

196. C. L. Reimer: Ueber die Reduction der Aldehydoxybenzoesäuren zu Alkoholsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVIII; eingegangen am 9. April.)

Vor einem halben Jahre haben Hr. Tiemann und ich über die aus Salicylsäure und Paroxybenzoesäure bei Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung entstehenden Aldehydosäuren und die Oxydation derselben zu Phenoldicarbonensäuren berichtet. Auf Veranlassung des Hrn. Tiemann habe ich diese Arbeit fortgesetzt und erlaube mir, im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate der Gesellschaft mitzuthellen.

Zunächst habe ich die drei Aldehydoxybenzoesäuren mittelst Natriumamalgam in die entsprechenden Alkoholsäuren übergeführt. So zusammengesetzte Verbindungen sind bis jetzt nur sehr wenig studirt worden; die von Kekulé und Dittmar¹⁾ beschriebene, aus Monochlortoluylsäure dargestellte Oxymethylphenylameisensäure und in einem gewissen Sinne auch das Meconin gehören hierher. Bei den von mir angestellten Versuchen habe ich das nachstehende Verfahren befolgt:

1 Theil der betreffenden Aldehydosäure wurde in etwa 10 Theilen Wasser suspendirt und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit 50 Theilen 3procentigen Natriumamalgams versetzt. Unter diesen Bedingungen gelingt die Reduction der Aldehyde nahezu vollständig; es bilden sich jedoch stets harzige Nebenproducte und zwar in um so grösserer Quantität, je rascher man das Natriumamalgam zusetzt.

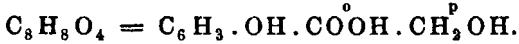
Nachdem alles Amalgam zersetzt ist, giesst man die alkalische Lösung vom Quecksilber ab, filtrirt und setzt Salzsäure in geringem Ueberschuss zu. Man extrahirt dann die Flüssigkeit mit Aether, entzieht diesem die noch vorhandenen Spuren von Aldehydosäure durch Schütteln mit Natriumbisulfidlösung und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten.

Die so gewonnenen Alkoholsäuren lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht von dem beigemengten Harz trennen. Zur Reinigung löst man sie in Ammoniak, säuert an und filtrirt rasch. Hierbei bleibt fast alles Harz nebst einem Theil der Substanz auf dem Filter, während sich aus dem Filtrat die Alkoholsäure in ziemlich reinem Zustande ausscheidet. Man kann das Harz auch dadurch entfernen, dass man die ammoniakalische Lösung der Alkoholsäuren mit Chlorbarium versetzt. Nach einigen Wochen hat sich alles Harz in Verbindung mit Barium ausgeschieden, und aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern reine Producte.

¹⁾ Diese Berichte III, 894.

Von den drei Alkoholsäuren, die ich auf diese Weise erhalten habe, leiten sich zwei vom Saligenin und eine vom Paroxybenzylalkohol ab.

Para-Oxymethylsalicylsäure



Dieser Körper entsteht durch Reduction von Paraldehydosalicylsäure. Er krystallisirt aus Aether in langen Prismen, aus alkalischer Lösung beim Ansäuern in schlecht ausgebildeten Krystallen, welche aber ebenfalls Prismen zu sein scheinen. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet auf $C_8H_8O_4 + 1 aq$	Gefunden
aq	9.68	10.00.

Das Krystallwasser geht im Vacuum über Schwefelsäure nur theilweise, vollständig bei 100^0 fort.

Die Elementaranalyse der bei 100^0 getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

		Berechnet auf $C_8H_8O_4$	Gefunden
C_8	96	57.14	56.69
H_8	8	4.76	4.87
O_4	64	38.10	—
	<u>168</u>	<u>100.00</u>	

Die Analyse des neutralen Silbersalzes ergab:

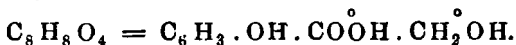
	Berechnet auf $C_8H_7O_4Ag$	Gefunden
Ag	39.27	38.61 39.27

Die Para-Oxymethylsalicylsäure löst sich in kaltem und heissem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie schwach roth gefärbt; Eisenchlorid färbt die Lösung violett. In kohlen-sauren Alkalien löst sie sich unter Aufbrausen. Durch Mineralsäuren wird sie schon bei gelindem Erwärmen in ein durchsichtiges, klebriges Harz verwandelt. Sie besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von etwa 160^0 an unter Gasentwicklung, wobei ein rothbraunes Harz zurückbleibt.

Von den Salzen sind die der Alkalien, des Calciums und Bariums leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt weder in neutralen noch in schwach ammoniakalischen Lösungen eine Fällung, sondern eine intensiv violett-rothe Färbung. Quecksilberchlorid giebt in neutralen Lösungen erst nach einiger Zeit einen Niederschlag. Das neutrale Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser, ebenso das Blei- und Kupfersalz.

Die alkalische Lösung der Para-Oxymethylsalicylsäure ist leicht oxydirbar. Versetzt man sie in der Kälte mit wässriger Permanganatlösung, so entsteht α -Oxyisoptalsäure; erhitzt man sie dagegen mit etwas Kaliumbichromatlösung, so erhält man nahezu quantitativ Paraldehydosalicylsäure.

Ortho-Oxymethylsalicylsäure (Saligeninorthocarbonsäure)



Diese Säure, das Reductionsproduct der Orthoaldehydosalicylsäure, krystallisirt aus Aether in farblosen, durchsichtigen Prismen. Beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung fällt sie anfangs meist als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit zu harten, weissen Krystallen erstarrt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

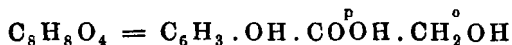
		Berechnet	Gefunden
C ₈	96	57.14	56.71
H ₈	8	4.76	4.92
O ₄	64	38.10	—
	168	100.00.	

Die Saligeninorthocarbonsäure löst sich leicht in Wasser, namentlich heissem, sowie in Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich violettroth, mit Eisenchlorid intensiv blauviolett. Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung verharzt sie, in noch höherem Grade bei Gegenwart von Mineralsäuren. In kohlen-sauren Alkalien löst sie sich unter Aufbrausen zu farblosen Flüssigkeiten.

Die Salze der Alkalien, des Calciums und Bariums sind leicht löslich. Das neutrale Silbersalz fällt als krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst. Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen blauviolett, ohne eine Fällung hervorzurufen.

Durch Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Kaliumbichromat geht auch diese Alkoholsäure, obgleich weniger leicht als die vorige, in die entsprechende Aldehydosäure über.

Saligeninparacarbonsäure



Bei der Reduction von Orthoaldehydoxydracylsäure entsteht relativ wenig Harz. Auch ist die resultirende Alkoholsäure, welche man am kürzesten als Saligeninparacarbonsäure bezeichnen kann, beständiger als die beiden vorigen und lässt sich aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Sie stellt ein weisses Pulver dar, welches bei 270° noch nicht schmilzt. Die Elementaranalyse ergab:

		Bsrechnet	Gefunden
C ₈	96	57.14	57.42
H ₈	8	4.76	5.21
O ₄	64	38.10	—
	168	100.00	

In Wasser löst sich diese Alkoholsäure etwas leichter als Paroxymethylsalicylsäure. Sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Eisenchlorid gefärbt.

Die Salze der Alkalien, des Calciums und Bariums sind leicht löslich, dagegen erzeugen Eisenchlorid und Quecksilberchlorid in neutralen Lösungen sofort Niederschläge.

197. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf α - und β -Oxyisophtalsäure in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIX; eingegangen am 9. April.)

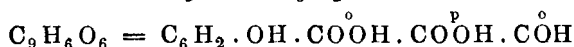
Durch Oxydation von Paraldehydosalicylsäure und Orthoaldehydoxydracylsäure haben Hr. Tiemann und ich dieselbe Phenoldicarbonsäure erhalten, welche Ost aus Salicylsäure und Kohlensäure dargestellt hat. Auf analogem Wege habe ich jetzt auch Ost's Phenoltricarbonsäure (Oxytrimesinsäure) zu gewinnen gesucht.

Versuche, in die Paraldehydosalicylsäure durch Kochen der alkalischen Lösung mit Chloroform einen zweiten Aldehydest einzuführen, ergaben kein Resultat, indem so gut wie keine Einwirkung stattfand. Dagegen wirkt Chloroform auf alkalische Lösungen der beiden Oxyisophtalsäuren, welche Tiemann und ich beschrieben haben ¹⁾, lebhaft ein.

Einwirkung von Chloroform auf α -Oxyisophtalsäure.

1 Theil α -Oxyisophtalsäure und $1\frac{1}{2}$ Theile Kaliumhydrat wurden in 3 Theilen Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Theilen Chloroform 5—6 Stunden gekocht. Nach Verjagung des überschüssigen Chloroforms wurde die hellbrann gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung werden die gebildeten Aldehyde durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung entzogen und aus letzterer durch Kochen mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge krystallinisch aus. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak, fügt Salmiak und dann Magnesiumsulfat hinzu und lässt 1—2 Tage stehen. Es fällt dann ein schwer lösliches, krystallinisches Magnesiumsalz, welches man gut auswäscht und durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Aldehydo- α -Oxyisophtalsäure.



Die hierbei sich abscheidende Säure krystallisirt aus Wasser in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 260° schmelzen. Die Analyse

¹⁾ Diese Berichte X, 1562.