

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gram, Johan, Lützow-Ufer 13, W.,  
 Hosch, Erich von, Birkenstr. 12, II., NW., } Berlin  
 (durch C. Liebermann und E. Täuber).  
 Bondzyński, Dr. St., chem. Labor. d. medic. Klinik, Zürich  
 (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

672. Mendelejeff, D. Grundzüge der Chemie. Uebers. von L. Jawein und A. Thillot. Lfrg. 6 u. 7. St. Petersburg 1891.  
 678. Buchka, Karl. Lehrbuch der analytischen Chemie. I. Theil: Qualitative Analyse. Leipzig und Wien 1891.

Der Vorsitzende:

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

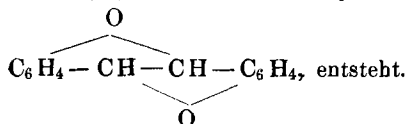
I. V.  
 W. Will.

## Mittheilungen.

### 513. Ferd. Tiemann: Zur Reduction der aromatischen Aldehyde.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. DCCCXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Juni vom Verfasser.]

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig Benzaldehyd unschwer in Benzylacetat,  $C_6H_5CH_2OCOCH_3$ , umzuwandeln ist, dass *p*-Oxybenzaldehyd durch die nämlichen Agentien in Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn,  $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{1}{O}C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH} \cdot OH \cdot \overset{4}{CH} \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{O}CO \cdot CH_3$ , übergeführt wird und dass aus *o*-Oxybenzaldehyd unter gleichen Bedingungen ein Di-*o*-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid, voraussichtlich von der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 354.

Die Reduction der aromatischen Aldehyde durch Zinkstaub und Eisessig schreitet je nach den Bedingungen, unter denen sie vorgenommen wird, verschieden weit vor; in einzelnen Fällen gelingt es, den Sauerstoff der Aldehydgruppe dabei vollständig durch Wasserstoff zu ersetzen, also die Gruppe COH in die Gruppe CH<sub>3</sub> überzuführen.

So lassen sich z. B. beträchtliche Mengen von *p*-Kresol aus dem im Allgemeinen ziemlich träge reagirenden *p*-Oxybenzaldehyd gewinnen, wenn man eine heisse, stark verdünnte Lösung des letzteren in Essigsäure allmählich in vorher über Zinkstaub zum Kochen erhitzten Eisessig einträgt und das Gemenge mehrere Tage im Sieden erhält.

Die vom ausgeschiedenen Zinkacetat abgegossene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Essigsäure mit Kreide neutralisirt und das gebildete *p*-Kresol im Dampfströme übergetrieben.

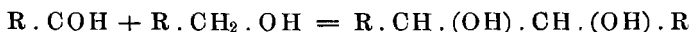
Das durch Ausschütteln mit Aether u. s. f. isolirte *p*-Kresol schmolz scharf bei 36°, siedete bei 198° und gab bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	84	77.78	77.41
H <sub>8</sub>	8	7.41	7.44
O	16	14.81	
	<hr/> 108	<hr/> 100.00	

Bei weniger energischer Einwirkung erfolgt die Reduction der Aldehyde in der Regel nur bis zu den entsprechenden Alkoholen, welche unter dem condensirenden Einfluss von Zinkacetat und Eisessig häufig in die correspondirenden Essigsäureester übergehen.

Lässt man die Reaction langsam verlaufen, sodass Gemische aus Aldehyd und dem gebildeten Alkohol längere Zeit der condensirenden Einwirkung von Zinkacetat und Eisessig ausgesetzt sind, so werden als Endproducte der Reaction nicht Alkohole, bezw. deren Essigsäureester, sondern Verbindungen erhalten, welche nach dem Typus des Hydrobenzoïns zusammengesetzt sind und welche ich daher kurzweg als Hydrobenzoïne bezeichne.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die bei der Reduction aromatischer Aldehyde entstehenden Hydrobenzoïne nicht primäre, sondern secundäre Reactionsproducte sind, welche aus Aldehyd und Alkohol nach der Gleichung:



durch eine aldolartige Condensation entstehen.

Die Aldehyde und besonders die aliphatischen Aldehyde sind bekanntlich fähig, sich unter einander und mit anderen organischen Verbindungen in der mannichfaltigst verschiedenen Weise zu condensiren; bei der Reduction der aromatischen Aldehyde kann aber eine

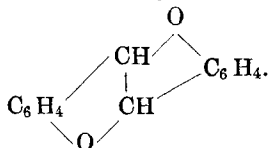
andersartige Condensation als die oben angegebene kaum in Frage kommen. Es ist daher erklärlich, weshalb Verbindungen vom Typus der Hydrobenzoïne bislang nur aus aromatischen Aldehyden erhalten worden sind.

Mit der obigen Auffassung von der Bildungsweise der Hydrobenzoïne aus aromatischen Aldehyden steht auch die von mir häufig gemachte Beobachtung im Einklang, dass bei der Reduction der aromatischen Aldehyde Hydrobenzoïne entweder gar nicht oder nur in geringen Mengen auftreten, wenn man durch starkes Verdünnen oder sorgfältiges Neutralisiren des Reductionsgemisches dem condensirenden Einfluss vorhandener starker Basen oder Säuren entgegenarbeitet<sup>1)</sup>.

Ich habe Versuche zur genaueren Ermittlung der Bedingungen veranlasst, unter denen aromatische Aldehyde und Alkohole zu Hydrobenzoïnen zusammentreten, und werde später über die dabei erhaltenen Resultate berichten.

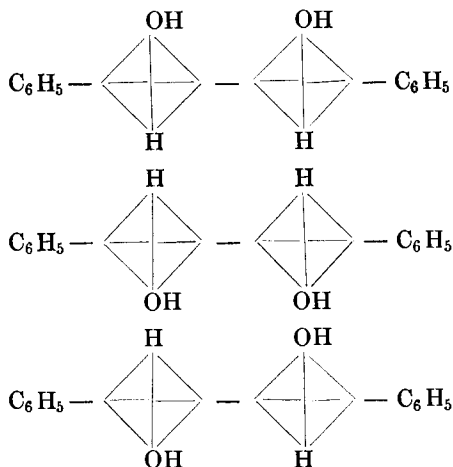
Die Hydrobenzoïne sind beständige Verbindungen und schwer weiter zu reduciren. Hat man die Reduction der aromatischen Aldehyde so geleitet, dass dabei Hydrobenzoïne entstehen, so bietet die Abtrennung derselben von gleichzeitig gebildeten anderweitigen Reductionsproducten gewöhnlich nicht allzu grosse Schwierigkeiten dar.

Wenn man den Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, so ist aus den Reactionsproducten am leichtesten ein Diesoanhydrid des Di-*o*-oxyhydrobenzoïns zu isoliren. Vergegenwärtigt man sich die Erfahrungen, welche über die Bildung von ringförmigen Verbindungen mit Sauerstoff als einem selbstständigen Gliede in der geschlossenen Atomkette vorliegen, so gelangt man ungezwungen zu der Anschauung, dass ein zweifach inneres Anhydrid des Di-*o*-oxyhydrobenzoïns im Molekül ausser zwei Benzolringen zwei Dihydrofurfuranringe enthalten wird, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Als wahrscheinlichste Constitutionsformel der betreffenden Verbindung ist daher zur Zeit die folgende aufzustellen:

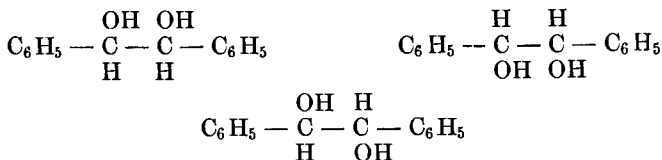


Das Hydrobenzoïn,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome; die Theorie lässt drei stereochemische Isomere von dieser Structurformel voraussehen, deren Configuration die folgenden drei Schemata:

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Reduction von *p*-Oxybenzaldehyd zu *p*-Oxybenzylalkohol, J. Biedermann, diese Berichte XIX, 2374.



oder unter Fortlassung der Tetraëder und Ersetzung derselben durch C-Symbole einfacher die nachstehenden Schemata:



bezeichnen.

Es ist bekannt, dass aus dem Benzaldehyd in der That zwei verschiedene Hydrobenzoïne zu erhalten sind, deren Isomerie nicht auf Verschiedenheiten in der chemischen Structur dieser Körper zurückgeführt werden kann und daher als eine stereochemische aufzufassen ist.

Die beiden zur Zeit bekannten Hydrobenzoïne sind optisch inactiv. Der Theorie nach sollte eines derselben in zwei optisch active Hydrobenzoïne von entgegengesetztem Drehungsvermögen zu spalten sein, was bislang noch nicht gelungen ist. Das Auftreten von zwei optisch inactiven isomeren Hydrobenzoïnen ist auch bei der Reduction anderer aromatischer Aldehyde, z. B. des *p*-Oxybenzaldehyds<sup>1)</sup> und des Anisaldehyds<sup>2)</sup>, beobachtet worden.

Der Schmelzpunkt des mehrfach erwähnten zweifach inneren Anhydrids des Di-*o*-oxyhydrobenzoïns habe ich früher bei 82° beobachtet. Bei Wiederholung der vor mehreren Jahren angestellten Versuche wurde neuerdings eine Verbindung von gleicher Zusammen-

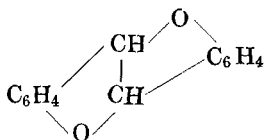
<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte XIX, 357.

<sup>2)</sup> Rosset, Ann. Chem. Pharm. 151, 36 und Samosadsky, Zeitschr. f. Chemie 1867, 678 und 1868, 643.

setzung und im Allgemeinen gleichen Eigenschaften erhalten, welche indessen nicht bei  $82^{\circ}$ , sondern constant bei  $116-117^{\circ}$  schmolz. Producte, deren Schmelzpunkt um  $82^{\circ}$  lag, wurden erst gewonnen, als die Reduction des Salicylaldehyds mit Zinkstaub und Eisessig bei einer möglichst gleichmässigen Temperatur von etwa  $100^{\circ}$  vorgenommen wurde. Dieselben erwiesen sich als ein Gemenge von zwei isomeren Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydriden, von denen das eine bei  $116-117^{\circ}$ , das andere bei  $67-68^{\circ}$  schmilzt. Die beiden Isomeren lassen sich nur durch eine methodische fractionirte Fällung einer heissen alkoholischen Lösung des Gemenges mit Wasser von einander trennen; es scheidet sich dabei zuerst die Verbindung vom Schmelzpunkt  $116-117^{\circ}$  und erst später das bei  $67-68^{\circ}$  schmelzende Isomere aus. Blosses Umkrystallisiren führt in diesem Falle nicht zum Ziele. Aus diesem Grunde ist das bei den früheren Versuchen erhaltene, zufälliger Weise constant bei  $82^{\circ}$  schmelzende Reactionsproduct nicht alsbald als ein Gemenge zweier Isomerer erkannt, sondern als chemisches Individuum angesprochen worden. Im Folgenden soll die höher schmelzende Verbindung als Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid und die niedriger schmelzende als Di-*o*-oxyisohydrobenzoindiesoanhydrid bezeichnet werden.

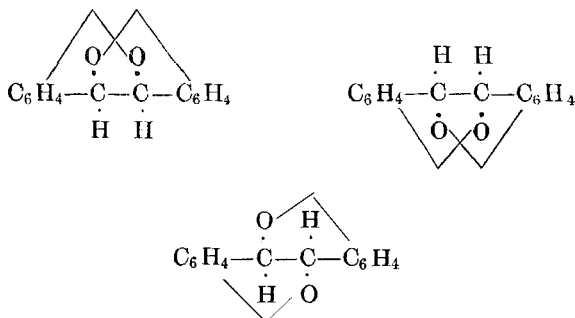
Die beiden Isomeren zeigen gleiches chemisches Verhalten, das niedriger schmelzende ist durch Erhitzen seiner Auflösung in Eisessig am Rückflusskühler leicht in das höher schmelzende umzuwandeln.

Den Bildungsweisen und Eigenschaften beider Körper trägt die bereits erwähnte und hierunter nochmals angeführte Strukturformel:



am besten Rechnung. Der Grund ihrer Isomerie kann also nicht wohl in einer verschiedenen chemischen Structur beider Verbindungen gesucht werden; die nahen Beziehungen der beiden Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydride zu dem Hydrobenzoïn, sowie der Umstand, dass die ersteren ebenfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffe enthalten, weisen vielmehr darauf hin, dass ihre Isomerie auf einer verschiedenen stereochemischen Configuration ihrer Moleküle beruht. Ueberträgt man die bezüglich der Configuration der durch die Theorie angezeigten drei stereochemisch isomeren Hydrobenzoïne gemachten Folgerungen auf die zweifach inneren Anhydride des Di-*o*-oxyhydrobenzoïns von der obigen Strukturformel, so ersieht man alsbald, dass auch diese der Theorie nach in drei verschiedenen Formen auftreten können.

Wenn man für die asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht Tetraëder, sondern einfach C-Symbole in die Formeln einsetzt und die verschiedene Stellung der damit verbundenen Wasserstoff- und Sauerstoffatome im Raume dadurch bezeichnet, dass man sie über oder unter die betreffenden C-Symbole schreibt, so lassen sich die obigen drei Formen am einfachsten durch die folgenden Formelbilder zum Ausdruck bringen:



Von den beiden zur Zeit bekannten isomeren Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydriden sollte der Theorie nach eines in zwei optisch active Isomere von entgegengesetztem Drehungsvermögen zu zerlegen sein.

Wenn die soeben erläuterte Auffassung zutrifft, so beruht der Uebergang des bei 67—68° schmelzenden Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrids in das bei 116—117° schmelzende Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid darauf, dass an einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom die Plätze tauschen bezw. einander substituieren. Es ist bemerkenswerth, dass dieser Uebergang bei dem Erhitzen in Eisessiglösung so leicht erfolgt, während bei dem Erhitzen der Isomeren für sich allein keinerlei Veränderung einzutreten scheint. Von der höher schmelzenden Verbindung ist neuerdings wiederholt constatirt worden, dass sie bei der Destillation unverändert übergeht; dass auch das niedriger schmelzende Isomere sich dabei nicht umlagert, schliesse ich daraus, dass das von mir früher untersuchte, bei 82° schmelzende Gemenge bei wiederholten Destillationen seinen Schmelzpunkt nicht verändert bezw. erhöht hat.

Die beiden isomeren Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydride sind nicht die einzigen Producte der durch Zinkstaub und Eisessig bewirkten Reduction des Salicylaldehyds.

Die beiden Diesoanhydride sind unlöslich in Kalilauge. Daneben bilden sich grössere Mengen von Reductionsproducten des Salicylaldehyds, welche von Alkalilauge leicht aufgenommen werden. Wahrscheinlich bestehen dieselben aus einem Gemenge von Saligenin und isomeren Di-*o*-oxyhydrobenzoinen. Die einzelnen Bestandtheile

des Gemenges sind äusserst leicht veränderlich, was bislang eine Trennung derselben von einander verhindert hat.

Wenn man die Reduction des Salicylaldehyds durch Zinkstaub und Eisessig schnell und bei möglichst hoher Temperatur verlaufen lässt, so scheint ein Theil der Di-*o*-oxyhydrobenzoesäure zu Di-*o*-oxytoluylenhydrat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{1}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{3}{\text{OH}}$ , reducirt zu werden. Unterwirft man nämlich die aus der Eisessiglösung abgeschiedenen Reductiionsproducte der trockenen Destillation, so geht in diesem Falle neben dem bei 116—117° schmelzenden Di-*o*-oxyhydrobenzoesäureanhydrid in das Destillat Di-*o*-oxystilben,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}} = \overset{2}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{3}{\text{OH}}$ , über, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° zu gewinnen und wahrscheinlich erst bei der Destillation durch Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Di-*o*-oxytoluylenhydrat entstanden ist.

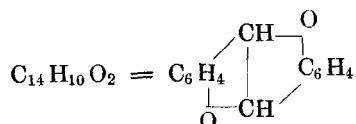
Die erwähnten Reductionsversuche mit dem Salicylaldehyd hat Hr. C. D. Harries ausgeführt, welcher in der folgenden Mittheilung über die Einzelheiten derselben berichtet.

#### 514. C. D. Harries: Ueber die Reduction des Salicylaldehyds durch Zinkstaub und Eisessig<sup>1)</sup>.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Juni von Hrn. Tiemann.]

In der vorstehenden Mittheilung ist bereits angegeben, dass bei der durch Zinkstaub und Eisessig bewirkten Reduction des Salicylaldehyds zwei isomere, zweifach innere Anhydride des Di-*o*-oxyhydrobenzoesäures entstehen; die Bedingungen, welche man innehalten muss, um diese Verbindungen im reinen Zustande zu erhalten, sind die folgenden:

Di-*o*-oxyhydrobenzoesäureanhydrid vom Schmelzpunkt 116—117°.



Eine Auflösung von Salicylaldehyd in Eisessig wird mit überschüssigem Zinkstaub während zwölf Stunden am Rückflusskühler

<sup>1)</sup> Siehe auch die Inaugural-Dissertation von C. D. Harries, Berlin 1890.