

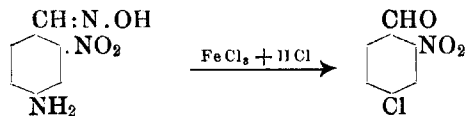
560. Franz Sachs und Richard Kempf: Ueber *p*-Halogen-*o*-Nitrobenzaldehyde.

[Mittheilung aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Von *o*-Nitrobenzaldehyden, die in *p*-Stellung zur Aldehydgruppe ein Halogen enthalten, ist bisher nur einer, der Chlornitrobenzaldehyd, durch ein Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>1)</sup> bekannt geworden. Wir haben den gleichen Aldehyd auf zwei neuen Wegen und ferner auch den entsprechenden Bromnitrobenzaldehyd dargestellt, desgleichen, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, den Jodnitrobenzaldehyd.

Der Weg, auf dem wir den Chlornitrobenzaldehyd zuerst erhielten, war ein sehr merkwürdiger. Wir beabsichtigten nach der von Gabriel<sup>2)</sup> angegebenen Methode aus dem Oxim des *p*-Amino-*o*-nitrobenzaldehydes durch Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung den freien Aminonitrobenzaldehyd darzustellen, und waren sehr überrascht, als das mit den Wasserdämpfen abdestillirende Reactionsproduct zwar die Eigenschaften eines *o*-Nitrobenzaldehydes zeigte, aber in den Analysenergebnissen mit den für Aminonitrobenzaldehyd berechneten Zahlen nicht zu vereinbarende Werthe ergab. Der Grund hierfür war, dass das Reactionsproduct Chlor enthielt, und zwar war die Aminogruppe quantitativ durch Chlor ersetzt worden.



Unseres Wissens ist ein ähnlicher Ersatz einer Aminogruppe durch Chlor nur bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure bisher noch nicht beobachtet worden. Wie der Mechanismus dieses Ersatzes zu erklären ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen. Entweder es liegt eine spezifische Wirkung des Eisenchlorids vor, durch welche die Aminogruppe, die im Molekül infolge der Anwesenheit von Nitro- und Aldehyd-Gruppe wohl nicht allzu fest haftet, leicht ersetzt wird, oder das Eisenchlorid wirkt auf das durch die Salzsäure aus dem Oxim abgespaltene Hydroxylamin oxydirend und lässt daraus salpetrige Säure entstehen, die dann ihrerseits diazotirend auf den Aminonitrobenzaldehyd wirkt, sodass bei der Temperatur des siedenden Wassers dann gleichzeitig Diazotirung und Abspaltung des Stickstoffs unter

<sup>1)</sup> 128727 (Chem. Centralbl. 1902, I, 552).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2004 [1882].

Eintritt von Halogen stattfindet. Diese zweite Erklärung halten wir indessen für die weniger wahrscheinliche, da bei einem so complicirten Reactionsverlauf die Ausbeute wohl nicht so gross (ca. 60 pCt.) sein würde. Wir wollen demnächst Eisenchlorid und Salzsäure auf das Anil des Aminonitrobenzaldehydes einwirken lassen. Findet dann derselbe Ersatz statt, so muss die zweite Erklärung fallen, da ein gleicher Reactionsverlauf in diesem Falle nicht möglich ist.

Auf demselben Wege stellten wir darauf auch den Bromnitrobenzaldehyd dar. Beide Aldehyde gewannen wir später auch nach dem Diazo-Verfahren, indem wir das Aminonitrooxim diazotirten und entweder nach Sandmeyer die Halogenverbindung durch Erhitzen mit Cuprosalzen darstellten oder durch Einwirkung von Kupferpaste in der Kälte. (Gattermann'sches Verfahren.) Sie stimmten in ihren Eigenschaften mit den nach dem ersten Process gewonnenen vollkommen überein.

Die Halogen-*o*-nitrobenzaldehyde schliessen sich in ihren Reactionen dem *o*-Nitrobenzaldehyd völlig an. Sie geben leicht mit Aceton und Alkali in die entsprechenden Halogenindigoderivate über, lagern sich durch den Einfluss des Lichtes in Halogennitrosobenzoësäuren um u.s.w.

Durch die Gewinnung dieser Aldehyde aus dem Aminonitrobenzaldoxim ist übrigens bewiesen, dass durch Schwefelammonium, wie in anderen Fällen so auch hier, zuerst die *p*-Nitrogruppe reducirt wird, denn sonst könnte aus dem Aminonitrobenzaldoxim kein *o*-Nitrobenzaldehydderivat entstehen, dessen Bildung durch die Indigoreaction sichergestellt ist.

#### Experimenteller Theil.

##### *p*-Chlor-*o*-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_3Cl(NO_2).CHO$ .

3.6 g Nitroaminobenzaloxim, gewonnen durch Reduction des Dinitrobenzaloxims mit Schwefelammonium, wurden mit 55 cm 10-procentiger, wässriger Eisenchloridlösung übergossen und die Mischung mit Wasserdampf destillirt. Nach ungefähr 1½ Stunden waren 1.17 g fast weisses, aus feinen Nadelchen bestehendes Product übergegangen. Als nach weiterem 4-stündigen Destilliren in der übergehenden Flüssigkeit nur noch eine schwache Reaction mit essigsäurem Phenylhydrazin eintrat, wurde die Destillation abgebrochen. Das gesammte Destillat, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gefällt, ergab 1.53 g Chlornitrobenzaldehyd-phenylhydrazon, entsprechend 1.03 g Aldehyd, sodass im Ganzen 2.2 g Chlornitrobenzaldehyd übergegangen waren, die Ausbeute also 59.6 pCt. der Theorie entsprach.

Der Chlornitrobenzaldehyd ist in Aceton, Benzol, Alkohol, Aether leicht, in Wasser wenig löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt

er in centimeterlangen, schwach gelblichen, seideglänzenden Nadeln, die bei 67° schmelzen. Er besitzt einen charakteristischen, etwas stechenden Geruch.

0.1535 g Sbst.: 0.2554 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O. — 0.0958 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 754.5 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 45.28, H 2.16, N 7.55.

Gef. » 45.38, » 2.35, » 7.27.

Derselbe Aldehyd wurde dann auch nach folgender Vorschrift erhalten: 0.7 g Kupfervitriol und 0.4 g Chlornatrium wurden in 1.5 ccm Wasser gelöst, zu dieser Lösung 3 g concentrirte Salzsäure und 0.4 g Kupferdrehspäne gefügt und dann einige Minuten gekocht, bis die Lösung hell geworden war. Nach dem Zusatz von 3 g concentrirter Salzsäure wurde die Mischung mit 1.81 g Nitroaminobenzaldoxim, die in 15 ccm verdünnter Salzsäure (16.8 pCt.) gelöst waren, am Rückflussrohr bis nahe zum Sieden erhitzt und 0.74 g Natriumnitrit, in 3 ccm Wasser gelöst, unter stetem Umschütteln tropfenweise hinzugegeben. Hiernach wurde mit Wasserdampf destillirt. Es gingen 0.32 g Aldehyd über, und als Phenylhydrazon konnten noch weitere 0.2 g Aldehyd gefällt werden, sodass die Gesamtausbeute 0.52 g = 28 pCt. der Theorie betrug.

Auf Zusatz von Natronlauge zur verdünnten Lösung des Nitrochlorbenzaldehyds in Aceton fällt in rothvioletten Flocken der Dichlorindigo aus, dessen technische Darstellung auf einem anderen Wege den Gegenstand eines neueren Patentes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bildet.

*p*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon,

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NO<sub>2</sub>).CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das Phenylhydrazon fällt beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit einer essigsäuren von überschüssigem Phenylhydrazin quantitativ in rothen Flocken aus und wird beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als glitzerndes, dunkelrothbraunes Krystallpulver erhalten, das aus langen, dünnen, oft moosgrün reflectirenden Täfelchen besteht und bei 180—181° (corr.) schmilzt.

0.1688 g Sbst.: 0.3500 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 56.62, H 3.63.

Gef. » 56.55, » 3.94.

*p*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd-semicarbazon,

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NO<sub>2</sub>).CH:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>.

Entsteht aus 0.93 g Aldehyd in 15 ccm Alkohol und 0.63 g Semicarbazidchlorhydrat in concentrirter Natriumacetatlösung durch kurzes Erwärmen. Ausbeute quantitativ. Hellgelbe, rechteckige Täfelchen aus Eisessig. Schmp. 269—270° (uncorr.).

0.1517 g Sbst.: 0.2205 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 39.59, H 2.89.  
 Gef. » 39.64, » 2.91.

3. *p*-Chlor-*o*-nitrosobenzoësäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(NO).COOH.

1 g Chlornitrobenzaldehyd wurde in 15 ccm Benzol gelöst und in verschlossener Röhre dem Lichte ausgesetzt. Schon nach einer Sonnenbestrahlung von wenigen Minuten begann die Lösung, sich zu trüben und allmählich ein fast weisses Product abzuscheiden. Dieses wurde nach ca. 8-tägiger Belichtung abfiltrirt; es wog 0.8 g = einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie, und erwies sich durch die smaragdgrüne Farbe seiner alkoholischen Lösung als ein Nitrosokörper. Da es sich ferner in Ammoniak spielend leicht löst und aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausfällt, dürfte die Constitution als *p*-Chlor-*o*-nitrosobenzoësäure bewiesen sein.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde der Körper als rein weisses, aus Würfelrhomboëdern bestehendes Krystallpulver erhalten.

0.1515 g Sbst.: 0.1171 g AgCl. — 0.2144 g Sbst.: 14.35 ccm N (21.5°, 750.5 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. Cl 19.14, N 7.55.  
 Gef. » 19.12, » 7.50.

4. *p*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(NO<sub>2</sub>).CHO.

3.6 g 2.4-Nitroaminobenzaldoxim wurden mit einer Mischung von 40 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure und 15 ccm Wasser übergossen, wobei fast klare Lösung eintrat, und mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser in der Kälte diazotirt. Dann wurde allmählich unter Umschütteln Kupferpaste<sup>1)</sup> im Ueberschuss hinzugegeben und nach einiger Zeit mit Wasserdampf destillirt. Es gingen 3.41 g Bromnitrobenzaldehyd als gelbliches Oel über, das schon im Kühler zu einem fast weissen, aus feinen Nadelchen bestehenden Product erstarrte. Aus dem Filtrat hiervon wurden nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Fällen mit Phenylhydrazin noch 0.61 g rothes Bromnitrobenzalphenylhydrazon gewonnen, was 0.44 g Aldehyd entspricht, sodass dieser im Ganzen mit einer Ausbeute von 83.7 pCt. der Theorie erhalten wurde.

Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Bromnitrobenzaldehyd, dessen Schmelzpunkt bei 97—98° (corr.) liegt, ist dem Chloraldehyd in Bezug auf Farbe, Krystallform und Löslichkeit völlig analog und giebt ebenfalls beim Versetzen seiner verdünnt-acetonigen Lösung mit wenig Natronlauge einen Indigofarbstoff, der sich in con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1218 [1890].

centrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit dunkelgrüner Farbe löst und sich aus dieser Lösung beim Eingiessen derselben in Wasser wieder in schön roth-violetten Flocken ausscheidet. Anilin löst ebenfalls den Dibromindigo, dessen Nuance übrigens kaum mit der des Dichlorindigos einen Unterschied zeigt, beim Erwärmen mit blauer Farbe und lässt ihn beim Erkalten amorph wieder fallen. Auch die Gewinnung dieses Indigofarbstoffes hat bereits ein englisches Patent zum Gegenstande, welches zugleich die Darstellung von Monobrom- und geschwefeltem Monobrom-Indigo angiebt<sup>1)</sup>.

0.1825 g Sbst.: 0.0332 g H<sub>2</sub>O, 0.2473 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 36.52, H 1.74.

Gef. » 36.95, » 2.02.

#### 5. *p*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon,



Diese Verbindung gleicht dem entsprechenden Chlorderivat (siehe oben) völlig in Farbe, Krystallform und Löslichkeit. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann sie rein in über 1 cm langen, bräunlich rubinrothen, glänzenden Nadeln erhalten werden, die bei 181—182° (corr.) schmelzen. In der Flüssigkeit suspendirt, weist auch dieses Phenylhydrazon einen starken grünen Reflex auf.

0.1934 g Sbst.: 21.8 cem N (16°, 766 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. N 13.13. Gef. N 13.24.

Der vielleicht noch nicht ganz reine

#### *p*-Jod-*o*-nitrobenzaldehyd

schmilzt bei 110—111°, sein Phenylhydrazon bei 185° (corr.) und gleicht in den Eigenschaften den beschriebenen Aldehyden.

<sup>1)</sup> 21040, Rahtjen [1902].