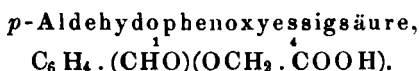


637. Th. Elkan: Ueber die isomeren Aldehydphenoxyessigsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die zuerst von Heintz,¹⁾ dann von P. Giacosa²⁾ und P. Fritzsche³⁾ beschriebene Methode der Einführung des Essigsäurerestes in das Phenol durch Monochloressigsäure und Natronlauge lässt sich auch auf Oxyaldehyde anwenden. Während so A. Rössing⁴⁾ aus dem Salicylaldehyd die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure darstellte, unternahm ich es, auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Tiemann, zur weiteren Charakterisirung dieser reactionsfähigen Körperklasse auch die dem Para- und Metaoxybenzaldehyd entsprechenden Aldehydsäuren zu untersuchen.



Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von *p*-Oxybenzaldehyd und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade in einer Silberschale, indem man dem Gemisch bis zur alkalischen Reaction Natronlauge hinzufügt. Wenn die Masse zu erstarren beginnt, giebt man zweckmässig noch einen kleinen Ueberschuss von Chloressigsäure hinzu, sorgt, dass die Lösung stets alkalisch bleibt, nimmt nochmals mit Wasser auf und verdampft schliesslich unter stetem Umrühren bis zur vollständigen Trockne. Hierauf löst man in warmem Wasser, fällt nach dem Erkalten mit Salzsäure und reinigt die entstandene, schwach gelb gefärbte Aldehydsäure, indem man sie, in heissem Wasser gelöst, mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzt, kocht, und heiss abfiltrirt. Aus dem vollständig erkalteten Filtrat kann man durch Schütteln mit Aether den nicht angegriffenen Rest des Paroxybenzaldehydes ausziehen. Aus der Lösung des Calciumsalzes wird durch Ansäuern mit Salzsäure die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure gewonnen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 198° schmelzenden Blättchen. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	60.00	60.03	59.85
H ₈	8	4.44	4.94	4.68
O ₄	64	35.56	—	—
	180	100.00.		

¹⁾ Heintz, Pogg. Ann. CLX, 489.

²⁾ Giacosa, Journal für prakt. Chem. (2) XIX, 396.

³⁾ Fritzsche, Journal für prakt. Chem. (2) XX, 267.

⁴⁾ Rössing, diese Berichte XVII, 2990.

Die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure zeigt deutlich aldehydartige Eigenschaften. Die farblose Lösung von Rosanilin in wässriger schwefliger Säure wird durch ihre wässrige Lösung sowie durch die ihrer Salze sofort geröthet, mit Natriumbisulfit verbindet sich die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure zu einer schwerlöslichen, krystallisirten Doppelverbindung. Auf Zusatz von Diazobenzolsulfonsäure und etwas Natriumamalgam färbt sich die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure roth; sie ist im Stande, ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform, am besten in Eisessig. In ihrer mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung (Concentration 1 : 50) erzeugt Baryumchlorid einen schwer löslichen Niederschlag, während Calcium- und Magnesiumsalze Fällungen nicht hervorrufen. Bleiacetat giebt einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, in Säuren mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag. Silbernitrat lässt ein weisses Salz ausfallen. Dasselbe kann bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus viel warmem Wasser in schönen Nadeln gewonnen werden, welche sich erst nach einiger Zeit bräunen. Eine Silberbestimmung in demselben ergab:

	Ber. für $C_9H_7O_4 Ag$	Gefunden
Ag	37.63	37.56 pCt.

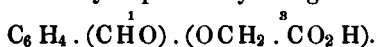
Bromwasser erzeugt in Lösungen der *p*-Aldehydphenoxyessigsäure einen weissen Niederschlag, welcher sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fein verzweigten Nadeln von wolligem Aussehen abscheidet. Der Körper schmilzt bei 185° , eine Brombestimmung liess denselben als eine einfach gebromte *p*-Aldehydphenoxyessigsäure erkennen.

Brombestimmung:

	Ber. für $C_9H_7O_4 Br$	Gefunden
Br	30.89	30.93 pCt.

Durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die alkoholische Lösung der *p*-Aldehydphenoxyessigsäure erhält man den Aethyläther derselben; dieser bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Oel zurück, welches nach dem Auswaschen mit sehr verdünnter Natronlauge zu Krystallen erstarrt. Schon um 100° beginnen diese sich zu zersetzen, während sie erst bei 155° völlig niederschmelzen. Die Elementaranalyse gab für den *p*-Aldehydphenoxyessigsäureäthyläther die Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.09
H_{12}	12	5.77	5.94
O_4	64	30.77	—
	208	100.00.	

m-Aldehydophenoxyessigsäure,

Die Bildung dieser Säure geht in einer, der eben beschriebenen vollkommen analogen Weise vor sich. Zu dem Zwecke wurde *m*-Oxybenzaldehyd, den ich mir aus Benzaldehyd nach der Vorschrift von Tiemann und Ludwig¹⁾ rein dargestellt hatte, wie oben angegeben mit Monochloressigsäure und Natronlauge behandelt. Es resultirte eine Säure, die aus warmem Wasser in feinen bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	60.00	59.78
H ₈	8	4.44	4.51
O ₄	64	35.56	—
	180	100.00	

Die *m*-Aldehydophenoxyessigsäure zeigt deutlich die gleichen Aldehydreactionen, die an ihrer oben beschriebenen Isomeren beobachtet worden sind. Von den angegebenen Lösungsmitteln wird sie etwas leichter aufgenommen als die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure, von welcher sie sich durch ein leicht lösliches Baryumsalz unterscheidet. Eine Analyse des weissen, bei vorsichtigem Auflösen in warmem Wasser gut krystallisirenden Silbersalzes ergab:

	Ber. für C ₉ H ₇ O ₄ Ag	Gefunden
Ag	37.63	37.40 pCt.

Durch Bromwasser entsteht in der concentrirten Lösung der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure ein weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser glänzende, bei 154° schmelzende Blättchen bildet. Eine Brombestimmung liess denselben als einfach gebromte Säure erkennen.

Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure gewonnene Aethyläther derselben bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Oel zurück. Nach längerem Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe erstarrt dieses jedoch und schmilzt dann erst gegen 120° wieder. Der *m*-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläther wurde durch die Elementaranalyse identificirt:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	63.46	63.15
H ₁₂	12	5.77	6.02
O ₄	64	30.77	—
	208	100.00	

¹⁾ Diese Berichte XV, 2044.

Durch die Einwirkung oxydirender Agentien gehen die beschriebenen Aldehydsäuren in die entsprechenden Dicarbonsäuren über.

Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure,
 $C_6H_4 \cdot (COOH)(OCH_2 \cdot COOH)$.

Während im völlig reinen und trocknen Zustande die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure sehr beständig ist, oxydirt sie sich allmählich, wenn man sie feucht an der Luft liegen lässt. Diese Oxydation geht glatt von Statten, wenn man zu der alkalischen wässerigen Lösung der Aldehydsäure die berechnete Menge Kaliumpermanganat in starker Verdünnung hinzufügt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Aus der vom gebildeten Manganhydroxyd abfiltrirten Lösung fällt Salzsäure die neue Säure, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure bildet weisse Nadeln, welche bei 278° schmelzen. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	180	55.10	55.08	54.91
H ₈	8	4.08	4.48	4.31
O ₅	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung (Conc. 1:50) entsteht auf Zusatz von Calcium- oder Baryumsalzen keine Fällung; Kupfersulfat verursacht einen hellblauen, Bleiacetat einen weissen, Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Das auf Zusatz von Silbernitrat ausfallende, neutrale weisse Silbersalz ist schwerlöslich und die Analyse desselben bestätigte die Zweiwertigkeit der erhaltenen Säure.

Silberbestimmung:

	Ber. für C ₉ H ₈ O ₅ Ag ₂	Gefunden
Ag	52.68	52.60 pCt.

Phenoxyessigsäure-*m*-carbonsäure,
 $C_6H_4(COOH) \cdot (OCH_2 \cdot COOH)$.

In gleicher Weise gewinnt man aus der *m*-Aldehydphenoxyessigsäure die ihr entsprechende Dicarbonsäure in weissen, bei 206° schmelzenden Krystallnadeln, deren Elementaranalyse folgende Zahlen ergab:

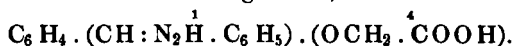
	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	55.10	54.48	55.06
H ₈	8	4.08	4.29	4.30
O ₅	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die Phenoxyessigsäure-*m*-carbonsäure zeigt den oben genannten Lösungsmitteln und Reagentien gegenüber ein der isomeren Paraverbindung vollkommen analoges Verhalten. Sie ist eine starke Säure, zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und liefert gut krySTALLISIRENDE Salze, von denen das neutrale Silbersalz analysirt wurde.

Silberbestimmung:

Ber. für $C_9H_6O_5Ag_2$	Gefunden
Ag 52.68	52.58 pCt.

Phenylhydrazinderivat der Para-aldehydphenoxyessigsäure,



Die für Aldehyde und Ketone charakteristische Eigenschaft¹⁾, sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu condensiren, zeigen auch die oben beschriebenen Aldehydsäuren. Behufs Darstellung des Phenylhydrazinabkömmlings wird die *p*-Aldehydphenoxyessigsäure in wässriger warmer Lösung mit einer, mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusammengebracht. Aus der sich sofort trübenden Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen die neue Verbindung in Form feiner, gelbweisser, schwerlöslicher Nadeln ab, die aus heissem Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 159° schmelzen. Die Elementaranalyse kennzeichnete dieselben als nach der Formel $C_{15}H_{14}N_2O_3$ zusammengesetzt.

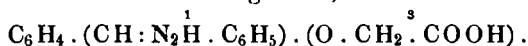
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_{15}	180	66.67	66.55	—
H_{14}	14	5.19	5.25	—
N_2	28	10.37	—	10.54
O_3	48	17.77	—	—
	270	100.00.		

Das beschriebene Phenylhydrazinderivat ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich auch in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Mit Alkalilauge übergossen löst es sich in der Kälte nicht leicht, bei vorsichtigem Erwärmen hingegen kann man es vollkommen in Lösung bringen, ohne dass Phenylhydrazin abgespalten wird. Mineralsäuren lassen es alsdann unverändert wieder ausfallen. In alkalischer Lösung reducirt die Verbindung Kupfersalze beim Erwärmen.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte XVII, 572.

Phenylhydrazinderivat der *m*-Aldehydphenoxy-
essigsäure,



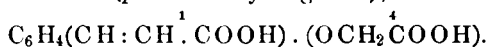
Auch aus der *m*-Aldehydphenoxyessigsäure wird, wenn man in gleicher Weise wie oben beschrieben verfährt, ein Phenylhydrazinderivat von gleicher Zusammensetzung erhalten, das zuerst als Oel ausfällt, aber bald zu feinen Nadeln erstarrt. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gegen 140°, beginnen aber schon vorher sich etwas zu bräunen und zu zersetzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₅	180	66.67	66.38
H ₁₄	14	5.19	5.31
O ₃	48	17.77	—
N ₂	28	10.37	—
	270	100.00	

Die beschriebenen Aldehydsäuren haben die Eigenschaft, sich zu Derivaten der Zimmtsäure zu condensiren, wenn man sie nach dem Perkin'schen Verfahren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid digerirt. Es entstehen so:

Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäure
(*p*-Cumaroxyessigsäure),



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man gleiche Theile *p*-Aldehydphenoxyessigsäure und frisch entwässertes Natriumacetat mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben ca. 5 Stunden zum gelinden Sieden. Nach beendeter Einwirkung versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser und übersättigt die Flüssigkeit mit Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die neue Säure aus, welche aus heissem Wasser in kugliggehäuften Warzen krystallisirt; sie schmilzt bei 225°. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₁	132	59.46	59.89	59.16
H ₁₀	10	4.50	4.43	4.99
O ₅	80	36.04	—	—
	222	100.00		

Die Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäure löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, von Alkohol, Aether sowie Eisessig wird sie leicht aufgenommen, auch in Benzol und Ligroin löst sie sich,

schwerer in Chloroform. In ihrer mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung (Conc. 1:50) entsteht durch Erdalkalimetallsalze kein Niederschlag; die Silber-, Blei-, Kupfer- und Eisensalze sind schwer löslich und fallen aus der neutralen Lösung auf Zusatz der betreffenden Reagentien aus. Bromwasser, zu der wässrigen Lösung der Säure gebracht, lässt sofort und ohne dass Bromwasserstoffentwicklung nachzuweisen ist, ein gebromtes Additionsproduct in weissen Flocken ausfallen.

Phenoxyessigsäure-*m*-acrylsäure
(*m*-Cumaroxyessigsäure),



Diese Verbindung entsteht in analoger Weise aus *m*-Aldehydphenoxyessigsäure. Sie krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen Nadeln, die bei 219° schmelzen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₁	132	59.46	59.56	59.41
H ₁₀	10	4.50	5.07	4.61
O ₅	80	36.04	—	—
	222	100.00		

In ihrer und ihrer Salze Löslichkeit unterscheidet sie sich nicht nennenswerth von der *p*-Cumaroxyessigsäure und auch ihr Verhalten gegen Brom ist ein gleiches.

Die Silberbestimmung im neutralen Silbersalz der Säure ergab:

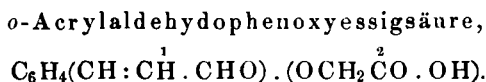
Berechnet für C ₁₁ H ₈ O ₅ Ag ₂		Gefunden
Ag	49.54	49.48 pCt.

Es wurde ferner die Einwirkung von Acetaldehyd, Aceton und Hydroxylamin auf die drei isomeren Aldehydphenoxyessigsäuren untersucht.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf aromatische Aldehyde scheint zunächst stets eine aldolartige Condensation einzutreten. In einigen Fällen gelingt es, ein derartiges Product zu fixiren, so stellten z. B. Baeyer und Drewsen¹⁾ durch Einwirkung von Acetaldehyd auf *o*-Nitrobenzaldehyd den *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd dar, der erst unter Einwirkung wasserentziehender Mittel in den *o*-Nitrozimmtaldehyd übergeführt wird. In andern Fällen gelingt es hingegen nicht, ein solches aldolartiges Condensationsproduct zu isoliren, indem die Wasserabspaltung schon in der wässrigen Lösung vor sich geht. So verläuft z. B. die Bildung von Furfuracrolein (C₄H₃O . CH : CH . CHO)

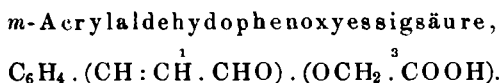
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2205.

aus Furfurol und Acetaldehyd, wobei J. G. Schmidt¹⁾ zuerst beobachtet hat, dass verdünnte Natronlauge die obigen Condensationen zu bewirken vermöge. Auch bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf die Aldehydphenoxyessigsäuren, die in allen drei isomeren Reihen untersucht wurde, ist die Abspaltung von Wasser constatirt worden. Ich bin hierbei dem von Tiemann und Kees²⁾ bei Gelegenheit der Condensation des Acetaldehyds mit Aldehydglucosiden beschriebenen Verfahren gefolgt.



Die verdünnte Lösung der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure wird mit fünfprocentiger Natronlauge, die man aus einer Bürette zutropfen lässt, genau neutralisirt und auf einer Temperatur von 50 bis 60° gehalten. Etwas mehr als die theoretisch nothwendige Menge Acetaldehyd wird nun in viel kaltem Wasser gelöst und ganz allmählich unter Umschwenken hinzugefügt, während man zu gleicher Zeit aus der Bürette tropfenweise so viel Natronlauge hinzufliessen lässt, dass in der Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction nachweisbar ist. Es gelingt so, die Bildung harziger Nebenproducte fast vollständig zu vermeiden. Nachdem man die gesammte Menge von Acetaldehyd hat zufließen lassen, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, um den überschüssigen Aldehyd zu verjagen, lässt dann vollkommen erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die *o*-Acrylaldehydphenoxyessigsäure scheidet sich zunächst als Oel aus; nach mehrmaligem Auflösen in heissem Wasser wird sie in Form hellgelber, durchsichtiger Blättchen, die bei 153° schmelzen, erhalten. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse:

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₁	132	64.08	64.13	63.70
H ₁₀	10	4.85	5.59	5.17
O ₄	64	31.07	—	—
	206	100.00		



In gleicher Weise wird aus der *m*-Aldehydphenoxyessigsäure diese Verbindung gewonnen. Sie krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2342.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1959.

in langen, etwas gelb gefärbten Nadeln, welche bei 100° schmelzen und gleichzeitig ihr Krystallwasser abgeben.

Wasserbestimmung:

Die Substanz verlor bei 103°		Berechnet
getrocknet, an Gewicht		$_{11}H_{10}O_4 + H_2O$
H ₂ O	8.07	H ₂ O 8.04 pCt.

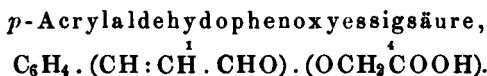
Die bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$		Gefunden	
C ₁₁	132	58.93	58.58	59.02
H ₁₂	12	5.36	5.52	5.48
O ₅	80	35.71	—	—
	224	100.00		

Die Elementaranalyse der bei 103° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	64.08	63.98
H ₁₀	10	4.85	5.11
O ₄	64	31.07	—
	206	100.00	

Die wasserfreie *m*-Acrylaldehydphenoxyessigsäure nimmt beim Auflösen in Wasser wieder 1 Molekül Wasser auf, woraus erhellt, dass das abgegebene Wasser in der That Krystallwasser und nicht chemisch gebundenes Wasser ist.



Diese Verbindung wird aus der *p*-Aldehydphenoxyessigsäure erhalten, indem man dieselbe in der oben angegebenen Weise mit Acetaldehyd behandelt. Die neue Verbindung ist ein aus heissem Wasser undeutlich krystallisirender, gelblich gefärbter Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 182° liegt. Der Körper gab bei der Analyse genau auf die obige Formel stimmende Werthe.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C	64.08		63.92
H	4.85		5.02

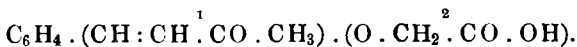
Die beschriebenen drei isomeren Acrylaldehydphenoxyessigsäuren zeigen sowohl saure als auch aldehydische Eigenschaften. Ein Tropfen ihrer Lösung ist im Stande, einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung die violette Farbe wiederzugeben. Aus ammoniakalischer Silberlösung reduciren sie metallisches Silber.

Auf Zusatz einer salzsauren Phenylhydrazinlösung tritt sofort eine Trübung ein, doch fallen die hochmolecularen Condensationsproducte, denen unzweifelhaft die Formel $(C_6H_4 < \begin{matrix} CH : CH . CH : N_2H . C_6H_5 \\ O . CH_2 . CO . OH \end{matrix})$ zukommt, harzig aus und erstarren erst nach langem Liegen an trockner Luft. Sie sind in Aceton leicht löslich, waren aber auch aus diesem Lösungsmittel bislang nicht krystallisirt zu erhalten.

Condensationsproducte der Aldehydphenoxyessigsäuren mit Aceton.

Die Aldehydphenoxyessigsäuren condensiren sich unter der Einwirkung verdünnter Natronlauge ebenso leicht mit Aceton wie mit Acetaldehyd.

Phenoxyessigsäure-*o*-acrylsäuremethylketon,

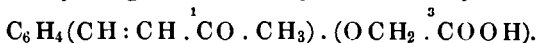


In ähnlicher Weise, wie oben bei der Acetaldehydcondensation angegeben, fügt man zu der warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung des *o*-aldehydphenoxyessigsäuren Natriums die berechnete Menge reinen, aus der Bisulfitverbindung gewonnenen Acetons, das man zuvor mit viel Wasser verdünnt hat. Nach halbstündigem, schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man erkalten. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 108° schmilzt und unter Wasseraustritt durch Condensation von 1 Molekül *o*-Aldehydphenoxyessigsäure und 1 Molekül Aceton entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	65.45	65.49
H ₁₂	12	5.45	5.61
O ₄	64	29.10	—
	220	100.00	

Phenoxyessigsäure-*m*-acrylsäuremethylketon,

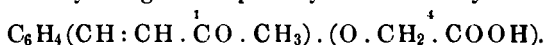


Behandelt man in gleicher Weise die *m*-Aldehydphenoxyessigsäure, so erhält man einen bei 122° schmelzenden Körper. Derselbe krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserfreien Prismen, welche beim Aufbewahren undurchsichtig werden. Der Körper zeigt die gleiche procentische Zusammensetzung wie der vorhergehende:

Elementaranalyse:

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₂	144	65.45	65.28
H ₁₂	12	5.45	5.62	5.59
O ₄	64	29.10	—	—
	220	100.00		

Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäuremethylketon,

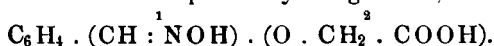


Auch in der Parareihe gelang es, durch Behandeln der *p*-Aldehydphenoxyessigsäure mit Aceton, einen Körper von der oben angeführten Zusammensetzung zu isoliren. Indessen wurde in diesem Falle neben dem einfachen, bei 177—178° schmelzenden Condensationsproduct noch eine höher schmelzende Substanz beobachtet, welche ich jedoch nur in äusserst geringer Menge erhielt und aus diesem Grunde nicht näher untersuchen konnte. Wahrscheinlich ist die höher schmelzende Substanz durch Condensation von 1 Molekül Aceton mit 2 Molekül *p*-Aldehydphenoxyessigsäure entstanden. Der bei 177—178° schmelzende Körper ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₂	144	65.45
H ₁₂	12	5.45	5.71
O ₄	64	29.10	—
	220	100.00	

Condensationsproducte der Aldehydphenoxyessigsäuren mit Hydroxylamin.

o-Aldoximphenoxyessigsäure,



Die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Aldehydphenoxyessigsäuren findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Behufs Darstellung der *o*-Aldoximphenoxyessigsäure lässt man ein Gemisch aus äquivalenten Mengen von *o*-aldehydphenoxyessigsäurem Natrium, salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in wässriger Lösung 24 Stunden in einer Flasche an einem mässig warmen Orte stehen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und entzieht das Reactionsproduct der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether.

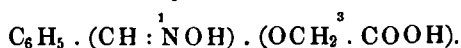
Die *o*-Aldoximphenoxyessigsäure ist in heissem Wasser sehr leicht, auch in kaltem leicht löslich, kann aber aus letzterem nach starkem Einengen der Lösung in schönen, weissen Krystallblättchen erhalten werden, die bei 138° schmelzen. Sie ist sehr leicht in Alkohol und

Aether, schwerer in Benzol, Lignoïn und Chloroform löslich. Fast alle ihre Salze sind leicht löslich. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung (1 : 50) erzeugen Erdalkalimetallsalze, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Kupfersulfat keinen Niederschlag, Bleiacetat nur eine Trübung, Silbernitrat eine weisse Fällung.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	55.38	55.22	—
H ₉	9	4.62	5.09	—
O ₄	64	32.82	—	—
N	14	7.18	—	7.16
	195	100.00		

m-Aldoximphenoxyessigsäure,



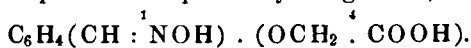
Dieselbe wird in gleicher Weise aus der *m*-Aldehydphenoxyessigsäure dargestellt. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen, undurchsichtigen Spiessen, die bei 145° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	55.38	55.48	—
H ₉	9	4.62	4.82	—
O ₄	64	32.82	—	—
N	14	7.18	—	7.20
	195	100.00		

Die *m*-Aldoximphenoxyessigsäure ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich als die Verbindung der Orthoreihe. Von ihren Salzen sind die Alkali und Erdkalimetallsalze leicht löslich, das blaugrüne Kupfer-, das weisse Blei-, das braune Eisen- und das weisse Silber- salz sind schwerlöslich. Mit Fehling'scher Lösung geben die drei Aldoximsäuren einen schmutziggrünen Niederschlag.

p-Aldoximphenoxyessigsäure,



Die auf analoge Weise dargestellte *p*-Aldoximphenoxyessigsäure krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln, die bei 168° schmelzen. Sie ist etwas schwerer löslich als die Metaverbindung, zeigt aber Metallsalzen gegenüber dasselbe Verhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	C ₉	108	55.38	55.41
H ₉	9	4.62	4.99	—
O ₄	64	32.82	—	—
N	14	7.18	—	7.25
	195	100.00		

Es wurde wiederholt versucht, die beschriebenen Aldehydsäuren in die entsprechenden Alkoholphenoxyessigsäuren überzuführen. Ich habe auch constatirt, dass die Aldehydphenoxyessigsäuren bei dem Behandeln mit Natriumamalgam und anderen Reductionsmitteln theilweise in Verbindungen übergehen, welche wie die aromatischen Oxyalkohole, z. B. Saligenin, mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Reaction geben; eine glatte Umwandlung der Aldehydphenoxyessigsäuren in Alkoholphenoxyessigsäuren ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen.

Ich stelle die theils von A. Rössing¹⁾ theils von mir dargestellten Aldehydphenoxyessigsäuren, sowie die daraus gewonnenen Derivate in der folgenden Tabelle zusammen und bezeichne darin die bereits von Rössing beschriebenen Verbindungen mit Sternen:

	Ortho Schmpkt.	Meta Schmpkt.	Para Schmpkt.
Aldehydphenoxyessigsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ OCH_2COOH \end{matrix}$	132°*)	148°	198°
Aldehydphenoxyessigsäureäthylester $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ OCH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$	114°*)	120°	155°
Monobromaldehydphenoxyessigsäure $C_6H_7BrO_4$	163°*)	154°	185°
Phenoxycarbonsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ OCH_2COOH \end{matrix}$	86-70°*)	206°	278°

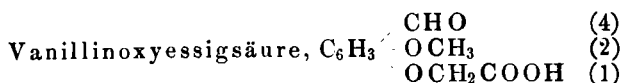
¹⁾ A. Rössing, Diese Berichte XVII, 2990.

	Ortho Schmpkt.	Meta Schmpkt.	Para Schmpkt.
Phenoxycyessigsäureacrylsäure (Cumaroxycyessigsäure) $C_6H_4 \begin{cases} CH : CH \cdot COOH \\ OCH_2COOH \end{cases}$	190°*)	219°	225°
Phenylhydrazinderivate der Aldehydphenoxy- essigsäuren $C_6H_4 \begin{cases} CH : N_2H \cdot C_6H_5 \\ OCH_2COOH \end{cases}$	105°*)	140°	159°
Acrylaldehydphenoxyessigsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH : CH \cdot CHO \\ OCH_2COOH \end{cases}$	153°	100° unter Wasserabgabe	182°
Phenoxycyessigsäureacrylsäuremethylketon $C_6H_4 \begin{cases} CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ OCH_2 \cdot COOH \end{cases}$	108°	122°	177-8°
Aldoximphenoxyessigsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH : NOH \\ OCH_2COOH \end{cases}$	138°	145°	168°

638. Th. Elkan: Ueber Vanillinocyessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung unternahm ich es, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ferd. Tiemann, in gleicher Weise die einem andern Oxyaldehyde, dem Vanillin $C_6H_3(\overset{4}{CHO}) \cdot (\overset{2}{OCH_3})(\overset{1}{OH})$, entstammende Aldehydsäure darzustellen, und gelangte zu folgenden Resultaten:



(*p*-Aldehydo-*o*-methoxy-phenoxyessigsäure).

Das Phenolhydroxyl des Vanillins wird von Monochloressigsäure schwerer angegriffen als das Phenolhydroxyl der Monoxybenzaldehyde.