

Über *o-p*-Dinitrobenzaldehyd

(II. Mittheilung)

von

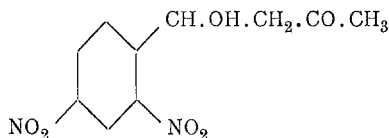
P. Friedländer und P. Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1902.)

Wie zu erwarten, lassen sich mit dem von uns¹ beschriebenen Dinitrobenzaldehyd eine Reihe von Condensationen ausführen, welche durchgängig wegen der großen Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe hier leichter vor sich gehen als bei nicht nitrierten Benzaldehyden. Über die Vereinigung des Aldehyds mit Essigsäure und Malonsäure zu Dinitrozimmtsäure, respective Dinitrobenzalmalonsäure haben P. Friedländer und R. Fritsch bereits berichtet. Nachstehend beschreiben wir die Vereinigung mit Aceton, welche zu einem Dinitrophenylmilchsäureketon und weiter zu Dinitroindigo führt.

Dinitrophenylmilchsäureketon.



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog der des *o*-Nitrophenylmilchsäureketons von A. Baeyer und V. Drewsen² durch Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung

¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 543.

² Ber., XIV, 2857.

von Dinitrobenzaldehyd in verdünntem Aceton. Erschwerend wirkt hier die große Empfindlichkeit des Aldehyds an sich gegen Alkalien, so dass jeder Überschuss, der überdies leicht die weitere Condensation zu Dinitroindigo herbeiführt, sorgfältig vermieden werden muss. Wir verfahren nach zahlreichen Versuchen am zweckmäßigsten in folgender Weise:

10 g Dinitrobenzaldehyd wurden in einem großen Überschuss Aceton (circa 100 cm^3) gelöst und durch Zugabe von Eis abgekühlt. Man gibt hierauf 4 cm^3 Barytwasser (1 cm^3 0·0242 g Ba(OH)₂) zu, lässt 5 Minuten stehen, wiederholt den Zusatz von 4 cm^3 und säuert nach weiteren 5 Minuten die jetzt braunviolette, milchig getrübe Flüssigkeit mit Essigsäure schwach an. Das Aceton wird hierauf abdestilliert, der ölige Rückstand mit etwas concentrirter Bisulfitlösung in der Kälte verrieben, mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrat das Milchsäureketon durch Zugabe von Soda abgeschieden und während des Abscheidens im Scheidetrichter gleichzeitig mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich bei langsamen Verdunsten in langen, flachen, lichtgelb gefärbten Säulen ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1534 g Substanz gaben 0·2635 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

0·1457 g Substanz gaben 14·6 cm^3 N bei 20° und 741 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆
C.....	47·06	47·20
H.....	4·01	3·94
N.....	11·17	11·02

Die Verbindung schmilzt bei 63 bis 64° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, sehr leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Als Keton löst sie sich leicht in Bisulfit, von dem sie aber beim Erwärmen schnell verändert wird. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zur essigsäuren Lösung scheidet sich sofort das Hydrazon als schwerlöslicher dunkelrother Niederschlag ab, der aus Xylol,

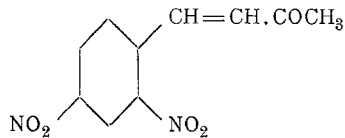
in welchem es in der Siedehitze mit orangerother Farbe leicht löslich ist, in kleinen verfilzten rothen Nadelchen krystallisiert. Dieselben schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung bei 227°.

0·1345 g Substanz gaben 18·8 cm³ N bei 14° und 760 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ CHOH·CH ₂ —C—CH ₃ N—NH·C ₆ H ₅
N	16·45	~~~~~	16·27

Dinitrozimmtsäureketon.



2 g Dinitrophenylmilchsäureketon wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem essigsauren Natron 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man verkocht hierauf das Essigsäureanhydrid mit Wasser und fällt in der Kälte durch Neutralisieren mit Soda das gebildete Dinitrozimmtsäureketon als gelben krystallinischen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in gelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74°.

0·1344 g Substanz gaben 0·2523 g CO₂ und 0·0395 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₅
C	51·19	~~~~~	50·84
H	3·26		3·39

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; zum Unterschied vom Milchsäureketon giebt es mit Alkalien keinen Dinitroindigo.

Sein Phenylhydrazon $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $=\text{N}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ krystallisiert aus Xylol in rothbraunen Nadeln
 vom Schmelzpunkte 191° .

0·1486 g Substanz gaben $23\cdot2\text{ cm}^3$ feuchten N bei 21° und
 743 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$
N	17·37	17·18

Dinitroindigo.

Die Umwandlung des Dinitrophenylmilchsäureketons in
 Dinitroindigo erfolgt wesentlich leichter als die des *o*-Nitro-
 phenylmilchsäureketons in Indigo, für welche bekanntlich die
 Einwirkung von ätzenden Alkalien (Natronlauge, Barytwasser)
 erforderlich ist. Hier verwendet man zweckmäßig Soda in der
 Wärme, doch bewirkt auch (weniger gut) Ammoniak dieselbe
 Umlagerung.

Versetzt man eine heiße wässrige Lösung von Dinitro-
 phenylmilchsäureketon mit etwas überschüssiger Sodalösung,
 so scheiden sich in wenigen Secunden blaue amorphe Flocken
 von Dinitroindigo aus, während die Flüssigkeit schwach roth
 gefärbt erscheint. Derselbe wurde abfiltriert und nacheinander
 mit heißem Wasser, Essigsäure, Alkohol und Äther gewaschen,
 bis die Waschflüssigkeiten farblos ablaufen.

Da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren nicht
 gelang, wurde die Verbindung in dieser Form analysiert.

0·1955 g Substanz gaben 0·3937 g CO_2 und 0·0458 g H_2O .

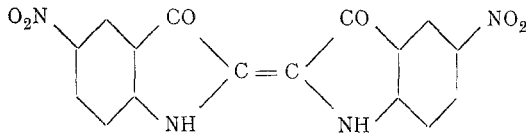
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{NO}_2)_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	54·92	54·54
H	2·50	2·27

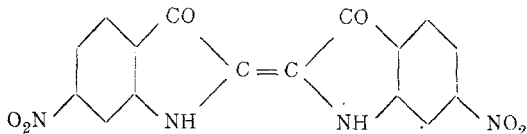
Dinitroindigo bildet ein dunkelblaues Pulver, das in den
 gebräuchlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslich ist. Von

hochsiedenden Flüssigkeiten wie Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Chinolin, Phenol, Naphtalin wird es beim Kochen etwas mit grünblauer Farbe aufgenommen, jedoch bei diesen Temperaturen auch bereits langsam zersetzt und konnte beim Abkühlen nicht krystallisiert erhalten werden. Bei trockenem Erhitzen verkohlt es, ohne zu sublimieren. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. In der Kälte löst es sich ohne Veränderung leicht mit blauvioletter Farbe und wird beim Verdünnen wieder abgeschieden. Anhydridhaltige Säure löst zunächst gleichfalls unverändert, nach kurzer Zeit tritt jedoch Entfärbung, vermuthlich infolge von Oxydation, ein. Eine Sulfosäure konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. In feiner Vertheilung auf der Faser (aus dem Milchsäureketon entwickelt) zeigt Dinitroindigo eine wesentlich grünstichigere und reinere Nuance als gewöhnlicher Indigo.

Der vorstehend beschriebene Dinitroindigo zeigt in Eigenschaften und Verhalten eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von A. v. Baeyer aus Nitroisatinchlorid dargestellten, dürfte aber mit diesem nicht identisch, sondern nur isomer sein. Wie D. Vorländer und Ph. Schubart kürzlich gezeigt haben, tritt beim Sulfuriren von Indigoblau die Sulfogruppe zu CO in die *m*-, zu NH in die *p*-Stellung. Dieselbe Stellung dürfte auch bei der Nitrierung von Isatin die Nitrogruppe einnehmen. Danach kämen dem Baeyer'schen Dinitroindigo und dem unserigen folgende Constitutionsformeln zu:



Dinitroindigo aus Nitroisatinchlorid.



Dinitroindigo aus Dinitrobenzaldehyd.