

Zone II reduziert Silbernitrat bei Zimmertemperatur nach einigem Stehen in der Kälte.

$C_{28}H_{48}O_2$	Ber. C 80,69	H 11,62	akt. H. 0,24%
	Gef. „ 81,01	„ 11,62	„ „ 0,22%

2 g dieser Fraktion wurden in das Allophanat verwandelt und dieses einmal aus Alkohol und einmal aus Essigester umgelöst. Krystallinen Habitus besass es nicht. Auch hier fiel die C-Bestimmung etwas zu hoch aus.

$C_{30}H_{50}O_4N_2$	Ber. C 71,66	H 10,03%
	Gef. „ 72,45	„ 10,30%

Die Verseifung des Allophanats ergab das Dimethyl-tocol als viscoses Öl, das sich in seinem gesamten Verhalten den anderen Tocopherolen ähnlich erwies.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

#### 140. Umwandlung von o,o'-Dinitro-tolan in eine Nitrosoverbindung durch unsymmetrische Halogenaddition

(10. Mitteilung über Acetylen-Derivate<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli, Hans Zaeslin und Friedrich Lang.

(25. VIII. 38.)

Während o,o'-Dinitro-tolan (I) bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther in normaler Reaktion zwei Bromatome an die Acetylenbindung anlagert<sup>2)</sup>, verhält es sich gegen Chlor völlig anders. Lässt man z. B. eine Lösung von einer Molekel Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter 40-stündigem Schütteln mit Glaskugeln oder 3-stündigem Erwärmen im Rohr auf 100° einwirken, so findet keinerlei Reaktion statt.

Behandelt man aber Dinitro-tolan (I) mit überschüssigem<sup>3)</sup> Chlor in Chloroform, so tritt schon bei Zimmertemperatur ein andersartiger und recht merkwürdiger Reaktionsverlauf ein, der zu prachtvollen grünen Krystallen führt. Die Reaktion ist charakteristisch für o,o'-Dinitro-tolan, denn sie tritt weder mit o,o'-Dinitro-stilben, das ein normales Dichlorid bildet, noch mit o,p-Dinitro-tolan ein; letzteres verharzt bei dieser Behandlung.

Die grünen Krystalle verdanken ihre Farbe einer neu gebildeten Nitrosogruppe; ihre Struktur hat sich nach eingehender Unter-

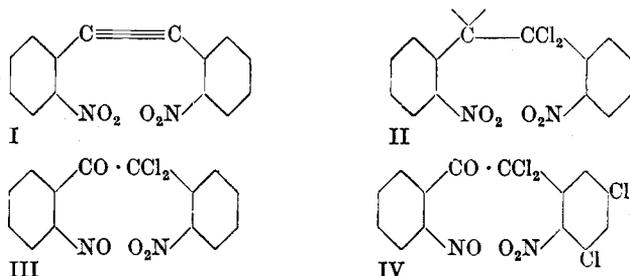
<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. 18, 853 (1935).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, B. 45, 1829 (1912); P. Ruggli, B. 50, 888 (1917).

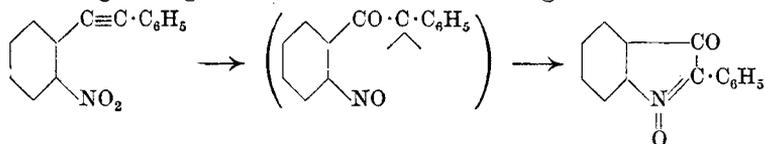
<sup>3)</sup> Lässt man ein Mol Chlor in Chloroformlösung (durch rasche Titration bestimmt) einwirken, so tritt dieselbe Reaktion wie mit überschüssigem Chlor ein, jedoch reagiert nur ein Teil der Substanz.

suchung entsprechend der Formel IV aufklären lassen. Die Umsetzung lässt sich am besten verstehen, wenn wir auf den früheren Befund von *P. Ruggli*, *E. Caspar* und *B. Hegedüs*<sup>1)</sup> zurückgreifen, wonach *o*-nitrierte Tolane mit gewissen Addenden so reagieren können, dass sich der Addend nur an das eine Kohlenstoffatom der Acetylenbindung anlagert, worauf das andere nunmehr stark ungesättigte („zweiwertige“) Kohlenstoffatom der Acetylengruppe von der *o*-ständigen Nitrogruppe ein Sauerstoffatom wegnimmt und sie als Nitrosogruppe zurücklässt, während es selbst in eine CO-Gruppe übergeht.

Ganz analog verläuft die Einwirkung von Chlor auf *o,o'*-Dinitro-tolan (I) unter einseitiger (unsymmetrischer) Addition<sup>2)</sup>. Die gebildete instabile Verbindung II addiert ein Sauerstoffatom der orthoständigen Nitrogruppe an ihr zweiwertiges Kohlenstoffatom unter Bildung der Verbindung III. (Übergang in IV siehe unten.)



Ein solcher Vorgang kann auch mit der gewöhnlichen Bildung der Isatogene aus *o*-nitrierten Tolanen verglichen werden, wenn man das Isatogen als Nitrosoverbindung ansieht, die durch Addition an einen ungesättigten Kohlenstoff unter Ringschluss stabilisiert ist.



Natürlich ist der Vorgang auch vergleichbar mit der bekannten Umlagerung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure unter dem Einfluss des Lichtes<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> Helv. **20**, 253 (1937); siehe dort die genaue Formulierung.

<sup>2)</sup> Über „molekulare Addition“ von Halogen vgl. *Wohl*, B. **52**, 52 (1919); dort frühere Literatur. Ferner sei auf die Arbeit von *Wittig* über die Polarisierbarkeit ungesättigter Bindungen hingewiesen, B. **69**, 471 (1936).

<sup>3)</sup> Vgl. auch neuere Untersuchungen zu dieser Reaktion, wie den Übergang von *o*-Nitrobenzal-dulcit in *o*-Nitroso-benzoesäure-dulcitetester; *Tanasescu* und *Macovski*, Bl. [4] **53**, 1097 (1934); C. **1934**, I, 1188.

Zahlreicher sind die Beispiele für Übertragung des Sauerstoffs einer Nitrogruppe auf o-ständige Substituenten in Gegenwart von Alkalien, wie den Übergang von o-Nitrophenyl-propionsäure in Isatin oder o-Nitro-toluol in Anthranilsäure, doch sollen diese Fälle nicht herangezogen werden, da die beschriebene Umwandlung ohne Alkali vor sich geht.

Kehren wir zu unserer Chlorierungsreaktion zurück, so werden nebenbei noch zwei Wasserstoffatome des einen Benzolkerns durch Chlor substituiert, so dass die Verbindung IV resultiert. Diese Substitution ist natürlich für die Hauptreaktion belanglos und wäre mithin uninteressant, wenn sie nicht zwei Eigentümlichkeiten hätte: einmal den leichten Verlauf dieser Substitution bei Zimmertemperatur in einem bereits nitrierten Benzolkern, vor allem aber die Tatsache, dass zwei Chloratome in ein und denselben Kern und zudem noch in die o- und p-Stellung zur Nitrogruppe eintreten. Diese Kernchlorierung dürfte kaum als nachträgliche Reaktion aufzufassen sein, sondern wird in irgend einem ungesättigten Zwischenstadium erfolgen.

Als Beweis für die Struktur IV des grünen Körpers führen wir folgende Tatsachen an.

1) Aus den Analysen geht einwandfrei hervor, dass zwei Chloratome als Addenden, zwei weitere dagegen als Substituenten für Wasserstoff eingetreten sind. Erstere beiden sind sehr labil, letztere hingegen bleiben bei allen Umsetzungen und Abbaureaktionen erhalten.

2) Durch Oxydationsmittel lässt sich die Nitrosogruppe des grünen Körpers zur Nitrogruppe oxydieren. Wir führten die Reaktion mit Chromtrioxyd in Eisessig aus, während andere Forscher meist Hydroperoxyd oder Sulfomonopersäure verwendeten<sup>1)</sup>. Das erhaltene 2,2'-Dinitro-3,5-dichlor-benzil-dichlorid V lässt sich weiter oxydieren. Dabei erhält man die „linke Hälfte“ der Substanz fast quantitativ als o-Nitro-benzoesäure (VI), wodurch gezeigt wird, dass der eine Kern halogenfrei ist. Die „rechte Hälfte“ wird hierbei total zerstört.

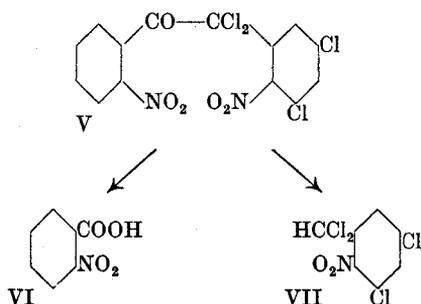
3) Nach vielen vergeblichen Versuchen, diese rechte Hälfte in Form eines definierten Spaltstücks zu fassen, gelang deren Isolierung durch eine Art Chloral-Chloroform-Spaltung. Eine solche Spaltung verläuft gewöhnlich unter dem Einfluss von Alkalien; im vorliegenden Fall wird sie zweckmässig durch kurzes Kochen mit wasserhaltigem Pyridin bewirkt<sup>2)</sup>. Sie veranlasst an der Mittelgruppe die Zerlegung in eine Säure und ein Benzalchlorid im Sinne des Schemas:



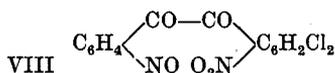
<sup>1)</sup> Vgl. *E. Bamberger*, B. **33**, 119 (1900); *E. Bamberger* und *R. Hübner*, B. **36**, 3805 (1933); *R. Kuhn* und Mitarbeiter B. **70**, 1316 (1937); **71**, 779 (1938).

<sup>2)</sup> Prinzipiell hiermit verwandt sind auch die von *Kao* und *Kung* beobachteten Spaltungen, die aber mit Natronlauge durchgeführt wurden. C. **1935**, II, 3380.

Dabei wird neben o-Nitro-benzoesäure auch die chlorierte (rechte) Hälfte der Molekel als Dichlor-nitro-benzalchlorid vom Smp. 45° gefasst. Ein Vergleich ergab schliesslich die völlige Identität mit dem von *F. Asinger*<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten 2-Nitro-3,5-dichlor-benzalchlorid (VII). Damit ist die Formel IV bewiesen.



Bei zahlreichen Umsetzungsversuchen anderer Art zeigt der grüne Körper die bekannte Empfindlichkeit der Nitrosogruppe. Im übrigen greifen fast alle Reaktionen an den mittleren Chloratomen an. Deren Labilität zeigt sich u. a. beim Erwärmen des grünen Körpers (IV) mit alkoholischem Silbernitrat, wobei 2 Mol Silberchlorid ausfallen. Der Versuch bezweckte eine Umwandlung der Gruppe CCl<sub>2</sub> in CO. Neben viel Harz konnten zwei Substanzen in kleiner Menge gewonnen werden. Die eine besteht aus farblosen Tafeln vom Smp. 179°, deren Analyse auf das erwartete Dichlor-nitro-nitroso-dichlor-benzil (VIII) stimmt, doch genügte die Menge nicht zur weiteren Untersuchung.



Die andere krystallisiert in gelblichen Nadeln vom Smp. 159° und ist mit der Formel C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vereinbar. Leider reichte auch hier die geringe Menge nicht zu nähern Untersuchungen aus.

Sehr charakteristisch verhält sich der grüne Körper (IV) gegen eine Lösung von Natriumjodid in Aceton<sup>2)</sup>, indem er unter gleichzeitiger Abscheidung von einer Molekel Jod seine beiden mittleren Chloratome ohne Ersatz verliert und in eine gelbliche Substanz vom Smp. 177° übergeht, die mit den Isatogenen verwandt ist. Wir werden in einer späteren Mitteilung auf diese Reaktion zurückkommen; an dieser Stelle ist sie nur insofern wichtig, als sie beweist,

<sup>1)</sup> *F. Asinger*, M. **63**, 385 (1934); C. **1934**, I, 2584. Einige Notizen über den 2-Nitro-3,5-dichlor-benzaldehyd sowie den isomeren 2-Nitro-4,5-dichlor-benzaldehyd finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> Vgl. *H. Finkelstein*, B. **43**, 1528, 1533 (1910).

dass sich die o-ständige Nitrosogruppe des grünen Körpers in (IV) auf der chlorfreien Seite der Molekel befindet.

Dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung sagen wir für die Bewilligung von Mitteln verbindlichen Dank.

### Experimenteller Teil.

o,o'-Dinitro-tolan (I).

Zur Darstellung verweisen wir auf die früheren Angaben<sup>1)</sup>. Wir erhielten aus 300 g technischem o-Nitro-benzaldehyd 280 g im Vakuum destilliertes o-Nitro-benzalchlorid und daraus 60 g reines, 2-mal aus Eisessig umkrystallisiertes o,o'-Dinitro-tolan. Smp. 189°, Löslichkeit 5 g in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig.

2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitroso-benzil-dichlorid („grüner Körper“) (IV)<sup>2)</sup>.

20 g o,o'-Dinitro-tolan werden mit 500 cm<sup>3</sup> Chloroform im Rundkolben gelinde erwärmt, wobei etwa die Hälfte in Lösung geht. Nach Erkalten auf Zimmertemperatur leitet man eine Stunde lang einen kräftigen Chlorstrom ein, wobei die Temperatur von selbst auf etwa 30° steigt und eine klare grüne Lösung erhalten wird, die man lose verschlossen noch 24—36 Stunden im Dunkeln im Eisschrank stehen lässt. Hierauf wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 25—50° bis auf etwa 50 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Es fallen grüne Krystalle aus, die abgesaugt und durch mehrmaliges Waschen mit wenig kaltem Aceton von etwas anhaftendem Harz befreit werden. Durch Eindunsten der Mutterlauge gewinnt man weitere Anteile, insgesamt 16 g oder 53 % der Theorie, die bereits praktisch rein sind und bei 137—138° unter Zersetzung schmelzen.

Die letzten Mutterlaugen hinterlassen ein braunes Harz oder Öl, das höhere Chlorierungsprodukte zu enthalten scheint, die jedoch nicht krystallisieren. Immerhin konnte durch Oxydation dieser Harze mit Salpetersäure u. a. ein aus Eisessig gut krystallisierender Körper vom Smp. 189° und der Formel C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> erhalten werden.

Der grüne Körper ist ziemlich empfindlich, kann aber zur Analyse durch Umkrystallisieren von je 3,5 g aus 30 cm<sup>3</sup> Benzol unter Vermeidung längeren Kochens umkrystallisiert werden. Bei ruhigem Stehen scheiden sich dicke grüne Kryställchen oder Warzen ab, die im braunen Exsikkator keine sichtbare Veränderung erleiden. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung bei 138°, bei langsamem Anwärmen einige Grade tiefer (Braunfärbung und Gasentwicklung).

0,1868; 0,1846 g Subst. gaben 0,2832; 0,2769 g CO<sub>2</sub> und 0,0253; 0,0274 g H<sub>2</sub>O  
0,1720 g; 34,575 mg Subst. gaben 10,6; 2,10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 735 mm; 10°, 714 mm)  
0,2089 g Subst. gaben 0,2939 g AgCl

C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Ber. C 41,18	H 1,47	N 6,86	Cl 34,80%
	Gef. „ 41,30; 40,91	„ 1,50; 1,66	„ 7,10; 6,88	„ 34,80%

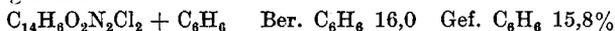
<sup>1)</sup> P. Ruggli und H. Zaeslin, *Helv.* **18**, 855 (1935).

<sup>2)</sup> Die Substanz hatte der eine von uns (P. R.) schon vor 26 Jahren in Händen; *A.* **392**, 97 (1912). Die damalige Analyse stimmte auf ein Produkt mit Krystallbenzol.

Nur frisch dargestellte Präparate sind analysenrein<sup>1)</sup>; nach wenigen Tagen zeigt sich bereits eine Abnahme im Chlorgehalt. Bei sehr langem Aufbewahren werden die beiden mittlern Chloratome unter Übergang in einen bei 177° schmelzenden gelblichen Körper völlig eliminiert.

Lässt man die Benzollösung des grünen Körpers rasch erkalten, so bilden sich an Stelle der dicken grünen Kryställchen zuweilen flache Nadeln oder Blättchen, die in kleinen Mengen nur hellgrün oder beinahe farblos erscheinen, aber beim Auflösen wieder dieselbe grüne Lösung geben. Sie enthalten 1 Mol Krystallbenzol, das beim Stehen unter Verwitterung entweicht.

0,582 g eines Präparates, das 3 Min. auf Ton abgepresst war, verloren in einigen Stunden 0,092 g Benzol.

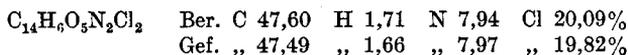


Die Bildung dieses Adduktes wird zweckmässig vermieden, da es beim Verwittern in ein feines Pulver übergeht, das zersetzlicher ist als die dicken grünen Krystalle.

Der grüne Körper ist leicht löslich in warmem Chloroform und Epichlorhydrin, weniger in Aceton, mässig in Alkohol und Äther. Zum Umkrystallisieren wurde ausser Benzol auch Petroläther benutzt, in dem die Substanz schwerer löslich ist.

Von chemischen Umsetzungen verlaufen glatt nur die Reaktion mit Natriumjodid und die Oxydation mit Salpetersäure. Viele andere Reaktionen verlaufen unter Bildung brauner Harze, namentlich bei Anwendung von Alkalien oder freien Aminen wie Anilin oder o-Phenylen-diamin. Relativ träge verliefen Umsetzungsversuche mit Anilin in Eisessig, Silberoxyd in Aceton oder Silberacetat in Eisessig. Krystallisierte Körper ergab noch der Umsatz mit alkoholischem Silbernitrat.

1 g der grünen Substanz (IV) wurde mit 20 cm<sup>3</sup> Alkohol und einer Lösung von 0,84 g Silbernitrat in 16 cm<sup>3</sup> Alkohol und 4 cm<sup>3</sup> Wasser eine Stunde lang gekocht. Nach Abfiltrieren des Silberchlorids krystallisierten zunächst 0,16 g farblose Tafeln vom Smp. 179°, dann 0,23 g gelbe Nadeln vom Smp. 159°. Erstere wurden aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert und gaben auf Dichlor-nitroso-nitro-benzil (VIII) stimmende Zahlen.



#### 2,2'-Dinitro-3,5-dichlor-benzil-dichlorid (V).

In einem mit Rührer versehenen Rundkolben erwärmt man die Suspension von 3 g feingepulvertem grünen Körper (IV) in 100 cm<sup>3</sup> über Chromtrioxyd destilliertem Eisessig mit einer Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 2 cm<sup>3</sup> Wasser 60—90 Minuten lang auf 60°, wobei allmählich eine klare, dunkelgrünbraune Lösung entsteht. Diese wird in einen Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, durch Waschen von Säure befreit und getrocknet. Das erhal-

<sup>1)</sup> Ein Dinitro-tolan-tetrachlorid würde sich nur durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden, ist aber nach Analyse, Farbe und Umsetzungen mit Sicherheit auszuschliessen.

tene Rohprodukt (2,1 g vom Smp. 110—115°) löst man in 8 cm<sup>3</sup> Aceton, filtriert und lässt eindunsten, wobei der Dinitrokörper (V) in farblosen Prismen vom Smp. 142° krystallisiert. Ausbeute 1—1,3 g.

5,048 mg Subst. gaben 7,335 mg CO<sub>2</sub> und 0,710 mg H<sub>2</sub>O  
 2,889 mg Subst. gaben 0,161 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 757 mm)  
 12,919 mg Subst. gaben 17,330 mg AgCl  
 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> Ber. C 39,63 H 1,43 N 6,61 Cl 33,46%  
 Gef. „ 39,63 „ 1,57 „ 6,47 „ 33,18%

Die Substanz spaltet — ebenso wie der grüne Körper — mit Natriumjodid in Aceton freies Jod ab; demnach ist die CCl<sub>2</sub>-Gruppe noch unverändert vorhanden.

Die Oxydation des grünen Körpers zu Dinitro-dichlor-benzil-dichlorid lässt sich auch mit konz. Salpetersäure ausführen, wobei ein Teil weiter zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert wird. Oxydationsversuche mit Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat mit oder ohne Eisessig ergaben neben 2 Mol Silberchlorid ein Gemisch von verschiedenen Säuren, die offenbar der chlorhaltigen Molekelhälfte entstammten. Die Ausbeute an o-Nitro-benzoesäure, welche der chlorfreien Molekelhälfte entstammt, entsprach nahezu der Theorie.

Aufspaltung des 2,2'-Dinitro-3,5-dichlor-benzil-dichlorids zu o-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-3,5-dichlor-benzalchlorid (VII).

2 g Substanz vom Smp. 142° werden mit 50 cm<sup>3</sup> Pyridin, dem man 10% Wasser zugesetzt hat, rasch bis zum Aufsieden erhitzt und nach Erkalten über Nacht stehen gelassen. Man giesst in 200 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure und äthert zweimal aus. Der Äther wird mit Wasser gewaschen und dann mit 10-proz. Sodalösung ausgeschüttelt, wobei o-Nitro-benzoesäure in Lösung geht, die sich mit Salzsäure ausfällen lässt (0,8—0,9 g) und nach Umkrystallisieren aus Wasser den Smp. 147° zeigt (Mischprobe).

Die Ätherlösung, welche noch das neutrale Spaltprodukt enthält, wird abdestilliert und der braune ölige Rückstand (1,4 g) durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Durch Kühlung kann man schon jetzt Krystallisation erzielen, doch wird das nunmehr farblose Öl zweckmässig mit Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen abdestilliert. Der ölige Rückstand (1 g) krystallisiert beim Kühlen und gibt nach Umlösen aus Petroläther farblose Krystalle vom Smp. 45°, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

4,708 mg Subst. gaben 5,275 mg CO<sub>2</sub> und 0,510 mg H<sub>2</sub>O  
 6,312; 3,391 mg Subst. gaben 0,287; 0,148 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 752 mm; 25°, 760 mm)  
 4,700 mg Subst. gaben 9,838 mg AgCl  
 C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub> Ber. C 30,56 H 1,10 N 5,10 Cl 51,59%  
 Gef. „ 30,57 „ 1,21 „ 5,26; 5,01 „ 51,78%

Die Mischprobe mit einem nach *F. Asinger* aus 2-Nitro-3,5-dichlor-benzaldehyd dargestellten Produkt ergab keine Depression.

Das vorliegende Nitro-dichlor-benzalchlorid zeichnet sich — wie manche ähnliche Körper — durch schwere Verseifbarkeit zum Aldehyd aus. Die Verseifung gelingt nur mit schwachem Oleum oder besser Monohydrat, nicht aber mit Silberacetat oder alkoholischem Silbernitrat.

#### Darstellung des 2-Nitro-3,5-dichlor-benzalchlorids (VII) nach *F. Asinger*<sup>1)</sup>.

Zunächst versuchten wir den scheinbar nächsten Weg, nämlich die Nitrierung des 3,5-Dichlor-benzalchlorids mit Salpetersäure ( $d = 1,48$ ) nach *F. Asinger* und *G. Lock*<sup>2)</sup> durchzuführen, erhielten aber nur ein Gemisch von 3,5-Dichlor-benzoesäure (Smp.  $180^{\circ}$ ) und 3,5-Dichlor-benzaldehyd (Smp.  $60^{\circ}$ ) neben Ausgangsmaterial.

Wir gingen daher zu dem andern Verfahren über, nach welchem das Dichlor-benzalchlorid zunächst einmal zu 3,5-Dichlor-benzaldehyd verseift wird. *Asinger* und *Lock*<sup>2)</sup> schlagen zur Verseifung ein 5—8-proz. Oleum vor, doch beobachteten wir schon bei Verwendung von 5-proz. Oleum starke Verharzung. Die besten Ergebnisse erzielten wir bei Anwendung von reinem Monohydrat. 20 g im Vakuum destilliertes 3,5-Dichlor-benzalchlorid werden bei  $0^{\circ}$  unter Rühren in 80 g Schwefelsäure-monohydrat eingetragen, wobei in kurzer Zeit eine dunkelbraune Lösung entsteht, die nach 8 Stunden bei Zimmertemperatur weiter gerührt und dann nach Angaben der genannten Autoren zu Dichlor-benzaldehyd aufgearbeitet wird.

Auch bei der Nitrierung dieses Aldehyds zu 2-Nitro-3,5-dichlor-benzaldehyd mussten wir die Vorschrift<sup>3)</sup> etwas ändern, um eine vollständig einheitliche Nitrierung zu erzielen: Man kühlt die Mischung von 50 cm<sup>3</sup> Monohydrat und 3 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) auf  $0^{\circ}$  ab und trägt portionsweise 5 g 3,5-Dichlor-benzaldehyd ein, wobei alsbald eine klare dunkelbraune Lösung entsteht, die man noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach Ausgießen auf Eis filtriert man den gelblichen Niederschlag ab, nimmt ihn in Äther auf, wäscht mit Soda und trocknet. Als Rückstand erhält man 5,8 g oder 92% der Theorie an Rohaldehyd vom Smp.  $88$ — $89^{\circ}$ . Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther steigt der Smp. auf  $91^{\circ}$ .

Schliesslich wird der o-Nitro-dichlor-benzaldehyd durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid in benzolischer Lösung nach *Asinger* in 2-Nitro-3,5-dichlor-benzalchlorid übergeführt.

#### Notiz über 2-Nitro-4,5-dichlor-benzaldehyd (IX).

Der Aldehyd vom Smp.  $73^{\circ}$  ist bereits bekannt<sup>4)</sup> und wurde für die vorliegende Arbeit von *R. Grand*<sup>5)</sup> dargestellt, da wir das Benzalchlorid dieses Aldehyds bei der Spaltung des grünen Körpers erwartet hatten. Man erhält den Aldehyd durch Nitrieren von 4,5(= 3,4)-Dichlorbenzaldehyd. Da aber hierbei ebenfalls 2-Nitro-3,4-dichlor-benzaldehyd entstehen könnte und ein Beweis für die

<sup>1)</sup> Sitzb. Akad. Wiss. Wien [Iib] **142**, 596 (1933); M. **63**, 385 (1934).

<sup>2)</sup> Sitzb. Akad. Wiss. Wien [Iib] **142**, 151 (1933).

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 596.

<sup>4)</sup> D.R.P. 254 467 der *I. G. Farbenindustrie A.G.*; Frdl. **11**, 289.

<sup>5)</sup> Wir danken Hrn. Dr. *R. Grand* bestens für seine Mitarbeit.

Stellung noch nicht geliefert ist, haben wir den Aldehyd mit ammoniakalischer Silbersalzlösung zur entsprechenden Nitro-dichlor-benzoesäure oxydiert und diese mit der von *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*<sup>1)</sup> dargestellten 2-Nitro-4,5-dichlor-benzoesäure (X) als identisch befunden, womit auch die Struktur des Aldehyds gesichert ist.



Zur Synthese des 4,5-Dichlor-2-nitro-benzaldehyds (IX), die über das 3,4-Dichlor-benzalchlorid bzw. dessen Vorstufe, das 3,4-Dichlor-toluol verläuft, müssen wir noch eine Bemerkung zur Darstellung dieses letzteren machen. Der kürzeste Weg benutzt die Chlorierung des Acet-p-toluidids, worauf die durch Verseifung regenerierte Aminogruppe mittels der Diazoreaktion ebenfalls durch Chlor ersetzt wird. Aber die genannte Kernchlorierung verläuft nicht so einheitlich wie man nach der Literatur erwarten konnte<sup>2)</sup>.

Wir haben daher einen andern längeren, bereits von *Cohen* und *Dakin*<sup>3)</sup> benutzten Weg bevorzugt, der eindeutig ist und von uns speziell für die Synthese des 3,4-Dichlor-toluols verbessert wurde. p-Acet-toluidid wurde nitriert und nach Verseifung der Acetylgruppe das 3-Nitro-4-amino-toluol mittels der Diazoreaktion in 3-Nitro-4-chlor-toluol übergeführt. Hierzu wurden 100 g Nitro-amino-toluol in einer Mischung von 170 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 130 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert und bei 0—5° mit 50 g Natriumnitrit in 250 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert. Die klare Diazolösung wurde in eine kochende Lösung von 33 g Kupfer(I)-chlorid in 300 cm<sup>3</sup> 25-proz. Salzsäure portionsweise eingetragen und das erhaltene braune Öl mit Wasserdampf destilliert. Nach Aufnehmen in Äther wurde es mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Rückstand im Vakuum destilliert. So erhielt man 78 g 3-Nitro-4-chlor-toluol vom Sdp.<sub>12</sub>130—133°.

Die Reduktion zu 3-Amino-4-chlor-toluol wurde so ausgeführt, dass man 200 g Eisenspäne mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 10 Minuten lang anzetzte und dann unter gutem Rühren in einer halben Stunde eine konz. alkoholische Lösung von 170 g 3-Nitro-4-chlor-toluol zutropfte. Nach weiterem 8-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde noch 1 Liter konz. Salzsäure zugesetzt, wenig unveränderter Nitrokörper mit Wasserdampf abgeblasen und darauf alkalisch mit Wasserdampf destilliert. Durch Aufnehmen in Äther, Trocknen und Destillation im Vakuum wurden 103 g 3-Amino-4-chlor-toluol (93%) vom Erstarrungspunkt 28° erhalten.

Die Überführung in 3,4-Dichlor-toluol erfolgte wieder durch Diazotieren und Eintragen in siedende salzsaure Kupfer(I)-chloridlösung. Die Aufarbeitung ergab auch in dieser Stufe eine gute Ausbeute, nämlich 77% der Theorie.

Insgesamt liessen sich aus 380 g p-Toluidin über 6 Stufen 240 g reines 3,4-Dichlor-toluol darstellen.

Das Dichlor-toluol wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Erdmann*<sup>4)</sup> in Dichlor-benzalchlorid übergeführt und dieses mit 98-proz. Schwefelsäure zum 3,4-Dichlor-benzaldehyd verseift.

Was schliesslich die im Patent nicht näher beschriebene Nitrierung zu 6-Nitro-3,4-dichlor-benzaldehyd (= 2-Nitro-4,5-dichlor-benzaldehyd) betrifft, so wurde sie in Schwefelsäure mit Mischsäure bei 30° ausgeführt; Rohausbeute 71%.

<sup>1)</sup> Helv. 19, 437 (1936).

<sup>2)</sup> F. Lellmann und C. Klotz, A. 231, 311 (1885).

<sup>3)</sup> Soc. 79, 1133 (1901).

<sup>4)</sup> A. 272, 148 (1892).

Die weiterhin untersuchte Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Benzol auf den sorgfältig gereinigten Aldehyd ergab ein Öl, dessen Analysenzahlen, namentlich in dem zu niedrig gefundenen Chlorgehalt, erheblich von denen des zu erwartenden Dichlornitro-benzalchlorids abwichen, obwohl unveränderter Aldehyd mit Bisulfit entfernt und das Öl durch zweimalige Wasserdampfdestillation und anschliessende mehrfache Destillation im Hochvakuum gereinigt war. Es scheint, dass gerade die Destillation eine Abspaltung von Chlor oder Chlorwasserstoff befördert<sup>1)</sup>.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

#### 141. Löslichkeitseigenschaften von Salzreihen mit gemeinsamem Anion<sup>2)</sup>

von W. D. Treadwell und A. Ammann.

(29. VIII. 38.)

Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze einer Säure bilden eine Mannigfaltigkeit, die man das Löslichkeitsbild der Säure nennen könnte. Während zum Beispiel zahlreiche Anionen mit den edleren Schwermetallen ihre schwerstlöslichen Salze bilden, ergibt eine kleine Gruppe von sehr stabilen Anionen ihre schwerstlöslichen Niederschläge mit den grossen zweiwertigen Ionen der unedelsten Metalle. So liessen sich noch eine Reihe allgemeinbekannte Charakterzüge im Löslichkeitsbild der wichtigsten Anionen aufzählen, obgleich die einzelnen Löslichkeiten als höchst charakteristische Merkmale der Salze erscheinen.

Man kann sich nun fragen, welche Züge im Löslichkeitsbild eines Anions aus den Eigenschaften der Kationen abgeleitet werden können und welche als charakteristisch für die Salze bezeichnet werden müssen.

Am einfachsten dürfte sich die Antwort gestalten, wenn wir je zwei Salze eines gegebenen Anions miteinander vergleichen. Weiter entsteht dann die Frage, ob und wie weit es möglich sein wird, für ein gegebenes Kation das Anion so zu wählen, dass eine spezifisch schwerlösliche Kombination entsteht, etwa derart, dass der Abstand seiner Löslichkeit von andern Salzen, z. B. mit den in der Spannungsreihe benachbarten Kationen besonders gross erscheint.

<sup>1)</sup> Ähnliche Beobachtungen ergaben sich bei der Darstellung der 2-Nitro-4,5-dichlor-benzoesäure; P. Ruggli und H. Zaeslin, *Helv.* **19**, 437 (1936).

<sup>2)</sup> Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 27. Februar 1937 in Bern.