

Unsere im Vorstehenden niedergelegten Erfahrungen über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten zeigen, dass die Etard'sche Reaction anders aufgefasst werden muss als bisher.

Nur die Methylbenzole geben, der Etard'schen Reaction unterworfen, regelmässig die entsprechenden Aldehyde; Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten aber nicht. Hier treten — wenigstens in den von uns untersuchten Fällen — Ketone als Regel auf und nur bisweilen der entsprechende Aldehyd.

A n h a n g.

Die Reaction, welche uns von einem Gemisch von Benzylmethylketon und Benzaldehyd zum Stilben führte, scheint sowohl nach der Seite des Aldehyds als nach der des Ketons einer Verallgemeinerung fähig zu sein.

Durch Condensation von Benzylmethylketon mit *m*-Chlorbenzaldehyd erhielten wir einen in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 73—74° krystallisirenden Körper, welcher *m*-Chlorstilben sein dürfte (derselbe ist noch nicht analysirt worden).

Verwendeten wir bei der Reaction statt des Benzylmethylketons das nach demselben Plan gebaute Desoxybenzoïn, so erhielten wir Stilben und Benzoësäure. Da wir nachweisen konnten, dass letztere aus Desoxybenzoïn allein nicht entsteht und auch Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen nicht entfernt so reichliche Mengen Benzoësäure liefert, wie das Gemisch, so ist die Benzoësäure ein integrirendes Product der Reaction und unsere oben gegebene Interpretation der Stilbenbildung aus Benzylmethylketon und Benzaldehyd erscheint genügend gestützt.

164. W. v. Miller und G. Rohde: Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus unserer vorstehenden Abhandlung geht hervor, dass die in der Literatur verzeichneten Angaben über Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe zu streichen sind.

Im Nachstehenden möchten wir uns nun erlauben, einige ächte Vertreter dieser bisher unbekanntes Klasse von Aldehyden vorzuführen.

Als gemeinsame Merkmale derselben heben wir ausser den übrigen allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde hervor:

1. einen sehr charakteristischen, äusserst angenehmen Geruch, der uns an Flieder oder Jasmin erinnerte;

2. die Fähigkeit mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure Flüssigkeiten zu geben, die im durchfallenden Licht mehr oder weniger intensiv rosa bis carminroth gefärbt sind.

Wie die übrigen Aldehyde gehen sie bei längerem Stehen an der Luft glatt in die zugehörige Säure über.

1. Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Derselbe wurde auf unsere Veranlassung von Hrn. Dr. Gerdeissen durch trockene Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsäurem und ameisen-säurem Kalk dargestellt.

Hr. Dr. Gerdeissen wird später über die Einzelheiten seiner Arbeit selbst berichten. Wir möchten hier nur hervorheben, dass derselbe ein Oel ist, das sich in seinen Eigenschaften eng den nachfolgend beschriebenen Aldehyden anschliesst und durch seine procentische Zusammensetzung, sowie durch den glatten Uebergang in Hydrozimmtsäure bei längerem Stehen an der Luft mit Sicherheit als Hydrozimmtaldehyd bestimmt werden konnte.

2. α -Methylhydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H \cdot CHO$.

Dieser Aldehyd wurde von uns durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von α -methylhydrozimmtsäurem Kalk und der doppelten theoretischen Menge ameisen-säurem Kalk dargestellt¹⁾.

Die Isolirung desselben erfolgte durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der öligen Antheile der Destillationsproducte mittelst Natriumbisulfidlösung, wobei sich die Bisulfidverbindung in sehr kleinen, weissen, fettglänzenden Schüppchen abscheidet.

Durch sorgfältiges Auswaschen mit Aether wurde die abfiltrirte und getrocknete Bisulfidverbindung von anhaftenden, öligen Bestandtheilen befreit und sodann durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt.

Der Aldehyd scheidet sich hierbei als ein gelbliches, angenehm fliederartig riechendes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Er wurde mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung über entwässertem schwefelsauren Natron getrocknet und sodann der Destillation unterworfen. Er ging vollkommen farblos über. Sein Siedepunkt wurde bei wiederholten Destillationen im Mittel zu $226 - 227^{\circ}$ (corr. und red.) gefunden. Die Ausbeute an destillirtem Aldehyd betrug im Durchschnitt 4 g aus 40 g α -Methylhydrozimmtsäure.

¹⁾ Die α -Methylhydrozimmtsäure hatten wir durch Reduction der entsprechenden Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam dargestellt. Sie entsprach in ihren Eigenschaften den Angaben von Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 181.

Die Analyse ergab:

- I. bei Anwendung von 0.1684 g Substanz 0.5003 g Kohlensäure und 0.1250 g Wasser.
 II. bei Anwendung von 0.1408 g Substanz 0.4169 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet CH ₃
	I.	II.	für C ₈ H ₅ .CH ₂ .CH.CHO
C	81.02	80.75	81.08 pCt.
H	8.24	8.30	8.10 »

Der Aldehyd färbt fuchsinschweflige Säure nach kurzem Schütteln schön veilehenfarbig.

Mit ammoniakalischer Silberlösung längere Zeit (10 Minuten) im siedenden Wasserbade erhitzt, liefert er einen Silberspiegel¹⁾. Trägt man einen Tropfen des Aldehyds in eine Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser ein, so färbt sich die Schwefelsäure leuchtend orange und erscheint im durchfallenden Lichte, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit, deutlich rosa.

Beim Stehen an der Luft oxydirt sich der Aldehyd langsam zu α -Methylhydrozimmtsäure.

Wir verfahren hierzu in der Weise, dass wir denselben in dünner Schicht auf Uhrgläser ausgossen und dann mehrere Wochen sich selbst überliessen; setzten wir dann die Flüssigkeit einige Minuten der Winterkälte aus und säeten einige Stäubchen α -Methylhydrozimmtsäure ein, so erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer compacten Krystallmasse, welche durch ihren Schmelzpunkt (gef. 37°) und ihre Befähigung sich durch conc. Schwefelsäure zu Methylhydrindon²⁾ condensiren zu lassen, mit Sicherheit als α -Methylhydrozimmtsäure charakterisirt werden konnte.

Das Phenylhydrazon und das Anilid des α -Methylhydrozimmtaldehyds konnten wir nur als Oele erhalten, die wir nicht näher untersucht haben.

¹⁾ Wendet man eine ammon-alkalische Silberlösung an (vgl. unsere diesbezüglichen Angaben beim *m* Nitro- α -äthylzimmtaldehyd, diese Berichte XXII, 1839), so erfolgt die Spiegelbildung rascher. Doch ist in diesem Falle leicht ein Irrthum möglich, da ammon-alkalische Silberlösung auch für sich allein bei längerem Erhitzen im siedenden Wasserbade einen Silberspiegel liefert. Zunächst bildet sich in diesem Falle eine schwarze, spiegelnde Abscheidung von Berthollet'schem Knallsilber und diese zersetzt sich dann bei längerem Erhitzen unter Bildung des Silberspiegels.

²⁾ Vergl. unsere Abhandlung: Zur Synthese von Indenderivaten, Ber. 22, 1830 und ff. Näheres über diese und entsprechende Condensationen behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

3. Metachlorhydrozimmtaldehyd: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$.

Derselbe wurde durch trockene Destillation einer innigen Mischung von metachlorhydrozimmtsäurem Kalk mit der doppelten theoretischen Menge ameisensaurem Kalk gewonnen und in analoger Weise wie der α -Methylhydrozimmtaldehyd isolirt.

Destillirt bildet er ein farbloses Oel. Der Geruch ist dem des α -Methylhydrozimmtaldehyds sehr ähnlich.

Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ergab ca. 240° (uncorr.).

Bei der Verbrennung lieferten 0.2775 g Substanz 0.6510 g CO_2 und 0.1382 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$
C	63.98	64.09 pCt.
H	5.53	5.34 »

Der Aldehyd besitzt alle charakteristischen Eigenschaften seiner Gruppe. In besonders hohem Grade besitzt er die Fähigkeit, concentrirte Schwefelsäure schön rosa bis carminroth zu färben.

Bei längerem Stehen (auch in verschlossenen Gefässen) scheidet er schön ausgebildete Krystalle von *m*-Chlorhydrozimmtsäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt (73°) und ihre Befähigung zur Indonbildung¹⁾ mit Sicherheit identificirt wurde.

4. Paramethylhydrozimmtaldehyd: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Denselben liessen wir durch Herrn Young durch trockene Destillation eines Gemisches von paramethylhydrozimmtsäurem und ameisensaurem Kalk darstellen.

Er ist ein Oel und zeigt in allen Eigenschaften die vollständigste Uebereinstimmung mit den vorigen Aldehyden.

Identificirt wurde er durch seine Oxydation zu der schon in der vorigen Abhandlung erwähnten, bei 116° schmelzenden Paramethylhydrozimmtsäure beim Stehen an der Luft.

Näheres über diesen Aldehyd sowie über die zugehörige Säure wird Herr Young in einer besonderen Abhandlung mittheilen.

¹⁾ Vergl. das oben beim α -Methylhydrozimmtaldehyd Gesagte.