

**153. R. Gnehm und E. Bänziger: Ueber die bei der Chlorirung von Benzaldehyd auftretenden Producte und einige Derivate derselben<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Durch Behandlung von Benzaldehyd mit Jod und Antimonpentachlorid<sup>2)</sup> entsteht ein Gemisch verschiedener Verbindungen, in welchem der 2.5-Dichlorbenzaldehyd vorherrscht. Nebenbei treten Producte auf, welche nicht, oder nur ungenügend untersucht sind. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die bei diesem Vorgang sich bildenden Substanzen zu isoliren und durch Ueberführung in Derivate näher zu charakterisiren.

Zu diesem Zweck wurde das nach dem citirten Verfahren bereitete Rohproduct, behufs Scheidung der Aldehyde von Nicht-Aldehyden, der Bisulfitbehandlung und darauf das aus der Bisulfitlösung durch Säuren abgeschiedene Aldehydgemisch der fractionirten Destillation unterworfen.

Eine erste Fraction (bis 231°) liefert ein Gemenge von *o*- und *m*-Monochlorbenzaldehyd; der bei 231—238° übergehende Theil enthält hauptsächlich 2.5-Dichlorbenzaldehyd; in der dritten Fraction findet sich ein zweiter Dichlorbenzaldehyd von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>COH (COH : Cl : Cl = 1 : 3 : 4); ein offenbar durch die Destillation entstandenes Zersetzungsp product erwies sich als *s*-Tetrachlorbenzol.

Das Gemenge von *o*- und *m*-Monochlorbenzaldehyd ist als solches durch Ueberführung in die entsprechenden Chlorbenzoësäuren erkannt worden. Durch Trennung gelang es *o*-Monochlorbenzoësäure vom Schmp. 137° neben *m*-Monochlorbenzoësäure (Schmp. 152°) nachzuweisen.

Die aus dem zweiten Dichlorbenzaldehyd durch Oxydation erhaltenen Säure hat den Schmp. 203°. Der Chlorgehalt wurde zu 37.00 pCt. Cl bestimmt; berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>CHO: 37.17 pCt. (0.0503 g Substanz gaben 0.0752 g AgCl).

Der bei der Destillation auftretende Nicht-Aldehyd krystallisiert in weissen Nadeln, schmilzt bei 137.5° und enthält 65.30 pCt. bezw. 65.45 pCt. Cl.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: 65.74 pCt. Cl.

Auch in seinem übrigen Verhalten stimmt der Körper mit *s*-Tetrachlorbenzol überein.

Der Nicht-Aldehyd, der aus dem Rohproduct mit Bisulfitlösung abgeschieden worden, wurde durch Krystallisation und Sublimation in

<sup>1)</sup> Ausführlicheres in der Dissertation des Hrn. Bänziger. Zürich 1896.

<sup>2)</sup> R. Gnehm, Amerikanisches Patent No. 315932.

reines Perchlorbenzol,  $C_6Cl_6$ , übergeführt (identifiziert durch Schmelzpunkt, Chlorgehalt und chemisches Verhalten).

2,5-Dichlorbenzaldehyd liefert folgende Derivate:

2,5 - Dichlorbenzaldoxim<sup>1)</sup>) bildet glasglänzende Blättchen, die ins asymmetrische Krallsystem gehören, vom Schmp. 127.5—128°.

2,5-Dichlorbenzaldehydrazon schmilzt bei 104—105°.

2,5-Dichlorbenzylidenanilin krystallisiert in weissen, perlmuttenglänzenden Blättchen. Schmp. 71.5—72°.

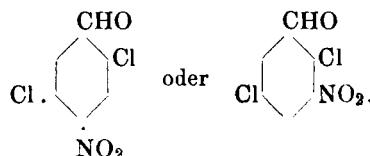
2,5-Dichlorbenzyliden-*p*-phenetidin stellt gelblich gefärbte, lebhaft glänzende, zu Krystallhaufen vereinigte Blättchen, Schmp. 59°, dar.

2,5-Dichlorbenzylidenmethylamin entsteht aus 2,5-Dichlorbenzaldehyd und Methylamin, krystallisiert in prachtvollen, perlmuttenglänzenden Nadeln. Schmp. 52°.

Durch Condensation mit Dimethylanilin resultiert die Leukobase eines Farbstoffes, der im Neusolidgrün 3B des Handels vorliegt; aus Benzol krystallisiert sie in glasglänzenden Blättchen, die bei 179° schmelzen.

Der 2,5-Dichlorbenzaldehyd liefert bei der Nitrierung 2 isomere Mononitrodichlorbenzaldehyde, welche durch fractionierte Krystallisation getrennt werden können. Der im Alkohol leichter lösliche Nitrokörper, dessen Constitution noch nicht bestimmt werden konnte, schmilzt bei 66.5°, während der schwerer lösliche, der bereits früher<sup>2)</sup> als *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd erkannt worden ist ( $CHO : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6$ ), den Schmp. 137° zeigt.

Dem unbekannten Mononitrodichlorbenzaldehyd können folgende Formeln zukommen:



Derselbe lässt sich, wie sein Isomeres<sup>2)</sup>, durch Reduction mit Eisen-sulfat und Ammoniak in den entsprechenden Amidodichlorbenzaldehyd, Schmp. 158—159°, überführen. Versuche, den letzteren zu diazotieren, schlugen fehl.

Vom Mononitrodichlorbenzaldehyd, Schmp. 66.5—67°, wurden folgende Derivate dargestellt:

Das Oxim; es bildet lange, weisse Nadeln, die bei 93° schmelzen. Mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon als haarfeine, seiden-glänzende, orange gefärbte Nadeln, Schmp. 174°.

<sup>1)</sup> Erdmann u. Schwechten, Ann. d. Chem. 260, 53.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 752.

Mit Anilin erwärmt giebt dieser Nitrodichlorbenzaldehyd die entsprechende Benzylidenverbindung,  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2<\text{NO}_2\text{CH:NC}_6\text{H}_5$ , welche schwach gelb gefärbte, glänzende, dünne Tafeln bildet und bei 113 bis 114° schmilzt.

In analoger Weise wurden aus *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd hergestellt:

Das Oxim; es stellt einen in langen weissen Nadeln krystallisirenden Körper dar, der bei 154—155° schmilzt.

Das Hydrazon krystallisiert in feinen Nadelchen, Schmp. 146 bis 147°.

*o*-Nitrodichlorbenzylidenanilin scheidet sich beim Zusammenbringen von *o*-Nitrodichloraldehyd und Anilin in glasglänzenden Nadeln ab. Schmp. 102—103°.

Eine auffallende Reaction vollzieht sich, wenn auf *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd Natriumsulfatlösung wirkt; hierbei wird nicht, wie vermutet wurde, das in *o*-Stellung zu  $\text{NO}_2$  befindliche Chlor durch die Sulfogruppe ersetzt, sondern es tritt die Nitrogruppe aus; der resultirende Körper, der noch nicht näher untersucht ist, enthält keinen Stickstoff mehr.

Der *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd geht leicht<sup>1)</sup> in den entsprechenden *o*-Amidodichlorbenzaldehyd über. Aus demselben wurden folgende Derivate dargestellt:

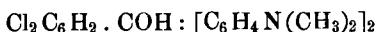
Das Oxim wird in weissen, seidenglänzenden Fäserchen erhalten, die radial mit einander verwachsen sind. Schmp. 175—176°.

Das nach der Methode von Fischer hergestellte Hydrazon erscheint in feinen langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmp. 102—103°.

Versuche, den *o*-Amidodichlorbenzaldehyd in eine Diazoverbindung überzuführen, um schliesslich zu einem *o*-Oxybenzaldehyd zu gelangen, führten nicht zum gewünschten Resultat.

Der 2,5-Dichlorbenzaldehyd, bezw. das oben erwähnte Chlorbenzaldehydgemisch, bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrication mehrerer Farbstoffe, welche durch die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel unter den Namen: Neusolidgrün 3B, Neusolidgrün 2B und Firnblau in den Handel gelangen.

Neusolidgrün 3B, in welchem mit Rücksicht auf die zu seiner Darstellung benutzten Producte ein Zink-Doppelsalz vermutet werden dürfte, erwies sich als ein Gemenge der salzsauren und salpetersauren Salze des Tetramethyldiamidotrichlortriphenylcarbinols:

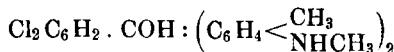


im Verhältniss von ca. 80 pCt. Nitrat und 20 pCt. Chlorhydrat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 753.

Neusolidgrün 2B ist ebenfalls kein einheitliches Product. Es besteht aus den salzauren Salzen des Tetramethyldiamidodichlor-triphenylcarbinols und Tetramethyldiamonomonochlortriphenylcarbinols neben gewissen Mengen von der Fabrication herrührender Verunreinigungen, (Natriumsulfat und Zinksulfat).

Firnblau<sup>1)</sup> wird gewonnen durch Condensation von Monomethyl-*o*-Toluidin mit 2.5-Dichlorbenzaldehyd und ist, was seine Darstellung erwarten liess, bei der Untersuchung als das salzaure Salz einer Base: Dimethyldiamido-di-*o*-tolyl dichlorphenylcarbinol:



erkannt werden.

Weitere Untersuchungen über den 2.5-Dichlorbenzaldehyd sind im Gange.

Zürich, techn.-chem. Labor. des Polytechnicums. März 1896.

#### 154. P. Friedlaender und H. Büdt: Die Darstellung von Flavonderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. März.)

Während die Condensationsfähigkeit fetter und aromatischer Ketone mit Aldehyden an zahlreichen Beispielen studirt und eingehend untersucht wurde, liegen unseres Wissens Beobachtungen über das analoge Verhalten von Ketonalkoholen, X.CO.CH<sub>2</sub>OH nicht vor. Wir fanden, dass diese Verbindungen sich ebenfalls leicht mit Aldehyden vereinigen, je nach den Versuchsbedingungen sowohl mit wie ohne Wasser-austritt, und glauben in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der diese Reactionen in verdünnten wässrigen Lösungen schon in der Kälte verlaufen, dass manche Synthesen im Pflanzenkörper in ähnlicher Weise vor sich geben könnten.

In der vorliegenden Mittheilung möchten wir auf eine Reaction hinweisen, die zur Bildung von Körpern führt, die mit einigen natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen offenbar in naher Beziehung stehen.

Nach den schönen Untersuchungen von Herzig ist man berechtigt, die Farbstoffe der Quercitronrinde und des Fisetholzes als Oxyderivate einer noch nicht dargestellten Verbindung, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> aufzufassen, für welche v. Kostanecki die Bezeichnung Flavon vorgeschlagen hat. Von dieser Verbindung leiten sich ferner das Chrysin und Textochrysia der Pappelknospen sowie vielleicht das Luteolin und Morin ab.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 71370.