

377. Hugo Oppenheimer: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Terephtalaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Grimaux, der Entdecker des Terephtalaldehyds, beschreibt bei Gelegenheit seiner Mittheilung über diesen Doppelaldehyd¹⁾ auch die Einwirkung von Cyankalium auf denselben. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des Kaliumcyanids erhielt er einen braunrothen Niederschlag, der sich beim Waschen auf dem Filter entfärbt und ein gelbliches, amorphes Pulver vom Schmelzpunkte 170—174^o darstellt.

Grimaux beschreibt dasselbe als in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol. Diese Angabe bestätigte sich insofern nicht, als beim Arbeiten mit einer nicht ganz gesättigten Lösung des Terephtalaldehydes in der Wärme nur ein ganz minimaler Niederschlag erfolgte und die Hauptmasse des Productes erst beim Abkühlen und Zusetzen von Wasser ausfiel. Es hat sich deshalb vortheilhaft erwiesen, den Körper so darzustellen, dass man die kalte, völlig concentrirte Lösung von Terephtalaldehyd in Alkohol mit einer ebenfalls kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Cyankalium versetzt, worauf die von Grimaux bemerkte Rothfärbung sofort eintritt und in kurzer Zeit der Niederschlag entsteht.

Statt diesen auf dem Filter mit Wasser zu waschen, kann man die Reinigung bequemer und weniger zeitraubend so durchführen, dass der Niederschlag von dem Filter in ein Becherglas gebracht und mit viel Wasser, dem man einen Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, übergossen wird. In diesem Falle scheidet sich dann das Product sofort in analysenreiner Form ab.

Die procentische Zusammensetzung dieses Körpers erkannte bereits Grimaux als gleich mit der des Terephtalaldehydes, welche Angabe sich auch bestätigt fand.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$	Gefunden
C	71.64	71.59 pCt.
H	4.48	4.51 »
O	23.88	— »
	100.00	

Da alle bekannten aromatischen Aldehyde durch Einwirkung von Cyankalium in die polymeren Benzöine übergehen, so zweifelte Grimaux auch nicht, dass hier ein analoger Fall vorlag. Er lässt es

¹⁾ Compt. rend. LXXXIII, 826 ff.

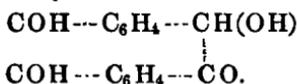
jedoch unentschieden, in welcher Weise die Verschiebung des Wasserstoffatoms vor sich geht.

Abgesehen von complicirteren Gestaltungen konnte die Benzoïn-bildung auf drei Arten eintreten; entweder wanderte das Wasserstoffatom zwischen den beiden Aldehydgruppen eines und desselben Moleküles, oder aber es traten zwei Moleküle Terephtalaldehyd zusammen, wobei wieder nur je eine oder aber je beide Aldehydgruppen in Reaction treten konnten. Im ersten und dritten Falle enthielte der Körper also keine Aldehydgruppe mehr, während im zweiten Falle in jedem Benzolkern noch je eine solche Gruppe existirte.

Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten des Terephtalaldehydes¹⁾ war anzunehmen, dass auch in diesem Falle die bekannte Festigkeit der einen Aldehydgruppe zu Tage treten werde, welche Vermuthung auch sofort durch das Verhalten der Verbindung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und Phenylhydrazin bestätigt wurde.

Die Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt, und mit Phenylhydrazin bildet sich in essigsaurer Lösung eine schwefelgelbe Doppelverbindung, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Da dieser Körper zugleich Aldehyd und Benzoïn ist, so musste er Fehling'sche Lösung ebenfalls reduciren. Während diese Reduction bei dem Benzoïn schon in der Kälte eintritt, geht sie in diesem Falle erst beim schwachen Erwärmen vor sich, dann jedoch sehr deutlich; diese Erscheinung ist jedenfalls erstens auf Rechnung der, durch ein bedeutend grösseres Molekül bedingten, vermehrten Widerstandsfähigkeit zu setzen; dann aber übt die Aldehydgruppe auf die in Parastellung zu ihr befindliche Benzoïngruppe einen befestigenden Einfluss aus.

Alle diese Anzeichen sprechen dafür, dass die vorliegende Verbindung einen Paradi-aldehyd des Benzoïns darstellte von der Formel:



Grimaux fand, dass dieser Körper löslich ist in Alkalien, nicht aber in Carbonaten, während das Benzoïn selbst diese Eigenschaft nicht zeigt. Es war deshalb anzunehmen, dass das Alkali eine Zersetzung des Aldehydes in analoger Weise bewirke, wie dies Löw²⁾ für den Terephtalaldehyd nachgewiesen hat.

Versetzt man die Lösung des Benzoïndialdehyds in Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein flockiger, gelblich weisser

¹⁾ Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 382; Oppenheimer, diese Berichte XIX, 575.

²⁾ Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 373.

Niederschlag. Nach der Trennung kann im Filtrate durch Ausschütteln mit Aether der von Grimaux dargestellte Paraxylylenalkohol nachgewiesen werden.

Der entstandene Niederschlag zeigt jetzt einen bedeutend erniedrigten Schmelzpunkt, der zwischen 96 und 111° schwankt. Derselbe ist in kohlensaurem Natron jetzt löslich und fällt durch Säuren wieder aus.

Durch fractionirte Fällung konnten folgende drei Säuren nachgewiesen werden: Terephtalsäure, die weiter unten zu beschreibende Benzoindicarbonsäure und eine dritte Säure, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist, die aber ihren Eigenschaften nach die dem Benzoindialdehyd entsprechende Alkoholsäure zu sein scheint.

Oxydation des Benzoindialdehydes.

Als wichtigster Beleg für die oben angeführte Constitution des Benzoindialdehydes diene die Oxydation.

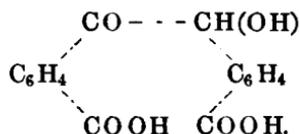
Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung greift in der Kälte zunächst die beiden Aldehydgruppen an, ohne, sofern kein Ueberschuss vorhanden, das eigentliche Benzoin zu oxydiren.

Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung jedoch zerfällt der Körper, analog dem Benzoin, in Terephtalaldehyd und Terephtalsäure.

Wird die Oxydation mit Chamäleonlösung quantitativ in der Kälte ausgeführt, so fällt nach der Trennung vom ausgeschiedenen Braunstein durch Ansäuern eine weisse Säure aus, deren Analyse sowie die des Silbersalzes ausgeführt wurden und folgende Resultate lieferten:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$	Gefunden	
	C 64.00	63.72 pCt.	
	H 4.00	4.09 »	
	O 32.00	— »	
	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6Ag_2$	Gefunden	
	C 37.35	1. 37.19	II. — pCt.
	H 1.94	1.98	— »
	Ag 42.02	42.17	42.08 »

Diese Säure ist also eine Benzoindicarbonsäure von der Formel



Dieselbe ist unschmelzbar, sublimirbar und löst sich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in kurzen, verfilzten Nadelchen auskrystallisirt.

Ihr Methylester schmilzt bei 126°.

Die Säure ist natürlich polymer mit der von Löw¹⁾ hergestellten Terephtalaldehydsäure, aus der sie sich jedoch nicht herstellen lässt. Cyankaliumlösung bleibt sowohl auf die Lösung der freien Säure wie auf die ihrer Salze ohne Einwirkung; die nach mehrtägigem Stehen ausgefallte Säure zeigte noch den Schmelzpunkt der Terephtalaldehydsäure, nämlich 246°.

Diese Erscheinung ist ganz analog der früher bei der Einwirkung von Ammoniak beobachteten, wo auch die Carboxylgruppe die in Parastellung befindliche Aldehydgruppe widerstandsfähiger machte, als sie das vor der Oxydation gewesen war.

Reduction der Benzoëndicarbonsäure.

Behandelt man das Natriumsalz der Benzoëndicarbonsäure längere Zeit bei gelinder Wärme mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern eine der vorigen ganz ähnliche Säure aus, die jedoch bedeutend leichter in Wasser löslich ist.

Sie ist ebenfalls unschmelzbar, sublimirbar jedoch nicht. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$	Gefunden
C	63.57	63.62 pCt.
H	4.63	4.81 »
O	31.92	— »

Es ist also offenbar, dass ein Reductionsproduct der vorigen Säure, eine

Hydrobenzoëndicarbonsäure,

vorliegt. Die Verschiedenheit dieser von der Benzoëndicarbonsäure geht auch daraus hervor, dass letztere, als die Ketongruppe enthaltend, eine Phenylhydrazinverbindung giebt, während die reducirte Säure sie nicht giebt.

Eine Entscheidung, welchem der beiden isomeren Hydrobenzoëne die vorliegende Säure als analog zu betrachten sei, war bis jetzt nicht möglich, da jeder Versuch zu einem weiteren Abbau des Moleküles zum Stammkohlenwasserstoff, zum Dibenzyl, führt.

Erhitzt man die trockene Hydrobenzoëndicarbonsäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° 3—4 Stunden lang, so bemerkt man beim Oeffnen des Rohres einen gewaltigen Druck. Die durch schweflige Säure entfärbte Flüssigkeit enthält neben schmierigen Massen einen paraffinartig aussehenden Körper, der sich leicht in Benzol löst und beim Verdunsten des letzteren in Säulen krystallisirt. Die Ausbeute an diesem Körper war stets so gering,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 365 ff.

dass eine Analyse nicht ausführbar war. Doch liessen die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes keinen Zweifel, dass das Dibenzyl vorlag.

Die Siedepunktsbestimmung wurde nach der von Siwoloboff kürzlich in diesen Berichten¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt, die vollständig befriedigende Resultate ergab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 52^o, der Siedepunkt bei 283^o gefunden.

Die zwischen der Hydrobenzoëdicarbonsäure und dem Dibenzyl liegenden Reductionsproducte zu erhalten, war nicht möglich, da selbst bei niedriger Temperatur und kürzerem Erwärmen stets die Kohlensäureabspaltung eintrat, wobei sich jedoch die Ausbeute an Dibenzyl bis auf Spuren verringerte.

Hrn. Dr. Homolka, dessen werthvoller Unterstützung ich mich auch bei dieser Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich meinen verbindlichsten Dank.

378. Eug. Bamberger: Ueber das Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Die vor kurzem erschienene Arbeit R. Schmitt's²⁾ hat den Mechanismus des Kolbe'schen Salicylsäureprocesses vollkommen klargelegt. Den Schlüssel zum Verständniss desselben bildet die von dem genannten Forscher mit aller Schärfe nachgewiesene Thatsache der Umlagerung des phenylkohlen-sauren Natriums in salicylsaures Natrium, welche sich unter dem Einfluss gesteigerten Druckes und erhöhter Temperatur quantitativ vollzieht. Ihrem Chemismus nach schliesst sich dieselbe aufs engste der von Baumann³⁾ schon vor längerer Zeit beobachteten Umwandlung des phenylschwefelsauren Natriums in paraphenolsulfo-saures Natrium an, welche unter ähnlichen Bedingungen wie den von Schmitt gewählten ebenfalls nahezu quantitativ verläuft.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 795.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 397.

³⁾ Diese Berichte XI, 1910.