

581. M. Rogow: Ueber Dialdehyde, die durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen.

I. Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Vanillin.

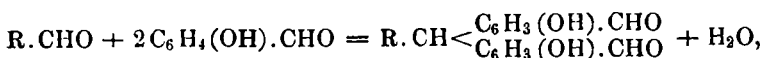
(Eingegangen am 8. November 1901.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde war nur in wenigen Fällen Gegenstand der Untersuchung. So haben O. Herzog und O. Krub<sup>1)</sup> die Einwirkung von Pottaschelösung und von concentrirter Salzsäure auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Salicylaldehyd studirt und in beiden Fällen einen Körper erhalten, den sie als Aldol betrachten, dem höchstwahrscheinlich folgende Constitution zukommt:  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH (1) \\ CH(OH).C(CH_3)_2.CHO (2) \end{matrix}$ ; ebenso hat A.

Hildesheimer<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Pottaschelösung auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und *p*-Aethoxybenzaldehyd ein Aldol  $C_6H_4(O C_2H_5).CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$  gewinnen können.

Andererseits haben R. Störmer und K. Behn<sup>3)</sup> durch die Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und Salicylaldehyd, sowie von Formaldehyd und *o*-Homosalicylaldehyd zwei aromatische Alkohole,  $C_6H_3(OH).(CH_2.OH).CHO$  und  $C_6H_2(OH).(CH_3).(CH_2.OH).CHO$ , erhalten, wobei aber der Formaldehyd wahrscheinlich nicht als Aldehyd, sondern als Methylenglykol,  $CH_2(OH)_2$ , wirkt<sup>4)</sup>.

Ausserdem kann man sich bei der Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde die Bildung solcher Condensationsproducte denken, die analog sind den Condensationsproducten zwischen Aldehyden und Phenolen. Solche Condensationsproducte sind meines Wissens nicht bekannt. Sollte es aber möglich sein, solche Condensationen, wie sie zwischen Aldehyden und Phenolen in der Mehrzahl der Fälle stattfinden, auch mit Aldehyden und aromatischen Oxyaldehyden zu Stande zu bringen, nämlich nach dem Schema



so müsste man bei der Einwirkung von Fettaldehyden auf aromatische Oxyaldehyde Dialdehyde, die Derivate des Diphenylmethans, bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden Dialdehyde, die Derivate des Triphenylmethans sind, erhalten.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. **21**, 1095 [1900].

<sup>2)</sup> Ibid. **22**, 497 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 2455 [1901].

<sup>4)</sup> Vergl. auch A. Baeyer, diese Berichte **5**, 1100 [1872]; O. Manasse, diese Berichte **27**, 2410 [1894].

Nach vielen zeitraubenden Versuchen ist es mir gelungen, mit Hilfe von Zinkchlorid als Condensationsmittel solche Dialdehyde zu gewinnen. Die Schwierigkeit bei diesen Versuchen lag hauptsächlich darin, dass die Reactionsproducte zur Verharzung neigen, wodurch die Isolirung der Körper beim Nichteinhalten bestimmter Bedingungen sehr erschwert wird.

#### Benzaldivanillin.

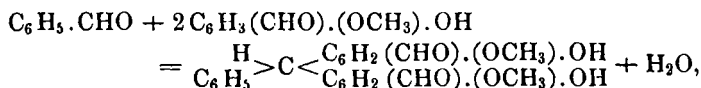
20 g Vanillin + 10 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurden in einem Mörser innig verrieben, in einen mit Steigrohr versehenen Kolben hineingebracht, 6,5 ccm Benzaldehyd hinzugesetzt und in einem Oelbade, dessen Temperatur 114—116° betrug, 6 Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct, das eine dunkelbraune Masse darstellte, wurde in 125 ccm heisser 80-procentiger Essigsäure bis zum Lösen erhitzt, das Gelöste abgekühlt, mit 600 ccm Wasser versetzt, wodurch ein gelb-brauner Niederschlag ausfiel, und stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag abgesaugt, in heissem Eisessig gelöst und mit Thierkohle eine halbe Stunde gekocht, heiss filtrirt, mit heissem Eisessig nachgewaschen, das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit kochendem Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Sofort fällt ein krystallinischer, gelblicher Körper aus, der am nächsten Tage abgesaugt und zweimal aus heisser 80-procentiger Essigsäure umkrystallisirt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde dann der Körper getrocknet, mit viel heissem Benzol ausgekocht, filtrirt, das Filtrat sofort abgekühlt, mit ungefähr dem doppelten Volumen Ligroïn versetzt und mit einem Glasstab gut durchgerührt. Nach 1½—2 Stunden wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und dann noch zweimal auf dieselbe Weise mit Ligroïn aus Benzollösung umgefällt. Zum Schluss wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Petroläther, um das Ligroïn zu verdrängen, gewaschen, abgesaugt, 1½ Stunden im Toluolbade getrocknet und analysirt.

0.3593 g Sbst.: 0.9241 g CO<sub>2</sub>, 0.1699 g H<sub>2</sub>O. — 0.2409 g Sbst.: 0.6235 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.38, H 5.14.

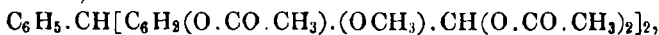
Gef. » 70.14, 70.59, » 5.23, 5.57.

Der Körper ist also aus Benzaldehyd und Vanillin auf folgende Weise entstanden:



und wird dementsprechend als Benzaldivanillin bezeichnet. Benzaldivanillin bildet, wenn es durch Zusatz von Ligroïn aus Benzol umkrystallisirt wird, leichte, weisse, mikroskopische Nadeln, die oft büschelförmig verwachsen sind. Es schmilzt bei 221.5—222.5° (corr.)

und verwandelt sich dabei in eine rothbraune Flüssigkeit. Es reducirt eine alkalisch ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, ist löslich in Natronlauge, Ammoniak, auch Natriumcarbonat, unlöslich in Natriumbicarbonat. Wird es in der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, so giebt es mit verschiedenen Salzen Niederschläge; diese Niederschläge stellen wahrscheinlich Salze dar, die durch Ersatz der Phenolwasserstoffatome durch Metalle entstanden sind. So giebt es mit essigsauerm Blei einen weissen, mit Eisenchlorid einen braungelben, mit salpetersauerm Kobalt einen grünen Niederschlag, mit Chlorbaryum, Mercuronitrat und schwefelsauerm Nickel grauweiße Niederschläge, mit schwefelsauerm Kupfer einen grünlich weissen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist. Beim Umkrystallisiren des Körpers aus heisser 80-procentiger Essigsäure bemerkt man, dass er übersättigte Lösungen giebt. Den gebräuchlichen organischen Solventien gegenüber verhält er sich folgendermaassen: leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, ebenso in Eisessig und Aethylalkohol, nicht leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in heissem Aether, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. In festem, trockenem Zustande ist der Körper recht beständig, in Lösungen, besonders warmen, erleidet er unter Umständen Zersetzung; mit organischen Basen giebt er Condensationsproducte; wird er nach der schönen Methode mittels Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure acetylirt<sup>1)</sup>, so bekommt man ein Hexaacetylderivat,



wodurch die Constitution des Körpers, der seiner Entstehung nach ein Diphenol und Dialdehyd sein soll, bestätigt wird.

Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig: sie beträgt 10 pCt. der theoretischen, berechnet auf Substanz vom Schmp. 214—217°.

#### Benzaldivanillinhexacetat.

Das oben erwähnte Acetat wurde folgendermaassen dargestellt. Das rohe Benzaldivanillin (Schmp. 213—216°) wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben; die Lösung, die sich stark erwärmt hatte, wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Sprit verdünnt und in viel Wasser hineingegossen. Nach einigen Tagen wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, während 15 Minuten mit verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt und aus 60—70-procen-

<sup>1)</sup> Franchimont, Compt. rend. 89, 711 [1879]; H. Skraup, Monatsh. für Chem. 19, 458 [1898]; J. Thiele, diese Berichte 31, 1247 [1898]; J. Thiele und E. Winter, Ann. d. Chem. 311, 341 [1900].

tigem Alkohol dreimal umkrystallisirt, bis der Körper bei weiteren Krystallisationen seine Schmelztemperatur nicht mehr änderte.

Der Körper schmilzt bei 159.5—162.5° (corr.) und ist leicht löslich in Benzol und Aceton; aus sehr viel heissem Ligroin kann er durch Erkaltenlassen umkrystallisirt werden. Wird der Körper, in 15-procentiger Natronlauge suspendirt, 10 Minuten gekocht, so bleibt er fast unverändert.

Für die Analyse I wurde der Körper, wie oben beschrieben, bereitet, für die Analyse II wurde er zum Schluss noch in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. In beiden Fällen wurde der Körper vor der Analyse 1½ Stunden im Toluolbade getrocknet.

I. 0.2307 g Sbst.: 0.6529 g CO<sub>2</sub>, 0.1418 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2416 g Sbst.: 0.5466 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 61.74, H 5.33.  
Gef. » 61.25, 61.70, » 5.46, 5.44.

Es ist zu erwarten, dass das oben beschriebene Benzaldivanillin, das zu gleicher Zeit Dialdehyd, Diphenol und Abkömmling des Triphenylmethans ist, zahlreiche Derivate liefern wird, die sowohl vom theoretischen, als vom praktischen Gesichtspunkte aus ein gewisses Interesse beanspruchen, und ich beabsichtige, das Studium dieses Körpers fortzusetzen, sowie auch die Einwirkung von anderen Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde behufs Darstellung von Dialdehyden zu untersuchen. In der nächsten Mittheilung werde ich über die Einwirkung von Metanitrobenzaldehyd auf Vanillin berichten, wobei ein Dialdehyd entsteht, der bei 261° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt und bei dem die Ausbeute viel günstiger ist als beim Benzaldivanillin.

**582. E. Salkowski: Bemerkung zu dem Vortrag von A. Kossel: »Ueber den gegenwärtigen Stand der Eiweisschemie«.**

(Eingegangen am 14. November 1901.)

Auf S. 3226 (Heft Nr. 13 dieser Berichte) unten sagt Kossel:

»In diesen drei Körpern (sc. der *p*-Oxyphenylelessigsäure, der Phenylelessigsäure und der Skatolelessigsäure) erblickt Nencki Repräsentanten der drei Formen, in denen die Benzolgruppe im Eiweissmolekül enthalten ist: sie sind alle durch Fäulniss aus Amidoderivaten hervorgegangen« u. s. w.

Dem gegenüber möchte ich darauf aufmerksam machen, dass diese Anschauung der Dreitheilung der aromatischen Gruppe im Eiweissmolekül eigentlich nicht von Nencki, sondern von mir herrührt.