

Eine Vergleichung der Eigenschaften der beiden Körper giebt Folgendes:

	Schmelzpunkt	Acetat		Benzoat Schmelzpunkt
		Schmelzpunkt	Siedepunkt im Vacuum	
Penta-Glycerin	199°	—	165°	90°
Di-Methyl-Penta-Glycerin	83—83.5°	33—34°	196—199°	55°

Interessant wäre die Herstellung von Mono-Methyl-Penta-Glycerin (oder Aethyl-Tetraglycerin), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$, aus Normalbutyraldehyd und Formaldehyd; seine Eigenschaften werden voraussichtlich zwischen denen der beiden obigen Verbindungen liegen.

g) Versuche mit Oenanthol.

Die von uns mit dem Oenanthol angestellten Versuche haben nicht zu einer zur Untersuchung genügenden Menge an krystallisirter Substanz geführt.

Als je 30 g Oenanthol, 90 g 40-procentiger Formaldehyd, 700 g Wasser, 30 g Kalk (oder auch eine entsprechende Menge Baryt) so behandelt waren, wie beim Isovaleraldehyd beschrieben wurde, resultirten nach der Entfernung von Kalk und Baryt und nach dem Eindampfen Syrupe, welche nicht krystallisirten.

Beim Destilliren im Vacuum gingen gegen 195° und bis 225° ölige Flüssigkeiten über, welche z. Th. in Aether und Ligroin löslich waren; der von diesen Flüssigkeiten nicht gelöste Antheil zeigte nach 6 Monaten Krystalle, deren Menge aber nicht zur Untersuchung genügte.

Ein Versuch, Acetate herzustellen, gab kein greifbares Resultat.

252. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd und Kalk auf Zimmtaldehyd¹⁾.

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Einleitung und Theoretisches.

Die bisher von Tollens und seinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Kalk oder Baryt auf Gemenge von Formaldehyd mit Aldehyden und Ketonen hergestellten mehrwerthigen Alkohole (s. a. die vorhergehende Abhandlung) sind sämmtlich aus Stoffen der Fettsäure-Gruppe bereitet, und mehrfache Versuche des Einen von

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von C. M. van Marle, Göttingen 1903.

uns, mit Stoffen aus der aromatischen Reihe, wie Phenolen, Benzaldehyd etc., auf analoge Weise zu krystallisirten Substanzen zu gelangen, sind fehlgeschlagen, indem entweder keine Einwirkung oder aber die Bildung harzartiger, amorpher Stoffe sich zeigte, wie sie bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole bei Gegenwart von Säuren häufig auftreten¹⁾.

Nahe lag der Gedanke, die Reaction von Formaldehyd mit Kalk oder Baryt auf Stoffe der aromatischen Reihe mit etwas längeren, aliphatischen Aldehyd- oder Keton-Seitenketten zu untersuchen, und hier boten sich u. a. der Zimmtsäure-Aldehyd sowie das Acetophenon als leicht erreichbar dar, sodass wir mit diesen zuerst die Reaction studirt haben; ferner haben wir mit dem Phenyl-Acetaldehyd und dem Di-Phenyl-Aceton einige Versuche angestellt.

Mit den zuletzt genannten beiden Substanzen haben wir kein fassbares Product erhalten; dagegen ist es uns gelungen, in das Acetophenon Formaldehyd einzuführen, und den betreffenden mehrwerthigen Alkohol zu isoliren (s. die folgende Abhandlung).

Der Zimmtaldehyd hat sich ganz anders verhalten; er ist — jedenfalls unter Wasseranlagerung an die Stellen der doppelten Bindung — unter der Einwirkung des Kalks zu Benzaldehyd und Acetaldehyd zerfallen. Von diesen ist der Erstere als solcher isolirt und nachgewiesen; der Acetaldehyd ist nicht in Substanz erhalten, seine Bildung ist jedoch nicht nur durch die Entstehung von Harz, sondern auf viel bessere Weise durch die Gewinnung von Pentaerythrit aus den Einwirkungsproducten von Zimmtaldehyd, Formaldehyd, Wasser und Kalk oder Baryt unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Die Zersetzung des Zimmtaldehyds zu Benzaldehyd und Acetaldehyd erinnert an die von Henriques²⁾ beschriebene Bildung von Benzaldehyd aus Zimmtalkohol mit Alkali; sie ist in umgekehrtem Sinne ein Analogon zu der Perkin'schen Zimmtsäure-Synthese. Sie ist gerade entgegengesetzt der von Tiemann und Krszysica gefundenen und von Peine³⁾ beschriebenen Synthese des Zimmtaldehydes aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge und dem von Ach⁴⁾ patentirten Verfahren der Zimmtaldehyd-Synthese, sowie der von Chiozza⁵⁾ ausgeführten Synthese aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und Salzsäure.

¹⁾ Baeyer und ter Meer, diese Berichte 7, 1200 [1874]; Kleeberg, Ann. d. Chem. 263, 283.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 399.

³⁾ Diese Berichte 17, 2117 [1884]. ⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 444.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 97, 350.

Diese Reactionen sind also wohl umkehrbar.

2. Experimentelles.

a) Operationsweise. Pentaerythrit.

Den reinen Zimmtaldehyd haben wir zuerst aus Zimmtöl mittels Natriumbisulfites nach dem Verfahren von Peine¹⁾ hergestellt, später jedoch haben wir ihn von Kahlbaum bezogen.

Als Reaktionsgemische haben wir meistens die folgenden benutzt.

Zimmtaldehyd	6 g	20 g
40-procentiger Formaldehyd	10 + 5 »	40 »
Wasser	200 »	400 »
Basen	Kalk 5 »	Barytkrystalle 40 ».

Die zuletzt genannte Mischung gab das beste Resultat, Verringerung des Formaldehydes ein schlechteres, Vermehrung kein besseres.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkten die Stoffe sehr langsam oder kaum auf einander, bei 25—50° besser, über 50° traten starke Harzbildung und geringere Ausbeute ein.

Nach 1—2 Tagen Stehen an einem 30—50° warmen Orte (auf dem Dampfkessel) hatten sich die Mischungen dunkel gefärbt, und der Geruch erinnerte weniger an Zimmtöl als an Bittermandelöl.

Die mit Oxalsäure resp. Schwefelsäure von Kalk oder Baryt befreiten, eingedampften Filtrate schieden bald viele Krystalle ab. Letztere wurden auf Thon gebracht und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; sie zeigten dann den Schmp. 250°.

Sie waren völlig neutral, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in stärkerem Alkohol und unlöslich in Aether; sie enthielten kein Krystallwasser und reducirten Fehling'sche Lösung nicht.

Die Zahlen der Analysen (s. u.) (gegen 44 pCt. Kohlenstoff und 9 pCt. Wasserstoff) stimmten garnicht auf ein Product, welches man, nach Analogie mit den früher erhaltenen, bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Zimmtaldehyd erwarten konnte, etwa $C_6H_5.CH:C(CH_2.OH)_2$ oder Aehnliches, denn derartige Stoffe würden einen ziemlich hohen Kohlenstoffgehalt besitzen; die obige Formel z. B. verlangt 73.13 pCt. Kohlenstoff und 7.38 pCt. Wasserstoff.

Wohl aber stimmt die Zusammensetzung genau zu derjenigen des von Tollens und Wigand²⁾ hergestellten Pentaerythrites, $C_5H_{12}O_4$, d. h. des aus Acetaldehyd, Formaldehyd und Kalk dargestellten 4-werthigen Alkohols mit 5 Atomen Kohlenstoff.

$C_5H_{12}O_4$.	Ber. C 44.08,	H 8.90.
	Gef. » 43.97, 43.95,	» 8.99, 9.09.

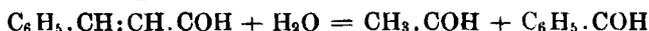
¹⁾ Diese Berichte 17, 2109 [1884].

²⁾ Ann. d. Chem. 265, 316.

Auch die Eigenschaften der Substanz stimmen vollständig mit denen des Pentaerythrites überein, so die leichte Krystallisirbarkeit, der Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse; beide Substanzen sind indifferent, neutrale, mit Fehling'scher Lösung nicht reagirende und die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ablenkende Stoffe.

Da die angewandten Stoffe, Zimmtaldehyd und Formaldehyd, keinen Acetaldehyd enthalten haben (s. u.), und da der Pentaerythrit bisher nur aus Formaldehyd und Acetaldehyd erhalten worden ist, vermutheten wir gleich, dass sich bei dem Versuche Acetaldehyd gebildet habe. In der That ist dies nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, und zwar muss der Zimmtaldehyd den Acetaldehyd geliefert haben.

Die Gleichung



ist der Ausdruck der Umsetzung, und die genaue Bekanntschaft des Einen von uns mit der Bildung von Pentaerythrit aus Formaldehyd und Acetaldehyd hat die Deutung der Entstehung dieses Körpers aus Zimmtaldehyd sehr erleichtert.

b) Nachweis von Benzaldehyd.

Den neben Pentaerythrit (resp. Acetaldehyd) entstandenen Benzaldehyd haben wir genau nachgewiesen.

Durch mit Destillationsrohr und Kühler versehene Flaschen mit Mischungen von Zimmtaldehyd, Formaldehyd, Wasser und Kalk oder Baryt, welche mehrere Tage digerirt waren, leiteten wir Wasserdampf. Aus den Destillaten schied sich ein hellgelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel aus, von welchem durch Aussalzen und durch Ausschütteln mit Aether noch mehr gewonnen wurde. Das Oel ging beim Destilliren zu etwa $\frac{4}{5}$ bis 180° und hiervon der grösste Theil bei $172\text{--}180^\circ$ über, worauf bis 240° noch wenig Oel erschien (Benzaldehyd, Sdp. 179° , Zimmtaldehyd, annähernder Sdp. 243°).

Aus dem niedriger siedenden Oel wurde ein hellgelbes, bei 155° schmelzendes, schön in langen Nadeln krystallisirtes Phenylhydrazon gewonnen (Benzaldehyd-Hydrazon, Schmp.¹⁾ 156°); eine aus dem hochsiedenden Oele gewonnene kleine Menge Phenylhydrazon bestand aus braunen, kleinen Nadeln und zeigte keinen festen Schmp. ($104\text{--}126^\circ$).

Als eine Mischung von Zimmtaldehyd, Wasser und Kalk (ohne Formaldehyd) nach 2- bis 3-tägigem Digeriren am warmen Orte mit Wasserdampf destillirt wurde, resultirte ebenfalls ein nach Bittermandelöl riechendes Oel, welches zum grossen Theil bei $175\text{--}180^\circ$ siedete und ein bei 155° schmelzendes, in langen Nadeln krystallisirendes Hydrazon lieferte. Der kalkhaltende Rückstand von der Wasserdampf-Destillation besass ein harzartiges Aussehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 227.

Aus 20 g Zimmtaldehyd wurden bei einer neuen Operation auf diese Weise neben etwas bis 240^o siedendem, nach Zimmt riechendem Oel und harzartigen Producten 3.5 g bei 170—180^o siedendes, nach Benzaldehyd riechendes Oel und hieraus ein schön in Nadeln krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmp. 157—158^o erhalten.

Der Acetaldehyd liess sich als solcher hier nicht nachweisen, er ist jedenfalls als Aldehydharz in dem Kalkrückstand vorhanden gewesen.

c) Prüfung der Ausgangs-Materialien.

Schliesslich wurden die Ausgangs-Materialien auf etwaige Gegenwart von Acetaldehyd resp. Benzaldehyd geprüft.

Der Formaldehyd lieferte, als er mit Wasser und Kalk digerirt wurde, nur den als »Rohformose« bekannten Syrup und keine Spur von Pentaerythrit-Krystallen, während aus Gemengen von Formaldehyd mit selbst nur wenig Acetaldehyd der schön krystallisirende Pentaerythrit entsteht, ja ein solches Gemenge zuerst zu dem Pentaerythrit geführt hat¹⁾.

Von dem Zimmtaldehyd, welchen wir zu den betreffenden Versuchen verwandt haben, wurde ein Theil destillirt, wobei die Temperatur sofort auf 240^o stieg und zwischen 240^o und 243^o der grösste Theil überging. Das daraus hergestellte Phenylhydrazon war zuerst weichlich, es bildete aber nach dem Umkrystallisiren sehr kleine Nadeln vom Schmp. 168—169^o. (Zimmtaldehyd-Hydrazon, Schmelzpunkt nach E. Fischer²⁾ bei 168^o, nach Michaelis und Jacobi³⁾ bei 169—170^o).

Von einer neuen Sendung Zimmtaldehyd destillirte ebenfalls der grösste Theil von 238—246^o, zurück blieb ein brauner Rest.

253. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber Formaldehyd-Derivate des Acetophenons⁴⁾ 5).

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Operationsweise.

Es gelang uns nicht, zu krystallisirten oder fassbaren Körpern zu gelangen, als wir auf Gemenge von Formaldehyd und Acetophenon verschiedene Stoffe, wie Kalk, Baryt, Salzsäure, Natronlauge, wirken liessen, und zwar auch nicht bei Zusatz von Alkohol, um das Acetophenon wenigstens theilweise zu lösen.

1) Ann. d. Chem. 265, 317.

2) Diese Berichte 17, 575 [1884]. 3) Diese Berichte 26, 2160 [1893].

4) Auszug aus der Dissertation von C. M. van Marle, Göttingen 1903.

5) S. die Einleitung zur vorhergehenden Abhandlung.