

131. **A. Bourquin:** Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Salicyl- und Paraoxybenzaldehyd.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Anlässlich der Untersuchungen über die Condensation der aromatischen Aldehyde mit Phenolen, welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, war es von Interesse zu erfahren, wie die beiden Oxybenzaldehyde selbst gegen wasserentziehende Mittel sich verhalten würden. Ich habe daher auf Wunsch von Professor Nencki die Condensationsprodukte, welche aus den beiden obigen Aldehyden, beim Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entstehen, dargestellt und analysirt. Zu dem Zweck wurden 3 Gewichtstheile Chlorzink in 2 Gewichtstheilen käuflichen Eisessigs in der Wärme gelöst, zu der Lösung ein Gewichtstheil Salicylaldehyd zugesetzt und die Schmelze kurze Zeit im Sieden, bei etwa 145°, erhalten. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst Salicylaldehyd leicht verharzt. Nach einigen Minuten, sobald eine herausgenommene Probe durch Wasserzusatz in rothen Flocken abgeschieden wird, lässt man erkalten, giesst die Schmelze in viel Wasser und wäscht den abgeschiedenen rothen Niederschlag auf dem Filter gut aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in verdünnter (etwa 2 pCt.) Natronlauge gelöst und in die schön violette Lösung schweflige Säure eingeleitet. Anfangs wird dadurch der Farbstoff gefällt; sobald jedoch schweflige Säure im Ueberschuss eingeleitet wird, löst sich der Farbstoff von Neuem mit rother Farbe auf. Die Lösung wurde jetzt filtrirt, der Farbstoff aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen. Dieses so bereitete Condensationsprodukt des Salicylaldehyds ist ein hellrothes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Aether und Chloroform; löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme; leicht löslich in fixen und kohlen-sauren Alkalien mit violettrother Farbe. Zur Elementaranalyse wurde das nach dem Reinigen mit Natronbisulfit mit Salzsäure gefällte, bei 100° getrocknete Präparat verwendet. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
	I.	II.	
C	74.40	74.47	74.34 pCt.
H	4.66	4.69	4.42 »

Mit Essigsäureanhydrid giebt dieser Körper ein Acetylderivat, das auf folgende Weise dargestellt wurde: 3 gr des Farbstoffes wurden mit 12 gr Essigsäureanhydrid 1½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, sodann die heiss filtrirte Lösung mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, wobei das entstandene Acetylprodukt

als ein gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag sich abscheidet. Dieser Niederschlag gut mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet ergab mit der Formel: $C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	71.49	71.64 pCt.
H	4.69	4.69 »

In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist diese Substanz unlöslich, dagegen löst sie sich ziemlich leicht in Chloroform. Von Alkalien wird sie ebenfalls leicht gelöst, doch tritt gleichzeitig Verseifung ein, so dass durch Säurezusatz nur die Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ in rothen Flocken ausgefällt wird.

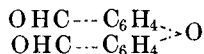
Paraoxybenzaldehyd verhält sich gegen in Eisessig gelöstes Chlorzink beim Erwärmen genau so wie Salicylaldehyd. Das durch Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt bildet ebenfalls rothe amorphe Flocken, die in Alkohol sowie in Alkalien mit violetter Farbe löslich sind und daraus durch Säuren unverändert abgeschieden werden. Von dem aus Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsprodukte unterscheidet sich dagegen dieser Farbstoff dadurch, dass er in Alkalibisulfit sich nicht löst und weder durch Chloracetyl noch durch Essigsäureanhydrid acetyliert wird. Seine Zusammensetzung entspricht ebenfalls der empirischen Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	74.40	74.37 pCt.
H	4.61	4.42 »

Die Condensation dieser beiden aromatischen Oxyaldehyde unter dem Einflusse von Chlorzink geschieht demnach nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

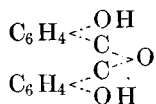
Wie man sieht, sind die beiden Condensationsprodukte sowohl dem Benzoylsalicylaldehyd $C_6H_5---CO---O---C_6H_4---COH$, als auch dem von Ettling, Cahours und Perkin dargestellten und von dem letzteren Autor als Disalicylwasserstoff bezeichneten Verbindung isomer. Perkin¹⁾ nimmt an, dass dem Disalicylwasserstoff die Constitutionsformel:



zukommt. Unter der Voraussetzung, dass die einfachste aus den Analysen berechnete Formel $C_{14}H_{10}O_3$ die wahre Zusammensetzung der von mir aus Salicyl- resp. Paraoxybenzaldehyd mittelst Chlorzink erhaltenen Körper ausdrückt, was vorläufig als unbewiesen hingestellt werden muss, könnte man annehmen, dass die Condensation zweier

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 300.

Aldehydmoleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser zur Bildung einer glycidartigen Verbindung führe und dass vielleicht den von mir analysirten Produkten die Constitutionsformel:



entspricht.

Leider sind die beiden Verbindungen wenig reaktionsfähig, und es gelang mir nicht, mittelst Brom, Chlor oder Salpetersäure gut charakterisirbare Derivate darzustellen.

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

132. H. Salkowski: Ueber die isomeren Oxyphenylessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu Münster.]
(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Vor einigen Jahren fand ich in Gemeinschaft mit meinem Bruder in den Fäulnisprodukten des Harns, später in denen verschiedener Eiweisssubstanzen eine aromatische Säure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, auf und erkannte dieselbe bald darauf als die zur Zeit noch fehlende *p*-Oxyphenylessigsäure¹⁾. Nachdem das schon damals beabsichtigte Studium der isomeren Oxyphenylessigsäuren durch äussere Umstände einen längeren Aufschub erlitten hat, habe ich es vor einiger Zeit aufgenommen und mein Augenmerk zunächst auf die Darstellung der *m*- und *o*-Oxyphenylessigsäure gerichtet. Namentlich schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob die letztere Säure nach Art der Salicylsäure (?), Melilotsäure und *o*-Cumarsäure ein inneres Anhydrid oder Lacton zu bilden vermag, besonders mit Rücksicht darauf, dass Carboxyl und Hydroxyl in ihr gerade diejenige relative Lage einnehmen mussten, welche wir in den γ -Oxysäuren, an denen die Lactonbildung bisher vorwiegend beobachtet ist, annehmen.

Die *p*-Oxyphenylessigsäure ist zuerst aus der *p*-Nitrophenylessigsäure durch Ueberführung in Amidosäure und Behandlung derselben mit salpetriger Säure erhalten worden. Ebenso wohl lässt sie sich jedoch aus ihrem Nitril, dem *p*-Oxybenzylcyanid (s. unten) gewinnen und diesen Weg wählte ich zur Aufsuchung der isomeren Säuren, weil er auch in der *o*-Reihe Aussicht auf Erfolg bietet, während die Reduktion der *o*-Nitrophenylessigsäure²⁾ bekanntlich sogleich zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1438.

²⁾ Bedson, Chem. Soc. J. 37, 90.