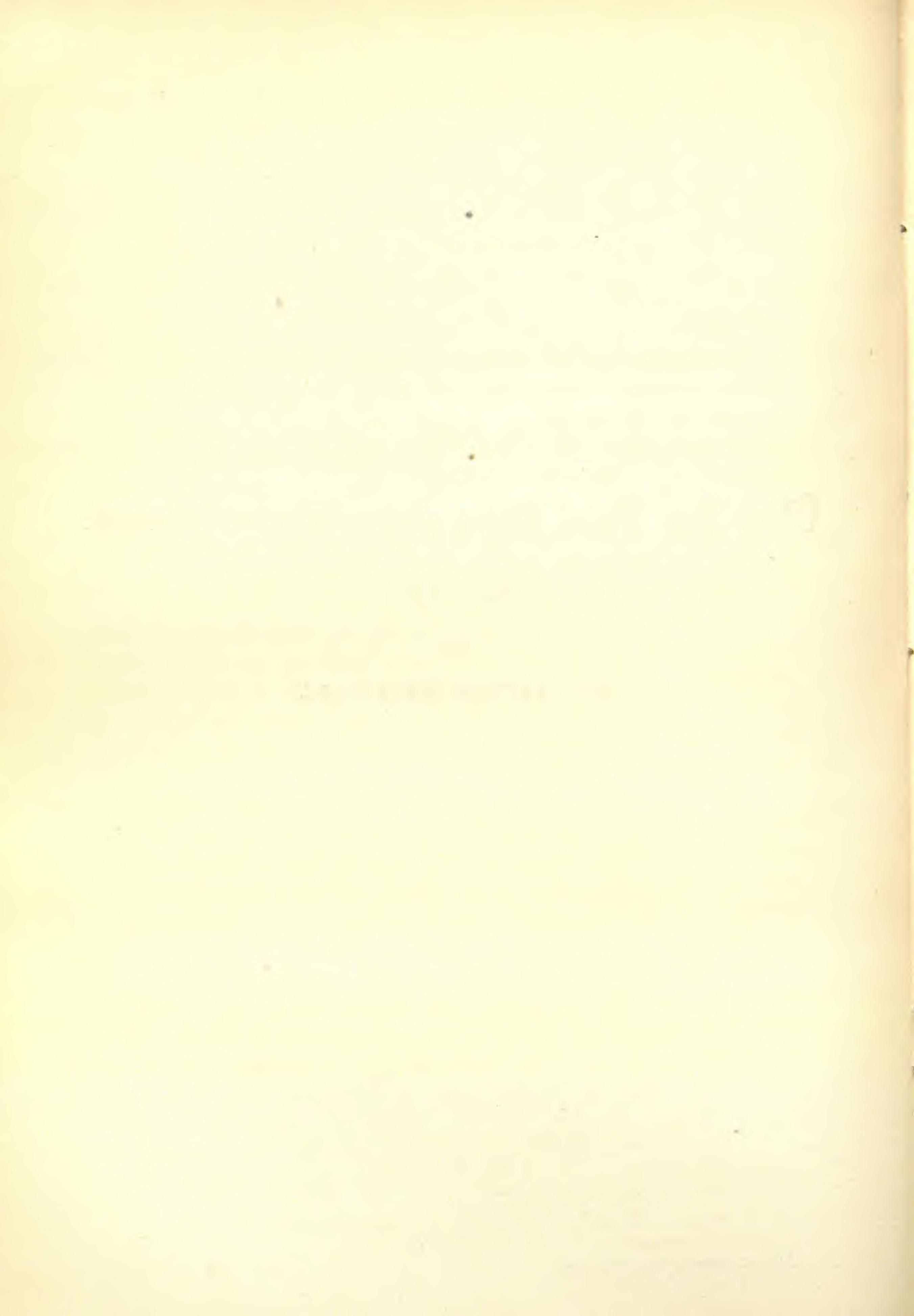
Über den Para-Nitro-alpha-Methyl-Zimmtaldehyd

von

Dr. Joachim Biehringer.



Anknüpfend an die im Tiemannschen Laboratorium von Krszycica ausgeführte Synthese des Zimmtaldehyds aus Benzaldehyd und Acetaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge, über welche G. Peine berichtete ¹), haben W. v. Miller und Kinkelin diese Kondensation einerseits mit substituiertem Benzaldehyd, andrerseits mit Homologen des Acetaldehyds versucht, in der Absicht, die so erhaltenen Verbindungen zur Darstellung substituierter Chinoline nach der von Döbner und v. Miller aufgefundenen Chinaldinsynthese zu verwerten ²).

Der ersteren Reihe gehört Kinkelins m-Nitrozimmtaldehyd an, welcher durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd in alkalischer Lösung dargestellt wurde 3). Schon vorher hatten v. Baeyer und Drewsen die entsprechende o-Verbindung gelegentlich der Versuche zur künstlichen Darstellung des Indigos auf analoge Weise erhalten 4).

Auf dem anderen Wege gelangten v. Miller und Kinkelin zu einer homologen Reihe des Zimmtaldehyds, welche den Wasserstoff in der α-Stellung zum Aldehydradikal durch Alkyl ersetzt zeigt ⁵). Sie stellten dieselbe her durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf die Homologen des Acetaldehyds bei Gegenwart von Natronlauge.

Die Kondensation geht hier im gleichen Sinne vor sich wie die zuerst von Würtz beobachtete Kondensation fetter Aldehyde unter sich. Doch ist es stets der aromatische Aldehyd, dessen Sauerstoffatom in die dem Aldehydradikal benachbarte Methylengruppe des aliphatischen Aldehyds eingreift und sich mit einem

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 17. Jahrg. S. 2117.

²⁾ Berichte 19. Jahrg. S. 525.

³⁾ Berichte 18. Jahrg. S. 483.

⁴⁾ Berichte 15. Jahrg. S. 2861; 16. Jahrg. S. 2205.

⁵⁾ Berichte 19. Jahrg. S. 525.

Wasserstoffatom desselben zu Hydroxyl verbindet. Indem sich nun die hiebei freiwerdenden C-Valenzen am Aldehydradikal des aromatischen Aldehyds und in der ehemaligen Methylengruppe des fetten Aldehyds gegenseitig sättigen, entsteht ein Kondensationsprodukt, das den Aldehyden der Milchsäurereihe zugehört:

Doch spalten alle diese Körper, die nach Würtzens Vorgang in Folge ihrer Eigenschaft zugleich Aldehyd und Alkohol zu sein, den Namen Aldole erhalten haben, sehr leicht Wasser ab, wodurch sie in ungesättigte Aldehyde übergehen:

$$\begin{array}{c|cccc}
C_6 & H_5 & & & C_6 & H_5 \\
\hline
CH & OH & & & CH \\
CH_3 & -C & - & H & & CH_3 & -C \\
\hline
CHO & & CH_0 & & CHO
\end{array}$$

A. v. Baeyer und Drewsen konnten ein solches Aldol, den Aldehyd der o-Nitrophenyl- β -Milchsäure, gelegentlich der oben genannten Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd isolieren.

Die Kombination beider Wege, Kondensation von substituiertem Benzaldehyd mit Homologen des Acetaldehyds, gestattet es, zu substituierten Homologen des Zimmtaldehyds zu gelangen, von welchen v. Miller und Kinkelin zunächst das m-Nitroderivat des α -Methylzimmtaldehyds darstellten, und zwar auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Zusammenbringen von m-Nitrobenzaldehyd und Propylaldehyd in alkalischer Lösung 6).

Es lag nahe, das so erhaltene Kondensationsprodukt mit reduzierenden Mitteln zu behandeln, um vielleicht auf diese Weise zu einem Vertreter der bislang nur spärlich vertretenen Gruppe der Amidoaldehyde zu gelangen 7).

. Die Reduktion wurde einmal mit Eisenvitriol und Ammoniak, dann mit Zinn und Salzsäure ausgeführt.

⁶⁾ Berichte 19. Jahrg. S. 530.

⁷⁾ Berichte 19. Jahrg. S. 1248.

Im ersten Falle entsteht ein wahrer Amidoaldehyd, der sich wegen seiner Unbeständigkeit nicht vollkommen rein erhalten läfst, sich aber durch seine Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin als Aldehyd und durch seine Fähigkeit, ein Acetylderivat zu bilden, als Amidokörper erweist.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ergab neben einem Öle ein krystallinisches, sauerstofffreies Produkt von basischem Charakter, das sich durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen vom Ausgangskörper unterscheidet:

$$C_{10} H_9 NO_3 + 8H = 3 H_2O + C_{10} H_{11} N$$

Dieses Reduktionsprodukt enthielt ebenfalls eine Amidogruppe, da es die Carbylaminprobe, sowie ein Acetyl- und Benzylidenderivat gab. Die Dampfdichte stimmt zu der obigen Formel.

Die von W. v. Miller und Kinkelin gegebene Erklärung des Vorgangs war folgende: Zunächst wird bei der Reduktion die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt und die doppelte Bindung der C-Atome durch Anlagerung von 2H in eine einfache verwandelt.

Dann erfolgt die Wasserabspaltung.

Der Ort der letzteren blieb längere Zeit zweifelhaft. Anfänglich nahmen sie an, daß dieselbe zwischen dem Sauerstoffatom des Aldehydradikals und 2 Wasserstoffatomen der zu letzterem in α -Stellung befindlichen Methylgruppe eintrete:

$$C_6 H_4 NH_2$$
 $C_6 H_4 NH_2$
 HCH
 $= H_2 O + HCH$
 $HC-CHH$
 CH
 CH
 CH
 CH

So merkwürdig letztere und die dadurch bedingte Konstitutionsformel mit einem dreigliedrigen Kohlenstoffringe auch war, so sprach für die in ihr vorhandene doppelte Bindung doch die leichte Addierbarkeit von Brom zu dem neuen Körper. Wasserstoff konnte hingegen nicht angelagert werden. Durch Oxydationsmittel wird sie völlig verbrannt.

Ihre richtige Beleuchtung erhielten diese Beobachtungen erst, als Hantzsch seine Synthese von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe aus Alkaliphenolaten und Chloracetessigester ⁸) veröffentlichte. W. v. Miller und Kinkelin erkannten sofort ⁹), daß hiebei ein ganz analoger Vorgang stattfinde, wie bei der Bildung jenes Reduktionsproduktes und erklärten die in letzterem Falle eintretende Wasserabspaltung nun in der Weise, daß der Sauerstoff des Aldehydradikales mit einem Wasserstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom und dem in der σ-Stellung zur Seitenkette befindlichen Wasserstoffatom des Benzolkernes als H₂O austrete, d. h. daß bei der Reduktion des m-Nitro-α-Methylzimmtaldehyds zugleich eine Kondensation der Seitenkette zu einem fünfgliederigen Ringe eintrete:

analog der Entstehung von Hantzschens \(\beta \- Methylcumarils\"aureester

Diese Anschauung hat in jüngster Zeit eine Stütze gefunden in Rosers Synthese von Indonaphtenderivaten. Roser behandelte Dibromzimmtsäure mit wasserentziehenden Mitteln und erhielt daraus, indem das Hydroxyl der Karboxylgruppe mit dem zur Seitenkette

⁸⁾ Berichte 19. Jahrg. S. 1290.

⁹⁾ ebendas. S. 1520.

in der o-Stellung befindlichen Wasserstoffatom des Kerns austrat, ein Dibromketoindonaphten 10)

In ähnlicher Weise reagieren, wie Roser später nachwies, auch andere Benzolabkömmlinge mit dreigliederiger Seitenkette, deren Schlufsglied ein Sauerstoffatom enthält 11).

Dieser Gruppe würde sich aber auch das durch v. Miller und Kinkelin dargestellte Reduktionsprodukt einreihen, das darnach aufzufassen wäre als ein Derivat des hypothetischen Kohlenwasserstoffes, den v. Baeyer und Perkin wegen seiner Beziehungen zu Naphtalin und Indol als Indonaphten bezeichnet haben 12), mithin als ein Amidomethylindonaphten.

Das eigenartige Verhalten dieses Körpers, sowie die verschiedenen Erklärungen, die hinsichtlich seiner Konstitution versucht worden sind, ließen eine Untersuchung der entsprechenden o- und p-Nitroverbindung des a-Methylzimmtaldehyds und ihrer Reduktionsprodukte von Interesse erscheinen. Möglicherweise gestatteten dieselben durch eine schärfere Charakterisierung ihrer Spaltungsprodukte einen besseren Einblick in die Konstitution der Verbindung, möglicherweise konnte aber auch die Stellung der Amidogruppe im Kern auf den Gang der Reaktion, insonderheit auf die Art und den Ort der Wasserabspaltung Einfluß üben.

Es wurde deswegen zuvörderst der p-Nitro- α -Methylzimmtaldehyd dargestellt und der gleichen Reaktion unterworfen. Die hiebei erzielten Ergebnisse erlaube ich mir im Folgenden vorzulegen.

¹⁰⁾ Berichte 20. Jahrg. S. 1273.

¹¹⁾ Berichte ebendas. S. 1574.

¹²⁾ Berichte 17. Jahrg. S. 122.

A. Darstellung des Ausgangsmateriales.

I. Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds.

Dieselbe geschah auf zweierlei Art:

- a) Aus p-Nitrobenzylchlorid durch Oxydation mit salpetersaurem Blei,
- b) aus dem Äthylester der p-Nitrozimmtsäure nach der Methode von Basler.
- a) Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds aus p-Nitrobenzylchlorid.

Letzteres wurde in der gewöhnlichen Weise durch allmähliches Eintragen von je 100 g Benzylchlorid in 400 g rauchende, durch Eis gekühlte Salpetersäure erhalten. Das unter starker Erwärmung entstehende, dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und sich selbst überlassen, worauf die Nitroverbindung in langen, verfilzten, gelblich gefärbten Nadeln auskrystallisierte. Auf ein Filter gebracht, gaben dieselben eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelben schweren Öles ab, das auf der Haut, zumal in der Kälte, unerträgliches, langandauerndes Brennen und Jucken veranlaßt und auch die Augen heftig angreift. Es enthält außer o- und m-Nitrobenzylchlorid 13) einen Teil der p-Verbindung gelöst, die beim Stehen in der Winterkälte auskrystallisiert.

Die Überführung des so erhaltenen p-Nitrobenzylchlorids, das nunmehr weißliche Nadeln mit fettigem Glanze darstellt, in den p-Nitrobenzaldehyd geschah durch Kochen desselben mit einer überschüssigen konzentrierten Lösung von salpetersaurem Blei.

Die Methode wurde zuerst von Lauth und Grimaux für die Darstellung von Bittermandelöl aus Benzylchlorid ¹⁴) angegeben, von O. Fischer und Greiff auf *p*-Nitrobenzylchlorid übertragen und verbessert ¹⁵). Später ist sie von Faust in Göttingen zum Gegenstand eines Patentes gemacht worden.

Nach dem von letzterem in seiner Patentschrift 16) angegebenen

¹³⁾ Beilstein und Geitner, Annalen der Chemie, 139. Bd. S. 337. – Kumpf, Annalen, 224. Bd. S. 98 ff.

¹⁴⁾ Annalen, 143. Bd. S. 80.

¹⁵⁾ Berichte, 13. Jahrg. S. 670.

¹⁶⁾ Beim Reichs-Patentamt eingereicht am 25. August 1885.

Verfahren wurden 100 g des Chlorids mit 500 g salpetersaurem Blei und 2 Liter Wasser in einem Kupferkolben am Rückflußkühler etwa 24 Stunden lang erhitzt. Schon nach kurzer Zeit trat neben nitrosen Gasen der charakteristische Geruch des Nitrobenzaldehyds auf.

Letzterer krystallisiert aus der erkaltenden Reaktionsflüssigkeit in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser nadelförmig aus. Er wird in heißem Wasser gelöst, durch Zusatz von etwas Soda von anhaftenden Bleisalzen befreit, heiß filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen.

Die so erhaltene Substanz war aber, wie sich bei Destillation derselben im Wasserdampfstrom herausstellte, durchaus kein reiner p-Nitrobenzaldehyd, sondern sie enthielt bedeutende Mengen eines anderen Körpers, welcher den Schmelzpunkt auch nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Weingeist auf 97° hält und die Lösungsfähigkeit derselben in den gebräuchlichen Mitteln, Wasser, Weingeist, Äther, Benzol u. a. erheblich steigert. Ob diese Beimengung p-Nitrobenzylalkohol ist, wie dies aus den Angaben von O. Fischer und Greiff hervorginge, oder ein anderer Körper, muß ich unentschieden lassen.

b) Darstellung des p-Nitrobenzaldehyds aus p-Nitrozimmtsäureäthylester.

Dieselbe wurde nach der von A. Basler 17) gegebenen Vorschrift ausgeführt.

110,5 g des Esters wurden in 1500 g englischer Schwefelsäure gelöst. In die so erhaltene Flüssigkeit wurden nach und nach 151 g feingepulverten Salpeters eingetragen, wobei starkes Aufschäumen und beträchtliche Erhitzung eintrat. Doch wurde der Baslerschen Anweisung entsprechend dafür Sorge getragen, daß diese Erwärmung nicht über 60—65° stieg.

Das dickliche Reaktionsprodukt wurde mehrere Stunden stehen gelassen und dann in etwa die zehnfache Masse Schneewasser gegossen, wobei sich der Aldehyd als eine sandige gelbe Masse abschied. Dieselbe wurde durch Leinwand filtriert, zur Trennung von unverändert gebliebener p-Nitrozimmtsäure mit einer dreiprozentigen

¹⁷⁾ Berichte, 16. Jahrg. S. 2714.

Sodalösung mehrere Stunden digeriert, abermals coliert, ausgewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Der erhaltene Aldehyd, welcher durch gelbe Farbe und eigentümlichen Geruch ausgezeichnet war, hatte schon nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 106°. Durch Destillation im Wasserdampfstrom läfst er sich in weißen Nädelchen erhalten.

Die Ausbeute erreichte die von Basler mitgeteilte Höhe (65-75 pc. der angewandten Menge) nicht.

II. Darstellung des Propionaldehyds.

Nach der Angabe von Lieben und Zeisel ¹⁸) wurden 100 g Gärungspropylalkohol in einer mit zwei an einander gesetzten Kühlern verbundenen Kochflasche auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt. Sodann wurde durch einen Tropftrichter allmählich die zur Oxydation der Hälfte des Alkohols nötige Menge Chromsäuremischung (82 g K 2 Cr 2 O 7, 109 g H 2 SO 4 conc. und etwas Wasser) zutröpfeln lassen.

Die einfallenden Tropfen werden sofort reduziert und sammeln sich unter dem Alkohol als grüne, fortwährend zunehmende Schicht an, während die obere Schicht durch das Entweichen von Aldehyd und Alkohol stetig abnimmt. Ist die Oxydation beendet, so wird im Destillat der entstandene Propionaldehyd von dem unverändert übergegangenen Alkohol durch oftmalige fraktionierte Destillation in etwas umständlicher Weise getrennt.

B. Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd zu p-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd

$$C_6H_4(\overline{NO_2}) - \overline{CH} = C(CH_3) - CHO.$$

Dieselbe wurde ganz analog der von W. v. Miller und Kinkelin vorgenommenen Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge nach der von Claisen 19) angegebenen Methode ausgeführt. Eine Änderung der dort beschriebenen Mengenverhältnisse war durch die geringere Löslichkeit des p-Nitrobenzaldehyds in Wasser, bezw. in verdünntem Weingeist, geboten.

¹⁸⁾ Monatshefte für Chemie, 4. Bd. S. 14. 1883.

¹⁹⁾ Annalen, 223. Bd. S. 139.

10 g p-Nitrobenzaldehyd wurden in 200 ccm Weingeist gelöst und die Lösung mit 200 ccm Wasser verdünnt 20). War das Ganze kühl geworden, so wurden 4 g Propionaldehyd und 7 g zehnprozentige Natronlauge zugefügt. Das Gemisch färbte sich im Augenblicke dunkelbraun, ward alsbald trübe und begann nach kurzer Zeit gelbe flockige Massen abzuscheiden, welche beim Stehen über Nacht die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die Ausscheidung ist in dem Falle eine vollständige, da der abfiltrierten Flüssigkeit durch Äther nur harzige Substanzen entzogen werden konnten.

Ein öliges Nebenprodukt, wie bei der Kondensation der m-Verbindung, wurde nicht beobachtet.

Die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt, das sich übrigens in ziemlich reinem Zustande abschied, betrug 8,5 g.

Dasselbe ist schwerlöslich in heißem Wasser und krystallisiert aus demselben in kleinen weißen Nadeln. Aus heißem Weingeist krystallisiert es in gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° liegt. In Äther, Benzol löst es sich leicht.

0,2777 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1229 g H₂O und 0,6378 g CO₂.

0,4623 g Substanz gaben bei 717 mm Luftdruck und 17° C. 31,2 ccm N.

Berechnet für C10 H9 NO3	Gefunden
C = 62.8 pc	62,62 pc
H = 4.7 pc	4,9 pc
N = 7.3 pc	7,4 pc

Das Kondensationsprodukt reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels und verbindet sich seiner Aldehydnatur entsprechend sehr leicht mit Phenylhydrazin zu einem tiefroten Körper, der in Weingeist schwerlöslich ist und aus diesem in roten, stark glänzenden Blättchen sich abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

0,1706 g Substanz gaben bei 26° C. und 724 mm Luftdruck 24,5 ccm N.

Berechnet für C_{16} H_{15} N_3 O_2 Gefunden N=14,9 pc 15,1 pc.

Die Kondensation des p-Nitrobenzaldehyds mit Propionaldehyd

²⁰⁾ Bei Zusatz von mehr Wasser begann sich der Aldehyd sofort wieder abzuscheiden.

war also ganz analog den bereits in der Einleitung erwähnten Fällen folgendermaßen verlaufen:

III. Überführung des p-Nitro- α -Methylzimmtaldehyds in die p-Nitro- α -Methylzimmtsäure.

Die Oxydation des Aldehyds zur Säure wurde in der gewöhnlichen Weise durch feuchtes Silberoxyd bewerkstelligt.

5 g p-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd wurden mit 7 g Silberoxyd einige Tage lang auf dem Wasserbade am Rückfluskühler erwärmt.

Das dabei entstehende Silbersalz der p-Nitro- α -Methylzimmtsäure schied sich zum größten Theile als unlöslich ab. Aus der überstehenden Flüssigkeit konnte durch Ansäuern und Ausäthern nur wenig ausgezogen werden.

Der Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei die Säure als Natriumsalz in Lösung ging.

Die braune Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser heiß abfiltriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Aus ihr schied sich ein Teil des Salzes in kleinen, grünlich glänzenden Blättchen ab.

Durch Zerlegen desselben mittels verdünnter Schwefelsäure wurde die freie p-Nitro- α -Methylzimmtsäure als ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Derselbe ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in verdünntem Weingeist und Äther.

Aus der weingeistigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von Wasser flockig ausgefüllt; beim Stehenlassen der Lösung scheidet sie sich hingegen in kleinen Wärzchen ab. Sie wurde durch Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Weingeist gereinigt.

Sie schmilzt unter Zersetzung bei 201°.

0,1774 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0732 g H₂O und 0,3784 g CO₂.

0,2665 g Substanz gaben bei 25°C und 724 mm Luftdruck 17 ccm N.

Berechnet für C10 H9 NO4	Gefunden
C = 58,0 pc	58,17 pc
H = 4,34 pc	4,6 pc
N=6,7 pc	6,8 pc

Die so erhaltene Säure ist ihrer Entstehung entsprechend als ein p-Nitroderivat der Phenylcrotonsäure oder Phenylmethakrylsäure aufzufassen, die zuerst von W. H. Perkin nach der von ihm entdeckten Synthese ungesättigter Säuren dargestellt wurde.

IV. Reduktion des p-Nitro-α-Methylzimmtaldehyds.

Von den beiden Reduktionsmitteln, welche v. Miller und Kinkelin beim m-Nitro- α -Methylzimmtaldehyd angewandt haben, wurde aus den schon in der Einleitung dargelegten Gründen bloß Zinn und Salzsäure in Betracht gezogen.

10 g Aldehyd wurden mit der zehnfachen Menge Weingeist übergossen, dann 40 g Zinn und 50 g rauchende Salzsäure zugegeben. Der Aldehyd löste sich unter starker Wärmeentwicklung mit rotbrauner Farbe. Als dann das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler weiter erhitzt wurde, nahm es nach und nach eine tiefdunkelrote Färbung an und behielt dieselbe auch während fast zweitägigem Kochen bei.

Zur Trennung von Zinn und zur Abscheidung der entstandenen basischen Körper wurde die Flüssigkeit in konzentrierte Natronlauge gegossen, wobei eine gelbbraun gefärbte, pulverige Masse aussiel.

Die Versuche, aus dem Niederschlage durch Behandlung mit Wasser, Weingeist, Äther, Benzol und Petroleumäther eine krystallisierbare Verbindung auszuziehen, blieben ohne Erfolg.

In verdünnten Säuren, in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. löst sich die Substanz mit dunkelroter Farbe; doch konnten aus keiner der Lösungen Krystalle erhalten werden. Auch auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung erfolgte bloßeine amorphe Ausscheidung. Das pikrinsaure Salz, durch Zusatz

von Pikrinsäure zum weingeistigen Auszug erhalten, war ebenfalls rot und amorph.

Eine Analyse des erhaltenen Produkts mußte in Anbetracht dieser Umstände unterbleiben.

Es konnte nur das eine mit Sicherheit festgestellt werden, daß dasselbe eine Amidogruppe enthält, da es die charakteristischen Reaktionen der primären aromatischen Amine gibt. Es läßt sich durch Behandlung der salzsauren Lösung mit salpetrigsaurem Natron diazotieren, wobei eine braungelbe, allerdings ebenfalls amorphe Diazoverbindung ausfällt. Es gibt mit Chloroform und Kalilauge die Hofmannsche Carbylaminprobe. Es vereinigt sich mit Essigsäureanhydrid zu einem ebenfalls nicht krystallisierenden Acetylderivat. Beim trocknen Erhitzen für sich zeigt es Geruch nach Anilin.

Aus all dem ergibt sich, dass bei der Reduktion wohl die Nitrogruppe des p-Nitro- α -Methylzimmtaldehyds in die Amidogruppe übergeführt worden war, dass aber sonst kein irgendwie gut charakterisierter Körper, mithin auch kein Indonaphtenderivat entstanden war.

München, chemisches Laboratorium der technischen Hochschule, im Juli 1887.

Nachschrift.

Seit dem Abschlusse vorliegender Arbeit sind von W. v. Miller und Rohde Beobachtungen über die Bildung von Indonaphten-(Inden)-derivaten aus Aldehyden veröffentlicht worden ²¹), welche das Nichtauftreten eines solchen bei der Reduktion des p-Nitro
α-Methylzimmtaldehyds völlig begreiflich erscheinen lassen. Die Überführbarkeit des aus der m-Verbindung erhaltenen Reduktionsprodukts in die 1, 2, 4-Chlorphtalsäure hat gezeigt, daß der Eingriff des Aldehydradikals in den Benzolkern in p-Stellung zur Amidogruppe erfolgt. Da aber diese in dem von mir untersuchten p-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd durch die Seitenkette besetzt ist, so konnte sich hier ein Indenderivat überhaupt nicht bilden.

Es ist also durch die vorstehende Arbeit der Theorie, die v. Miller und Rohde für die Indenbildung aufgestellt haben, eine neue Stütze gegeben.

²¹⁾ Berichte, 22. Jahrg. S. 1832 ff.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Naturhistorischen Gesellschaft Nürnberg

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 8

Autor(en)/Author(s): Biehringer Joachim

Artikel/Article: Über den Para-Nitro-alpha-Methyl-Zimmt-aldehyd 113-126