universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Aldehyde

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

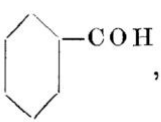
und Essigsäure oder Salzsäure dargestellt (vgl. auch D. R.-P. Nr. 79250).

Darstellung (nach D. R.-P. Nr. 27032). 100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden in einem eisernen, mit Ruhrwerk und Rückflusskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heiss gelöst sind. Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° C. erhitzt, und unter anhaltendem Ruhren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach etwa 48 stundigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduction der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufarbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Losung von dem Niederschlag und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Product zunachst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsaure von 1,18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelost. Die saure und filtrirte Losung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmahlichen Zusatz von Natronlauge fractionirt gefallt. Die Fractionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grune Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrosalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveranderter Ketonbase. Die restirende Losung wird dann durch uberschüssige Natronlauge vollends gefallt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° C. nicht ubersteigenden Temperatur getrocknet.

In derselben Weise verlauft die Darstellung des Tetraathyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraathyldiamidobenzophenon.

Die Base ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet kleine, bei 96° schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen in Eisessig sind intensiv blau gefärbt. Beim Kochen der Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit primären, secundären oder tertiären Aminen entstehen Leukobasen von Farbstoffen.

Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl: 

,

wurde zuerst aus dem in den bitteren Mandeln, Pfirsichkernen etc. vorkommenden Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, gewonnen, welches durch das auch in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin unter Aufnahme von Wasser in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O.$$

Er entsteht ausserdem durch Oxydation des Benzylalkohols und daher auch beim Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und salpetersauren

Salzen, z. B. den Nitraten des Bleies (Lauth und Grimaux), Kupfers oder Natriums, ferner beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser oder Alkalien, oder wenn man Benzalchlorid mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelt (Oppenheim).

Darstellung. (Technisch veraltet.) 1. Benzylchlorid (1 Thl.) und Salpeter, Bleinitrat ($1^1/_2$ Thle.) oder Kupfernitrat und Wasser (10 Thle.) werden mehrere Stunden am Rückflusskuhler gekocht, wahrend ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat hindurchgeht. Nach Beendigung der Reaction wird das Product zur Häfte abdestillirt und das ubergegangene, auf Wasser schwimmende Oel abgehoben und destillirt. Dasselbe besteht wesentlich aus Bittermandelöl. Um es rein zu erhalten, behandelt man es mit saurem schwefligsaurem Natrium, wäscht die entstehende Krystallmasse mit Alkohol und zersetzt sie mit Sauren oder Soda.

2. Hochsiedendes, Benzotrichlorid enthaltendes Benzalchlorid wird mit Natronlauge oder Kalkmilch in eisernen Kesseln, event. unter Druck, zersetzt. Hierauf wird mit Wasserdampf destillirt, wobei das Benzaldehyd übergeht und Benzoësäure als Salz zuruckbleibt.

Das Bittermandelöl bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 179 bis 180° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,053 besitzt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es geht schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter mit Oxydationsmitteln in Benzoësäure über. Durch alkoholisches oder besser wässeriges Kali wird es in Benzylalkohol und benzoësaures Kali übergeführt. Ammoniak erzeugt mit Benzaldehyd wesentlich Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5 . CH)_3N_2$. Aus Anilin entsteht unter Abspaltung von Wasser Benzylidenanilin: $C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_5$. Aus Benzaldehyd und *o*-Toluidin wird in analoger Weise das Benzyliden-*o*-toluidin: $C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_4 . CH_3$, erhalten. Von Phosphorsuperchlorid wird er in Benzalchlorid verwandelt. Wird der Benzaldehyd mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, so entsteht eine krystallinische, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindung von der Formel: $C_6H_5 . CH{<}^{SO_3Na}_{OH}$, welche durch Säuren oder Alkalien unter Rückbildung von Benzaldehyd Zersetzung erleidet. Wird Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gekocht, so entstehen Zimmtsäure und Wasser (Perkin). Analog wie essigsaures Natron verhalten sich die Salze anderer Fettsäuren. Aceton und Benzaldehyd condensiren sich in Gegenwart von Alkali zu Monobenzylidenaceton und Dibenzylidenaceton. Salpetersäure verwandelt den Aldehyd in ein Gemenge von *m*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd.

Phenole und Amine besitzen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, namentlich von Salzsäure oder Chlorzink, die

Fähigkeit, mit Benzaldehyd Condensationsproducte zu liefern. Anilin erzeugt Diamidotriphenylmethan, Dimethylanilin Tetramethyldiamidotriphenylmethan, woraus durch Oxydationsmittel Bittermandelölgrün gewonnen wird. Von den Dimethyltoluidinen liefern nur die Ortho- und die Metaverbindung Condensationsproducte.

Anwendung. Der Benzaldehyd dient besonders zur Darstellung von grünen Farbstoffen (Bittermandelölgrün und ähnlichen), Benzoësäure und Zimmtsäure.

Handelsproduct und Prüfung. Der Benzaldehyd kommt in ziemlich reinem Zustande in den Handel. Er enthält meistens Benzoësäure und gechlorte Benzaldehyde, resp. gechlorte Benzoësäuren, bisweilen auch Nitrobenzol. Bei seiner Prüfung wird der Siedepunkt (am besten im Kohlensäurestrome) und das specifische Gewicht bestimmt; von 176 bis 180° müssen 90 Vol.-Proc. übergehen. 100 ccm des Benzaldehyds müssen sich in 100 ccm einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium von 15° B. bei 40 bis 50° vollständig auflösen. Schüttelt man diese Lösung mit Aether, so wird etwa vorhandene Benzoësäure durch den Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers dürfen keine stechend riechenden Oeltröpfchen von Chlorbenzyl zurückbleiben. Ein Gehalt an Chlor wird durch Erhitzen einer kleinen Probe des Aldehyds mit einem Kügelchen Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Filtriren, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat nachgewiesen.

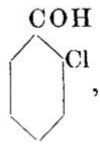
Der Benzaldehyd wird für Parfumeriezwecke bisweilen mit dem ihm ähnlich riechenden Nitrobenzol verfälscht. Das letztere unterscheidet sich von dem Benzaldehyd einmal dadurch, dass es stickstoffhaltig ist (Probe durch Glühen mit einem erbsengrossen Stückchen Natrium im Reagensglase und Prüfung auf Cyannatrium mit eisenchloridhaltigem Eisenvitriol und Salzsäure), dann dadurch, dass es durch Behandeln mit Natrium nicht angegriffen wird, während Benzaldehyd eine weisse, gelatinöse Masse (nach Church ein Gemenge der Natriumverbindung des Benzaldehyds mit der des Benzylalkohols) liefert, und dadurch, dass es durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Azoxybenzol verwandelt wird, während der Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesaure übergeht. Bourgoin[1]) vermischt, um Nitrobenzol im Bittermandelol zu erkennen, 2 Thle. Oel mit 1 Thl. Kalilauge; bei Gegenwart von Nitrobenzol färbt sich die Mischung grün. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere gelb, die obere grun gefarbt ist; nach mehrstundigem Stehen verwandelt sich die grüne Schicht in eine rothe.

Die Analyse einiger Handelsproducte gab folgende Resultate:

---

[1]) Ber. (1872) **5**, 293.

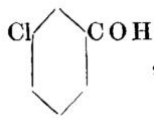
Nr.	Spec. Gew. bei 15°	Loslichkeit in $NaHSO_3$	Es gingen von 100 ccm uber bis					
			176°	177°	178°	179°	180°	181°
1	1,0525	gut	3	22	76	87	90	—
2	1,0515	„	2	13	71	85	90	—
3	1,055	nicht vollst.	6	15	57	79	87	90
4	1,055	gut	4	41	78	86	90	—
5	1,0515	fast vollst.	4	46	80	89	—	—
6	1,0575	gut	2	12	68	83	89	90

o-Chlorbenzaldehyd[1]: 

,

wird technisch durch Oxydation des *o*-Chlorbenzylalkohols (Engl. Pat. Nr. 11260 vom Jahre 1898) erhalten. Schmelzp. — 4°, Siedep. 213°.

Er dient als Ausgangsmaterial für die Benzaldehyd-*o*-sulfosäure (D. R.-P. Nr 88952).

m-Chlorbenzaldehyd: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 30329 und 33064 durch Chloriren von Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, z. B. von Chlorzink, mit oder ohne Jod erhalten. Derselbe Körper entsteht durch Ersatz der Amidogruppe in dem *m*-Amidobenzaldehyd durch Chlor nach der Methode von Sandmeyer. Letzteres Verfahren wurde den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning im D. R.-P. Nr. 31842 patentirt.

Darstellung. a) Nach D. R.-P. Nr. 33064. Man leitet durch eine gleichmässige Mischung von 50 bis 60 Thln. Chlorzink und 100 Thln. Benzaldehyd so lange Chlor, bis das Gewicht der Mischung sich um 32 Thle. vermehrt hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser und treibt den abgeschiedenen Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf uber. Durch Destillation wird derselbe von unverändertem Benzaldehyd und Dichlorbenzaldehyd (s. u.) befreit.

b) Nach D. R.-P. Nr. 31842. Man reducirt 50 Thle. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 225 Thln. Zinnchlorur und 300 Thln. Salzsaure, kuhlt die Losung auf 0° ab und lasst eine Auflosung von 23 Thln. Natriumnitrit in 90 Thln. Wasser langsam einfliessen. Die so erhaltene Losung von Diazobenzaldehydchlorid lässt man in eine siedende Lösung von Kupferchlorür einfliessen und treibt schliesslich den gebildeten Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf uber.

---

[1]) Ann. (1888) **247**, 368; (1890) **260**, 53; (1892) **272**, 148.

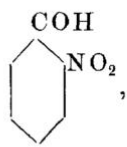
Der *m*-Chlorbenzaldehyd bildet eine farblose, bei 210 bis 213° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,246 bei 15°, deren Geruch demjenigen des reinen Benzaldehyds sehr ähnlich ist. Durch Behandeln mit Salpetersäure geht er vorwiegend in den bei 78° schmelzenden *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd über, welcher aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt und mit Aceton und Natronlauge in Chlorindigo verwandelt wird. Daneben entsteht ein isomerer, öliger Körper.

Dichlorbenzaldehyd: $C_6H_3Cl_2.COH$.

Ein Gemenge von isomeren Dichlorbenzaldehyden wird nach D. R.-P. Nr. 32238 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik aus dem rohen Dichlorbenzylidenchlorid erhalten, welches man bei der Einwirkung von Chlor auf Dichlortoluol (Siedep. 194 bis 200°) bei ca. 150 bis 170° darstellen kann.

Darstellung. Zur Umwandlung des Dichlorbenzylidenchlorids in den Aldehyd digerirt man das erstere mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid bei 40 bis 50° bis zum Aufhoren der Salzsäureentwickelung. Zur weiteren Reinigung wird der Aldehyd in die Disulfitverbindung umgewandelt und letztere in Gegenwart von Soda mit Wasserdampf behandelt. Der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Aldehyd wird scharf gepresst und destillirt. Hierbei geht die Hauptmenge bei 234° (uncorr.) uber.

Das Gemenge der Dichlorbenzaldehyde siedet der Hauptsache nach bei 234°. Darin befindet sich hauptsächlich ein bei 57 bis 58° schmelzender Dichlorbenzaldehyd. Wird letzterer bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure, welche aus 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Thln. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. besteht, eingetragen und das Reductionsproduct in Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein Orthonitrodichlorbenzaldehyd ab, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 136 bis 138° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Nitrokörper geht mit Aceton und Natronlauge in Tetrachlorindigo über.

o-Nitrobenzaldehyd: 

,

wird neben dem als Hauptproduct (100 bis 105 Proc.) entstehenden *m*-Nitrobenzaldehyd in geringerer Menge (20 bis 25 Proc.) beim Nitriren von Benzaldehyd erhalten. Er entsteht auch, wenn man

das *o*-Nitrobenzylchlorid nach D. R.-P. Nr. 48722 (s. u.) weiter verarbeitet oder aus ihm *o*-Nitrobenzylanilin darstellt, dasselbe zu *o*-Nitrobenzylidenanilin oxydirt und letzteres in *o*-Nitrobenzaldehyd und Anilin spaltet (vergl. D. R.-P. Nr. 91503, 92084, 93539, 97847 und 97948 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning). Er entsteht ferner durch Oxydation von *o*-Nitrobenzylalkohol (D. R.-P. Nr. 48722 und 104360) und *o*-Nitrozimmtsäure.

Darstellung. a) Aus *o*-Nitrobenzylchlorid nach D. R.-P. Nr. 48722.

Es hat sich herausgestellt, dass die Umwandlung des *o*-Nitrobenzylchlorids zu dem gewunschten Aldehyd glatt und gewohnlich ohne erhebliche Bildung von Nebenproducten verläuft, wenn man zunachst das Chlor ersteren Körpers durch entsprechende Elementgruppen ersetzt, namlich Aether, bezw. Saureester des Orthonitrobenzyls darstellt und die so erhaltenen Korper der Einwirkung von Oxydationsmitteln aussetzt. Ebenso haben sich das von S. Gabriel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 2228) beschriebene, aus Orthonitrobenzylchlorid dargestellte Orthonitrobenzylamin, sowie der daraus leicht darstellbare Orthonitrobenzylalkohol als passende Zwischenglieder fur die Ueberfuhrung des Orthonitrobenzylchlorids in Orthonitrobenzaldehyd erwiesen. Zweckmässig ist es auch, sich aus obigen Aethern, bezw. Estern durch Verseifung den Orthonitrobenzylalkohol darzustellen und diesen in Aldehyd zu verwandeln. Zu den genannten Zwecken ist besonders geeignet das bisher unbekannte Orthonitrobenzylacetat, indessen eignen sich auch *o*-Nitrobenzylsulfonsäure, *o*-Nitrobenzylthiosulfonsäure und deren Salze, *o*-Nitrobenzylbenzoat, *o*-Nitrobenzyloxalat, *o*-Nitrobenzylformiat, *o*-Nitrobenzylathylather u. s. w. im Gegensatz zum Chlorid gut zur Oxydation.

Beispiele: 1. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 60 Thln. Alkohol und 60 bis 70 Thln. entwässertem, essigsaurem Natron am Ruckflusskuhler während ca. 70 bis 80 Stunden gekocht; hierauf wird die Losung vom ausgeschiedenen NaCl entfernt, der Sprit abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser durchgeruhrt, wodurch das *o*-Nitrobenzylacetat als weisse Krystallmasse erhalten wird. Dasselbe enthält eine geringe Quantitat *o*-Nitrobenzylalkohol und Spuren von *o*-Nitrobenzylathyläther. Das Acetat ist leicht loslich in Alkohol, in Aether und in heissem, etwas schwieriger in kaltem Benzol. Aus letzterem Losungsmittel krystallisirt es in feinen, weissen Nadelchen [Schmelzp. 71°] [1]), die sich am Lichte rasch röthlich und schliesslich ganz dunkel färben. Im vorstehenden Beispiel kann das Natriumacetat durch andere Acetate, der Alkohol durch andere Losungsmittel, wie Eisessig, Holzgeist etc., ersetzt werden. Die Kochzeit wird abgekurzt durch Mehranwendung von Acetat oder Erhöhung der Siedetemperatur. Das *o*-Nitrobenzylbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich loslich ist, in gelben, verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkte 90° C. In kaltem Alkohol ist es schwer loslich.

2. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit 80 bis 100 Thln. neutralem Natriumsulfit oder entsprechenden Mengen eines anderen Sulfits und ca. 300 bis 400 Thln. Wasser wahrend 12 bis 14 Stunden unter lebhaftem Umrühren

---

[1]) Soll heissen Schmelzp. 36°.

auf ca. 60 bis 80° C. erwärmt. Aus der hellgelben Lösung krystallisirt *o*-nitrobenzylsulfosaures Natrium in glasglänzenden, flachen Spiessen oder auch in gelblichweissen, glänzenden Schuppen. Zusatz von NaCl vermehrt die Abscheidung. Aus heissem Alkohol (ca. 90proc.) krystallisirt das Salz in feinen, glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

3. 1000 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden in ca. 330 Thln. Alkohol gelöst und unter Zusatz von ca. 60 Thln. Sulfocyankalium am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse bleibt anfänglich ohne weitere Wärmezufuhr von aussen im schwachen Sieden unter starker Abscheidung von KCl. Nach mehrstündigem Kochen wird die Lösung von KCl getrennt, der Alkohol verjagt, worauf der Rückstand bei Zusatz von Wasser krystallinisch erstarrt. Das erhaltene *o*-Nitrobenzylrhodanid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Täfelchen von rhomboidischer Umgrenzung, Schmelzp. 68° C.

4. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 200 Thln. krystallisirtem Natriumhyposulfit und 100 Thln. Wasser während 12 bis 14 Stunden unter Umrühren auf 50 bis 60° C. erwärmt. Die Masse wird nach einigen Stunden dickflüssig durch die sich ausscheidenden, silberweissen, glänzenden Schüppchen von *o*-nitrobenzylthiosulfosaurem Natrium. Nach dem Erkalten ist besonders auf Zusatz von NaCl die Abscheidung der neuen Verbindung eine nahezu vollständige. Die wässerige Lösung scheidet beim Ansäuern nach längerem Stehen freie Säure in grossen, blätterigen Krystallen aus. In concentrirter, schwefelsaurer Lösung (z. B. in Schwefelsäure von 55 bis 60° B.) oxydirt sich die *o*-Nitrobenzylthiosulfonsäure in der Wärme mit NO_3H leicht zu *o*-Nitrobenzaldehyd unter theilweiser Abscheidung von Schwefel. Der *o*-Nitrobenzaldehyd wird aus obigen Körpern in folgender Weise erhalten.

5. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylacetat werden mit 250 Thln. Bleisuperoxydpaste von 51,3 Proc. PbO_2 und mit 250 Thln. Wasser gekocht. Nach sechs Stunden setzt man langsam 150 Thle. Essigsäure (von 40 Proc.) zu, nach weiteren drei Stunden Kochens wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung *o*-Nitrobenzaldehyd öl ig, später krystallinisch erstarrend ab. Derselbe wird nach bekannten Methoden gereinigt. *o*-Nitrobenzoësäure entsteht hierbei gar nicht oder doch höchstens in geringer Quantität. Das Bleisuperoxyd kann durch entsprechende Mengen anderer Oxydationsmittel, z. B. MnO_2, $K_2Cr_2O_7$ u. s. w., die Essigsäure durch andere Säuren ersetzt werden.

6. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylacetat löst man bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 700 Thln. Schwefelsäure (55 bis 60° B.). Nunmehr wird auf 35 bis 40° gesteigert und langsam unter beständigem Umrühren 30,5 bis 31 Thle. Salpetersäure (von 70 Proc.) oder äquivalente Mengen eines Nitrats zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stickoxydgas in regelmässigem Strome entweicht. Die Temperatur wird nun zweckmässig bei 37 bis 38° C. gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schliesslich die zuvor abgekühlte Lösung in ca. 2400 Thle. kaltes Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man von dem in hellgelben Nadeln ausgefallenen *o*-Nitrobenzaldehyd ab. Die geringen Antheile gelöst gebliebenen Aldehyds werden der verdünnten Schwefelsäure nach bekannten Methoden entzogen. Statt des *o*-Nitrobenzylacetats können auch andere hierher gehörige *o*-Nitrobenzylderivate verwendet werden. Die Oxydation der in Betracht kommenden *o*-Nitrobenzylderivate lässt sich auch mit Salpetersäure allein bewerkstelligen.

7. Will man, anstatt den Aldehyd direct aus den Aethern. bezw. Estern zu erzeugen, zuerst aus diesen den entsprechenden Alkohol herstellen, um letzteren alsdann nach bekannten Methoden in Aldehyd uberzufuhren (ein Verfahren, welches sich wegen der damit verbundenen Moglichkeit der Wiedergewinnung des angewandten Natriumacetats etc. besonders empfiehlt), so verfahrt man wie folgt: Die, wie unter 1. angegeben, vom NaCl entfernte Spritlosung wird allmahlich unter Umruhren und Kuhlhalten so lange mit wasseriger Alkalilauge versetzt, bis die Flussigkeit, die anfangs rasch wieder neutral reagirt, auch nach langem Stehen schwach alkalisch bleibt. Man tragt beispielsweise nach und nach 58 Thle. Natronlauge (von 40 Proc.) ein. Hierbei findet, sobald etwa das erste Drittel der Basis zugefügt ist, krystallinische Abscheidung statt, die schliesslich die ganze Flussigkeit breiig erfullt. Nach 24 Stunden wird der Sprit abdestillirt, vorher aber ebenfalls uberschussig vorhandenes Alkali neutralisirt. Zum Destillationsrückstande giebt man die zur Losung des Natriumacetats nothigen Mengen Wasser, wodurch der *o*-Nitrobenzylalkohol als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

8. Zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylalkohol aus *o*-Nitrobenzylamin lost man 100 Thle. des letzteren in ca. 1500 bis 2000 Thln. Wasser und 150 bis 200 Thln. Salzsäure (von 20° B.), versetzt in der Kalte allmahlich mit einer wasserigen Losung von 67 Thln. Kaliumnitrit und erhitzt hierauf langsam bis zum Kochen. Beim Erkalten scheidet sich der *o*-Nitrobenzylalkohol in Nadeln ab.

b) Nach D. R.-P. Nr. 104 360. Zur Erläuterung des Verfahrens diene folgendes Beispiel:

100 kg Chlorirungsol (enthaltend 40 bis 50 Proc. in der Seitenkette chlorirtes Product) werden mit Alkohol, beispielsweise mit 300 kg, und 25 bis 30 kg entwassertem Natriumacetat am Ruckflusskuhler wahrend 70 bis 80 Stunden gekocht. Nach erfolgter Umsetzung destillirt man den Alkohol ab und treibt mit Wasserdampf das unangegriffene Nitrotoluol über, wobei das *o*-Nitrobenzylacetat als olige, nach dem Abkuhlen krystallinisch erstarrende Masse zuruckbleibt. Die Verarbeitung des Acetats auf *o*-Nitrobenzylalkohol geschieht in der in Patent Nr. 48 722 beschriebenen Weise. Der *o*-Nitrobenzylalkohol wird abfiltrirt, gepresst und dann der Oxydation unterworfen.

c) Aus *o*-Nitrozimmtsaure[1]) (nach P. Friedlander u. R. Henriques).

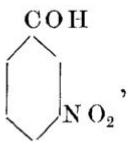
50 g *o*-Nitrozimmtsaure in dem rohen Zustande, wie sie aus den Fabriken bezogen werden kann, werden in $2^1/_2$ Liter Wasser suspendirt und mit Sodalosung neutralisirt. Hierauf wird cohrt und filtrirt, um die schmutzigen Materien, welche der rohen Saure stets beigemengt sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in einer grossen Stopselflasche mit 1 Liter Benzol versetzt und durch Eintragen von Eisstuckchen abgekuhlt. Man hat auch dafur Sorge zu tragen, dass spaterhin bei der Oxydation, bei welcher sich Wärme entwickelt, stets noch Eis in der Flasche vorhanden ist. Die Oxydation selbst fuhrt man so aus, dass man 1225 ccm einer kalt gesattigten. 6proc. Permanganatlosung in kleinen Portionen in die Oxydationsflussigkeit eintragt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit Flussigkeiten

[1]) Ber. (1884) **17**, 121.

eine Emulsion. Um die letztere zu entfernen, versetzt man den Inhalt der Flasche mit einer warmen Losung von 150 g schwefligsaurem Natron und so viel Salzsäure, bis sammtliches Mangansuperoxyd in Losung gegangen ist. Man erhalt so zwei Schichten und zwar eine wässerige und eine Benzolschicht, von denen die letztere Aldehyd enthält. Man befreit die Benzollosung von etwa darin vorhandenen Säuren durch Filtriren und Waschen mit Sodalösung und destillirt darauf das Benzol ab. Dabei bleibt der *o*-Nitrobenzaldehyd als ein Oel zuruck, welches bald krystallinisch erstarrt. Er wird durch Auspressen gereinigt Die Ausbeute betragt mehr als 75 Proc. der theoretischen Menge.

Der *o*-Nitrobenzaldehyd ist leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen, hellgelben, bei 46° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction liefert der *o*-Nitrobenzaldehyd je nach der Wahl des Reductionsmittels verschiedene Producte[1]); z. B. mit Zink und Salzsäure *o*-Amidobenzylalkohol, mit Zinkstaub und Ammoniak Anthranil: C_7H_5NO.

Mit Aceton und wenig Natronlauge liefert er *o*-Nitrophenyl-*β*-milchsäureketon, welches mit mehr Natronlauge in Indigo übergeht.

m-Nitrobenzaldehyd: 

,

wurde von Bertagnini zuerst durch Nitriren von Benzaldehyd dargestellt. Die beste Ausbeute (100 bis 105 Proc.) wird nach P. Friedländer und R. Henriques[2]) erhalten, wenn man Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure langsam einträgt und dabei die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigen lässt. Nach beendigter Reaction wird das erhaltene Product in Wasser gegossen. Der *m*-Nitrobenzaldehyd erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch, wird durch Absaugen von *o*-Nitrobenzaldehyd befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Benzol oder Ligroïn gereinigt. Er krystallisirt in hellgelben, bei 58° schmelzenden Nadeln.

p-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COH\\[4]NO_2\end{matrix}\right.$.

Der *p*-Nitrobenzaldehyd wurde wahrscheinlich schon 1868 von Beilstein und Kuhlberg[3]) beim Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Blei erhalten. Bestimmte Gewichtsverhältnisse

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 2105. — [2]) Ber. (1881) **14**, 2802. — [3]) Ann. (1868) **147**, 355.

wurden für dieses Verfahren 1880 von O. Fischer und Greiff[1]) angegeben; sie empfahlen 10 Thle. Nitrobenzylchlorid, 60 Thle. Wasser, 14 Thle. salpetersaures Blei und 10 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3. A. Faust empfahl, ihn durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten Lösung von Bleinitrat oder Kupfernitrat darzustellen.

Darstellung. Nach A. Faust. 10 Thle. *p*-Nitrobenzylchlorid, 50 Thle. Bleinitrat und 100 Thle. Wasser werden so lange gekocht, bis alles Nitrobenzylchlorid in den Aldehyd verwandelt ist, was in ca. 20 bis 24 Stunden eintritt. Man lasst erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen *p*-Nitrobenzaldehyd ab, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn darauf in Wasser durch Kochen auf und giebt so lange Sodalosung hinzu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Man filtrirt die kochend heisse Losung von dem kohlensauren Blei ab und lässt das Filtrat erkalten, wobei der *p*-Nitrobenzaldehyd sich in Nadeln oder in Blättchen abscheidet. An Stelle des Bleinitrats kann man auch Kupfernitrat anwenden, und zwar empfiehlt Faust 100 ccm einer gesättigten Losung von salpetersaurem Kupfer mit 10 g *p*-Nitrobenzylchlorid etwa 12 Stunden zu kochen, bis das *p*-Nitrobenzylchlorid verschwunden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie bei der vorigen Vorschrift angegeben wurde.

Der Paranitrobenzaldehyd ist wenig in kaltem Wasser, besser in heissem Wasser löslich. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Aus Wasser krystallisirt er in zolllangen, farblosen, dünnen Prismen, welche bei 107° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen ist er ziemlich schwer flüchtig.

Amidobenzaldehyde.

o-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[2]NH_2\end{cases}$,

entsteht am besten durch Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd.

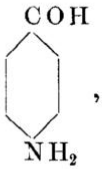
Darstellung. 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 50 g Eisenvitriol und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade bei 90 bis 100° digerirt und der gebildete Amidoaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Man unterbricht die Destillation, wenn die ubergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefarbt sind. Aus dem wasserigen Destillate scheiden sich beim Abkuhlen auf 0° ca. 30 Proc. des Aldehyds in glänzenden, weissen Blattchen aus; der Rest wird der Losung nach Zusatz von Kochsalz durch Aether entzogen.

m-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\[3]NH_2\end{cases}$,

entsteht durch Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd. In reinem Zustande wurde die Verbindung noch nicht dargestellt. Mit salpetriger Säure geht sie in *m*-Oxybenzaldehyd über.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 670.

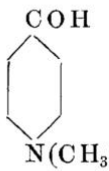
p-Amidobenzaldehyd: 

,

wurde von Gabriel und Herzberg[1]) aus *p*-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung desselben in das *p*-Nitrobenzaldoxim, dann in das *p*-Amidobenzaldoxim und Behandeln dieses mit Säuren erhalten.

Nach dem D. R.-P. Nr. 86874 (Geigy) kann der Körper aus *p*-Nitrotoluol durch Kochen mit Schwefel und verdünnter alkoholischer Natronlauge erhalten werden. Kalle u. Co. stellen nach ihrem D. R.-P. Nr. 89601 den *p*-Amidobenzaldehyd durch Erhitzen von *p*-Hydroxylaminbenzylalkohol (D. R.-P. Nr. 87972) mit Lösungsmitteln bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren oder Alkalien dar.

Zackige, flache, bei 69,5 bis 71,5° schmelzende Blättchen.

Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd: 

.

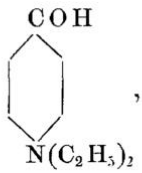
Chloral liefert in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin zwei Condensationsproducte, nämlich das bei 184° schmelzende Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan und das bei 111° schmelzende Dimethylamidophenyloxytrichloräthan. Nach Bössneck[2]) hat man es nun in der Hand, die Reaction so zu leiten, dass entweder vorwiegend der eine oder der andere Körper entsteht. Arbeitet man bei Wasserbadtemperatur und zwar in der Weise, dass man 10 Thle. Chlorzink in eine Lösung von 20 Thln. Chloralhydrat in 50 Thln. Dimethylanilin einträgt, so entsteht vorzugsweise die erste Substanz; die zweite, welche das Ausgangsmaterial für den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd bildet, entsteht beim längeren Stehen der Mischung bei ca. 50°. Durch Behandeln des Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird Chloroform und Dimethylamidobenzaldehyd erhalten.

Darstellung. 10 g Chloralhydrat werden in circa 40 g warmem Dimethylanilin gelost und in die erkaltete Mischung rasch und unter beständigem Umrühren 5 g pulverisirtes Chlorzink eingetragen. Man lasst das Gemisch 24 Stunden bei etwa 50° stehen, behandelt mit etwas Wasser und Ammoniak, bis alles Zinkoxyd in Losung gegangen ist, und schüttelt sodann

[1]) Ber. (1883) **16**, 2002. — [2]) Ber. (1885) **18**, 1516, (1886) **19**, 365.

die freien Basen mit Aether aus. Aus der ätherischen Losung wird der Aether verjagt und das im Ruckstande gebliebene Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Die zuruckbleibende, harzartige Masse wird beim Erkalten zähe. Man ubergiesst sie mit starker Salzsaure und befördert die Bildung des salzsauren Salzes der chlorhaltigen Base durch Erwarmen. Das Salz wird abgesaugt, aus heissem, mit Salzsaure angesauertem Wasser umkrystallisirt und schliesslich durch die theoretisch nöthige Menge Kalihydrat in alkoholischer Losung gespalten. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abdestillirt und der im Ruckstande bleibende Dimethylamidobenzaldehyd umkrystallisirt.

Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 73° schmelzen. Von Säuren wird er gelöst und durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Mit Dimethylanilin condensirt er sich zu Hexamethyl-*p*-leukanilin.

Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd: 

,

wird in ganz analoger Weise aus Diäthylanilin wie die vorige Verbindung aus Dimethylanilin erhalten. Man wendet 10 Thle. Chloralhydrat, 30 Thle. Diäthylanilin und 5 Thle. Chlorzink an und lässt zwei Tage bei ca. 40° stehen. Das Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ist ein gelbes Oel, welches mit Salzsäure unter Bildung des salzsauren Salzes erstarrt. Alkali bildet daraus den bei 41° schmelzenden *p*-Diäthylamidobenzaldehyd.

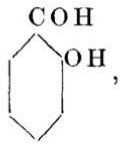
Oxybenzaldehyde.

Wie bereits erwähnt wurde, kann in das Phenol durch Einwirkung von Chloroform auf dasselbe die Gruppe — COH eingeführt werden. Der auf diese Weise erhaltene Oxybenzaldehyd ist jedoch kein einheitlicher Korper, sondern besteht aus einem Gemenge zweier Isomeren, nämlich aus *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und *p*-Oxybenzaldehyd. Die dritte Modification, der *m*-Oxybenzaldehyd, wird durch Behandeln des *m*-Amidobenzaldehyds mit salpetriger Säure erhalten.

Darstelllung von Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd[1]). 100 Thle. Phenol werden in 900 Thln. Natronlauge (mit ca. 33 Proc. NaOH) und 600 Thln. Wasser aufgelöst. Man erhitzt das Gemenge auf 50 bis 60° am Ruckflusskühler auf dem Sandbade und lasst 200 Thle. Chloroform all-

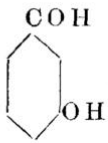
[1]) Ber. (1876) **9**, 824; (1877) **10**, 63, 213.

mählich zutropfen. Die Flussigkeit farbt sich zuerst gelb, dann immer dunkler und wird schliesslich braunroth. Nach circa sechsstundigem Kochen destillirt man die etwa noch vorhandenen Spuren von Chloroform ab, säuert dann mit Schwefelsäure an und leitet Wasserdampf durch die Flussigkeit. Dabei gehen unverandertes Phenol und Salicylaldehyd uber. Der Rückstand wird heiss filtrirt und liefert beim Erkalten resp. nach dem Concentriren der Lösung *p*-Oxybenzaldehyd. Phenol und Salicylaldehyd werden durch Behandeln in atherischer Losung mit saurem schwefligsaurem Natrium getrennt. Hierbei liefert der Salicylaldehyd eine krystallinische Verbindung, welche durch Behandeln mit Soda oder Schwefelsaure wieder zersetzt wird.

o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd): 

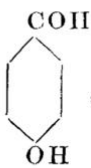
,

bildet ein farbloses, bei 196° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,1725 bei 15°. Beim Erhitzen mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid liefert er Cumarin. Chlorzink[1]) oder Phosphoroxychlorid[2]) entzieht dem Salicylaldehyd 1 Mol. Wasser und führt ihn in eine Substanz von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ über. Mit Methylphenylhydrazin entsteht das bei 74° schmelzende Agathin, welches gegen Rheumatismus empfohlen wird.

m-Oxybenzaldehyd[3]): 

,

ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Er ist ferner leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Mit neutralem, essigsaurem Blei entsteht in der wässerigen Lösung eine Fällung (bei *p*-Oxybenzaldehyd nicht). Durch Schmelzen mit Aetzkali geht er in *m*-Oxybenzoësäure über.

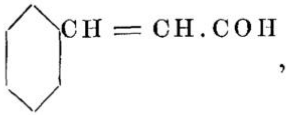
p-Oxybenzaldehyd: 

,

ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet feine, bei 116° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 502. — [2]) Ber. (1884) **17**, 770. — [3]) Ber. (1882) **15**, 2024; D. R.-P. Nr. 18016 vom 20. Sept. 1881.

Zimmtaldehyd:  ,

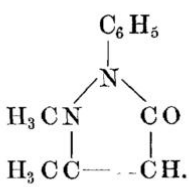
ist in Zimmtöl und Cassiaöl enthalten. Er kann künstlich aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge dargestellt werden.

Darstellung. 1. Aus Benzaldehyd. Ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd, 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. einer 10 proc. Natronlauge wird unter öfterem Umschütteln acht bis zehn Tage bei einer Temperatur von ca. 30° sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei 30 bis 40 mm Druck fractionirt. Das bei ca. 130° Uebergehende ist nahezu reiner Zimmtaldehyd [V. Krszysica[1])].

2. Aus Zimmtol. 50 Thle Zimmtol werden in alkoholischer Lösung mit 90 Thln. einer 50 proc. Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 ccm Bisulfitlösung werden 40 ccm concentrirte Schwefelsäure verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser angewendet. Der mit den Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wird mit Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im Vacuum rectificirt [G. Peine[2])].

Der Zimmtaldehyd bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches nicht unzersetzt flüchtig ist. An der Luft geht er in Zimmtsäure über. Oxydationsmittel liefern Benzaldehyd und Benzoësäure. Die Hydrazinverbindung schmilzt bei 168°.

Ketone.

Antipyrin[3]): 

Dieses bekannte, von Knorr entdeckte, auch unter den Namen Analgesin, Anodynin, Oxydimethylchinizin, Parodyn, Phenazon, Phenyldimethylpyrazolon, Phenylon und Sedatin in den Handel kommende Antipyreticum entsteht, wenn man das aus Phenylhydrazin und Acetessigester dargestellte Phenylmethylpyrazolon unter Druck bei 100 bis 120° methylirt.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 2117. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2109. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2597; (1884) **17**, 546, 2032; (1891) **24**, 3738; D. R.-P. Nr. 26429.