

Fig. 2 hat eine solche Pseudosymmetrieebene, die durch die Punkte CO . CO hindurchgeht. Schneidet man die Figur in dieser Richtung entzwei, dreht die eine Hälfte und legt sie wieder an, so erhält man Fig. 3, die nun aus 2 symmetrischen Hälften besteht. Auch kann man sich durch ein Modell leicht überzeugen, dass Fig. 2 mit ihrem Spiegelbild identisch ist¹⁾.

Bei diesen Betrachtungen ist auf die Asymmetrie des Stickstoffs keine Rücksicht genommen. Würde ein Körper der bezeichneten Art in mehr als 2 optisch activen Formen auftreten, so müssten darin neue Beweise für die Asymmetrie des Stickstoffs gefunden werden.

411. G. Werner: Ueber einige neue Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich es unternommen, die Einwirkung von fetten und fettaromatischen Säuren auf *m*-Oxybenzaldehyd näher zu untersuchen. Tiemann und Ludwig²⁾ hatten den Aldehyd mit essigsaurem Natrium condensirt, wobei sie die Acetmetacumarsäure erhielten. Ich wollte diese Untersuchung auf eine Anzahl anderer Säuren ausdehnen.

Den zu diesen Versuchen nöthigen Aldehyd erhielt ich aus den Höchster Farbwerken, denen ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

Ich liess zuerst auf den Aldehyd Bernsteinsäure einwirken, konnte aber kein günstiges Resultat erbalten.

Molekulare Theile von *m*-Oxybenzaldehyd, sorgfältig getrocknetem bernsteinsaurem Natrium und die vierfache Menge Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 4—5 Stunden im Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wurde, ehe es erstarrte, in heisses Wasser eingetragen, worauf sich ein fester, brauner Körper abschied. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natrium gekocht und die abfiltrirte hellbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt. Der sich abscheidende eisenoxydhydratähnliche Niederschlag konnte aus keinem Lösungsmittel, weder aus Alkohol noch Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform umkrystallisirt werden. Ich änderte die Reactionsbedin-

¹⁾ In der Krystallographie sind ähnliche Erscheinungen unter dem Namen »Zwillingsbildung« längst bekannt.

²⁾ Diese Berichte 15, 2043.

gungen durch Herabsetzung der Temperatur und Aenderung der Mengenverhältnisse auf die mannigfaltigste Weise, ohne aber darum ein besseres Resultat zu erhalten.

Auch die Versuche mit einer anderen zweibasischen Säure, mit Malonsäure, lieferten ein negatives Ergebniss, obgleich die Versuchsbedingungen noch vorsichtiger gestaltet wurden.

Weit günstiger verlief die Condensation mit Phenylessigsäure.

Gleiche Theile gut getrocknetes phenylessigsäures Natrium und *m*-Oxybenzaldehyd wurden fein pulverisirt und mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wurde in viel heisses Wasser eingetragen, worauf sich ein fester amorpher Körper von gelblich-weisser Farbe abschied. Es wurde einige Stunden stehen gelassen und das erhaltene Reactionsproduct abgesaugt und mehrmals gewaschen.

Dasselbe wurde nun einige Zeit mit Kalilauge gekocht, um die harzigen, die Krystallisation sehr erschwerenden Beimengungen abzuscheiden. Die abfiltrirte klare Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und der sich abscheidende weisse Niederschlag aus siedend heissem Wasser umkrystallisirt. Es schieden sich schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen ab, die bei 100° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 142° zeigten.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_6H_4(OH) \cdot CH : C \cdot COOH$
 C_6H_5

Ber. Procente: C 75, H 5.

Gef. » » 74.82, » 5.2.

Die Säure ist also als eine *m*-Oxystilbenmonocarbonsäure zu bezeichnen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Das Silbersalz, $C_{15}H_{11}O_3Ag$.

Auf Zusatz einer concentrirten Silbernitratlösung zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der sich leicht in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in concentrisch gruppirten Nadeln aus. Es ist nicht sehr lichtbeständig und färbt sich bald am Tageslichte braun.

Ber. Procente: Ag 36.12.

Gef. » » 36.02.

Das Kalksalz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$.

Die wässrige Lösung der Säure wurde einige Zeit mit Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction gekocht, vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrirt und stark eingedampft. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden spitzen Nadeln ab. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Ber. Procente: Ca 7.24.
 Gef. » » 7.10.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise erhalten. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, wohl ausgebildeten Prismen und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Ber. Procente: Ba 20.48.
 Gef. » » 20.40.

Das Zinksalz krystallisirt aus der mit Zinkvitriol versetzten Lösung des Kalium- oder Ammoniaksalzes beim Eindampfen in langen, durchsichtigen Nadeln, die wegen ihrer grossen Zerfliesslichkeit nicht analysirt werden konnten.

Der Aethylester, $C_{15}H_{11}O_2 \cdot OC_2H_5$, wurde durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit trockener Salzsäure erhalten. Die sich dunkelbraun färbende Flüssigkeit wird in Wasser eingetragen und der sich abscheidende Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach längerem Stehen scheiden sich prachtvolle, federförmige Krystalle ab, die bei 183° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 5.97.
 Gef. » » 75.83, » 6.21.

Aus der Säure ging ich durch Abspaltung von Kohlensäure zu dem entsprechenden Phenol, dem *m*-Oxystilben über.

Im Metallbade wurde in einem schwer schmelzbaren Rundkolben die Säure schnell etwa 100° über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei Gasentwicklung eintrat.

Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem gelben durchsichtigen Körper, der sich nur zum geringen Theile in kohlenurem Natrium löste. Der Rückstand wurde in Kalilauge gelöst und mit Säure wieder gefällt. Es schied sich eine flockige, weisse Masse ab, die sich im Gegensatz zu der Säure in Wasser leicht löslich zeigte und beim Eindampfen in langen dünnen Nadeln auszukrystallisiren begann. Der Schmelzpunkt liegt bei 180° . Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und färbt sich beim Liegen an der Luft. Mit Eisenchlorid giebt er eine dunkelrothe Färbung.

Man erhält den Körper auch durch Erhitzen des Silbersalzes im Kohlensäurestrom. Es schmilzt dabei zusammen und unter schwacher Verkohlung und Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe geht ein festes Sublimat über. Dasselbe wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und Umkrystallisiren des Niederschlages gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$.
 Procente: C 85.71, H 6.12.
 Gef. » » 85.63, » 6.34.

Einwirkung von Propionsäure.

Die Condensation mit propionsaurem Natrium wurde in derselben Weise wie mit Phenyllessigsäure versucht. Es schied sich beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser ein dunkles, braunes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem Harz erstarrte. Dasselbe wurde in heisser Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Es schied sich ein gelblich-weisser Körper ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und nach längerem Stehen sich in Form von glasglänzenden Täfelchen absetzte. Diese zeigten bei 100^o getrocknet einen Schmelzpunkt von 130^o.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_6H_4(OH).CH:C.CO_2H$.
 CH_3

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 5.62.
 Gef. » » 67.39, » 5.84.

Das Silbersalz, $C_{10}H_9O_3$. Die kalte neutrale Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen dicken, weissen Niederschlag, der sich leicht am Licht rosa und dann schwarz färbt. Trotz schnellen Absaugens und sofortigen Aufbewahrens im Dunkeln konnte das Salz nicht völlig unzersetzt analysirt werden.

Das Zinksalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Zn$, entsteht, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit Zinkvitriol versetzt. Es bildete sich ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde.

Ber. Procente: Zn 15.51.
 Gef. » » 15.49.

Diese Säure, die als *m*-Oxyphenylcrotonsäure zu bezeichnen wäre, lässt sich leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Säure überführen.

Wenn man 1 Th. derselben mit 40—50 Th. Wasser und 40 Th. festem, 4 proc. Natriumamalgam auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers die reducirte Säure in langen, zu Büscheln vereinigten, spiessigen Kryställchen. Die Verbindung krystallisirt sehr schön, wenn man ihre Auflösung in Benzol mit Ligroin versetzt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löslich und schmilzt bei 63^o.

Eine wässrige Auflösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt folgende Reactionen: Zinksulfat erzeugt einen weissen flockigen Niederschlag, Kupfersulfat ruft eine grüne krystallinische Fällung hervor. Silbernitrat fällt ein weisses Silbersalz, welches sich aus der heissen Lösung krystallinisch abscheidet.

Analyse: Ber. Procente: C 66.66, H 6.66.
 Gef. » » 66.24, » 6.60.

In analoger Weise wie der *m*-Oxybenzaldehyd liess sich der Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd mit Säuren condensiren.

Zur Alkylierung des Aldehyds stehen zwei gleich gute Methoden zur Verfügung. Man kann einmal den Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd durch mehrstündiges Digeriren einer alkoholischen Lösung von *m*-Oxybenzaldehyd, Kaliumhydrat und Jodäthyl in geschlossenen Gefässen bei 100° bereiten. Man verjagt nach Zusatz von Wasser den Alkohol und treibt das sich dabei ausscheidende Oel im Dampfstrom über.

Oder man erhitzt eine concentrirte wässrige Lösung von äthylschwefelsaurem Natrium und herechneten Mengen von Aldehyd und Natronlauge am besten vom spec. Gew. 1.33 in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist. Nach 4stündigem Kochen, welches in der Regel von sehr starkem Stossen begleitet wird, wird der Kolbeninhalt mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und dann der Aether abgedampft. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes Oel, das der fractionirten Destillation unterworfen, einen bei 245° ziemlich constant übergehenden Körper liefert, den Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd. Derselbe stellt ein gelbes Oel von aromatischem Geruch dar, welches mit saurem schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Es ist leicht zersetzbar und färbt sich bald braun.

Die Analyse ergah die Formel $C_8H_4(CO\overset{1}{H})(O\overset{3}{C_2H_5})$.

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 6.60.
Gef. » » 72.00, » 6.85.

Die Condensation von Aethyl-*m*-oxybenzaldehyd mit Essigsäure.

Gleiche Theile des Aldehyds, geschmolzenen, pulverisirten essigsauren Natriums und Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 4—5 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Die Flüssigkeit wird dann in heisses Wasser eingetragen, aus welchem sich ein dunkles, schweres Oel abscheidet, welches nach einiger Zeit zu einer braunen festen Masse erstarrt. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schied sich in schönen weissen verfilzten Nadeln ab. Der Schmp. liegt bei 122°.

Die Säure ist als Aethyl-*m*-cumarsäure anzusprechen und hat die Formel $C_8H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot COOH$

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, 6.21.
Gef. » » 68.07, 6.46.

In analoger Weise vollzog sich die Condensation mit Propionsäure. Die hier resultirende Säure krystallisirt sehr schön in langen spiessigen Krystallen von schöner weisser Farbe. Sie schmelzen bei 80°.

Die Säure, die als Aethyl-*m*-oxphenylcrotonsäure zu bezeichnen ist, hat die Formel $C_6H_4(O C_2H_5) \cdot CH : C \cdot COOH$

CH₃

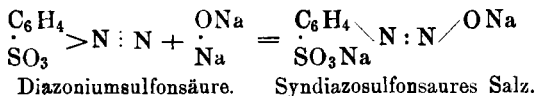
Analyse: Ber. Procente: C 69.90, 6.69.
Gef. » » 69.72, 7.02.

412. A. Hantzsch und D. Gerilowski: Ueber die Diazosulfanilsäure und ihre stereoisomeren Salzreihen.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie der Eine von uns gezeigt hat, sind die bisher als »normal« bezeichneten Diazoverbindungen in zwei durchaus getrennte, obgleich genetisch innig zusammenhängende Gruppen zu trennen: in die ammoniumähnlichen Diazoniumsalze (Salze des Diazobenzols mit Säuren) und in die azoähnlichen oder oximähnlichen eigentlichen normalen Diazoverbindungen, welche sterisch als Synverbindungen aufzufassen sind, ihre sterischen Isomeren in den Antidiazoverbindungen aufweisen, und von denen bisher Alkalisalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols bekannt sind.

Es wurde auch bereits erwähnt, dass auf Grund der hiermit veröffentlichten Untersuchung die aus Amidosulfonsäuren hervorgegangenen Diazosulfonsäuren, vor allem die gewöhnliche Diazosulfanilsäure, im freien Zustande höchst wahrscheinlich betaïnähnliche innere Anhydride vom Diazoniumtypus, also »Diazoniumsulfonsäuren« darstellen, dass aber ihre nunmehr in zwei isomeren Formen nachgewiesenen Salzreihen beide der Strukturformel $SO_3Me \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OMe$ entsprechen, dass sie also stereoisomer sind und als solche den Metallsalzen der stereoisomeren Oxime völlig parallel sind¹⁾. Durch die Einwirkung des Alkalis verwandelt sich also die Diazoniumsulfonsäure in Syndiazosulfonsäure:



Mit anderen Worten: die ammoniumähnliche Diazoniumverbindung verwandelt sich in die auf den Ammoniaktypus zu beziehende normale Diazoverbindung unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen Ammoniumverbindungen überhaupt in Ammoniakverbindungen übergehen.

¹⁾ Man vergleiche hierzu den von Hrn. Bamberger angeblich erbrachten Beweis, »dass die von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte Parallele zwischen Oximen und Diazoverbindungen in Wirklichkeit gar nicht existirt«. Diese Berichte 28, 225.