vier Jahre später hat G. Bertrand<sup>2)</sup> bei der Untersuchung über die Einwirkung von Sorbose-Bakterien auf Zucker-alkohole das Auftreten von „*l*-Arabinulose“ (aus *l*-Arabit) beobachtet, die Ketose aber weder isoliert noch beschrieben. C. Neuberg gewann in den Jahren 1901 und 1902 durch Verfütterungs-Versuche<sup>3)</sup>, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Fe(II)-Salzen<sup>4)</sup> und mit Bleidioxyd und Salzsäure<sup>5)</sup> aus Arabit, Xylit und Adonit ketopentose-haltige Lösungen, aus denen die Ketosen als Osazone abgeschieden wurden. P. A. Levene mit La Forge<sup>6)</sup> isolierten 1914 aus dem Harn eines anscheinend gesunden Mannes *l*-Xyloketose in Substanz. Sie erhielten einen farblosen Sirup von der spez. Drehung +33.1<sup>0</sup>, der ein wohlcharakterisiertes *p*-Bromphenyl-hydrason lieferte. C. E. Gross und W. L. L. Lewis<sup>7)</sup> gewannen 1931 durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Lösungen von *d*-Xylose ein Gemisch von Xylose, Lyxose und einer polymeren Xyloketose, die +3<sup>0</sup> spezifisch dreht, ein Mol.-Gew. von etwa 540 besitzt und Fehlingsche Lösung erst beim Kochen reduziert.

Bei dem Versuch, *d*-Xyloketose in reiner Form darzustellen, fanden wir bald, daß die beiden klassischen Methoden, die E. Fischer zur Umwandlung von Glucose in Fructose angegeben hat<sup>8)</sup>, hier nicht in Frage kommen. Dagegen konnten wir *d*-Xylose durch Erhitzen mit Pyridin teilweise in *d*-Xyloketose überführen und den Keton-zucker isolieren. Nachdem H. O. L. Fischer, C. Taube und D. Baer<sup>9)</sup> auf diese Weise dimeren Glycerinaldehyd zu etwa 50% in Dioxy-aceton hatten umwandeln

1) B. **27**, 2486 [1894].

2) Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 762 [1898]; Ann. Chim. Phys. [8. **3**, 209 [1904].

3) B. **34**, 1745 [1901]. 4) B. **35**, 959 [1902]; C. **1902**, I 1077.

5) B. **35**, 2628 [1902]. 6) Journ. biol. Chem. **18**, 319 [1914].

7) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2777 [1931].

8) E. Fischer u. Tafel, B. **20**, 2569 [1887]; E. Fischer, B. **22**, 87 [1889].

9) B. **60**, 479 [1927].