

426. Hugo Oppenheimer: Ueber die Condensation von Terephtalaldehyd mit Kohlenwasserstoffen.

[Erste Abhandlung.]

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

(Eingegangen am 16. Juli.)

Baeyer und seine Schüler¹⁾ haben vor längerer Zeit den Beweis geführt, dass Aldehyde der Fettreihe sich mit Benzol und seinen Homologen durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, während dieses Reagens auf ein Gemisch von Benzol und Bittermandelöl ohne Einwirkung ist. Griepentrog²⁾ hat jetzt gezeigt, dass man bei Anwendung von Chlorzink und hoher Temperatur auch bei Benzaldehyd diese Condensation bewerkstelligen kann.

Ich habe endlich vor einiger Zeit gefunden, dass substituirt Benzaldehyde, wie z. B. Terephtalaldehyd auch schon bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure condensirend wirken, so dass dieser Doppelaldehyd sich bei der in Frage kommenden Reaction wie ein Aldehyd der Fettreihe verhält.

Terephtalaldehyd löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure klar auf. Wird diese Lösung mit einem Ueberschusse von Benzol im zugeschmolzenen Rohre 8—10 Stunden auf 100° erhitzt, so scheidet sich beim Eingiessen des Gemisches in Eiswasser ein schmutzig gelber Niederschlag aus. Nachdem das überschüssige Benzol weggenommen war, wurde der erwähnte Niederschlag durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht.

Diese schöne, gelbrothe Lösung hinterlässt beim Abdampfen des Aethers ein dickflüssiges Oel, das bei einem Drucke von 46 mm bei 190—195° unter Zersetzung siedet; in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schmilzt es wieder bei —15°.

Dasselbe zeigt alle Reactionen eines aromatischen Aldehydes, wie die Reduction ammoniakalischer Silberlösung und die Vereinigung mit Phenylhydrazin.

Beim Schütteln mit einer concentrirten Natriumbisulfidlösung scheidet sich ein Niederschlag aus, der in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether völlig unlöslich ist. Da die entsprechende Verbindung des Terephtalaldehydes in Wasser sich sehr leicht löst, so genügt wiederholtes Waschen mit Wasser, um den Niederschlag von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd frei zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1180.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1876.

Nach der Reinigung stellt derselbe eine krystallinische Masse dar, die sich beim Erwärmen mit Säuren oder Carbonaten unter Abscheidung desselben Oeles zersetzt.

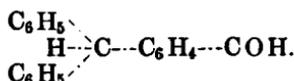
In dieser Natriumbisulfidverbindung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt, welche Analyse folgendes Resultat ergab:

Ber. für $C_{20}H_{17}O_4NaS$		Gefunden
Na	6.11	6.15 pCt.

Ferner wurde das aus dieser Verbindung wieder abgeschiedene und somit gereinigte Oel einer Analyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}O$		Gefunden
C	88.24	88.21 pCt.
H	5.88	5.86 »
O	5.88	— »

Es liegt somit zweifelsohne hier der Aldehyd des Triphenylmethans vor, bei dem sich die Aldehydgruppe zu dem Methankohlenstoffatom in Parastellung befindet, und der demnach folgendermaassen constituirt ist:

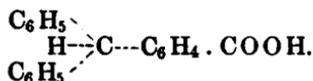


Die Oxydation dieses Aldehydes ergab zwei verschiedene Resultate, je nachdem als Oxydationsmittel Silberoxyd oder Kaliumpermanganat, resp. Chromsäuremischung zur Verwendung kamen.

Mit Silberoxyd entsteht eine weisse, über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmelzende Säure, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}O_2$		Gefunden
C	83.31	83.29 pCt.
H	5.80	5.83 »

Diese Säure ist demnach die mit der Triphenylessigsäure von E. und O. Fischer¹⁾ und der Triphenylmethanmonoorthocarbonsäure von Baeyer²⁾ isomere Triphenylmethanmonoparacarbonensäure von folgender Formel:



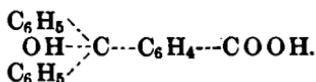
Die stärkeren Oxydationsmittel greifen gleichzeitig den Wasserstoff des Methanrestes an, so dass die Carbonsäure des Triphenylcarbinols entsteht, wie die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}O_2$		Gefunden
C	78.97	78.94 pCt.
H	5.24	5.28 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 260.

²⁾ Ebenda 202, 52.

Dieser Triphenylcarbinolparacarbonsäure wäre also folgende Constitution zuzuschreiben:



Weitere Versuche über die Condensationsproducte des Terephtalaldehydes und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffen sind im Gange.

427. S. Kleemann: Ueber eine eigenthümliche Reaction der Malonsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Malonsäure löst sich unschwer schon in der Kälte in Acetanhydrid auf. Beim Erwärmen tritt alsbald lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein; die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann gelbroth und zeigt eine an das Fluoresceïn erinnernde gelbgrüne Fluorescenz, die besonders stark bei Zusatz von Eisessig hervortritt.

Die Reaction ist so auffallend und dabei so empfindlich, dass sie sich zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen Malonsäure sehr gut eignet. 1 Milligramm Malonsäure, in der angegebenen Weise behandelt, zeigt noch starke Fluorescenz.

Die Salze der Malonsäure reagiren gegen Essigsäureanhydrid in geringerem Maasse, der Aethylester dagegen selbst im geschlossenen Rohre gar nicht. Er zerfällt dabei höchstens in Kohlensäure und Essigester.

Um die neue Substanz zu erhalten, setzt man zweckmässig von vornherein entwässertes Natriumacetat zu, und zwar auf 1 Theil Malonsäure 1 Theil essigsäures Natrium und 3 Theile Acetanhydrid. Das Gemenge, welches sich von selbst schwach erwärmt, wird auf dem Wasserbade erhitzt. Während der mitunter stürmischen Gasentwicklung beginnt bereits das Reactionsproduct sich in orangefarbenen, amorphen Flocken auszuschcheiden. Wenn keine Kohlensäure mehr entweicht, lässt man erkalten, verdünnt zur völligen Abscheidung der Verbindung mit Alkohol, filtrirt und wäscht mit Weingeist nach. Man erhält so eine orangerothe Paste, die durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Essigsäure und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt werden kann.