

+70°, dem des Berbamins —70°, da die spezif. Drehung des Tetrandrins etwa +270° (+263° nach Kondo und Yano), die des Berbamin-methyläthers dagegen etwa +130° (+132° nach Santos, +146° nach Kondo und Keimatsu) beträgt. Beim Phaeanthin, das nunmehr als Antipode des Tetrandrins erkannt wurde, müßte für (X) ebenfalls das optische Drehungsvermögen mit etwa —200° angenommen werden. Da die Alkaloide dieser Reihe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, müssen also 4 optische Isomere existieren, von denen bis jetzt 3 in der Natur aufgefunden wurden, nämlich das Tetrandrin, das Iso-tetrandrin und das Phaeanthin. Die Isolierung der vierten Base von der spezif. Drehung etwa —130° wird nunmehr bald möglich sein.

Beschreibung der Versuche.

Phaeanthin: Farblose Prismen vom Schmp. 207—208°.

3.176, 3.501 mg Sbst. (bei 110 getrockn.): 8.516, 9.364 mg CO₂, 2.115, 2.190 mg H₂O. — 7.154 mg Sbst.: 11.202 mg AgJ.

C₃₈H₄₂O₆N₂. Ber. C 73.26, H 6.80, (OCH₃)₄ 19.94.
Gef. „ 73.13, 72.95, „ 7.47, 7.40, „ 20.68.

Racemisierung von Phaeanthin mit Tetrandrin: Je 0.03 g Phaeanthin und Tetrandrin wurden zusammen in Methanol gelöst; beim Einengen der Lösung kristallisierte die racemische Base in farblosen Prismen vom Schmp. 252°.

$\alpha_D = \pm 0^\circ$ (1 = 1 mm, 4.820 mg Sbst. in 0.1 ccm CHCl₃).

Methoxyl-Bestimmung des Phaeanthin-A-methins: 4.757 mg Sbst.: 6.714 mg AgJ.

C₃₈H₃₄O₂N₂(OCH₃)₄. Ber. 18.64. Gef. 18.65.

299. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, III. Mitteil.: Gemischt-halogen-haltige und Halogen-nitro-benzaldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 27. Juni 1935.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ wurden Derivate des Benzaldehydes, welche Chloratome oder Nitrogruppen in verschiedenen Stellungen enthalten, in ihrem Verhalten gegen Kalilauge untersucht. Chloratome verursachen dabei nur in 2.6-Stellung Austritt der Aldehydgruppe als Ameisensäure, während Nitrogruppen nicht nur in 2.6-, sondern auch in 2.4-Stellung diese Reaktion bewirken. Andere Substituenten wurden bisher nur bei Halogenderivaten des *m*-Oxy-benzaldehydes und Veratrumaldehydes geprüft, nämlich bei 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd, 2.6-Dibrom-veratrumaldehyd und 2-Chlor-4.6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd, die ebenfalls die Formylgruppe mit Ätzalkalien glatt als Ameisensäure abspalten²⁾.

Im folgenden werden di-*ortho*-substituierte Benzaldehyde untersucht, die in 2.6-Stellung Brom- oder Jodatome oder Halogenatom und

¹⁾ B. 66, 1527, 1759 [1933].

²⁾ Monatsh. Chem. 55, 307 [1930], 62, 178 [1933], 64, 341 [1934].

Nitrogruppe gleichzeitig enthalten. Der bisher nicht beschriebene 2.6-Dibrombenzaldehyd wird durch Bromierung von 2.6-Dibrom-toluol in der Seitenkette und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure erhalten. Bemerkenswert ist die dabei zu beobachtende geringe Bromierungs-Geschwindigkeit der Methylgruppe zur Benzaldehyd-Stufe. Während das Benzylbromid sich sehr leicht bildet³⁾, tritt trotz Anwendung von 2 Mol. Brom das zweite Bromatom nur sehr schwierig ein, so daß immer erhebliche Mengen 2.6-Dibrom-benzylbromid (Schmp. 81⁰)³⁾ aus dem Reaktionsprodukt auskristallisieren. Diese geringe Bromierungs-Geschwindigkeit der Methylgruppe ist jedenfalls auf einen hemmenden Einfluß der benachbarten Bromatome zurückzuführen. Auch die Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem 2.6-Dibrom-benzaldehyd, welche sonst glatt verläuft, ist gegenüber der aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd erheblich verzögert, während letzterer beim Übergießen mit heißer Lauge sich fast augenblicklich zu *m*-Dichlor-benzol umsetzt, ist bei ersterem noch nach 2 Stdn. beim Erkalten Krystallisation unverbrauchten Aldehydes zu beobachten.

Der Einfluß eines *ortho*-ständigen Jodatoms wird am 2-Jod-3.6-dichlorbenzaldehyd untersucht, der aus 2-Amino-3.6-dichlorbenzaldehyd hergestellt wird, Kalilauge spaltet ihn unter den üblichen Bedingungen glatt in 1-Jod-2.5-dichlor-benzol und Ameisensäure. Gleichzeitig wird auch 2-Amino-3.6-dichlor-benzaldehyd selbst in seinem Verhalten gegen 50-proz. Kalilauge geprüft, es wird dabei keine Ameisensäure abgespalten, der Aldehyd wird unverbraucht zurückerhalten, allerdings anscheinend in polymerer Form, da er keinen genauen Schmelzpunkt mehr erkennen läßt und unlöslich geworden ist. Seine teilweise Unversehrtheit ergibt sich aber aus der Überführbarkeit in die Diazoverbindung und in den obengenannten 2-Jod-3.6-dichlor-benzaldehyd. Ein ähnliches Ergebnis hatte ein Versuch mit 2.6-Dibrom-vanillin, das ebenfalls mit Lauge keine Ameisensäure abspaltet, während nach Methylierung der freien *ortho*-ständigen Hydroxylgruppe zum 2.6-Dibrom-veratrumaldehyd glatte Spaltung zu 3.5-Dibrom-veratrol und Ameisensäure erfolgt²⁾. Daraus geht also hervor, daß eine freie Hydroxylgruppe in *para*-Stellung zur Formylgruppe nicht nur die Disproportionierung zu Säure und Alkohol verhindert⁴⁾, sondern auch die Eliminierung der Aldehydgruppe bei 2.6-disubstituierten Aldehyden. Eine freie Hydroxylgruppe in *meta*-Stellung hingegen behindert, wie bereits früher an vielen Beispielen gezeigt wurde, weder den einen, noch den anderen Reaktionsverlauf. Ähnlich wie die Oxy-benzaldehyde scheinen sich auch die Amino-benzaldehyde zu verhalten, ein 6-substituierter-2-Amino-benzaldehyd gibt weder die Cannizzarosche Reaktion, noch Abspaltung der Formylgruppe als Ameisensäure.

Über das Verhalten eines di-*ortho*-substituierten Halogen-nitro-benzaldehydes liegt eine Beobachtung von Gnehm und Bänziger⁵⁾ vor, welche aus 2-Nitro-3.6-dichlor-benzaldehyd mit alkohol. Kali mit Wasserdämpfen flüchtige, gelbliche Krystalle vom Schmp. 54.5⁰ erhalten, die in Natronlauge unlöslich sind, mit Acetylchlorid nicht reagieren und beiläufig 34.5% Chlor und 7% Stickstoff enthalten. Weitere Feststellungen bezüglich

³⁾ Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 296 [1926], findet den Schmp. des 2.6-Dibrom-benzylbromides zu 80⁰.

⁴⁾ Lock, B. **62**, 1177 [1929].

⁵⁾ A. **296**, 78 [1897].

der Konstitution dieses Körpers geben die Autoren nicht an. Bei der Einwirkung von 50-proz. Kalilauge auf den 2-Nitro-3,6-dichlor-benzaldehyd tritt, nach meinen Versuchen, unter Dunkelfärbung und Erwärmung augenblicklich glatte Abspaltung von Ameisensäure unter Bildung von 1-Nitro-2,5-dichlor-benzol vom Schmp. 55° und dem Stickstoff-Gehalt von 7.5% (ber. 7.3%), während der berechnete und gefundene Chlor-Gehalt von 37% etwas höher liegt als der von obigen Autoren angegebene von 34.5%. Schließlich wird dieser Körper noch durch den Misch-Schmp. mit einem durch Mononitrierung von *p*-Dichlor-benzol erhaltenen und durch Stickstoff- und Chlor-Gehalt gekennzeichneten 1-Nitro-2,5-dichlor-benzol vom Schmp. 55° identifiziert.

Auf gleiche Weise kann der isomere 2,6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd mit Kalilauge in 1-Nitro-2,4-dichlor-benzol und Ameisensäure gespalten werden. Schließlich wird noch ein Brom-nitro-Derivat hergestellt, 2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd, welcher mit Kalilauge neben Ameisensäure 3-Nitro-5-brom-veratrol vom Schmp. 98° gibt. Von den sechs isomeren Nitro-brom-veratrolen sind bisher nur drei beschrieben, das 5,4-Isomere vom Schmp. 123°, das 5,3-Isomere vom Schmp. 113° und das 4,3-Isomere vom Schmp. 82°⁶⁾, dazu kommt nun das auf obigem Wege erhaltene 3,5-Isomere vom Schmp. 98°.

Bei der Ameisensäure-Bestimmung durch Destillation mit Wasserdampf können geringe Mengen grellgelb gefärbter, leicht flüchtiger Krystalle beobachtet werden, welche mit viel Wasser in Lösung gehen und die ersten Anteile des Destillates gelb färben. Nach der Ähnlichkeit mit *o*-Nitro-phenol zu schließen, handelt es sich wahrscheinlich um ein durch teilweise Verseifung der zur Nitrogruppe *ortho*-ständigen Methoxylgruppe entstehendes Brom-nitro-guajacol.

Beschreibung der Versuche.

2,6-Dibrom-benzaldehyd.

2,6-Dinitro-toluol wird nach Angaben von Noelting⁷⁾ in 2,6-Brom-toluidin übergeführt, nur wird bei der Diazotierung an Stelle von Salzsäure Bromwasserstoffsäure angewendet. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür wird das Zinndoppelsalz nicht abgesaugt, sondern das gesamte Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Die Ausbeute bei der Reduktion beträgt 87% d. Th. an Brom-toluidin.

23.3 g (0.125 Mol) 2-Brom-6-amino-toluol werden in 50 g Bromwasserstoffsäure ($d = 1.48$) und 200 ccm Wasser gelöst und mit 9 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung mit einer Kupferbromür-Lösung (15 g kryst. Kupfersulfat, 30 g Kaliumbromid, 15 g Schwefelsäure, 18 g Kupferpulver und 300 ccm Wasser zum Sieden erhitzen) zersetzen, mit Wasserdampf destillieren, das Destillat alkalisch machen und ausäthern. Die Ausbeute beträgt 24 g 2,6-Dibrom-toluol vom Sdp.₇₅₃ 243°, d. s. 77% d. Th.⁸⁾. 15 g 2,6-Dibrom-toluol werden bei 180—200° nach und nach mit 20 g Brom versetzt und das erkaltete Reaktionsprodukt (20 g) durch Erwärmen

⁶⁾ Cousin, Ann. Chim. [7] **13**, 504; Gaspari, Gazz. chim. Ital. **26**, II 231; Jones u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **111**, 905, 917; Simonsen u. Rau, Journ. chem. Soc. London **113**, 785.

⁷⁾ Cunerth, A. **172**, 223 [1874]; Noelting, B. **37**, 1021 [1904]; Friedländer, Bruckner u. Deutsch, A. **388**, 29 [1912]; Brady u. Taylor, Journ. chem. Soc. London **117**, 876 [1920].

⁸⁾ Blanksma, C. **1913**, I 393.

mit 100 g Schwefelsäure ($d = 1.84$) unter Rühren bei 100° einige Stunden verseift, mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, abgedampft und der Äther-Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute an 2,6-Dibrom-benzaldehyd beträgt 6.2 g, d. s. 40% d. Th., die an 2,6-Dibrom-benzoesäure, durch Ansäuern der Sodalösung, 0.6 g, d. s. 3.6% d. Th., der Rest ist verharzt.

0.0940 g Sbst.: 0.1336 g AgBr (Carius).

$C_7H_4OBr_2$. Ber. Br 60.6. Gef. Br 60.48.

2,6-Dibrom-benzaldehyd bildet farblose, stechend riechende Nadeln vom Schmp. 90.5° . Er ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, leicht löslich in heißem Ligroin, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in der Kälte und sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Oxim: 0.8 g (0.003 Mol) Aldehyd werden mit einer Lösung von 0.21 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.33 g Soda in 3 ccm Wasser versetzt und Methanol bis zur völligen Lösung hinzugefügt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird aus verd. Methanol umgelöst, wobei 0.7 g farblose Krystalle vom Schmp. 153° (korr.) erhalten werden.

18.841 mg Sbst.: 0.784 ccm (20.5° , 761 mm).

$C_7H_5NBr_2$. Ber. N 5.02. Gef. N 4.85.

Oxydation zur 2,6-Dibrom-benzoesäure: 0.8 g Aldehyd werden mit Silberoxyd (aus 3 g Silbernitrat) in wäßriger Verteilung auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, filtriert und aus dem Filtrat durch Ansäuern 0.5 g 2,6-Dibrom-benzoesäure vom Schmp. 146° ⁹⁾ gefällt.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.64 g (0.01 Mol) 2,6-Dibrom-benzaldehyd werden mit 25 g 50-proz. Kalilauge unter Rühren am Rückflußkühler in kochendem Wasser 4 Stdn. erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Rückstand destilliert. Es werden 2.15 g *m*-Dibrom-benzol vom Sdp.₇₄₀ $215\text{—}216^{\circ}$ (korr.)¹⁰⁾ erhalten, d. s. 91% d. Th., welches in der Kälte erstarrt und in Übereinstimmung mit den Literatur-Angaben bei -7° schmilzt.

Die wäßrige Lösung wird mit Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat neutralisiert und die Ameisensäure als Kalomel bestimmt¹¹⁾. Es werden insgesamt 4.34 g Kalomel gefunden, entsprechend 0.424 g Ameisensäure, d. s. 92.2% d. Th.

2-Jod-3,6-dichlor-benzaldehyd.

Die Darstellung des als Ausgangskörper dienenden 2,5-Dichlor-benzaldehyds nach Gnehm und Bänziger⁶⁾ kann wesentlich vereinfacht werden. Das nach Eingießen des Reaktionsproduktes in Salzsäure erhaltene Öl wird abgetrennt, mit 5-proz. Kalilauge versetzt, bis Phenol-phthalein-Papier eben gerötet wird, und warm durch eine Glassinter-Nutsche filtriert. Die von den Autoren angegebene Weiterverarbeitung durch wiederholtes Kochen mit Bisulfit-Lösung, Zersetzen der Bisulfit-Verbindung, fraktionierte Destillation und Krystallisation sind entbehrlich, denn beim Erkalten erstarrt die Ölschicht des Filtrates vollständig, so daß man das überstehende Wasser abgießen und die Krystallmasse auf einer Glassinter-Nutsche trocken saugen kann, wobei man ein Produkt vom Schmp. 55° erhält, welches

⁹⁾ V. Meyer, B. 28, 1255 [1895].

¹⁰⁾ Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 187; van der Linden, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 376; Narbutt, B. 52, 1032 [1919].

¹¹⁾ Franzen u. Greve, Journ. prakt. Chem. [2] 80, 368 [1909]; Franzen u. Egger, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 323 [1911].

für die meisten Zwecke genügend rein ist. Die weitere Reinigung kann durch Lösen in warmem Ligroin erfolgen, wobei nur ganz geringe Mengen ungelöst bleiben. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % d. Th., während nach der zeitraubenden und umständlichen Aufarbeitung nach Gnehm und Bänziger nur etwa 25 % erhalten werden¹²⁾. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht.

Die Nitrierung des 2,5-Dichlor-benzaldehyds nach denselben Autoren geht quantitativ vor sich, es wird die berechnete Menge trockner Mononitroprodukte erhalten, die durch Krystallisation aus Methanol reinen 2-Nitro-3,6-dichlor-benzaldehyd geben. Aus 32 g 2,5-Dichlor-benzaldehyd werden 24 g 2-Nitro-3,6-dichlor-benzaldehyd erhalten, d. s. 60 % d. Th. Die Reduktion zum Aminokörper gibt 90 % d. Th. an 2-Amino-3,6-dichlor-benzaldehyd.

5.7 g (0.03 Mol) 2-Amino-3,6-dichlor-benzaldehyd werden in 100 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) gelöst und bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 2.1 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser innerhalb 1 Stde. unter Rühren versetzt, mit Wasser verdünnt, weitere 2 Stdn. gerührt und schließlich filtriert, wodurch 1 g Ausgangsprodukt zurückerhalten wird. Das klare Filtrat wird mit 50 g Jodkalium in 50 ccm Wasser versetzt, mit Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird neuerlich entfärbt, filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Durch Filtration werden 5 g, durch Ausäthern 0.5 g Jod-dichlor-benzaldehyd erhalten, d. s. 74 % d. Th. (bezogen auf in Reaktion getretenes Ausgangsprodukt), welcher aus Ligroin umkrystallisiert wird.

0.0781 g Sbst.: 0.1367 g (AgCl + AgJ) u. 0.1129 g AgCl, d. s. 0.0612 g AgJ u. 0.0755 g AgCl¹³⁾. — 0.0900 g Sbst.: 0.1547 g (AgCl + AgJ) u. 0.1277 g AgCl, d. s. 0.0694 g AgJ u. 0.0853 g AgCl.

$C_7H_5OCl_2J$. Ber. Cl 23.56, J 42.16.
Gef. „ 23.91, 23.45, „ 42.31, 41.68.

2-Jod-3,6-dichlor-benzaldehyd bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 108.5° (korr.), welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind und ähnliche Löslichkeits-Eigenschaften besitzen wie der 2,6-Dibrom-benzaldehyd.

Oxim: 0.6 g Aldehyd geben wie oben 0.4 g Oxim vom Schmp. 133° (korr.), in Form farbloser Nadeln.

9.837 mg Sbst.: 0.363 ccm N (16°, 752 mm).
 $C_7H_4ONCl_2J$. Ber. N 4.43. Gef. N 4.31.

2-Jod-3,6-dichlor-benzoesäure: 1 g Aldehyd gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd 0.9 g Carbonsäure, d. s. 85 % d. Th.

0.1118 g Sbst.: 0.1837 g (AgCl + AgJ) u. 0.1510 g AgCl, d. s. 0.0840 g AgJ u. 0.0997 g AgCl¹³⁾. — 3.115 mg Sbst.: 1.014 ccm 0.01-n. NaOH. — 4.48 mg Sbst.: 1.48 ccm 0.01-n. NaOH.

$C_7H_5O_2Cl_2J$. Ber. J 40.04, Cl 22.37, Mol.-Gew. 301.
Gef. „ 40.57, „ 22.00, „ 307, 303.

Die Säure bildet farblose Krystalle vom Schmp. 147.5° (korr.), welche in heißem Wasser schwer und in verd. Essigsäure leicht löslich sind.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 3 g¹⁴⁾ (0.01 Mol) Aldehyd werden, wie bei 2,6-Dibrom-benzaldehyd angegeben wurde, mit Kalilauge behandelt, wobei 2.4 g 1-Jod-2,5-dichlor-benzol vom Sdp.₇₄₀ 256° (korr.) und Schmp. 21°¹⁴⁾ erhalten werden, d. s. 88 % d. Th. Die Ameisensäure-Be-

¹²⁾ Asinger u. Lock, Monatsh. Chem. **62**, 323 [1933].

¹³⁾ vergl. Böck u. Lock, Chem. Fabr. **7**, 406 [1934].

¹⁴⁾ Willgerodt, Journ. prakt. Chem. [2] **71**, 540 [1905].

stimmung ergibt 4.53 g Kalomel, entspr. 0.4428 g Ameisensäure, d. s. 96.2% d. Th.

2-Amino-3.6-dichlor-benzaldehyd: 1.9 g (0.01 Mol) Aldehyd⁵⁾ werden wie oben mit Kalilauge behandelt, wobei 1.9 g fester Rückstand erhalten werden, welcher durch Diazotierung und Umsetzung mit Jodkalium in 2-Jod-3.6-dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 108⁰ (0.2 g) übergeführt werden kann. Bei der Ameisensäure-Bestimmung werden nur etwa 5 ccm 0.1-n. Kalilauge verbrauchendes saures Destillat erhalten, welches aber mit Sublimat-Lösung kein Kalomel gibt.

2.6-Dibrom-vanillin: 3.1 g (0.01 Mol) Aldehyd¹⁵⁾ gibt bei gleicher Behandlung 3 g unreinen Aldehyd vom Schmp. etwa 140⁰ zurück, welche nach Krystallisation aus verd. Alkohol den Schmp. 153⁰ zeigen. Bei der Wasserdampf-Destillation wird kein saures Destillat erhalten.

3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd: 2.2 g (0.01 Mol) Aldehyd⁵⁾ werden mit Lauge wie früher einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Dunkelfärbung das Reaktionsprodukt zu einem hellen Öl niederschmilzt, das beim Erkalten erstarrt. Durch Filtration werden 1.9 g 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol vom Schmp. 55⁰ ¹⁶⁾ (aus Alkohol) erhalten.

4.169 mg Sbst.: 0.273 ccm N (18⁰, 742 mm). — 0.098 g Sbst.: 0.1468 g AgCl (Carius).
C₈H₅O₂NCl₂. Ber. N 7.29, Cl 36.94. Gef. N 7.5, Cl 37.06.

Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 4.436 g Kalomel, entspr. 0.4336 g Ameisensäure, d. s. 94.3% d. Th.

Nitrierung von *p*-Dichlor-benzol¹⁶⁾: 29.4 g (0.2 Mol) *p*-Dichlor-benzol werden unter 50⁰ nach und nach in 50 g Salpetersäure (*d* = 1.48) eingetragen. Beim Erkalten krystallisieren 10 g 2.5-Dichlor-nitro-benzol vom Schmp. 55⁰ (aus Alkohol) aus. Durch Eingießen in Wasser und Krystallisation aus Alkohol werden weitere 25 g, aus den alkohol. Mutterlaugen noch 2 g erhalten, insgesamt also 37 g, d. s. 96% d. Th.

0.1632 g Sbst.: 10.7 ccm N (18⁰, 749 mm). — 0.2268 g Sbst.: 14.4 ccm N (17⁰, 746 mm). — 0.0900 g Sbst.: 0.1351 g AgCl (Carius).

C₈H₅O₂NCl₂. Ber. N 7.29, Cl 36.94.
Gef. „ 7.5, 7.32, „ 37.13.

Ein Misch-Schmelzpunkt zwischen den aus Dichlor-nitro-benzaldehyd und den aus Dichlor-benzol erhaltenen Substanzen vom Schmp. 55⁰ gibt keine Depression.

2.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd.

Dieser Aldehyd wird nach Meisenheimer, Theilacker und Beisswenger¹⁷⁾ hergestellt, wobei aus 15 g 2.6-Dichlor-benzaldehyd (Geigy, Basel) 16.7 g 2.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd vom Schmp. 76⁰ (aus Benzol-Ligroin) erhalten werden, d. s. 89% d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.2 g (0.01 Mol) Aldehyd werden wie früher mit Kalilauge behandelt. Nach dem Erkalten wird von der erstarrten Masse abfiltriert, diese gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert, wobei 1.8 g 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol vom Schmp. 33⁰ ¹⁸⁾

¹⁵⁾ Raiford u. Stoesser, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2556 [1928].

¹⁶⁾ vergl. Jungfleisch, Jahresber. Fortschr. Chem. **1868**, 347; Booy u. Dieneske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 449 [1926].

¹⁷⁾ A. **495**, 254 [1932].

¹⁸⁾ Körner, Jahresber. Fortschr. Chem. **1875**, 323; Beilstein u. Kurbatow, A. **182**, 94 [1876].

erhalten werden, d. s. 93% d. Th. Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 4.358 g Kalomel, entspr. 0.426 g Ameisensäure d. s. 92.5% d. Th.

2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd: 5.52 g (0.02 Mol) 2-Nitro-6-brom-vanillin¹⁵⁾ werden mit 50 ccm Wasser und 10 g Natriumbicarbonat warm gelöst und allmählich mit 10 g Dimethylsulfat versetzt. Der ausgefallene Dimethyläther wird aus Alkohol krystallisiert und zeigt den Schmp. 117.5° (korr.). Die Ausbeute beträgt 4.2 g, d. s. 72% d. Th. Aus der Mutterlauge können durch neuerliche Zugabe von Alkali und Methylierungsmittel weitere Mengen Dimethyläther erhalten werden.

15.978 mg Sbst.: 0.645 ccm N (20°, 761 mm). — 5.398 mg Sbst.: 3.562 mg AgBr.
C₉H₈O₆NBr. Ber. N 4.83, Br 27.56. Gef. N 4.71, Br 28.08.

2-Nitro-6-brom-veratrumsäure: 0.5 g 2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd werden mit wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung (enthaltend 0.2 g Kaliumpermanganat) auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Permanganat verbraucht ist. Durch Filtration und Ansäuern des Filtrates werden 0.3 g Säure erhalten, welche durch Krystallisation aus verd. Essigsäure in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 198° (korr.) gewonnen wird.

9.485 mg Sbst.: 2.97 ccm 0.01-n. NaOH.

C₉H₈O₆NBr. Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 319.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.9 g 2-Nitro-6-brom-veratrumaldehyd werden wie früher 1 Stde. mit 50-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkel färbt. Nach dem Erkalten wird filtriert und im Filtrat wie früher die Ameisensäure bestimmt. Es werden 4.114 g Kalomel nachgewiesen, entspr. 0.4021 g Ameisensäure, d. s. 87.4% d. Th. Der aus dem Reaktionsprodukt abfiltrierte Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst und heiß filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 1.9 g 3-Nitro-5-brom-veratrol in langen, gelblichen Spießen vom Schmp. 98° aus, weitere 0.3 g werden aus der Mutterlauge erhalten. Die Ausbeute beträgt also insgesamt 2.2 g, d. s. 84% d. Th.

5.531 mg Sbst.: 3.965 mg AgBr. — 14.77 mg Sbst.: 0.725 ccm N (20°, 743 mm)
C₈H₈O₅NBr. Ber. Br 30.50, N 5.34. Gef. Br 30.51, N 5.59.

300. A. v. Grosse: Die Ausbeuten bei der Protactinium-Herstellung.

[Aus d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 12. Juni 1935.)

Auf unsere Bemerkungen¹⁾ betreffend der Arbeit von G. Graue und H. Käding²⁾ über die Herstellung von Protactinium hat O. Hahn³⁾ neulich eine Notiz veröffentlicht, in welcher er, ohne auf unsere Einwände einzugehen, Behauptungen aufstellt, die geeignet sind, ein falsches Bild von unserem Verfahren zu geben.

Erstens bezweifelt O. Hahn unsere Angabe über die Herstellung von 40 mg Protactinium im Jahre 1928, weil er jetzt in unseren Präparaten nur 27 mg Pa₂O₅ vorfindet (l. c., S. 478), und zweitens berechnet er auf Grund dieser Zahlen unsere Ausbeute und vergleicht sie mit den Angaben von

¹⁾ A. v. Grosse, B. 68, 307 [1935].

²⁾ G. Graue u. H. Käding, Naturwiss. 22, 386 [1934]; Angew. Chem. 47, 650 [1934].

³⁾ O. Hahn, B. 68, 478 [1935].