

561. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge d. Paroxybenzaldehyds.

III. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November von Hrn. Tiemann.)

Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich wiederholt, zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. F. Tiemann¹⁾, später allein²⁾, über Derivate des Paroxybenzaldehyds berichtet; den früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand füge ich noch die folgenden hinzu.

Einwirkung von Paratoluidin auf Paroxybenzaldehyd.

Wenn man ca. 5 Theile Paroxybenzaldehyd, in Aether gelöst, mit einer ätherischen Lösung von etwa 4 Theilen Paratoluidin vermischt, so scheidet sich sofort ein orangefarbener Körper aus, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Er krystallisirt in quadratischen Blättchen, die bei 213° schmelzen. Er ist in Wasser, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich, löst sich leichter in Aether und sehr leicht in heissem Alkohol.

Nach der damit angestellten Elementaranalyse hat sich die Verbindung, analog der aus Anilin und Paroxybenzaldehyd³⁾ entstandenen, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Paroxybenzaldehyd und 1 Mol. Paratoluidin gebildet.



Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0.1492 Gr. gaben 0.1152 Gr. Wasser und 0.5780 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₁₄	168	79.62	79.85
H ₁₃	13	6.16	6.48
N	14	6.64	—
O	16	7.58	—

211.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung in Paroxybenzaldehyd und Paratoluidin zurückverwandelt

Chlorparoxybenzaldehyd $C_7 H_5 Cl O_2 = C_6 H_3 Cl (OH) (COH)$

Man erhält diese Verbindung, wenn man über trockenen, feinpulverten Paroxybenzaldehyd einen langsamen Strom von Chlorgas leitet. Es entwickeln sich dabei reichliche Mengen von Salzsäure die Masse erwärmt sich bedeutend, und man thut gut, das Gefäß, in dem die Operation ausgeführt wird, abzukühlen. Hört die Entwicklung von Salzsäure auf, so zerreibt man die zusammengesinterte Mass-

¹⁾ Diese Berichte X, 63.

²⁾ Ebendasselbst X, 1267.

³⁾ Ebendasselbst X, 1271.

und leitet von Neuem Chlor über. Wenn nach dem Zerreiben bei erneuter Einwirkung von Chlor keine Salzsäure mehr auftritt, so kann die Operation als vollendet betrachtet werden.

Die zum Versuch verwandte Menge Paroxybenzaldehyd nahm um 28.11 pCt. an Gewicht zu, die Bildung von Monochlorparoxybenzaldehyd verlangt eine Gewichtszunahme von 28.27 pCt.

Eine Chlorbestimmung nach der von Klobukowsky¹⁾ modificirten Kopp'schen Methode lieferte folgende Werthe:

0.1428 Gr. Substanz gaben 0.1315 Gr. Chlorsilber, entsprechend 22.78 pCt. Chlor. Die Theorie verlangt 22.75 pCt. Chlor.

Chlorparoxybenzaldehyd krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol und Schwefelkohlenstoff; durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung des Chlorparoxybenzaldehyds violett gefärbt.

Mit Alkalien giebt Chlorparoxybenzaldehyd in langen Nadeln krystallisirende Salze, die in Wasser leicht löslich sind; auch die Verbindung mit Natriumhydrosulfid ist leicht löslich.

Gegen Ammoniak zeigt Chlorparoxybenzaldehyd ein ganz anderes Verhalten wie Paroxybenzaldehyd²⁾, welcher 1 Mol. Ammoniak absorbirt. Ueber eine abgewogene Menge des Chlorparoxybenzaldehyds wurde trockenes Ammoniakgas geleitet; ich erhielt dabei die folgenden Zahlen:

1) 0.1434 Gr. Substanz absorbirten 0.0307 Gr. oder 21.41 pCt. Ammoniak.

2) 0.1435 Gr. Substanz absorbirten 0.0319 Gr. oder 22.23 pCt. Ammoniak.

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung von 2 Mol. Ammoniak mit 1 Mol. Chlorparoxybenzaldehyd, die 21.72 pCt. verlangt. In diesem Falle muss man ausser der Bildung des Phenolammoniaksalzes auch die Bindung von 1 Mol. Ammoniak durch die Aldehydgruppe nach Analogie der Aldehyde der fetten Reihe annehmen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und wird von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Chlorparoxybenzaldehyd zerlegt. Aus absolutem Alkohol lässt sie sich leicht in schönen Nadeln erhalten, doch ist es möglich, dass hierbei eine ähnliche Umsetzung stattfindet, wie bei dem aus Salicylaldehyd und Ammoniak erhaltenen Körper³⁾.

¹⁾ Diese Berichte X, 290.

²⁾ Ebendasselbat X, 1270.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 244. Diese Berichte X, 1271.

Bromparoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = C_6H_5Br(OH)COH$.

Um diese Verbindung zu erhalten, bringt man eine Auflösung von Paroxybenzaldehyd in stark verdünntem Alkohol in ein tiefes Becherglas und lässt Bromdämpfe einfließen. Es scheidet sich die ganze Menge des angewendeten Paroxybenzaldehyds als Bromparoxybenzaldehyd in weissen Krystallen ab. Bringt man diese in siedendes Wasser und setzt so lange Alkohol hinzu, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten Bromparoxybenzaldehyd in langen, stark lichtbrechenden Nadeln aus. Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen: 0.2025 Gr. Substanz gaben 0.1892 Gr. Bromsilber, entsprechend 39.75 pCt. Brom. Die Theorie verlangt 39.80 pCt.

Bromparoxybenzaldehyd schmilzt bei $179-80^\circ$, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wie Nitrobenzol, ist in Wasser fast unlöslich und geht mit Natriumhydrosulfit eine leicht lösliche Verbindung ein. Mit Alkalien giebt Bromparoxybenzaldehyd gut krystallisirende Salze; das Natriumsalz krystallisirt in rhombischen Prismen. Eine wässerige Auflösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bromparoxybenzaldehyd unterscheidet sich dadurch von Paroxybenzaldehyd und Chlorparoxybenzaldehyd, welche Körper mit dem genannten Reagens violette Reactionen geben.

Jodparoxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = C_6H_5J(OH)COH$.

Wenn man 1 Theil Paroxybenzaldehyd zusammen mit 2 Theilen Jod in 20 Theilen Alkohol auflöst, 60 Theile Wasser hinzufügt und das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 3 bis 4 Stunden im Sieden erhält, so scheidet sich beim Erkalten Jodparoxybenzaldehyd in von Jod gelbgefärbten, rhombischen Blättchen aus. Wenn man von diesen abfiltrirt und das Filtrat auf etwa die Hälfte seines Volums eindampft, so erhält man beim Abkühlen eine weitere Krystallisation von Jodparoxybenzaldehyd; in den Mutterlaugen von diesen Krystallen ist der unveränderte Paroxybenzaldehyd, Jodparoxybenzaldehyd dagegen fast garnicht mehr enthalten.

Die Ausbeute an Jodparoxybenzaldehyd beträgt im Ganzen ca. 15 pCt. von der theoretisch berechneten. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform scheidet sich Jodparoxybenzaldehyd in weissen Krystallen aus, die bei $198-199^\circ$ schmelzen, in Alkohol, Aether und Nitrobenzol leicht, in Wasser und Benzol schwer löslich sind und mit Natriumhydrosulfit eine leicht lösliche Verbindung geben. Bei der Jodbestimmung wurden die folgenden Zahlen erhalten: 0.2080 Gr. Substanz ergaben 0.1977 Gr. Jodsilber, entsprechend 51.37 pCt. Jod. Die Theorie verlangt 51.21 pCt.

Mit Alkalien bildet Jodparoxybenzaldehyd in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze.

Protocatechusäure $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2COOH$.

Wenn man 1 Theil Jodparoxybenzaldehyd mit 2 Theilen Wasser anrührt, 10 Theile Kaliumhydrat hinzusetzt und das Ganze auf 160 bis 170° erhitzt, so beginnt die Masse unter Wasserstoffentwicklung aufzuschäumen. Man digerirt bei der angegebenen Temperatur, so lange das Aufschäumen andauert, löst darauf das Reactionsproduct in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und schüttelt mit wenig Aether aus; es werden dadurch gefärbte Zersetzungsproducte u. s. f. entfernt. Schüttelt man nach dem Hinzusetzen von noch etwas Salzsäure die Flüssigkeit nun von Neuem mit Aether aus, so wird derselben Protocatechusäure entzogen.

Zur vollständigen Reinigung derselben verwandelt man sie in das Bleisalz¹⁾, welches aus Essigsäure umkrystallisirt wird. Die aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 198° und zeigte alle Reactionen der Protocatechusäure. Mit einem Theile des Bleisalzes wurde eine Bleibestimmung gemacht, bei welcher die nachstehenden Zahlen erhalten wurden: 0.3224 Gr. Substanz gaben 0.1408 Gr. Schwefelblei, entsprechend 37.81 pCt. Blei.

Berechnet für $(C_7H_3O_4)_2Pb + 2H_2O$.	Gefunden.
37.70	37.81.

562. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

III. Mittheilung.

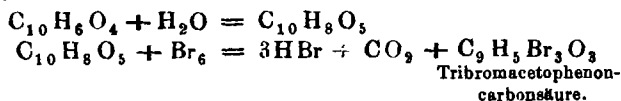
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCL.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.)

I. Derivate der Phtalylessigsäure.

6) Einwirkung von trockenem Brom.

Aus unserer letzten Mittheilung²⁾ geht hervor, dass bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Phtalylessigsäure die Reaction unter Zuhilfenahme der Elemente des Wassers nach folgenden Gleichungen verläuft, indem Wasser bei Gegenwart von Brom wie Alkali wirkt, und dadurch in der ersten Phase Bildung von Benzoylessigcarbonsäure stattfindet:



Es war die Frage, in welcher Weise Brom unter Ausschluss des Wassers wirken werde. Zu dem Ende wurden 2 Gr. Phtalylessigsäure

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 349.

²⁾ Diese Berichte X, 1555.