

Quercit erwiesen; die Substanz besaß die Zusammensetzung C 43.80, H 7.45, O 48.75 (ber. für $C_6H_7O_5$, C 43.90, H 7.32, O 48.78), bildete farblose Prismen vom Schmp. 232° , war kaum löslich in Alkohol, jedoch ziemlich löslich schon in kaltem Wasser, und zeigte für $c = 7.2$ die spezifische Drehung $\alpha_D^{20} = +27^\circ$, welcher Wert höher als der von Prunier angegebene ist, aber gut mit dem von Großmann¹⁾ gefundenen übereinstimmt: $\alpha_D^{18} = +27.2^\circ$.

Daß Quercit nicht nur in den Eichen vorkommt, sondern auch in der Eichenrinde, nahmen bereits Johanson, sowie Etti wahr²⁾, die Mengen werden aber ausdrücklich als sehr geringe bezeichnet; die Erfahrung lehrt indessen, daß unter besonderen Umständen auch recht namhafte Quantitäten abgeschieden werden können und noch dazu in sehr reinem Zustande.

718. A. Kliegl: **Synthese des o-Nitro-triphenylmethans.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

Nach Baeyer und Tschacher³⁾ können *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan in bequemer Weise durch Kondensation des entsprechenden Nitrobenzaldehyds mit Benzol gewonnen werden. Dagegen war es nicht gelungen, auf analoge Weise auch zum *o*-Nitrotriphenylmethan zu gelangen. Einer Anregung Hrn. Geheimrat v. Baeyers folgend, habe ich die diesbezüglichen Versuche wiederholt, freilich ohne zunächst ein wesentlich besseres Resultat zu erzielen: *o*-Nitrobenzaldehyd reagiert zwar mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte, wie an dem Verschwinden des Aldehyds und der auftretenden, namentlich bei Anwendung von Toluol recht beträchtlichen Wärmetönung leicht zu erkennen ist; aber die harzigen Reaktionsprodukte, die bis vor kurzem allen Krystallisationsversuchen den hartnäckigsten Widerstand entgegensetzten, erwiesen sich in konzentrierter Schwefelsäure so leicht löslich, daß sie durch diese der Lösung in Benzol oder Toluol vollständig entzogen wurden. Es schien mir dies besonderer Beachtung wert; denn *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan sind, wie Triphenylmethan selbst, in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich — eine Eigenschaft, die

¹⁾ Ztschr. des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie 1905, 956.

²⁾ S. meine »Chemie der Zuckerarten« [1904], S. 1015.

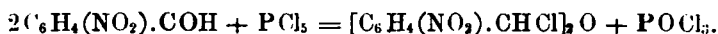
³⁾ Diese Berichte 19, 2463 [1886]; 21, 188 [1888]; 22, 1622 [1890].

zur Trennung dieser Verbindungen von den bei der Darstellung nebenher sich bildenden, die Krystallisation verhindernden Harzen gute Dienste leistet¹⁾. Die erwähnten auffallenden Löslichkeitsverhältnisse der aus *o*-Nitrobenzaldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen resultierenden Dinge, über die ich in einer baldigst folgenden Mitteilung berichten werde, legten die in der Folge sich bestätigende Vermutung nahe, daß diese Kondensation nicht in dem erwarteten Sinne verlaufe, und zwang mich, die Synthese des *o*-Nitrotriphenylmethans auf anderem Wege zu versuchen. Sie erwies sich als wohl ausführbar mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion aus *o*-Nitrobenzylidenchlorid und Benzol. Das so erhaltene *o*-Nitrotriphenylmethan entsprach denn auch in bezug auf seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure den gehegten Erwartungen.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Nitrobenzaldehyd, die das zu vorstehender Synthese benötigte *o*-Nitrobenzylidenchlorid liefern sollte, neben diesem in geringerer Menge eine Substanz ergab, die dank ihrer Schwerlöslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht isolierbar und durch ihr chemisches Verhalten als ein symmetrisch gechlorter Äther von der Konstitution



charakterisiert ist, entstanden nach der Gleichung:



Die Bildung analoger Verbindungen aus *m*- bzw. *p*-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid konnte nicht beobachtet werden. Dagegen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. K. Haas solche erhalten beim Erhitzen der Nitrobenzaldehyde mit Phosphoroxychlorid und einem indifferenten Lösungsmittel in geschlossenem Rohr auf 100°. Wir sind mit dem Studium dieser Reaktion noch beschäftigt.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M., die mir für diese Versuche reichliche Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd zur Verfügung gestellt haben, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Das Gleiche gilt vom Di-*p*-tolyl-phenyl-methan, für das ich in diesen Berichten 38, 85 [1905] eine analoge Darstellungsmethode angegeben habe. Mehrmaliges Waschen der Lösung des Kohlenwasserstoffs, wie sie die Kondensation unmittelbar ergibt, mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Behandlung mit Bisulfitlösung liefert ein ohne weiteres unter vermindertem Druck gut destillierbares Produkt.

o-Nitro-benzalchlorid.

15.1 g *o*-Nitrobenzaldehyd, in 50 g trockenem Benzol gelöst, werden mit 20.8 g Phosphorpentachlorid versetzt, wobei Erwärmung des Reaktionsgemenges möglichst durch Kühlen mit kaltem Wasser zu vermeiden ist. Nach ca. 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird etwa noch vorhandenes Phosphorpentachlorid durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Sodann entfernt man die wenigen, weißen, nadligen Krystalle, die sich beim Wiedererkalten der Flüssigkeit abscheiden, (s. unten) destilliert Benzol und Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und isoliert aus dem Rückstand das *o*-Nitrobenzalchlorid mittels Wasserdampfdestillation. Ausbeute 70—75 % der Theorie.

Citronengelbe Flüssigkeit, die unter einem Druck von 12 mm bei 143—144° (kurzes Thermometer, ganz im Dampf) unzersetzt siedet. In einer Kältemischung erstarrt sie zu nadligen Krystallen, deren Schmelzpunkt beträchtlich unter Zimmertemperatur liegt. Ihr Geruch ist in der Kälte nicht unangenehm, vielmehr eigentümlich aromatisch, in der Hitze dagegen stark stechend und die Schleimhäute reizend. Schon unter der Einwirkung des Lichtes bräunt sie sich allmählich; eine weitergehende Zersetzung erfolgt bei längerem Stehen an der Luft.

0.2067 g Sbst.: 0.3083 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 12.9 ccm N (20.5°, 726 mm). — 0.1822 g Sbst.: 0.2538 g AgCl.

C₇H₅O₂NCl₂. Ber. C 40.78, H 2.43, N 6.80, Cl 34.47.

Gef. » 40.68, » 2.55, » 6.90, » 34.46.

Gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewirkt unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung die Rückbildung von *o*-Nitrobenzaldehyd. Doch beträgt die Ausbeute an diesem wegen der gleichzeitig stattfindenden Verharzung nur ca. 40 % der Theorie.

 α, α' -Dichlor-2.2'-dinitro-benzyläther.

Zimmermann und Müller¹⁾ teilen mit, »ihr Versuch, aus Phosphorpentachlorid und *o*-Nitrobenzaldehyd das *o*-Nitrobenzylidenchlorid darzustellen, habe einen in Alkohol und Äther unlöslichen Körper geliefert, dessen Natur noch aufzuklären sei.« Die nähere Untersuchung dieser Substanz scheint aber unterblieben zu sein, wenigstens habe ich weitere Angaben darüber nicht auffinden können. Immerhin ist aus dieser kurzen Notiz in Zusammenhang mit dem Vorstehenden ersichtlich, daß Zimmermann und Müller *o*-Nitrobenzylidenchlorid nicht in Händen gehabt haben. Der von ihnen als unlöslich in Alko-

¹⁾ Diese Berichte 18, 997 [1885].

hol und Äther beschriebene Körper dürfte vielmehr identisch sein mit dem oben bereits erwähnten krystallinischen Nebenprodukt, das bei dem mitgeteilten Verfahren, allerdings nur in geringer Menge (5 % der Theorie), unter folgenden Versuchsbedingungen aber mit einer Ausbeute von durchschnittlich 29 % der Theorie erhalten wird.

30.2 g (2 Mol.) *o*-Nitrobenzaldehyd werden in 50 g trockenem Chloroform gelöst und mit 20.8 g (1 Mol.) gepulvertem Phosphorpentachlorid in mehreren Portionen unter guter Kühlung durch Kältemischung und öfterem Umschütteln versetzt. Nach weiterem etwa einstündigem Stehen filtriert man die ausgeschiedenen feinen Nadeln (10.3 g) von der dunkelroten Flüssigkeit ab und wäscht mit Äther gut aus. Das Filtrat liefert ca. 10.3 g (25 %) *o*-Nitrobenzalchlorid und 8.7 g (29 %) unveränderten Aldehyd.

0.2109 g Sbst.: 0.3639 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 14.1 ccn N (20.5°, 721 mm). — 0.2166 g Sbst.: 0.1742 g AgCl.

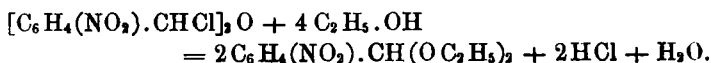
C₁₄H₁₀O₅N₂Cl₂. Ber. C 47.06, H 2.80, N 7.84, Cl 19.89.

Gef. » 47.06, » 3.02, » 7.88, » 19.90.

Die Löslichkeit der Substanz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, soweit diese nicht verändernd wirken, nur eine geringe. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten von Alkohol und Essigsäure befreiter Essigester.

Verhalten beim Erhitzen. 6 g der Substanz wurden unter vermindertem Druck auf ca. 200° (Thermometer im Metallbad) erhitzt¹⁾. Es trat plötzlich unter Chlorwasserstoffentwicklung eine lebhaftere Zersetzung ein, die durch Entfernung des Heizbades möglichst gemäßigt wurde. Der Zersetzungsrückstand ergab unter vermindertem Druck destilliert 2.3 g *o*-Nitrobenzaldehyd, d. i. nahezu die Hälfte (45 %) des zur Darstellung des Äthers theoretisch nötigen Aldehyds. Im Fraktionierkolben verblieben kohlige Massen.

Verhalten gegen Alkohol und Eisessig. Beide Solvenzien bewirken die Lösung der Substanz erst bei längerem Kochen. Aus der Eisessiglösung fällt Wasser *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Einwirkung von Alkohol verläuft nach der Gleichung:



Aus der sauer reagierenden alkoholischen Lösung wurde das Diäthylacetal des *o*-Nitrobenzaldehyds als ein schwach grün-

¹⁾ Kleine Mengen in üblicher Weise im Schmelzpunktbestimmungssapparat erhitzt, zersetzen sich bei 180° (unscharf).

lich-gelbes Öl isoliert, das unter einem Druck von 18 mm zwischen 154° und 156° (unkorr. kurzes Thermometer) destillierte und durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Alkohol und *o*-Nitrobenzaldehyd zu spalten war.

0.1795 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.2189 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 719 mm).

C₁₁H₁₅O₄N. Ber. C 58.67, H 6.67, N 6.22.

Gef. » 58.68, » 6.52, » 6.48.

Wie aus diesen Versuchen ersehen wird, ist das in der Verbindung enthaltene Chlor außerordentlich locker, also aliphatisch gebunden; auch die Verknüpfung der beiden Benzylidenreste ist so leicht lösbar, daß sie nur durch eine Sauerstoffbrücke bewerkstelligt sein kann. Beides weist auf die oben angegebene Formel hin. Die leichte Spaltbarkeit der Verbindung in Chlorwasserstoff und *o*-Nitrobenzaldehyd bezw. einfache Derivate desselben steht in Einklang mit dem analogen Verhalten des symmetrischen Dichloräthyläthers¹⁾.

Die Untersuchung der Substanz wird fortgesetzt.

o-Nitro-triphenylmethan.

20 g *o*-Nitrobenzalchlorid, in 150 g thiophenfreiem Benzol gelöst, werden im Laufe mehrerer Stunden mit 25 g Aluminiumchlorid versetzt. Durch Kühlung mit Wasser sorgt man dafür, daß das Reaktionsgemenge sich nicht über Zimmertemperatur erwärmt und behandelt nach zwei- bis dreitägigem Stehen in bekannter Weise mit salzsäurehaltigem Eiswasser. Von großem Vorteil hat es sich erwiesen, hierauf die das rohe *o*-Nitrotriphenylmethan enthaltende Benzollösung so lange mit konz. Schwefelsäure zu waschen (vergl. S. 4937—4938), bis diese nur mehr schwach gefärbt abläuft. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wird aus Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 55—70 % der Theorie.

0.1964 g Sbst.: 0.5683 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 706 mm).

C₁₉H₁₅O₂N. Ber. C 78.89, H 5.19, N 4.84.

Gef. » 78.92, » 5.33, » 4.96.

Glänzende, schwach gelbliche Täfelchen, aus Ligroin (Sdp. 100—140°) derbere Krystalle, die bei 93—94° schmelzen. Alkohol und hochsiedendes Ligroin lösen sie in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen nur wenig; etwas größer ist die Löslichkeit in kaltem Eis-

¹⁾ Lieben, Ann. d. Chem. 106, 337 [1858]; Geuther und Laatsch, Ann. d. Chem. 218, 18 u. f. [1883].

essig. Wie bei *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan erzeugt alkoholisches Kali in einer kalten alkoholischen Lösung keine Färbung¹⁾.

Die Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure lieferte das schon von Baeyer, Villiger und Bassett jun.²⁾ auf anderem Wege erhaltene Amidotriphenylmethan.

719. Wilhelm Traube: Über die Reduktion des Oxalesters.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam erhielt Löwig³⁾ den Desoxalester, $C_{11}H_{18}O_8$, welcher als ein Carboxäthylderivat des Traubensäureesters, als Carboxäthyl-traubensäure-triäthylester⁴⁾, $C_2H(OH)_2(COOC_2H_5)_3$ anzusehen ist.

Debus⁵⁾ zeigte dann später, daß Traubensäure auch selbst gebildet wird beim Behandeln des durch Alkohol verdünnten Oxalesters mit Natriumamalgam.

Das Hauptprodukt der Reduktion des Oxalesters war nach den Untersuchungen von Debus und den gleichzeitigen Arbeiten von Egghis⁶⁾ die Glykolsäure.

Ich habe die Einwirkung des Natriumamalgams auf alkoholische Lösungen des Oxalesters neuerdings untersucht, habe jedoch die Verarbeitung des Reaktionsproduktes in anderer Weise vorgenommen wie die genannten Chemiker und bin dabei zu Resultaten gelangt, die von den früher erhaltenen nicht unerheblich abweichen.

Dreiprozentiges Natriumamalgam zerfließt sehr rasch beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung des Oxalesters, ohne daß eine Gasentwicklung sich bemerkbar macht. Die Reaktion ist so heftig, daß der Alkohol bald ins Sieden gerät, wenn man das Eintragen des Amalgams einigermaßen rasch und, ohne die Flüssigkeit zu kühlen, vornimmt.

Es resultiert, nachdem auf ein Molekulargewicht Oxalester etwa zwei Atomgewichte Natrium in Form eines 3-prozentigen Amalgams verbraucht sind, eine braungelbe Flüssigkeit, aus welcher keinerlei

¹⁾ Vergl. das Verhalten von 9-Phenyl-2-nitrofluoren, Kliegl, diese Berichte **38**, 287, 294 [1905].

²⁾ Diese Berichte **37**, 3199 [1904].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **83**, 129 u. **84**, 1 [1861].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 146 [1879].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **166**, 109 [1872]. ⁶⁾ Diese Berichte **4**, 580 [1871].