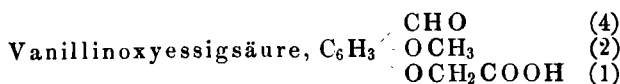


| | Ortho Schmpkt. | Meta Schmpkt. | Para Schmpkt. |
|---|-------------------|-------------------------------|------------------|
| Phenoxycyessigsäureacrylsäure (Cumaroxycyessigsäure) $C_6H_4 \begin{cases} CH : CH \cdot COOH \\ OCH_2COOH \end{cases}$ | 190°*) | 219° | 225° |
| Phenylhydrazinderivate 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.

Nach stundenlangem Erhitzen mit Natronlauge und Chloressigsäure gelang es nicht, den Glycolsäurerest in das Vanillin einzuführen; dagegen erhielt ich bei Anwendung von Kalilauge das gewünschte Resultat. Vanillin wird mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure in einer Silberschale zusammengeschmolzen und mit überschüssiger Kalilauge (Vol.-Gew. 1, 3) versetzt, bis die Lösung eine deutlich alkalische Reaction zeigt, die während der ganzen Operation nicht verloren gehen darf, wesshalb eventuell ein Nachgiessen von Kalilauge erforderlich ist. Nach circa vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit das verdunstende Wasser in der Schale ersetzt werden muss, ist die Einwirkung vollendet und alles Vanillin in Vanillinoxycyessigsäure verwandelt. Setzt man die Operation zu lange fort, so geht ein grosser Theil der Aldehydsäure in die entsprechende Dicarbonsäure über. Gewöhnlich aber resultirt nach dem Aufnehmen in Wasser beim Ansäuern nur die Aldehydsäure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann und constant bei 188° schmilzt.

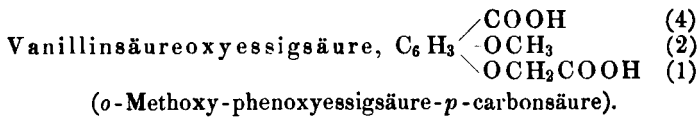
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|--------|----------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ₁₀ | 120 | 57.14 | 57.35 | 57.13 |
| H ₁₀ | 10 | 4.76 | 4.92 | 4.64 |
| O ₅ | 80 | 38.10 | — | — |
| | 210 | 100.00 | | |

Die Vanillinoxycyessigsäure ist deutlich als Aldehydsäure charakterisirt. Salzsaures Phenylhydrazin ruft in ihrer wässerigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor; mit Natriumbisulfit vereinigt sie sich zu einer weissen, schwerlöslichen Doppelverbindung. Sie giebt mit Fuchsinchwefligsäure die charakteristische Färbung. Fehling'sche Lösung zu reduciren vermag sie nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und warmem Wasser, aus welchem letzterem sie beim Erkalten in feinen, gelblichweissen Nadeln krystallisirt. In der wässerigen, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Vanillinoxycyessigsäure (Conc. 1:50) erzeugen Erdalkalimetallsalze keine Fällung, Bleinitrat giebt einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, in Säuren mit rothbrauner Farbe sich lösenden Niederschlag. Das blaue Kupfersalz, auf welches ich gleich zurückkommen werde, ist in Wasser leicht löslich. Silbernitrat ruft einen weissen Niederschlag hervor, der sich erst nach längerem Kochen mit Wasser bräunt und daher, in der Kälte ausgewaschen, gut zur Analyse gebracht werden kann. Eine Silberbestimmung ergab:

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₅ Ag | Gefunden |
| Ag 34.07 | 34.18 pCt. |

Durch Oxydation geht die Vanillinoxyessigsäure in die entsprechende Dicarbonsäure über.



Bei zu langem Behandeln des Vanillins mit Kalilauge und Chlor-essigsäure wurde mehrfach beobachtet, dass neben der Vanillinoxyessigsäure eine andere, viel höher schmelzende Säure entstanden war, welche nicht mehr die charakteristischen Aldehydreactionen zeigte. Sie unterscheidet sich von der Vanillinoxyessigsäure besonders dadurch, dass in ihrer Lösung Kupfersulfat eine Fällung bewirkt, was bei der Aldehydsäure nicht der Fall ist. Das prachtvoll grüne Kupfersalz, welches selbst in heissem Wasser unlöslich ist und hierdurch von dem blauen, leichtlöslichen Kupfersalz der Aldehydsäure leicht getrennt werden kann, erwies sich bei der Analyse als das neutrale Kupfersalz einer Dicarbonsäure:

| | |
|---------------------------------|------------|
| Berechnet für $C_{10}H_8O_6 Cu$ | Gefunden |
| Cu 21.96 | 21.98 pCt. |

Mit der aus dem Kupfersalz durch verdünnte Salzsäure gewonnenen Säure erwies sich in allen Eigenschaften identisch die Dicarbonsäure, welche man aus der Vanillinoxyessigsäure durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält. Die Vanillinsäureoxyessigsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter löslich und krystallisirt daraus in weissen, fein verzweigten Nadeln, welche bei 256° schmelzen. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung (Conc. 1 : 50) entsteht durch Erdalkalimetallsalze keine Fällung; Bleinitrat ruft einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, Kupfersulfat einen grünen, Silbernitrat einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag hervor.

Die Elementaranalyse der Vanillinsäureoxyessigsäure lieferte folgende Zahlen:

| | | | |
|----------|-----------|--------|----------|
| | Berechnet | | Gefunden |
| C_{10} | 120 | 53.10 | 53.16 |
| H_{10} | 10 | 4.42 | 4.78 |
| O_6 | 96 | 42.48 | — |
| | 226 | 100.00 | |