Ueber Darstellung und Nitrirung des Orthochlorbenzaldehyds;
von *Demselben*.

In Gemeinschaft mit E. Schwechten habe ich vor zwei Jahren in diesen Annalen¹⁾ die Eigenschaften des Orthochlorbenzaldehyds, seines Oxims und Acetats beschrieben. Namentlich das o-Chlorbenzaldoxim (Schmelzpunkt 75—76°) nahm damals unsere Aufmerksamkeit in Anspruch. Dieses Oxim²⁾ erwies sich als eine aussergewöhnlich schöne und charakteristische Verbindung, liess sich in grossen, gut messbaren Krystallen erhalten und diente als Durchgangsproduct für die Darstellung des ganz reinen o-Chlorbenzaldehyds. Fernerhin zeigte aber das Orthochlorbenzaldoxim ein sehr bemerkenswerthes Verhalten beim Behandeln mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung: während das Meta- und das Parachlorbenzaldoxim dabei in die in Aether schwer löslichen Hydrochlorate isomerer, höher schmelzender β -Oxime übergingen, lieferte das Orthochlorbenzaldoxim ein in Aether verhältnissmässig leicht lösliches Hydrochlorat, das mit Soda das unveränderte Oxim regenerirte. Indem wir die isomeren Dichlorbenzaldoxime in die Untersuchung mit hinein-zogen, konnten wir darthun, dass es sich dabei um eine all-gemeinere Gesetzmässigkeit handelt³⁾. A. Hantzsch⁴⁾ zeigte dann, dass das von uns erhaltene o-Chlorbenzaldoxim der Reihe der α -Oxime (Antialdoxime) zuzurechnen ist, welche beständige Acetylderivate liefern, während die Acetylderivate der β -Oxime mit grosser Leichtigkeit unter Nitrilbildung zerfallen.

¹⁾ Erdmann und Schwechten, diese Annalen **260**, 55.

²⁾ In die dort gegebene Vorschrift zur Darstellung des o-Chlorbenzaldoxims hat sich leider ein Zahlenfehler eingeschlichen. „5,2 g Hydroxylaminchlorhydrat“ ist zu corrigiren in „15,2 g Hydroxylaminchlorhydrat“.

³⁾ Diese Annalen **260**, 54.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 33.

Behrend und Nissen⁵⁾ haben nun aus einem hochmolekularen Zersetzungsproduct des Nitroso- β -o-chlorbenzylhydroxylamins, dem „Bisnitrosylorthochlorbenzyl“, durch Behandlung mit kalter Natronlauge ein bei etwa 100° schmelzendes Product von der empirischen Zusammensetzung C_7H_6ClNO erhalten, welches die Hantzsch'sche Nitrilreaction⁶⁾ liefert und daher von den Entdeckern als das nach der üblichen Methode nicht erhältliche β -Orthochlorbenzaldoxim (Orthochlorbenzsynaldoxim) angesprochen wird. Behrend und Nissen machen ferner die sehr interessante Angabe, dass sich aus ihrem β -Oxim durch die Einwirkung von Salzsäuregas in ätherischer Lösung das von mir beschriebene α -Oxim bilde, also durch denselben Process, welcher sonst gerade umgekehrt die Verwandlung der α -Oxime in die β -Oxime bewirkt.

Leider stützt sich diese Angabe bis jetzt ausschliesslich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes⁷⁾; in messbaren Krystallen haben Behrend und Nissen ihr Product nicht erhalten und eine Vergleichung des letzteren mit dem Oxim aus Orthochlorbenzaldehyd scheint überhaupt nicht stattgefunden zu haben. Dies ist wohl nur dadurch zu erklären, dass der Orthochlorbenzaldehyd — mit Unrecht — für einen ausserordentlich schwer zu gewinnenden Körper gilt. Im Folgenden soll daher zunächst eine genaue Vorschrift für die Darstellung dieses Aldehyds gegeben werden.

Zur Gewinnung der halogensubstituirten Benzaldehyde geht man, wie schon bemerkt⁸⁾, am besten von den halogensubstituirten Toluolen aus, die man zunächst in die entsprechenden Benzalchloride überführt. Für diese Chlorirung sind drei Punkte zu beachten, falls nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors

⁵⁾ Diese Annalen **269**, 399.

⁶⁾ Hantzsch, a. a. O. Seite 21.

⁷⁾ α -Orthochlorbenzaldoxim schmilzt bei 75—76°; Behrend und Nissen fanden bei 3 Präparaten den Schmelzpunkt: 1) gegen 70°; 2) 72—73°; 3) 74—75° unter vorherigem Sintern.

⁸⁾ Diese Annalen **247**, 367; **260**, 67.

unverändert den Apparat durchströmen soll. Einmal muss das Gas *absolut trocken* und in *sehr feiner Vertheilung* der Flüssigkeit dargeboten werden; dann ist die Reaction bei *hellem Tageslicht*⁹⁾ auszuführen; endlich muss ein *Chlorüberträger* zugesetzt werden. Zwar ist die herrschende Meinung¹⁰⁾, dass alle Halogenüberträger beim Toluol den Eintritt des Halogens in den Benzolkern bewirken. Bei den eingangs erwähnten Versuchen hat sich jedoch bereits gezeigt, dass das *Phosphorpentachlorid* ein ausgezeichneter Chlorüberträger¹¹⁾ für Toluol und Chlortoluole ist, der den Eintritt des Chlors *in die Seitenkette* wesentlich erleichtert. Parallelversuche ergaben, dass bei einem Zusatz von nur 2—3 pC. Phosphorpentachlorid die Chlorirung der Chlortoluole drei- bis viermal so rasch verläuft, als ohne diesen Zusatz.

1. Versuch.

- a) 126 g p-Chlortoluol nahmen siedend chlorirt in 80 Minuten nur 12 g an Gewicht zu.
- b) 126 g p-Chlortoluol unter genau gleichen Bedingungen daneben chlorirt mit einem Zusatz von 3 g PCl_5 nahmen in 80 Minuten um 54 g an Gewicht zu und lieferten bei der Fractionirung 154 g p-Chlorbenzalchlorid (Siedepunkt 232—240°).

⁹⁾ Directes Sonnenlicht, sowie künstliche starke Lichtquellen bieten keinen sehr wesentlichen Vortheil vor dem zerstreuten Tageslicht.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Page, Ueber anorganische Chloride als Chlorüberträger, diese Annalen **225**, 204; Scheufelen, diese Annalen **231**, 171 und 177 ff.

¹¹⁾ Das Urtheil Page's, der dem Chlorphosphor jede Wirkung als Chlorüberträger abspricht (a. a. O. Seite 199) lässt sich gewiss nicht mehr aufrecht erhalten (vgl. z. B. die Entstehung des Chlornaphtsultons durch Phosphorpentachlorid, diese Annalen **247**, 354). Schon bei der Bromirung der Fettsäuren nach Hell und Gantter (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 891) oder nach Volhard (diese Annalen **242**, 141) zeigt sich, wie leicht bei Gegenwart von Phosphor das Halogen an ein Kohlenstoffatom tritt, welches als Glied einer aliphatischen Kette auftritt. — Ueber eine ähnliche Wirkung des Schwefels vgl. Béhal und Anger (Bull. Soc. chim. [3], **2**, 144, sowie Häussermann und Beck (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2445).

2. Versuch.

- a) 109 g 3-4-Dichlor-1-toluol nehmen siedend chlorirt in einer Stunde nur 7 g an Gewicht zu.
b) 109 g 3-4-Dichlor-1-toluol ebenso unter Zusatz von 3 g PCl_5 chlorirt nahmen 27 g an Gewicht zu.

3. Versuch.

2-4-Dichlortoluol, mit PCl_5 chlorirt, absorbirte in gleicher Zeit dreimal soviel Chlor, als ohne PCl_5 .

Darstellung des Orthochlorbenzalchlorids. Ein mit 750 g völlig trockenem Orthochlortoluol¹²⁾ und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von 1 $\frac{1}{2}$ —2 l Inhalt wird in einem hellen Raum im Oelbad¹³⁾ auf 150—180° erhitzt und ein recht kräftiger trockner Chlorstrom¹⁴⁾ mit Hülfe eines Glasrohres durchgeleitet, dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bildet. Ein nicht zu kleiner Rückflusskühler condensirt die fortgerissenen Dämpfe, während die gebildete Salzsäure und etwa der Reaction entgangenes Chlorgas in vorgelegten Absorptionsgefäßen mit Wasser und mit Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorirung und fractionirt eine Probe des nur schwach gelb gefärbten Reactionsproductes. Dieses muss zwischen 226 und 236° übergehen.

Verseifung des Orthochlorbenzalchlorids. — Die Ueberführung der Chlorbenzalchloride in Chlorbenzaldehyde geschieht am besten mittelst schwach rauchender Schwefelsäure. Diese an sich schon sehr merkwürdige Reaction¹⁵⁾ wird dadurch noch besonders interessant, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur

¹²⁾ Bezüglich dessen Darstellung siehe die vorhergehende Abhandlung.

¹³⁾ Nur der untere Theil des Kolbens darf in das Oel tauchen, damit von oben genügend Licht in den Kolben fällt.

¹⁴⁾ Wer flüssiges Chlor nicht zur Verfügung hat, beachte meine Notizen über Gasströme (Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, Seite 68).

¹⁵⁾ Vgl. diese Annalen **247**, 309 Anm. †); diese Annalen **260**, 55 u. 67.

unter Wärmebindung verläuft. Namentlich gut lässt sich dies bei dem leicht verseifbaren Orthochlorbenzalchlorid beobachten; hier kann die Temperatur in Folge der Reaction bis zu zehn Grad unter die Zimmertemperatur sinken¹⁶⁾.

Wenn die Chlorirung gut verlaufen ist, braucht man das o-Chlorbenzalchlorid nicht erst zu destilliren, sondern kann es direct weiter verarbeiten. 1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid werden mit einer auf Zimmertemperatur erkalteten Mischung von 2200 g englischer Schwefelsäure und 2200 g rauchender Schwefelsäure von 10 pC. Anhydridgehalt in einen Porzellantopf gegeben, dessen Deckel mit zwei Tuben versehen ist. In dem einen Tubus ist mit Stopfbüchse ein Rührer befestigt, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gesetzt wird. Nach wenigen Minuten beginnt das mit der Säure tüchtig durchgepeitschte Chlorid Salzsäuregas abzuspalten, welches man durch den zweiten Tubus in einen mit etwas Wasser oder Natronlauge beschickten Ballon ableitet. Die Entwicklung wird bald ziemlich kräftig, geht aber dabei völlig regelmässig von statten. Das Gefäss beschlägt von aussen mit Wasser; in etwa einer Stunde hat die Temperaturerniedrigung ihr Maximum erreicht¹⁷⁾, der Chlorwasserstoffstrom lässt dann schon etwas nach. Man rührt aber noch einige Stunden, bis das Säuregemisch sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Nach 6 stündigem tüchtigem Rühren ist die Reaction beendet; man giesst die Flüssigkeit

¹⁶⁾ Eine zwischen zwei Flüssigkeiten unter Temperaturerniedrigung verlaufende Umsetzung ist meines Wissens überhaupt noch nicht beobachtet worden. Dass die Reaction

oder eine ähnliche Umsetzung, die hier stattfindet, *an sich* ein endothermischer Process ist, kann freilich noch nicht behauptet werden, da durch den Uebergang des freiwerdenden Chlorwasserstoffs in den Gaszustand die Temperaturerniedrigung veranlasst sein kann.

¹⁷⁾ Während die Zimmerwärme 21° betrug, sank die Temperatur in der Flüssigkeit bis auf 11½°.

in einen Scheidetrichter und lässt über Nacht absitzen. Der Aldehyd befindet sich in der schwefelsauren Lösung, während sich etwa unverseiftes Chlorid (Chlorbenzylchlorid) sowie Verunreinigungen als dunkles Gerinnsel oder als schmale Oelschicht oben absetzen. Von diesen Verunreinigungen trennt man die Aldehydlösung, indem man sie unter gutem Umrühren in dünnem Strahle auf Eis laufen lässt. Der ölig abgeschiedene Aldehyd wird im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, mehrmals mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen¹⁸⁾, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fractionirt.

Da der rohe Aldehyd noch nicht sehr constant siedet, ist die directe Ausbeute an ganz reinem Product nicht sehr gut; aus 750 g Chlortoluol wurden einmal, als die Chlorirung zu weit getrieben war, nur 170 g innerhalb $2\frac{1}{2}^{\circ}$ ganz constant siedender o-Chlorbenzaldehyd erhalten. Der sehr beträchtliche, 115 g betragende Vor- und Nachlauf wurde in die schön krystallisirende Disulfitverbindung übergeführt, die sich leicht mit Soda wieder zersetzen lässt. So gewann man noch eine weitere Menge Orthochlorbenzaldehyd.

Versuche im kleineren Maassstabe haben übrigens gezeigt, dass sich bei vorsichtigem Operiren wesentlich bessere Ausbeuten erzielen lassen.

5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd,

70 g o-Chlorbenzaldehyd werden in 160 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch äussere Kühlung mit Eis auf $+10^{\circ}$ gebracht. Sodann lässt man eine Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure mit 80 ccm Schwefel-

¹⁸⁾ Da der rohe Aldehyd sich schlecht absetzt, wird es wohl zweckmässig sein, ihn durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen.

säure langsam unter Umrühren¹⁹⁾ zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 16° steigen soll. Wenn alle Salpetersäure eingelaufen ist, rührt man noch eine halbe Stunde und giesst dann auf Eis. Der Nitroaldehyd fällt sofort als feste, gelbe, krystallinische Masse aus. Man saugt ihn ohne Zeitverlust ab, wäscht mit Sodalösung und mit Wasser, presst ab und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute an trockenem Rohproduct entspricht der theoretischen (92 g).

Der 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd krystallisirt aus einem Gemisch von 2 Theilen Chloroform und 1 Theil Ligroin in harten, sternförmig gruppirtten, stumpfen Nadeln, die an der Luft ein etwas verwittertes Aussehen annehmen; bei langsamer Krystallisation in derben weissen, zu harten Rosetten vereinigten Täfelchen. Zweimal umkrystallisirt ist er rein und schmilzt bei 80°. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in Blättchen; sehr geringe Verunreinigungen, Feuchtigkeit und Mutterlaugeneinschlüsse drücken den Schmelzpunkt leicht etwas herunter.

0,1306 g zerrieben und im Vacuum getrocknet gaben 0,2171 CO₂ und 0,0275 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₄ ClNO ₂ = 185,05	
C	45,28	45,35
H	2,16	2,36

Der Aldehyd ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff. Sein Oxim schmilzt bei 147—148°.

Constitution des Nitro-o-chlorbenzaldehyds. — Zur Bestimmung der Stellung, welche die Nitrogruppe in diesem Aldehyd einnimmt, wurde er in den zugehörigen Dichlorbenzaldehyd übergeführt. Zu dem Zwecke erwärmte ich 6 g Nitro-o-chlorbenzaldehyd mit 22 g krystallisirtem Zinnchlorür und 30 ccm 25 procentiger Salzsäure gelinde auf dem Wasserbade. Dabei trat die Reduction so plötzlich ein, dass gekühlt werden

¹⁹⁾ Zweckmässig verwendet man bei derartigen Nitrirungen zum Umrühren einen durch die Wasserturbine in Umdrehung versetzten Porzellanquirl.

musste, um die Einwirkung zu mässigen. Schliesslich wurde wieder auf dem Wasserbade erwärmt, um die Reduction zu vollenden. Die erkaltete Lösung des Amido-o-chlorbenzaldehyds gab ich mit 10 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser in eine Porzellanschale, kühlte gut durch directes Einwerfen von zerstoßenem Eis und liess unter kräftigem Umrühren 48 ccm fünfprocentige Natriumnitritlösung einlaufen. Die Diazoverbindung wurde ohne Verzug in eine schon bereit gehaltene kalte Kupferchlorürlösung²⁰⁾ eingetragen, wobei sich eine chamoisfarbige Diazokupferchlorürverbindung abscheidet. Man erwärmt auf dem Wasserbade: wenn die Temperatur 40—50° erreicht hat, beginnt Stickstoffentwicklung und sofort tritt der charakteristische stechend bittermandelartige Geruch nach Dichlorbenzaldehyd auf. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gingen reichlich farblose Oeltröpfchen über, die schon im Kühlrohr zu weissen Krystallen erstarrten. Diese schmolzen direct bei 58°, änderten ihren Schmelzpunkt gar nicht beim Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroin (weisse Nadeln) und erwiesen sich als ganz reiner 2-5-Dichlorbenzaldehyd²¹⁾. Sie lieferten die für diesen Aldehyd so charakteristische Indigoreaction und gaben ein Oxim vom Schmelzpunkt 126—127°. (Für 2-5-Dichlorbenzaldoxim bestimmten wir seinerzeit den Schmelzpunkt zu 125—126°.)

Damit ist also die Constitution des Nitro-o-chlorbenzaldehyds festgestellt: die Nitrogruppe ist in Metastellung zum Formyl, in Parastellung zum Chlor getreten.

Andererseits bildet die Synthese des 2-5-Dichlorbenzaldehyds aus o-Chlorbenzaldehyd eine Bestätigung für die von uns constatirte²²⁾ doch so sehr auffallende Thatsache, dass gerade dieser bei der Nitrirung Orthonitroaldehyd liefernde Dichloraldehyd eine Orthostellung bereits besetzt enthält. Da Gnehm²³⁾,

²⁰⁾ Dargestellt aus 9 g CuCl_2 , 5 g Cu, 40 ccm roher Salzsäure, 8 ccm Wasser.

²¹⁾ Erdmann und Schwechten, diese Annalen **260**, 69.

²²⁾ Erdmann und Schwechten, diese Annalen **260**, 71.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 752.

der Entdecker dieses Dichloraldehyds, nichts über dessen Darstellung verrathen hat, so ist übrigens das vorstehend eingeschlagene Verfahren zur Zeit der einzige bekannte Weg zur Gewinnung dieser interessanten Verbindung.

Mit Permanganat in alkalischer Lösung geht der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd in die Chlornitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 165°²⁴⁾, der 2-5-Dichlorbenzaldehyd in die entsprechende Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 152—153°⁰ über²⁵⁾.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingelaufen am 31. August 1892.)

Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrirpapier;

von *Emil Fischer* und *Eduard Schmidmer*.

Durch die Versuche von Schönbein¹⁾ weiss man, dass beim Aufsteigen von wässrigen Lösungen in Filtrirpapier das Wasser dem gelösten Stoffe voraneilt und dass die relative Steighöhe des letzteren für verschiedene Stoffe verschieden gross ist. Es ist also möglich, in einem Lösungsgemisch durch Aufsaugenlassen in Filtrirpapier einzelne Bestandtheile zu erkennen.

²⁴⁾ Hübner, diese Annalen **222**, 195.

²⁵⁾ Erdmann und Schwechten, diese Annalen **260**, 71.

¹⁾ Pogg. Annalen **114**, 275—280.