

der um 2 Wasserstoffatome differirenden Substanzen ist annähernd gleich, doch besitzt der ungesättigte Körper in beiden Fällen ein, wenn auch nur wenig, grösseres Brechungsvermögen, was, wie ich schon früher nachgewiesen habe¹⁾, allgemein stattfindet. — Während sich die theoretische Molekularrefraktion M_A , der Körper dieser Art, deren Zusammensetzung um 2 Wasserstoffatome differirt, um 0.58 Einheiten von einander unterscheidet, zeigen die beobachteten Werthe $P \left(\frac{A-1}{d^{20}} \right)$ hier eine noch grössere Uebereinstimmung und sind nahezu identisch.

Lemberg, 20. December 1881.

509. Paul Friedländer und Robert Henriques: Ueber Orthonitrobenzaldehyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Orthonitrobenzaldehyds liegen in der Literatur bereits mehrfache Angaben vor. Nach Ch. Rudolph²⁾ bildet sich derselbe neben Metanitrobenzaldehyd beim Nitriren von Bittermandelöl und ist in den Oelen enthalten, welche stets neben festem Metanitrobenzaldehyd auftreten. Es gelang ihm indessen nicht, denselben in reinem Zustande hieraus zu isoliren, und konnte der Nachweis seiner Existenz nur durch die Bildung von Orthonitrobenzoesäure geführt werden.

In glatter und quantitativer Weise ist dann die Verbindung zuerst von S. Gabriel und Rudolf Meyer³⁾ durch Oxydation von Nitrosomethylorthonitrobenzol mittelst Chromsäurelösung erhalten. So wichtig und interessant diese Arbeit in theoretischer Hinsicht ist, so wenig eignet sich dieselbe wegen der schwierigen Darstellung der genannten Verbindung zur Darstellung des Aldehyds in grösseren Quantitäten und wir haben uns daher bemüht bei dem Interesse, welches dieser Körper als reaktionsfähiger Aldehyd und als Orthonitrossubstanz besitzt, eine bequemere Darstellungsmethode ausfindig zu machen. Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von Salpetersäure auf Bittermandelöl unter verschiedenen Bedingungen, ohne hier wesentlich andere Resultate zu erhalten, als Rudolph. Unter allen

¹⁾ Liebig's Annalen 200, 204

²⁾ Diese Berichte XIII, 310.

³⁾ Ibidem XIV, 828, 2332.

Umständen bildet sich neben festem Metanitrobenzaldehyd ein flüssiges Produkt, dessen Menge im Durchschnitt 20—25 pCt. des angewandten Bittermandelöls beträgt. Am glattesten verläuft die Nitrierung bei langsamem Eintragen von Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure, wobei die Temperatur 30—35° nicht überschreiten darf. Man erhält leicht aus 100 g Bittermandelöl 100—105 g festen, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin vollständig reinen Metanitrobenzaldehyd, neben circa 25 g ölicher Nitroverbindung, welche durch scharfes Abpressen des Rohproduktes von ersterem getrennt wird. Die Bildung von Orthonitrobenzoesäure bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäurelösung beweist das Vorhandensein von Orthonitrobenzaldehyd. Es ist uns jedoch in keiner Weise gelungen durch Destillation mit Wasserdämpfen, Behandlung mit Lösungsmitteln u. s. w. hieraus reinen Orthonitrobenzaldehyd zu erhalten. Auch eine Abscheidung desselben mittelst Bisulfitlösung wie es Ch. Rudolph (l. c.) vorschreibt ist nicht ausführbar, da sich Orthonitrobenzaldehyd leicht und vollständig in saurem schwefligsauren Natron löst (s. unten). In der That erstarrt das ölige Nitroprodukt beim Schütteln mit concentrirter Bisulfitlösung vollständig zu einem Brei von silberglänzenden Blättchen, die sich in Wasser vollständig unter Zurücklassung nur minimaler Mengen eines braunen Harzes lösen (0.2—0.3 g Harz aus 100 g C_7H_6O). Wir bemerken hierbei, dass es uns ebensowenig gelungen ist das von Lippmann und Harlizek¹⁾ erhaltene Nitrobenzoyl beim Nitriren von Benzaldehyd zu erhalten.

Es gelingt indessen leicht auf einem kleinen Umwege zu reinem Orthonitrobenzaldehyd zu gelangen. Bekanntlich bildet sich bei der vorsichtigen Oxydation von Zimmtsäure mit Kaliumpermanganat fast ausschliesslich Benzaldehyd²⁾ und es war zu erwarten, dass bei Einwirkung desselben Oxydationsmittels auf die leicht rein und in grösseren Quantitäten darstellbare Orthonitrozimmtsäure sich reiner Orthonitrobenzaldehyd bilden würde.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Orthonitrozimmtsäure mit Permanganatlösung, so tritt schon in der Kälte Ausscheidung von Braunstein ein und beim Erwärmen bemerkt man das Auftreten eines stechenden, bittermandelölartigen Geruchs. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins erhält man den hierbei gebildeten Aldehyd durch Extrahiren der schwach angesäuerten Lösung mit Aether als hellgelbes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure vollständig gereinigt werden

¹⁾ Diese Berichte IX, 1463.

²⁾ Richard Meyer und Albert Bauer, diese Berichte XIII, 1495.

kann. Bei der leichten Oxydirbarkeit des Aldehyds ist es nothwendig, die Oxydation in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ pCt.) auszuführen; ebenso ist es vortheilhaft nur das halbe Gewicht der Zimmtsäure an Permanganat zu verwenden, und die unangegriffene Zimmtsäure wieder zurückzugewinnen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erhält man 20—25 pCt. der angewandten Zimmtsäure an reinem Orthonitrobenzaldehyd. Durch Anwendung anderer Oxydationsmittel (Chromsäure, Eisenoxydsalze, Salpetersäure u. s. w.) ist es uns nicht gelungen auch nur annähernd eben so gute Ausbeute zu erzielen.

Das Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen sowie das Extrahiren derselben mit Aether machen indessen diese Methode, sobald es sich um Darstellung grösserer Quantitäten handelt, zu einer ziemlich unbequemen und wir haben daher versucht bei der Orthonitrozimmtsäure ein Verfahren anzuwenden, welches bereits mit Erfolg zur Darstellung von Paranitrobenzaldehyd aus Paranitrozimmtsäure benutzt worden ist.¹⁾ Dasselbe gründet sich auf die Bildung intermediärer Derivate der Paranitrozimmtsäure, welche einen Salpetersäurerest in der Seitenkette enthalten und in glatter Weise in Paranitrobenzaldehyd übergeführt werden können. Bei der leichteren Angreifbarkeit der Orthonitrozimmtsäure und des Orthonitrobenzaldehyds gegenüber den Paraverbindungen sind hierbei einige Modificationen nothwendig und haben wir bis jetzt folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden.

Man löst Orthonitrozimmtsäureäther in rauchender Salpetersäure und trägt bei Vermeidung stärkerer Erwärmung einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron ein. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur giesst man in Wasser und befreit das sich ausscheidende, hellgelbe Oel durch Waschen von anhaftender Salpetersäure. Destillirt man dasselbe mit Wasserdampf unter zeitweiligem Zusatz von Soda zur Neutralisation von sich bildender Salpetersäure, so gehen in reichlicher Menge Oeltropfen über, welche nach kurzer Zeit zu langen Nadeln von reinem Orthonitrobenzaldehyd erstarren. Aus der wässrigen Lösung lassen sich durch Extraktion mit Aether weitere Mengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt 25 pCt. des angewandten Zimmtsäureäthers.

Der nach einer dieser Methoden dargestellte Orthonitrobenzaldehyd besitzt im Wesentlichen die von S. Gabriel und R. Meyer (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften. Er schmilzt bei 46° (S. G. und R. M. 43.5—44.5°) und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzerlegt. Er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt einen

¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte XIV, 2575.

charakteristischen, in der Kälte an Bittermandelöl erinnernden, in der Wärme äusserst stechenden Geruch. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst er sich leicht, weniger in Wasser, aus dem er in centimeterlangen, schwach hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COH \\ \diagdown NO_2 \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 55.63 | 55.57 pCt. |
| H | 3.31 | 3.20 - |

Von saurem schwefligsauren Natron wird der Aldehyd leicht gelöst und bildet damit eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man glatt Orthonitrobenzoesäure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 148° schmolz und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

| Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown NO_2 \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 50.30 | 50.43 pCt. |
| H | 2.99 | 3.16 - |

Concentrirte wässrige Natronlauge greift den Aldehyd schon in der Kälte schnell an. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei und nach dem Verdünnen mit Wasser lässt sich durch Aether Orthonitrobenzylalkohol extrahiren, während Orthonitrobenzoesäure in Lösung bleibt. Die Reaktion verläuft ebenso glatt wie bei unnitrirtem Benzaldehyd unter denselben Bedingungen.¹⁾ Der so gewonnene Orthonitrobenzylalkohol bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 74° , die sich in den meisten Lösungsmitteln leicht, schwieriger in Wasser auflösen. Eine warme Lösung in verdünntem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von haarfeinen Nadeln.

| Berechnet für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown NO_2 \end{smallmatrix}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 54.90 | 54.51 pCt. |
| H | 5.57 | 5.63 - |

Die Verbindung ist bereits von M. Jaffé²⁾ als Oxydationsprodukt des Orthonitrotoluols beim Durchgang durch den thierischen Organismus entdeckt und beschrieben. Seine Angaben stimmen mit unseren Beobachtungen vollständig überein.

Bei der Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds mit Zinn und Eisessig erhielt Rudolph (l. c.) eine Base von der Zusammensetzung C_7H_5N . Wir haben die Reduktion mit reinem Material wiederholt und hierbei ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von schwach

¹⁾ Rudolf Meyer, diese Berichte XIV, 2894.

²⁾ Zeitschrift. für physiol. Chemie II, 47.

basischen Eigenschaften erhalten. Dasselbe löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber schon durch Wasser wieder ausgefällt und verbindet sich in saurer Lösung mit Platinchlorid zu einem leicht zersetzlichen Doppelsalz. Da Hr. Ch. Rudolph nach einer freundlichen Mittheilung nicht beabsichtigt die Verbindung weiter zu untersuchen, haben wir das Studium dieser interessanten Reaktion unternommen und hoffen bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

510. Georg Friese: Notiz über das weinsaure und das salicylsäure Chinolin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die HH. Hofmann und Schötensack in Ludwigshafen bringen seit Kurzem ein als „Chinolinum tartaricum“ bezeichnetes, synthetisch dargestelltes weinsaures Chinolin auf Grund seiner fiebervertreibenden Wirkungen¹⁾ in grösseren Mengen auf den Markt. Dem Wunsche der genannten Herren entsprechend, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Bernthsen die Zusammensetzung des Salzes ermittelt und theile, weil die erwartete einfache Formel (1 Molekül Säure + 1 oder 2 Moleküle Base) sich nicht bestätigt fand, das Ergebniss kurz mit.

Das durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz bildet grosse, anscheinend rhombische, flache Nadeln, die nach Chinolin riechen und unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinen. Es enthält kein Krystallwasser; bei der Veraschung hinterlässt es, wie die Analyse zeigt, nur minimalen Rückstand und schmilzt bei etwa 125° (eine scharfe Bestimmung ist nicht möglich, weil das Salz schon vorher unter Chinolinaustritt erweicht).

Eine Weinsäurebestimmung²⁾ ergab 61.05 pCt. $C_7H_6O_6$ (0.2460 g Calciumoxyd auf 1.0788 g Salz).

Es berechnet sich für $2C_9H_7N + C_4H_6O_6 \dots 36.76$ pCt. $C_4H_6O_6$, für $C_9H_7N + C_4H_6O_6 \dots 53.76$ pCt. Säure; dagegen weist das Resultat auf die Formel: $3C_9H_7N + 4C_4H_6O_6$, welche 60.80 pCt. $C_4H_6O_6$ verlangt.

¹⁾ Siehe J. Donath, diese Berichte XIV, 178 und 1769.

²⁾ Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Ammoniak versetzt und kochend mit Chlorcalcium gefällt unter starkem Rühren. Nach 3 tägigem Stehen wurde der in Blättchen krystallisirte weinsaure Kalk kalt filtrirt und als Calciumoxyd bestimmt.