

Über substituierte Benzaldehyde

(*o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd)

von

Paul Cohn und Albert Blau.

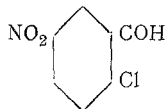
Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

In folgenden hier beschriebenen Untersuchungen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die bisher nicht sehr große Zahl substituierter Benzaldehyde zu vermehren. Das Interesse an denselben ist erheblich gestiegen, seitdem eine Anzahl dieser Verbindungen fabrikmäßig im großen Maßstab dargestellt wird. Hierzu gehören *o*-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterial für die Darstellung von künstlichem Indigo, *p*-Amidobenzaldehyd u. a., welche gegenwärtig ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer Benzaldehyd-derivate bilden.

Der bereits bekannte aber nur kurz beschriebene 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde zunächst als Ausgangsprodukt verwendet, um ihn in verschiedene Derivate überzuführen.

Bekanntlich wird das Chloratom im Chlorbenzol durch den Eintritt von Nitrogruppen in die ortho- oder para-Stellung reaktionsfähig und läßt sich dann gegen verschiedene Atomgruppierungen austauschen. Es war also zu erwarten, daß sich ein *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd



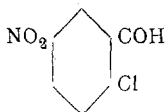
in dieser Hinsicht als reaktionsfähig erweisen würde, umso mehr als die Beweglichkeit des Chloratoms hier außer durch die Nitrogruppe auch durch die orthoständige Aldehydgruppe erhöht werden muß. Es gelang in der Tat leicht in dieser Verbindung das Chlor durch Einwirkung von Dimethylamin durch die Dimethylamidogruppe zu ersetzen und so zu einem Nitroderivat des *o*-Dimethylamidobenzaldehyds zu gelangen.

Da *o*-Dimethylamidobenzaldehyd bisher noch nicht dargestellt war, versuchten wir mit Erfolg diese Verbindung durch Methylieren von *o*-Amidobenzaldehyd herzustellen und wurde sie in ihren Eigenschaften sowie durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert.

Auffallenderweise zeigt der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd gegen aromatische Basen eine sehr viel geringere Reaktionsfähigkeit; es ergab sich, daß bei Einwirkung von Anilin beispielsweise das Chlor nicht gegen den Amidorest ausgetauscht wird, sondern sich der letztere mit der Aldehydgruppe zu einer Benzylidenverbindung vereinigt. Eine Zahl dieser Verbindungen wurde dargestellt und beschrieben.

Experimentelles.

I. 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd.



Durch Nitrieren des *o*-Chlorbenzaldehyds hat Erdmann¹ den 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd dargestellt. Die Gesellschaft für chemische Industrie² in Basel gewann denselben bei der Trennung des *o*-Chlor- und *p*-Chlorbenzaldehyds als Nebenprodukt. Der uns von der Firma Kalle & Ko. in Biebrich in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd erwies sich als kein einheitliches Produkt: neben

¹ Ann. 272, 153.

² D. R. P. 102745. Friedländer V. 133.

2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd scheint auch in geringen Mengen 2-Chlor-3-nitrobenzaldehyd vorhanden zu sein. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol ließ sich das gewünschte Ausgangsmaterial leicht isolieren.

Die Konstitution des erhaltenen Aldehyds wurde ermittelt durch Überführung seines Oxims in das bereits bekannte Nitril. (Schmelzpunkt 105 bis 106°).¹

Der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde bereits von Erdmann² beschrieben. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus Alkohol erhält man ihn in weißen seidenglänzenden Nadeln, die bei 80° schmelzen. Mit Wasserdampf ist er flüchtig. Sein Phenylhydrazon wurde bereits von Bone³ dargestellt; es kristallisiert aus Alkohol in glänzenden roten Nadeln, die bei 183° schmelzen (gegen 182° von Bone gefunden).

Analyse:

0·3414 g Substanz gaben 0·1700 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$	Gefunden
Chlor	12·72	12·31

Sein bereits von Erdmann angeführtes Oxim, welches aus Alkohol in weißen Nadelchen kristallisiert, schmilzt bei 146 bis 147°.

Analyse:

0·3120 g Substanz gaben 0·2222 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Cl$	Gefunden
Chlor	17·45	17·60

¹ Henry Berl. Ber. 2. 493.

² Ann. 272. 153.

³ Berl. Ber. 1893. 1256.

Durch Reduktion des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds mit überschüssigem Bisulfit, Verkochen der schwefligen Säure mit Salzsäure, erhält man das salzsaure Salz des 2-Chlor-5-amidobenzaldehyds in amorphem Zustande. Dieses läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in den 2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd überführen. Derselbe wurde durch Fällung mit Sodalösung ausgeschieden. Er ist in heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; aus Xylol umkrystallisiert erhält man ihn in weißen glänzenden Nadeln, die bei 163 bis 164° schmelzen.

Analyse:

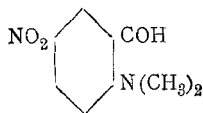
0·1064 g Substanz gaben 0·0770 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_2NCl$	Gefunden
Chlor	17·77	17·95

Es zeigte sich, daß bei Kondensationen des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds sowohl das Chlor als auch die Aldehydgruppe in Reaktion treten kann. Dimethylamin substituiert das Chlor bereits in der Kälte. Primäre aromatische Aldehyde lassen das Chlor unangegriffen, die Aldehydgruppe tritt in diesen Fällen unter Bildung von Benzylidenverbindungen in Reaktion.

m-Nitro-*o*-dimethylamidobenzaldehyd.



Läßt man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Dimethylamin in alkoholischer Lösung über Nacht in einem geschlossenen Gefäße stehen, so scheidet sich, bei nicht zu großer Verdünnung, das Kondensationsprodukt zum Teil in Kristallen aus.

Die alkoholische Lösung wird nahe zur Trockene eingedampft, der kristallinisch ausfallende Aldehyd aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält ihn so in kleinen gelben Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Das Kondensationsprodukt zeigt Aldehydeigenschaften. Sein auf die gewöhnliche Weise erhaltenes Oxim, das aus Ligroin in schönen gelben Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 125°.

Sein Hydrazon, das man sofort erhält, wenn man die essigsäure Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin zusammenbringt, kristallisiert aus Alkohol in prachtvoll dunkelroten Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von 168°.

Der Aldehyd verträgt ein Kochen mit Natriumbisulfit, wenn selbes auch in großem Überschuß verwendet wird. Er löst sich in diesem Reagens unverändert. Der Aldehyd erweist sich frei von Chlor. Mit Salzsäure gibt er leicht ein lösliches salzsaures Salz. Mit Platinchlorid erhält man ein leicht zersetzbares Platindoppelsalz.

Analyse:

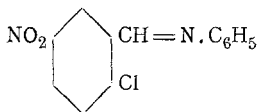
0·0987 g Substanz gaben 12·8 cm^3 feuchten N bei 17° und 749 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_2$	Gefunden
N	14·40	14·80

Kondensation mit Anilin.

Bei der Kondensation mit Anilin wurde nicht das Chlor substituiert, sondern trat die Aldehydgruppe in Reaktion, indem unter Wasseraustritt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzylidenanilin gebildet wurde.



Um diese Verbindung zu erhalten, wurden die äquimolekularen Mengen Aldehyd und Anilin in wenig Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Bei Einhalten dieser Angaben kristallisiert die Benzylidenverbindung dann direkt aus. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und erhält man sie so in schönen gelben Nadeln, die bei 103° schmelzen.

Analyse:

0·1507 g Substanz gaben 13·0 cm^3 feuchten N bei 14° und 757·5 mm.

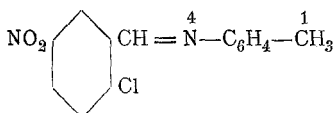
0·1845 g Substanz gaben 0·0972 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_2Cl$	Gefunden
N	10·75	10·12
Chlor	13·46	13·03

Kondensation mit *p*-Toluidin.

Die Kondensation wird analog derjenigen mit Anilin ausgeführt. Das Kondensationsprodukt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*p*-toluidin



kristallisiert aus Eisessig in braungelben glänzenden Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Analyse:

0·2286 g Substanz gaben 0·1224 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
Chlor	12·93	13·23

Kondensation mit *o*-Toluidin.

Die Kondensation erfolgt ebenso wie die mit Anilin. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man das *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*o*-toluidin in glänzenden grünlichen Schuppen, die bei 125° schmelzen.

Analyse:

0·2339 g Substanz gaben 0·1241 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	
<u>12·93</u>	<u>13·14</u>

Kondensation mit α -Naphthylamin.

Das Kondensationsprodukt, das man leicht auf dieselbe Art wie die oben angeführten erhält, ist in Alkohol sehr schwer löslich.

Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, erhält man das *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden- α -naphthylamin in gelben Nadeln, welche bei 176° schmelzen.

Seine Chlorbestimmung ergab:

0·1649 g Substanz gaben 0·0763 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$	
Chlor	<u>11·29</u>	<u>11·44</u>

II. Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd.

Der Aldehyd wurde aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Methylieren mit Dimethylsulfat dargestellt. Der *o*-Amidobenzaldehyd wurde nach den Angaben von Cohn und Springer¹ erhalten.

Zur Darstellung des methylierten Produktes wurden 10 g *o*-Amidobenzaldehyd in wenig Methylalkohol suspendiert, zu dieser Suspension Natriumkarbonat im Überschuß zugefügt und hierauf die dreifache molekulare Menge Dimethylsulfat zugegeben. Durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion eingeleitet und war dieselbe nach kurzer Zeit beendet. Das erhaltene Produkt wurde nun einer Wasser-

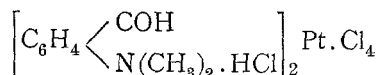
¹ Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 87 ff.

dampfdestillation unterworfen, wobei nebst Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd auch unangegriffener Amidobenzaldehyd und einfach methylierter Aldehyd übergangen.

Um ein einheitliches Dimethylprodukt zu erhalten, wurde das Wasserdampfdestillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl mit Essigsäureanhydrid über Nacht stehen gelassen. Das Essigsäureanhydrid führte sowohl unangegriffenen *o*-Amidobenzaldehyd als auch Monomethyl-*o*-amidobenzaldehyd in mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Acetylverbindungen über. Nachdem demnach das erhaltene Öl mit Essigsäureanhydrid behandelt worden war, wurde mit Sodalösung stark alkalisch gemacht und das reine Kondensationsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Besser verfährt man, wenn man die salzsaure Lösung des Methylierungsproduktes mit verdünnter Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Reaktion auf salpetrige Säure versetzt, die durch Ausschütteln mit Äther vom Nitrosamin befreite Lösung alkalisch macht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und so der Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd als gelbes Öl erhalten.

Im Vakuum bei 30 *mm* Druck siedet er bei 142°, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 244° C. und destillierte der Aldehyd bei dieser Temperatur unzersetzt in die Vorlage über.

Mit Platinchlorid erhält man ein Platindoppelsalz. Zur Darstellung desselben wird der Aldehyd in wenig fast konzentrierter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung soviel einer 10%igen Platinchloridlösung zugesetzt, bis kein Platinsalz mehr ausfällt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Wasser, dem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt wurden, vorsichtig in der Siedehitze gelöst, dann wird filtriert und auskristallisieren gelassen. Man erhält so das Platindoppelsalz



in lichtbraunen Nadeln. Selbe erweisen sich als frei von Kristallwasser.

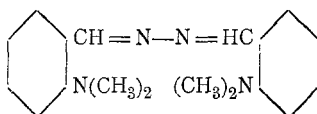
Analyse:

0·2279 g Substanz — bei 100° getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure erkalten gelassen — gaben 0·0627 g Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Platin . . .	27·55	27·51

Das Oxim wurde nach der allgemein üblichen Methode dargestellt; es kristallisiert aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 84 und 85°. Zur näheren Charakteristik des Aldehyds wurde noch analog dem von Curtius & Jay hergestellten Benzalazin¹ das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin dargestellt.



1 g Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, daß keine Trübung eintritt; zu dieser Lösung wird eine wässrige Lösung von 1·5 g schwefelsaurem Hydrazin zugesetzt. Die Benzalazinverbindung fällt in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 148 und 149° schmelzen.

Das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin löst sich in verdünnter Salzsäure farblos auf. Seine salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid ein kristallisierendes Doppelsalz.

Analyse:

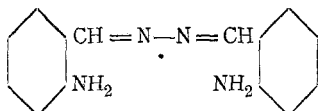
0·0738 g Substanz gaben 12·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° und 755 mm.

¹ Journal für praktische Chemie, [2] 39, 44.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$	Gefunden
Stickstoff ...	19·05	19·22

Da die Benzalazinverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds auch noch nicht bekannt war, wurde auch diese Verbindung dargestellt.



0·5 g *o*-Amidobenzaldehyd wurden in zirka 100 cm^3 Wasser gelöst und in einem Kolben mit 0·5 g schwefelsaurem Hydrazin, das vorher im Wasser gelöst worden war, gut geschüttelt. Hierauf wurde etwas erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das *o*-Diamidobenzalazin schied sich in gelblich gefärbten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 248° scharf schmelzen.

Analyse:

0·1545 g Substanz gaben 31 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16° und 754·3 mm .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden
Stickstoff ...	23·53	23·24