

### 37. A. Baeyer: Ueber die Reduction organischer Säuren.

Die Reduction organischer Säuren zu Aldehyden und Alkoholen ist eine Aufgabe, welche bisher nur in einzelnen Fällen und meist nur unvollkommen gelöst war.

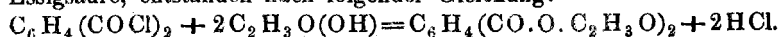
Der Widerstand, welchen die Säuren der Reduction entgegen setzen, ist ein sehr verschiedener, so zeichnet sich z. B. die Benzoesäure aus, durch die Leichtigkeit mit der sie auf verschiedenen Wegen in Bittermandelöl übergeführt werden kann. Die Phtalsäure ist von Kolbe und Wischin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Chlorid reducirt worden, und die Säuren der fetten Reihe von Linnemann durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Anhydride. Diese letztere Methode scheint nicht sehr zweckmässig zu sein, da ein Theil der Säure ganz verändert werden muss, um den Wasserstoff für den andern Theil zu liefern, und in der That erscheint die Ausbeute nach Linnemann's Angaben auch schlecht zu sein.

Ich habe bei den folgenden Versuchen die Chloride zum Ausgangspunkt gewählt und gesucht, ihnen Wasserstoff im statu nascendi zuzuführen, ohne dass sie dabei von einem der Wasserstoff liefernden Körper, angegriffen werden können. Es wurde dies durch Anwendung einer trocknen organischen Säure und eines Metalls erreicht.

Baldriansäurechlorid wirkt in der Kälte nicht auf trockne Oxalsäure und auch nicht auf Natriumamalgam ein, trägt man aber breiartiges 2procentiges Natriumamalgam in ein Gemenge des Chlorides mit Oxalsäure ein, so tritt eine Reaction ein, die mit gelinder Erwärmung verbunden ist. Man fügt allmählig neues Amalgam unter tüchtigem Umrühren hinzu bis die Masse sich in ein beinahe trocknes Pulver verwandelt hat und nicht mehr nach dem Chloride riecht. Die Erwärmung muss dabei sorgfältig vermieden werden. Nach Wasserzusatz und Neutralisation mit kohlenurem Natron geht ein Oel über, das Baldrianaldehyd, Amylalkohol, baldriansauren Amyläther und ein eigenthümlich riechendes höher siedendes Oel enthält. Die Produkte sind also wesentlich dieselben wie bei der Oxydation des Fuselöls. Diese Methode lässt sich voraussichtlich auch auf die homologen Säuren anwenden. Bei der Bernsteinsäure ist sie dagegen nicht anwendbar, weil die Masse sich zu sehr erhitzt. Nimmt man in diesem Falle ein Gemenge von Succinylchlorid und Bernsteinsäure, so verläuft die Reaction ohne zu große Erwärmung, ich habe den Vorgang aber nicht weiter verfolgt.

Das Chlorid der Phtalsäure konnte von Kolbe und Wischin durch Zink und Salzsäure reducirt werden, weil es mit Wasser sich nur langsam zersetzt, und weil es flüssig ist. Es lag mir daran eine Methode ausfindig zu machen, die auch auf feste Chloride anwendbar ist, und die zugleich den Einfluss der Wärme und des Wassers ausschließt.

Eisessig löst das Phtalsäurechlorid wie alle Chloride, die ich untersucht habe. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erwärmt man aber, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein schön krystallisirender Körper, der durch Wasser zersetzt wird und nichts anderes sein kann, als das gemischte Anhydrid der Phtal- und der Essigsäure, entstanden nach folgender Gleichung:



Natriumamalgam wirkt unter beträchtlicher Erwärmung auf Eisessig ein und verdickt sehr bald die Masse durch Ausscheidung von essigsauerm Natron, Aluminium, Zink und Eisen wirken in der Kälte gar nicht, Magnesium löst sich dagegen leicht, und, wenn man von außen für Abkühlung sorgt, ohne Erwärmung auf, und das gebildete essigsäure Magnesium bleibt zum größten Theil in der Essigsäure gelöst.

Nach diesen Beobachtungen wurde Phtalsäurechlorid in der etwa 20fachen Menge Eisessig gelöst, und allmählig die Hälfte des Gewichts Magnesium eingetragen, indem immer Sorge getragen wurde, daß ein Theil der Essigsäure krystallisirt blieb. Nach Neutralisation und Schütteln mit Aether wurde eine beträchtliche Menge eines wenig gefärbten Oeles erhalten, das nach einiger Zeit größtentheils krystallinisch erstarrte. Es enthielt eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, das nach Weichselholz roch, und annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids des Phtalalkohols



zeigte. Das Hauptprodukt war der Aldehyd der Phtalsäure mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung, die Kolbe und Wischin angeben. Es ist mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig, und zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, die vielleicht daher rührt, daß der Sauerstoff wie bei den Polymeren der einfachen Aldehyde sich so umgelagert hat, daß ein jedes Sauerstoffatom zugleich an zwei Kohlenstoffatomen befestigt ist:



### 38. N. Lubavin: Beiträge zur Geschichte des Pyrrols.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Pyrrol, welches bekanntlich bei der trockenen Destillation von schleimsauerm Ammoniak, Knochen, Steinkohlen u. s. w. entsteht, war bis jetzt verhältnißmäßig sehr wenig untersucht. Man wußte blos, daß seine Zusammensetzung  $C_4H_5N$  ist, daß es keine Salze giebt,