

Auf Grund der vorliegenden Versuche ist man imstande, kr.-fl. polymorphe Substanzen planmäßig darzustellen. Wenn man den kr.-fl. Charakter der Eltern kennt, so lassen sich die kr.-fl. Eigenschaften der synthetischen Abkömmlinge annähernd voraussagen. Für die Beurteilung der chemischen Struktur und der krystallin-assoziativen Äußerung von aromatischen Azoxyverbindungen ergeben sich neue Gesichtspunkte.

308. Friedrich Schenck: Reduktion des *o*-Nitro-benzaldehydes zum *o*-Nitro-benzylalkohol.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. August 1934.)

Gelegentlich anderer Arbeiten sollte die Ketogruppe in den Nitroderivaten der isomeren 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäure-ester zur sekundären Alkoholgruppe reduziert werden, ohne die Nitrogruppe und den leicht durch Reduktionsmittel aufsprengbaren Cyclopropan-Ring zu verändern. Dazu schien das von Ponndorf¹⁾ und von Meerwein und Schmidt²⁾ angegebene Verfahren, das als Reduktionsmittel Metallalkoholate, insbesondere Aluminium-alkoholate, verwendet, besonders geeignet, zumal schon Meerwein auf die glatte Reduktion des *p*-Nitro-benzaldehydes zum *p*-Nitro-benzylalkohol hinweist, und Schenck³⁾ sich davon überzeugt hatte, daß allein dieses Verfahren brauchbar ist, um die Ringsprengung bei der Reduktion der Ketogruppe der obigen nicht nitrierten Cyclopropan-ester zu vermeiden. Um die Beständigkeit der Nitrogruppe gegen Aluminium-alkoholat auch meinerseits zu prüfen, wurde *o*-Nitro-benzaldehyd zum *o*-Nitro-benzylalkohol reduziert, nachdem festgestellt war, daß Nitro-benzol durch längeres Kochen mit Aluminium-isopropylat nicht verändert wird. Die Reduktion des *o*-Nitro-benzaldehydes sei kurz mitgeteilt, da sie 90% Ausbeute liefert, und wohl geeignet ist, das auch in neuester Zeit noch verwendete Reduktionsverfahren mit wäßrigen Alkalien⁴⁾ zu ersetzen, da bei der Cannizzaroschen Reaktion ja höchstens die Hälfte der angewandten Substanz in den Alkohol übergehen kann.

Versuch: 10 g *o*-Nitro-benzaldehyd werden mit der aus 1 g Aluminium und 50 ccm Isopropylalkohol bereiteten Aluminium-isopropylat-Lösung⁵⁾ gekocht, so daß durch einen Widmer-Aufsatz in 1 Stde. die Hälfte der Flüssigkeit übergeht. Der abdestillierte Alkohol wird durch neuen ersetzt und abermals 1 Stde. destilliert. Nach Verlauf dieser Zeit geht schon fast kein Aceton mehr über. Der Destillations-Rückstand wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure gewaschen und der Äther mit Tierkohle gekocht. Durch Einengen und Fällern mit Petroläther werden 9 g *o*-Nitro-benzylalkohol vom Schmp. 70–72° gewonnen, die, durch abermaliges Krystallisieren gereinigt, bei 74° schmelzen.

¹⁾ Angew. Chem. **39**, 138 [1926]. ²⁾ A. **444**, 221 [1925].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 229 [1932].

⁴⁾ Friedländer, Henriques, B. **14**, 2804 [1881]; Geigy, Königs, B. **18**, 2403 Anm. 2 [1885]; Lock, B. **63**, 861 [1930]; Sudhir Chandra Niyogy, Journ. Indian chem. Soc. **7**, 582 [1930] (C. **1930**, II 2889).

⁵⁾ Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 241 [1932].