

mit Orthotoluidin erhielten wir aber wieder ein Amidin vom Schmelzpunkte 69°. Die frühere Beobachtung war demnach richtig, aber es war doch anzunehmen, — da an eine Isomerie hier nicht gedacht werden kann — dass der auf letzterem Wege dargestellten Base eine Verunreinigung hartnäckig anhafte, die durch Umkrystallisiren schwer zu entfernen ist und den Schmelzpunkt stark drückt. Um das zu erweisen, haben wir die bei 69° schmelzende, aus Amidchlorid gewonnene Base in das Platinsalz verwandelt, das gut krystallisirte Salz wieder durch Alkali zerlegt und die Base mit Aether ausschüttelt. Das so gewonnene Produkt erstarrte leicht, während die Base vorher grosse Neigung zeigte flüssig zu bleiben, und der Schmelzpunkt war nun in der That bis auf 136° gestiegen.

Es ist somit der früher in den Angaben vorhandene Widerspruch beseitigt. Auffallend bleibt es aber, dass die zwei Orthotoluidinreste enthaltende Base soviel höher schmilzt als die zwei Paratoluidinreste enthaltende.

31. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Verwendung des Kaliumbisulfats als Condensationsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Einleitung von Condensationsvorgängen wurde bisher in wissenschaftlichen Laboratorien sowohl wie in der Praxis meist die concentrirte Schwefelsäure und neuerdings mit besonderer Vorliebe das Chlorzink benutzt¹⁾. Die Anwendung beider Substanzen hat unter Umständen Nachtheile. Die Schwefelsäure wirkt leicht sulfurirend, das Chlorzink häufig (z. B. wenn Nitrokörper bei der Condensation zur Verwendung gelangen) zu energisch und unter Bildung von Nebenprodukten ein, auch ist es nach stattgehabter Reaction nicht immer bequem zu entfernen.

Wir haben nun gefunden, dass in vielen Fällen sowohl die Schwefelsäure als auch das Chlorzink mit besonderem Vortheil durch Kaliumbisulfat ersetzt werden kann. Diese Verbindung ist als wasserentziehendes Mittel bisher nur in vereinzelt Fällen, in denen es sich um eine intramolekulare Wasserabspaltung handelte, angewandt

¹⁾ Viele andere Condensationsmittel (als Salzsäure, Zinntetrachlorid, Natronlauge u. s. f.), obgleich theilweise von grösster Wirksamkeit, haben bisher wohl nur für ganz specielle, mehr für die Theorie als für die Praxis wichtige Reactionen Verwendung gefunden.

worden. So stellte man seit lange Acrolein am besten unter Anwendung dieses Salzes aus Glycerin dar und neuerdings hat Erlenmeyer¹⁾ beim Erhitzen von Glycerinsäure und von Weinsäure mit Kaliumbisulfat eine reiche Ausbeute an Brenztraubensäure erzielt. Unsere Versuche haben uns nun gelehrt, dass auch da, wo es sich um eine Wasserabspaltung aus verschiedenartigen Molekülen handelt, also um eine Condensation im gewöhnlichen Sinne des Wortes, das Bisulfat häufig vortreffliche Dienste leistet.

Wir haben das z. B. in folgenden Fällen erprobt:

Werden 2 Theile Benzaldehyd, 5 Theile Dimethylanilin und etwa 6 Theile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120—150° im Paraffinbad erhitzt²⁾, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden.

Beinahe noch glatter und in noch kürzerer Zeit vollzieht sich die Condensation bei Anwendung von Nitrobenzaldehyd. Schon etwa zweistündiges Erhitzen auf 120° genügt²⁾ zur Beendigung der Reaktion. Von praktischem Interesse ist ferner die Möglichkeit, auf entsprechendem Wege zur Sulfosäure des Malachitgrüns bequem zu gelangen.

Da über die Benzaldehydmonosulfosäure nur wenig bekannt ist, so möchten wir kurz die von uns befolgte Darstellungsweise für dieselbe angeben.

1 Molekül Benzaldehyd wird tropfenweis in 2 Volumen rauchende Schwefelsäure eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur zunächst 50° nicht übersteigt. Wird nach beendetem Eintragen des Aldehyds eine Probe in viel Wasser gegossen und macht sich dann noch eine Ausscheidung unverbrauchten Bittermandelöls bemerkbar, so kann die Reaktion durch kurzes Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad zu Ende geführt werden. Meistens ist letzteres aber unnöthig und das schwefelsaure Produkt wird dann sofort in viel Wasser gegossen und die wässrige Lösung mit Baryum- oder Calciumcarbonat neutralisirt.

Aus den in bekannter Weise isolirten, sehr gut krystallisirenden Salzen der Benzaldehydmonosulfosäure (analysirt wurde das Magnesiumsalz und das Baryumsalz, welche scharf stimmende Zahlen gaben), erhält man durch Umsetzung mit Schwefelsäure die freie Säure, welche aus concentrirten Lösungen unter dem Exsiccator zu weissen, sehr zerfliesslichen Krystallen erstarrt. Zur Condensation mit tertiären Basen mit Hülfe von Alkalibisulfat kann ebenso gut die freie Säure wie eines ihrer Salze dienen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 320.

²⁾ Die Reactionen vollziehen sich übrigens schon bei Wasserbadtemperatur, bedürfen dann aber bis zur vollständigen Beendigung längerer Zeit.

Die Umsetzung von Phenolen mit Aledhyden (und Ketonen) verläuft bei Gegenwart von Kaliümbisulfat auch meist sehr glatt. Die gleichzeitige Bildung von Sulfosäuren neben den gewünschten Produkten, welche bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel in diesen Fällen kaum ausbleibt, kann ganz vermieden werden.

Wir wollen unsere Versuche im Einzelnen hier nicht aufführen und nur an der Hand eines Beispiels erörtern, dass man zu verschiedenen Produkten gelangen kann, je nachdem man Schwefelsäure oder Bisulfat zu der Einleitung einer Phenolcondensation in Anwendung bringt.

Durch kurzes Erhitzen von Acrolein mit Phenol bei Anwesenheit von Kaliümbisulfat erhielten wir eine in Natronlauge lösliche Verbindung, welche aus dieser Lösung durch Kohlensäure in weissen Flocken gefällt wird. Getrocknet stellt dieselbe ein hellgelbes Pulver vor, das sich klar in Alkali löst. Diese Lösung färbt sich an der Luft schnell dunkel. Nach den bisher ausgeführten Analysen hat das in reichlicher Menge entstehende Condensationsprodukt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenol. Derselbe Körper entsteht natürlich, wenn man Phenol mit Glycerin und Kaliümbisulfat zusammen erhitzt. Reichl ¹⁾ erhielt indess beim Erhitzen von Phenol, Glycerin und Schwefelsäure einen Farbstoff, den er Phenolglycerein nennt.

Schliesslich erwähnen wir, dass sich Alkohole und Phenole beim Erhitzen mit Bisulfat zum Theil in ganz ähnlicher Weise condensiren lassen, wie es neulich von Ad. Liebmann ²⁾ bei Anwendung von Chlorzink durchgeführt worden ist, zum Theil entstehen die entsprechenden Phenoläther.

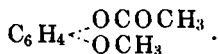
Während unsere Methode, wo es sich um die Darstellung homologer Phenole handelt, vor dem Chlorzink-Verfahren in den meisten Fällen keinen Vortheil haben dürfte, weil die Reaction bei höherer Temperatur verläuft und mehr Zeit beansprucht, wird sie für die Darstellung von Aethern, namentlich der mehratomigen Phenole vielfach anwendbar sein.

Den Monomethyläther des Resorcins z. B. erhalten wir durch 10stündiges Erhitzen von 1 Molekül Resorcin, 1 Molekül Methylalkohol und 1 Molekül SO_4KH auf 180° . Aus dem Monomethyläther kann man natürlich weiter den Dimethyläther nach dem nämlichen Verfahren bereiten.

¹⁾ Dingler's pol. Journal 235, 232.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1842.

Wir haben beiläufig durch Kochen des Resorcin-Monomethyläthers mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid sehr glatt den gemischten Methyl-Acetyl-Aether des Resorcins erhalten,



Diese Verbindung ist eine farblose, bei 254—256° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und in sehr verdünnten Alkalien. Von stärkerer Lauge wird sie schon in der Kälte verseift.

32. E. Erlenmeyer: Zur Synthese der Zimmtsäure nach Th. Swarts.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich vergeblich bemüht, sowohl aus Bromstyrol als aus Chlorstyrol, welche aus den entsprechenden Dihalogenüren des Styrols mit weingeistigem Kali gewonnen waren, nach den Angaben von Swarts¹⁾ Zimmtsäure darzustellen. Ich bekam immer nur Phenylpropionsäure und Phenylpropionsäure²⁾.

Die erstere entsteht aus dem Phenylacetylen, welches neben dem Halogenstyrol immer gebildet wird, wenn man die Dihalogenüre des Styrols mit weingeistiger Kalilösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht. Sie wird zum Theil durch Wasserstoff in Phenylpropionsäure übergeführt.

Da ich es für möglich hielt, dass sich die Phenylpropionsäure unter gewissen Bedingungen durch Aufnahme von nur 2 Wasserstoffatomen in Zimmtsäure verwandeln lasse, so habe ich sie unter sehr verschiedenen Bedingungen mit nur einem Molekulargewicht Natrium behandelt. Das Resultat war aber bis jetzt immer dasselbe: die Phenylpropionsäure wurde zum Theil in Phenylpropionsäure übergeführt, zum Theil blieb sie unverändert; die den beiden genannten Säuren intermediäre Zimmtsäure wurde nicht gebildet. Ich muss deshalb vor der Hand annehmen, dass die Säure, welche Swarts für Zimmtsäure gehalten hat, Phenylpropionsäure war, die man zu der Zeit, als er seine Versuche anstellte, noch nicht kannte. Ausführliche Mittheilung über meine Versuche werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 230.

²⁾ Chlorstyrol aus Acetophenon mit Phosphorpentachlorid liefert nur etwas Benzoësäure.