

Bedenkt man die reducirende Wirkung des Kaliumsulfhydrates, so kann man sich leicht eine Vorstellung von der Bildungsweise einer solchen Verbindung machen. Der durch das Kaliumsulfhydrat aus dem Chloralhydrat reducirte Aldehyd verbindet sich im Entstehungszustande mit einem Mol. Chloral und einem Mol. Schwefelwasserstoff. Von dieser Ansicht geleitet, habe ich Schwefelwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Molecüle Aldehyd und Chloral wirken lassen, ohne indess feste Producte dabei zu bekommen. Ebenso wenig führte die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Chloralhydrat zum Ziele; es schied sich dabei eine öartige, sehr unangenehm riechende Masse ab, unter vorheriger Bildung von Trichloroäthylsulfid, wie Wyss¹⁾ schon vermuthet hat; denn dieser Körper geht, einige Wochen mit Wasser in Berührung gelassen, in eine ähnlich riechende öartige Verbindung über. Chloracetyl löst die Verbindung unter Salzsäureentwicklung, doch verhinderte der Mangel an Material zu untersuchen, ob krystallinische Producte dabei entstehen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich die Untersuchung dieser Substanz zu unterbrechen; ich hoffe auf Grund späterer Versuche genauere Angaben über ihre Constitution machen zu können.

338. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVI; vorgetr. in der Sitzung von
Hrn. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit²⁾ den Verlauf der bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in alkalischer Lösung eintretenden Reaction dahin praecisirt, dass dadurch zwei isomere Aldehyde, Orthoxybenzaldehyd und Paroxybenzaldehyd, gebildet werden und dass unter dem wasserentziehenden Einflusse der starken Alkalilauge durch Wechselwirkung zwischen einem Theil der gebildeten salicyligen Säure und dem noch unzersetzten Phenol zugleich ein Farbstoff als Condensationsproduct entsteht. Wir haben den letzteren in Uebereinstimmung mit früher von Hrn. Guareschi gemachten Beobachtungen alsbald als Rosolsäure angesprochen, welche Annahme sowohl durch die von den HH. Liebermann und Schwarzer³⁾ mittlerweile ausgeführte Darstellung von Rosolsäure aus salicyliger Säure und Phenol mittelst

¹⁾ Diese Berichte VII. 211.

²⁾ Diese Ber. IX, 824.

³⁾ Diese Ber. IX, 800.

Schwefelsäure, als auch durch alle von uns mit dem obigen Nebenproducte angestellten Versuche im Allgemeinen bestätigt worden ist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der bei der Chloroformreaction aus Phenol entstehende Farbstoff ausser Rosolsäure ein schmutzig färbendes Harz enthält, von welchem die erstere nur äusserst schwierig zu trennen ist und welches die Krystallisirbarkeit derselben, wie auch ihre Farbnuance, solange noch Spuren davon vorhanden sind, nicht unerheblich beeinflusst. Da, wie wir beobachtet haben, der Paroxybenzaldehyd sich ebenfalls an derartigen farbstoffbildenden Reactionen, wenn auch weit langsamer und unvollständiger als die salicylige Säure, theilnimmt und dabei stets unrein färbende Producte liefert, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das oben erwähnte der Rosolsäure hartnäckig anhaftende Harz durch Condensation aus Phenol und dieser Verbindung entstanden ist.

Wir haben die Chloroformreaction Dank der Unterstützung, welche uns bei unseren Versuchen von den im Berliner Universitäts-Laboratorium arbeitenden HH. Hasse, Herzfeld, Lewy, Reimer II. und Schotten geworden ist, inzwischen auf eine grössere Anzahl von Phenolen ausdehnen können und dabei gefunden, dass dieselbe eine allgemeine ist, soweit im Benzolkern hydroxylierte aromatische Verbindungen in Betracht kommen; dagegen sind alle Bemühungen, in das Molecül der der Fettreihe angehörigen Alkohole in analoger Weise eine Aldehydgruppe einzuführen, bis jetzt gescheitert.

Wir haben aus den verschiedenen Kresolen eine Anzahl von Homologen der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds, aus Brenzcatechin den bei 150° schmelzenden Protocatechualdehyd, aus Resorcin einen bei 134—135° schmelzenden, gut krystallisirenden Aldehyd, aus Guajacol neben Vanillin einen zweiten isomeren Aldehyd, welcher flüchtiger ist als das Vanillin und dessen Eigenschaften vielfach mit denen der salicyligen Säure übereinstimmen, dargestellt und in letzterer Zeit auch Hydrochinon, Orcin, Thymol, Eugenol und die beiden Naphtole in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Die auf diese Weise sich in grösserer Mannigfaltigkeit ergebenden neuen Verbindungen erfordern jedoch zu ihrer genauen Charakterisirung längere Zeit; wir werden daher im Zusammenhang erst später über dieselben berichten können. Schon jetzt dürfen wir aber aus unseren Versuchen folgern, dass aus den einfacher zusammengesetzten Phenolen gewöhnlich, wie aus dem Phenol *par excellence* selbst, gleichzeitig zwei Aldehyde gebildet werden. Die Eigenschaften der so dargestellten Aldehyde, sowie ihre theilweise bereits erforschten Beziehungen zu Verbindungen von bekannter Constitution weisen deutlich darauf hin, dass sie stets entweder vom Orthoxy- oder vom Paroxybenzaldehyd abgeleitet werden müssen. Auf die vorwiegende Bildung von Derivaten des einen oder anderen Aldehyds üben nach allen bisherigen Beobachtungen

die verschiedenen Alkalien, Kalium- oder Natrium-hydrat, keinen Einfluss aus.

Da die im Benzolkern hydroxylierten aromatischen Verbindungen sämmtlich substituirte Phenole sind und sich mithin von dem gewöhnlichen Phenol nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle eines oder mehrerer der an den Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome des letzteren Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in ihren Molecülen vorhanden sind, so ist es natürlich, weil der einfachste Fall, dass die Chloroformreaction bei derartigen Substanzen dann immer genau ebenso wie bei dem Phenol verläuft, dieselben durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest in Abkömmlinge der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds verwandelnd, wenn in ihren Molecülen die substituierenden Atomcomplexe oder Atome anderer Elemente nicht mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, an welche die Aldehydreste im Phenol treten.

Der umgekehrte Fall, in welchem also bereits vorhandene Wasserstoff ersetzende Gruppen etc. den andringenden Aldehydresten im Wege stehen, kann bei den einfach substituirten Phenolen nur dann eintreten, wenn die substituierende Gruppe sich zum Hydroxyl in der Parastellung befindet, bei den zweifach substituirten, wenn dem Hydroxyl gegenüber eine der beiden substituierenden Gruppen die Parastellung einnimmt oder wenn beide zu demselben in der Orthostellung stehen, u. s. f.

In einem solchen Falle durfte entweder nur eines der beiden isomeren Aldehydoderivate entstehen oder die Wasserstoff ersetzende Gruppe, welche bereits zugegen war, musste durch den eintretenden Aldehydrest verdrängt werden.

Es ist dabei vorausgesetzt, dass nur das Hydroxyl der Phenole auf die in ihren Molecülen von den eintretenden Aldehydgruppen einzunehmenden Plätze bestimmend einwirkt, dass dagegen anderweitig vorhandene substituierende Gruppen hierbei ohne Einfluss sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Versuchen eine vollständig statthafte, soweit Kohlenwasserstoffreste (wie z. B. bei den Kresolen) und Methoxygruppen (wie z. B. bei dem Guajacol) in Betracht kommen; aber es war fraglich, ob andere substituierende Gruppen, durch deren Eintritt in das Molecül des Phenols der Charakter des letzteren erheblich verändert wird, ebenfalls ohne Einfluss sein würden.

In dieser Beziehung interessante Körper waren die carboxylierten Phenole, die aromatischen Oxysäuren, deren Eigenschaften verhältnissmässig weit von denen des gewöhnlichen Phenols abweichen. Nachdem von Hrn. Mendelsohn angestellte Versuche gezeigt hatten, dass Chloroform auf diese Verbindungen noch heftig einwirkt, haben wir die einfachen aromatischen Oxysäuren alsbald der Untersuchung nach der angedeuteten Richtung hin unterworfen. Wir haben dies umso-

mehr gethan, weil in diesen Substanzen das vor dem Eintritt der Aldehydgruppe vorhandene Carboxyl nach deren Eintritt unschwer entfernt werden kann, und daher in diesem Falle die Frage, ob ausschliesslich Abkömmlinge der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds gebildet werden, leicht experimentell zu beantworten ist.

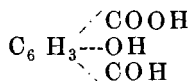
Die mit der Paroxybenzoësäure angestellten Versuche mussten ausserdem Aufschluss darüber geben, was geschieht, wenn eine Carboxylgruppe dem andringenden Aldehydrest im Wege steht.

Einwirkung von Chloroform auf Salicylsäure.

14 Theile reiner Salicylsäure wurden mit 25 Theilen festen Natriumhydrats, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser und 15 Theilen Chloroform 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man löste das Reactionsproduct in der 6—8fachen Gewichtsmenge Wasser und fügte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es entstand dadurch ein gelber Niederschlag. Das Ganze wurde darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher die soeben erwähnte Fällung sofort löste. Die durch partielles Abdestilliren des Aethers concentrirten Aetherauszüge schüttelte man mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche die in dem Aether gelösten Verbindungen zum grösseren Theil aufnahm und in ersterem nur unangegriffene Salicylsäure, gemengt mit harzigen Verunreinigungen zurückliess.

In der von dem Aether getrennten wässrigen Lösung wurde das Natriumhydrosulfit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es schied sich dabei eine grössere Menge eines krystallinischen Niederschlages ab. Nachdem die Flüssigkeit vollständig erkaltet war, trennte man dieselbe durch Filtriren von dem Niederschlage.

Paraldehydosalicylsäure
(Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.)



Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in viel siedendem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation gestellt. Es schied sich dabei nach kurzer Zeit eine Verbindung in langen, feinen, gelblich gefärbten Nadeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande erhalten wurde. Der neue Körper schmilzt bei 248—49° (uncorr.), ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, wird dagegen leicht von Aether und heissem Alkohol aufgenommen.

Die wässrige Lösung desselben wird nicht durch Natronlauge, durch Eisenchlorid aber tiefkirschroth gefärbt.

Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Verbindung sublimirbar, jedoch

scheint sie dabei eine geringe Zersetzung zu erleiden, da der Schmelzpunkt des Sublimats stets und zwar unregelmässig einige Grade niedriger gefunden wurde als der des aus Wasser oder Alkohol krystallisirten Körpers.

Die Substanz zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung und geht mit Natriumhydrosulfit leicht eine Verbindung ein, welche jedoch in Wasser unschwer löslich ist und nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen in Krystallen erhalten wird. Die neue Verbindung zeigt daher unverkennbar zugleich das Verhalten einer Säure und eines Aldehyds und der sich daraus ergebende Schluss, dass sie durch Eintritt einer Aldehydgruppe in das Molecül der Salicylsäure entstanden sein muss, wurde durch die damit angestellte Elementaranalyse bestätigt, welche zu folgenden Zahlen führte:

		berechnet	gefunden
C ₈	96	57.83 pCt.	57.65
H ₆	6	3.61 „	3.87
O ₄	64	38.56 „	—
	<u>166</u>	<u>100.00 pCt.</u>	

Es war nun noch festzustellen, von welchem der drei möglichen Oxybenzaldehyde die so erhaltene Aldehydosalicylsäure abzuleiten ist. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge der Säure durch Kochen mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat in ihr primäres Calciumsalz umgewandelt. Dasselbe ist ungemein löslich und erstarrt erst krystallinisch, wenn man das Wasser aus der Lösung durch Verdampfen fast vollständig verjagt hat. Das trockne, fein gepulverte Calciumsalz wurde innig mit einer dem darin vorhandenen Calcium äquivalenten Menge Calciumhydrat vermischt, darauf in dem drei- bis vierfachen Volum reinen Sandes vertheilt und das Gemenge schliesslich in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Man erhielt dabei ein öliges, nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Destillat, welches durch Auflösen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium u. s. f. von kleinen Mengen gleichzeitig gebildeten Phenols befreit wurde. Die so gereinigte Verbindung krystallisirte in feinen weissen Nadeln, zeigte den charakteristischen Geruch des Paroxybenzaldehyds und wurde auch durch den bei 115—116° liegenden Schmelzpunkt als solcher erkannt.

Es unterliegt danach keinem Zweifel, dass die Aldehydgruppe sich in der obigen Aldehydosalicylsäure in der Parastellung zum Hydroxyl befindet, wesshalb wir diese Säure als Paraldehydosalicylsäure bezeichnet haben.

Orthoaldehydosalicylsäure
 (Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.) $C_6 H_3 \begin{matrix} \nearrow COOH \\ \rightarrow OH \\ \searrow COH \end{matrix}$

Die von der Paraldehydosalicylsäure abfiltrirte Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren eine Verbindung als weisse, krystallinische Masse, welche in Wasser weit löslicher als die Paraldehydosalicylsäure war und durch ein häufig wiederholtes, rationell geleitetes Umkrystallisiren von Spuren anhaftender Paraldehydosalicylsäure getrennt wurde. Man gebrauchte bei dem Auflösen der Substanz in möglichst wenig siedendem Wasser die Vorsicht, stets eine kleine Menge derselben ungelöst zurückzulassen.

Die so dargestellte Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser, wie die Salicylsäure, beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln, so zwar, dass die Lösung schliesslich zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Sie schmilzt constant bei 166^0 (uncorr) und ist bei vorsichtigem Erhitzen auf eine etwas höhere Temperatur unzersetzt sublimirbar. Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid roth, jedoch nicht so tief dunkel wie die Paraldehydosalicylsäurelösung gefärbt. Die Substanz zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und vereinigt sich mit saurem, schwefligsaurem Natrium zu einer Doppelverbindung, welche ebenfalls nur bei Anwendung sehr concentrirter Natriumhydrosulfidlösung in Krystallen erhalten wird.

Die Analyse beseitigte die letzten Zweifel, dass die Verbindung eine mit der Paraldehydosalicylsäure isomere Aldehydosalicylsäure sei; es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

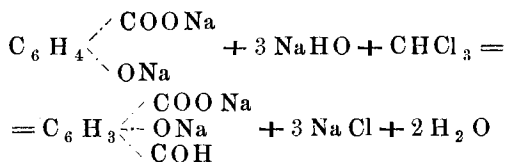
	berechnet	gefunden
C	57.83	57.64
H	3.61	3.98

Um zu entscheiden, ob die zweite Aldehydosalicylsäure, wie man nach den mit anderen Phenolen angestellten Versuchen vermuthen durfte, von dem Orthoxybenzaldehyd abzuleiten sei, wurde ihr primäres Calciumsalz dargestellt. Dasselbe ist in Wasser ebenso leicht löslich, wie das entsprechende Salz der Paraldehydosalicylsäure. Genau in derselben Weise, wie dies Seite 1272 beschrieben ist, der trocknen Destillation unterworfen, lieferte es ein stark nach Salicylaldehyd riechendes, selbst bei längerem Stehen nicht erstarrendes öliges Destillat. Durch Darstellung der Natriumhydrosulfid-doppelverbindung u. s. f. wurde daraus reine salicylige Säure erhalten.

Die zweite Aldehydosalicylsäure ist daher in der That ein Derivat des Orthoxybenzaldehyds, eine Orthoaldehydosalicylsäure. Die Chloroformreaction verläuft also bei der Salicylsäure genau ebenso

wie bei dem Phenol, ohne dass das vorhandene Carboxyl irgend einen Einfluss auf die von den eintretenden Aldehydresten dem Hydroxyl gegenüber einzunehmenden Plätze ausübt.

Die Bildung der Aldehydosalicylsäuren lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Einwirkung von Chloroform auf Paroxybenzoesäure.

14 Theile Paroxybenzoesäure wurden mit 25 Theilen festen Natriumhydrats, welche man zuvor in 50 Theilen Wasser gelöst hatte, und 15 Theilen Chloroform 8—9 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dem mit der 5—6 fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Reactionsproduct entzog man nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Hilfe von Aether die darin enthaltenen organischen Verbindungen. Die ätherische Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefeligsurem Natrium geschüttelt und hinterliess danach beim Abdstilliren des Aethers nur unangegriffene Paroxybenzoesäure, welcher Spuren eines amorphen Harzes beigemischt waren¹⁾. Die von der ätherischen Lösung getrennte natriumhydrosulfithaltige Lösung versetzte man im gelinden Ueberschuss mit verdünnter Schwefelsäure und leitete Wasserdampf ein, bis die in Freiheit gesetzte schweflige Säure nahezu vollständig verjagt war. Es krystallisirte dabei eine Verbindung in graugelben Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrte. Nach längerem Stehen trennte man die ausgeschiedene Substanz durch Abfiltriren von der Lösung.

Orthoaldehydoxydracylsäure
(Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen.) $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{COH} \end{array}$

Die auf dem Filter zurückgebliebene Verbindung wurde nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt; bei dem Erkalten schied sie sich in dünnen, baumartig verwachsenen, hellgelb gefärbten, prismatischen Krystallen

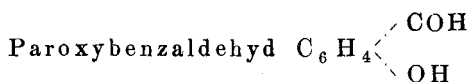
¹⁾ Es ist bemerkenswerth, wie sehr derartige harzige Verunreinigungen, wenn sie auch nur spurenweise vorhanden sind, die äusserlichen Eigenschaften der organischen Säuren ändern; wir haben die nämliche Beobachtung nicht nur bei der Salicylsäure, von der dies bekannt ist, sondern auch bei der Paroxybenzoesäure und Vanillinsäure gemacht und sind dadurch zuweilen vorübergehend zu der irrthümlichen Annahme veranlasst worden, es nicht mit diesen Säuren selbst, sondern mit Umwandlungsproducten derselben zu thun zu haben.

aus. Dieselben schmelzen bei 243—244° (uncorr) und sublimiren, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, unzersetzt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Die Substanz ist in Chloroform und kaltem Wasser wenig, mehr in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Sie zersetzt Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und verbindet sich mit Natriumhydrosulfit; die so entstehende Doppelverbindung ist leicht löslich und bis jetzt nicht in fester Form beobachtet worden.

Nach dem beschriebenen Verhalten muss auch diese Säure als eine Aldehydoxybenzoesäure angesprochen werden, welche Schlussfolgerung durch die Analyse vollkommen bestätigt worden ist. Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57.83 pCt.	57.64.
H	3.61 „	3.86.

Das primäre Calciumsalz der Aldehydoparoxybensäure, durch Kochen der Säure mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat dargestellt, ist schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus, wenn man Lösungen desselben eindampft, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne krystallinische Schicht zeigt. Aldehydoparoxybenzoesaures Calcium liefert, in geeigneter Weise der trocknen Destillation unterworfen, salicylige Säure neben kleinen Mengen von Phenol, ein Beweis, dass in der Aldehydoparoxybenzoesäure der Aldehydrest und die Hydroxylgruppe sich in der nämlichen Stellung zueinander wie im Salicylaldehyd befinden; wir haben die Verbindung daher Orthoaldehydoxydracylsäure genannt.



Die von der Orthoaldehydoxydracylsäure abfiltrirte Lösung wurde durch mehrfaches Ausschütten mit Aether erschöpft.

Die vereinigten Aetherauszüge hinterliessen beim Abdestilliren des Aethers eine krystallinische, gelblich gefärbte Masse, welche noch erhebliche Mengen der Orthoaldehydoxydracylsäure enthielt, welche aber durch einen, wenn auch schwachen, so doch charakteristischen Geruch die gleichzeitige Anwesenheit eines zweiten Körpers, des Paroxybenzaldehyds, verieth. Letzterer war, obschon er in Wasser leichter löslich ist als die Orthoaldehydoxydracylsäure, von dieser durch blosses Umkrystallisiren nicht vollständig zu trennen. Die Trennung beider voneinander gelang schliesslich in folgender Weise: Ein fein gepulvertes, allem Anschein nach an Paroxybenzaldehyd reiches Material, welches man durch wiederholtes Auflösen des obigen Gemisches in wenig

Wasser unter Zurücklassung der schwerlöslichen Antheile und nachheriges Abdampfen erhalten hatte, wurde mit 80—100 Theilen kalten Wassers übergossen und die Flüssigkeit darauf nach und nach mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, als das am Boden befindliche Pulver sich noch unter Aufperlen auflöste. Man brachte die letzten Reste durch gelindes Erwärmen in Lösung und fügte schliesslich einen sehr geringen Ueberschuss von Sodalösung hinzu, indem man jedoch wohl Acht gab, dass die Lösung auf Lackmuspapier noch deutlich sauer reagirte.

Wässrige Lösungen des Paroxybenzaldehyds geben den letzteren beim Schütteln leicht an Aether ab und zeigen eine deutlich saure Reaction; wenn man sie aber, bis das nicht mehr der Fall ist, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, so ist denselben der Paroxybenzaldehyd, obwohl dieser, ebenso wie Phenol, Sodalösung nicht unter Aufbrausen zersetzt, durch Schütteln mit Aether nicht mehr vollständig zu entziehen.

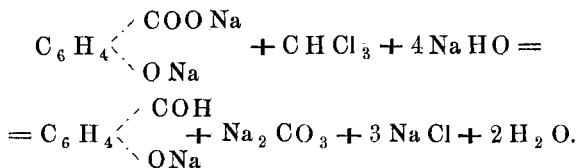
Ein solcher Fall konnte bei der in der oben beschriebenen Weise bereiteten Lösung nicht eintreten; in derselben musste die gesammte Menge der Aldehydparoxybenzoesäure als primäres, in Aether unlösliches Natriumsalz, der Paroxybenzaldehyd aber als solcher in freiem Zustande vorhanden sein. Letzterer musste beim Schütteln der noch sauer reagirenden Lösung mit Aether in diesen übergehen. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch in willkommener Weise bestätigt worden.

Die Aetherauszüge der obigen Lösung hinterliessen beim Verdunsten reinen bei 115—116° schmelzenden Paroxybenzaldehyd, dessen wässrige Lösung Eisenchlorid schwach blauviolett und durchaus nicht mehr roth färbte, wie dies geschehen sein würde, wenn noch Spuren der Orthoaldehydoxydracylsäure zugegen gewesen wären. Die Färbung, welche Eisenchlorid in Lösungen des Paroxybenzaldehyds hervorruft, ist eine sehr wenig intensive und ähnelt noch am meisten der durch Eisenchlorid in wässrigen Phenollösungen erzeugten Farbe.

Der in der obigen Weise dargestellte Paroxybenzaldehyd lieferte, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser der Elementaranalyse unterworfen, die folgenden Zahlen:

		berechnet	gefunden
C ₇	84	68.85	68.64
H ₆	6	4.92	5.31
O ₂	32	26.23	—
	<hr/>		
	122		

Der Paroxybenzaldehyd¹⁾ entsteht aus der Paroxybenzoesäure in diesem Falle nach der Gleichung:



Diese im ersten Augenblicke überraschende Rückbildung eines Aldehyds aus der correspondirenden Säure erscheint weniger sonderbar, wenn man bedenkt, dass auch bei der Darstellung von Aldehyden aus den Calciumsalzen ihrer Säuren mittelst ameisensauren Calciums die Carboxylgruppe ebenfalls durch einen von der Ameisensäure (u. d. i. auch Chloroform in Gegenwart überschüssigen Alkalis wirkend) herstammenden Aldehydrest ersetzt wird; in letzterem Falle nur unter erschwerenden Umständen, da die verschiedenen Agentien dabei nicht in Lösung, sondern in fester Form aufeinander einwirken.

Aus der Paroxybenzoesäure wird mithin durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen einen Aldehydrest nur eine Aldehydosäure, die Orthoaldehydooxydracylsäure, also ein Abkömmling der salicyligen Säure gebildet, und an Stelle des bei andern substituirten Phenolen auftretenden isomeren Derivats des Paroxybenzaldehyds, d. i. ihres eigenen Aldehyds, wird dieser selbst zurückgebildet, indem die zum Hydroxyl in der Parastellung befindliche Carboxylgruppe durch den Aldehydrest verdrängt wird. Von einem Einfluss der Carboxylgruppe auf die von den eintretenden Aldehydresten im Molecül einzunehmenden Plätze kann daher auch hier nicht die Rede sein.

Mit dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf Metoxybenzoesäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt und werden danach weiter zu erforschen versuchen, ob die in den Phenolsulfosäuren und Nitrophenolen vorhandenen Wasserstoff ersetzenden Gruppen ebenfalls ohne Einfluss auf den Verlauf der Chloroformreaction sind.

Die obigen Aldehydosäuren sind Halbaldehyde hydroxyilirter Phtalsäuren und werden durch Oxydation in letztere überzuführen sein.

Die leicht erfolgende und glatt verlaufende Einwirkung von Chloroform auf aromatische Oxysäuren machte es unwahrscheinlich, dass

¹⁾ Es ist dies die vierte Bildungsweise des Paroxybenzaldehyds, welche seit Kurzem aufgefunden worden ist. Dieser Körper kann aus Anisaldehyd, Phenol, Paraldehydsalicylsäure und Paroxybenzoesäure dargestellt werden. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Herzfeld seit längerer Zeit eine Untersuchung der nächsten Umwandlungsproducte des Paroxybenzaldehyds (des dazu gehörigen Alkohols, seiner Acetyl- und Methyl-Derivate u. s. f. ausgeführt und wird sich erlauben, über diese Arbeit, welche schon jetzt fast zum Abschluss gebracht ist, der Gesellschaft nach den Ferien weiter zu berichten.

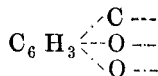
durch die obige Reaction aus Phenol, Salicyl- und Paroxybenz-aldehyd als Endproducte entstehen und veranlasste uns, zu versuchen, aus den genannten Aldehyden, indem wir von Neuem Chloroform in alkalischer Lösung darauf einwirken liessen, dialdehydirte Phenole, d. h. reine Aldehyde der Oxyphthalsäuren darzustellen. Die mit der salicyligen Säure angestellten Versuche haben alsbald gezeigt, dass dies möglich ist; aber wir haben noch nicht Zeit gefunden, die dabei gebildeten Verbindungen (allem Anschein nach sind auch in diesem Falle zwei isomere dialdehydirte Phenole entstanden) näher zu untersuchen und ihre Beziehungen zu den obigen Aldehydoxybenzoesäuren, so wie den daraus entstehenden Oxyphthalsäuren festzustellen.¹⁾

Wir setzen unsere Versuche nach den angedeuteten Richtungen hin fort und hoffen der Gesellschaft in Bälde über weitere Resultate berichten zu können.

339. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in diesen Berichten²⁾ eine Zusammenstellung der wichtigsten Repräsentanten der obigen beiden Reihen gegeben. Er hat gezeigt, dass die Glieder der Coniferylreihe (Eugenol, Coniferylalkohol, Ferulasäure etc.) als Abkömmlinge des Phenylpropylens, die der Vanillinreihe (Kreosol, Vanillylalkohol, Vanillin, Vanillinsäure u. s. f.) als Abkömmlinge des Toluols aufzufassen sind, und ferner auf Grund von eigenen und in Gemeinschaft mit Freunden ausgeführten Versuchen nachgewiesen, dass die genannten Verbindungen zugleich sämtlich von der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylierten Benzoesäure, abgeleitet werden müssen, da sie alle den Protocatechusäurerest:



enthalten. In der angezogenen Abhandlung ist weiter ausgeführt, dass

¹⁾ Hr. H. Ost hat neuerdings (Journ. pr. Chem. 1876, Bd. 14, 93), indem er auf basisch salicylsanres Natrium bei höherer Temperatur Kohlensäure einwirken liess, eine Oxyphthalsäure (Phenoldicarbonsäure) dargestellt. Voraussichtlich wird man auf die nämliche Verbindung bei der Oxydation einer der obigen Aldehydoxybenzoesäuren stossen und auch den dazu gehörigen reinen Aldehyd unter den aus der salicyligen Säure oder dem Paroxybenzaldehyd entstehenden Dialdehyden auffinden.

²⁾ Diese Berichte IX. 409.