

sind selbstverständlich erforderlich, wenn das Material verwertbar sein soll; namentlich das specifische Gewicht der Substanzen ist mit Sorgfalt zu ermitteln, da Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung leicht den Einfluss feinerer Constitutionsunterschiede auf die Molekularrefraction verwischen können.

Um den hier zur Verfügung stehenden Raum nicht zu überschreiten, sehe ich von einer Besprechung der ähnlichen, vielfach noch schärfer ausgeprägten Beziehungen, wie sie zwischen der Molekulardispersion und den Bindungsverhältnissen bestehen, ab; namentlich die bekannten Arbeiten von Brühl und von Eykman bieten zahlreiche Belege dafür, dass Systeme conjugirter Doppelbindungen verschiedener Art regelmässig eine, oft sehr beträchtliche, Steigerung des Zerstreuungsvermögens hervorrufen.

Bemerkt sei noch zum Schluss, dass dieses so vielseitig ausgezeichnete Bindungssystem nicht nur die optischen, sondern auch andere physikalische Constanten chemischer Verbindungen in gleicher Weise zu beeinflussen vermag. Beispielsweise haben kürzlich Kay und Perkin¹⁾ darauf hingewiesen, dass nach Beobachtungen von W. H. Perkin sen. Körper mit conjugirten Doppelbindungen eine abnorm hohe magnetische Rotation aufweisen.

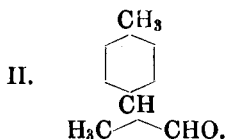
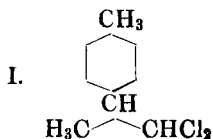
Durch Combination der verschiedenen, nur z. Th. hier ange deuteten Hilfsmittel der physikalischen Forschung, lässt sich mithin das Gewicht der den einzelnen Bestimmungen entnommenen Beweisgründe in Fragen der Constitutionsbestimmung beträchtlich verstärken.

Greifswald, Chemisches Institut.

599. K. Auwers: Notiz über einige aromatische Aldehyde und Ketone.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Es ist seinerzeit berichtet worden²⁾, dass beim Erhitzen des Chlorids I mit Wasser im Rohr auf 170—180° nicht der erwartete *p*-Methylhydratropasäurealdehyd (II), sondern ein isomerer Aldehyd von unbekannter Constitution entstehe.



¹⁾ Journ. chem. Soc. 89, 854 ff. [1906].

²⁾ Diese Berichte 38, 1709 [1905].

Als jene Reaction zum ersten Male ausgeführt wurde, war die Structur des Chlorids, das durch Wasserabspaltung und nachfolgende Umlagerung aus einem hydroaromatischen Alkohol gewonnen worden war, noch nicht bekannt, sollte vielmehr umgekehrt erst aus der Natur des zugehörigen Aldehyds erschlossen werden.

Da in jenem Aldehyd möglicherweise der *p*-Methyl-hydrozimmtsäurealdehyd oder der *p*-Aethylphenyl-acetaldehyd vorlag, wurden diese beiden Substanzen zum Vergleich dargestellt.

Die erste Verbindung hat bereits Young auf Veranlassung von W. v. Miller und Rohde¹⁾ durch trockne Destillation von *p*-methylhydrozimmtsäurem und ameisensäurem Calcium gewonnen, aber nicht näher charakterisirt.

G. Keil und ich schlugen denselben Weg ein, nur verwandten wir an Stelle der Calciumsalze die Baryumsalze und führten die Destillation im Kohlensäurestrom aus. Das übergegangene braune Oel wurde in die feste Bisulfitverbindung verwandelt, aus dieser der Aldehyd durch Soda und Wasserdampf in Freiheit gesetzt und dann destillirt.

Farbloses Oel. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck: 220—230°. Spec. Gewicht: $d_{18.5}^{18.5} = 0.9928$. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zur Säure. Der Geruch erinnert an Cuminaldehyd.

0.1436 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.1, H 8.1.

Gef. » 81.0, » 7.7.

Das Semicarbazon des Aldehyds ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem mässig löslich und bildet lange, flache, glänzende Nadeln. Es schmilzt scharf und constant bei 170—171°.

0.1124 g Sbst.: 20.4 cm N (23°, 762 mm).

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. N 20.5. Gef. N 20.5.

Das Semicarbazon des fraglichen Aldehyds schmolz dagegen bei 157—159°, ein Gemisch beider Präparate bei etwa 135°. Die beiden Aldehyde waren somit nicht identisch.

Den *p*-Aethylphenyl-acetaldehyd will Etard²⁾ durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Diäthylbenzol erhalten haben. Nach den späteren Untersuchungen anderer Forscher, namentlich denen von W. v. Miller und Rohde, über die Etard'sche Reaction³⁾ ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass das Etard'sche Product ein einheitlicher Aldehyd gewesen ist. In der Tat erhielten G. Keil und ich bei dieser Reaction neben chlorhaltigen Substanzen ein Gemisch,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1082 [1890].

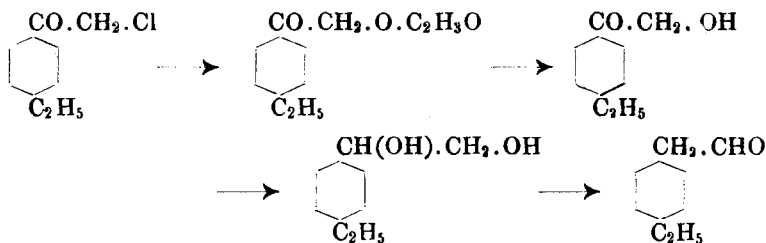
²⁾ Ann chim. phys. [5] 22, 245 [1881].

³⁾ Vergl. die ausführliche Monographie von Rohde: Ahrens' Sammlung 6, 241 [1901].

das vermuthlich aus *p*-Aethylbenzaldehyd, *p*-Aethylphenylacetaldehyd und einem Keton — *p*-Aethylacetophenon? — bestand.

Beiläufig sei bemerkt, dass wir durch Umsetzung von *p*-Methyläthylbenzol mit Chromylchlorid als Hauptproduct *p*-Tolylaldehyd neben anderen, nicht genau festgestellten Producten dekamen.

Reinen *p*-Aethylphenylacetaldehyd haben späer M. Hessenland und ich auf folgendem, zwar etwas umständlichem, aber sicherem Wege gewonnen:



p-Aethylbenzoyl-methylchlorid. Aus 25 g Aethylbenzol und 25 g Chloracetylchlorid in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt.

Oeliges Rohproduct, das nach der Destillation zu einer schwach grünlich gefärbten Masse erstarrte. K_{p_8} : 145—148°, $K_{p_{10}}$: 147—150°. In allen organischen Mitteln sehr leicht löslich. Aus freiwillig verdunstendem Petroläther weisse Schuppen vom Schmp. 38—39°. Ausbeute fast quantitativ.

0.2187 g Sbst.: 0.1736 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. Cl 19.5. Gef. Cl 19.6.

Des Semicarbazon dieses Ketons krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, weissen Nadeln und schmilzt bei 153—154°.

0.2065 g Sbst.: 31.2 ccm N (15°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. N 17.5. Gef. N 17.7.

p-Aethylbenzoyl-methylacetat. 30 g des Ketons wurden mit 20 g Kaliumacetat in 50 g Eisessig 4 Stunden gekocht und das beim Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Acetat aus Ligroin oder Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute gleichfalls vorzüglich.

Weisse Prismen vom Schmp. 61—62°.

0.1108 g Sbst.: 0.2832 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.5234 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 69.7, 69.6, » 6.8, 6.9.

p-Aethylbenzoyl-carbinol. Zu einer siedenden Lösung von 10 g des Esters in 50 ccm Alkohol werden im Laufe einer Stunde

100 g 2-proc. Natronlauge unter häufigem Umschütteln zugefügt. Arbeitet man in stärkerer Concentration, oder setzt man die Lauge zu schnell hinzu, so entstehen leicht harzige Producte. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in 50 ccm concentrirte Kochsalzlösung von 0° eingegossen und der ausgeschiedene Alkohol nach dem Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt.

Gelbliche Blattchen. Schmp. 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroläther. Süßlicher Geschmack.

0.1962 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.2, H 7.3.

Gef. » 73.3, » 7.6.

Das Semicarbazon dieses Ketonalkohols krystallisirt aus Methylalkohol in weissen Schüppchen und schmilzt bei 161°.

0.0880 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. N 19.0. Gef. N 18.8.

p-Aethylphenyl-acetaldehyd. 10 g des Ketonalkohols und 10 g Natriumcarbonat brachte man mit 300 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser in Lösung und trug unter dauerndem Einleiten eines schwachen Stromes von Kohlendioxyd im Laufe von 2—3 Tagen 1 Kilo 2-procentiges Natriumamalgam ein. Während der ganzen Operation sorgte man dafür, dass die Flüssigkeit nicht stark alkalisch reagirte und entfernte von Zeit zu Zeit das ausgeschiedene Natriumbicarbonat. Zum Schluss befreite man die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade von Alkohol und versetzte sie nach dem Erkalten mit dem vierten Theil ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, um das entstandene Glykol in den Aldehyd umzuwandeln. Es trat sofort starker Aldehydgeruch auf, und mit Wasserdampf ging die Verbindung als farbloses Oel über, das ähnlich wie Cuminaldehyd roch.

Da die Menge zur scharfen Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte, wurde das Semicarbazon des Aldehyds dargestellt, das sich aus Methylalkohol in feinen, weissen Nadeln abschied. Schmp. 162—164°.

0.1458 g Sbst.: 26.2 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. N 20.5. Gef. N 20.5.

Wie schon der höhere Schmelzpunkt vermuthen liess, erwies sich auch dieses Semicarbazon als verschieden von dem des fraglichen Aldehyds, dessen Constitution somit noch unaufgeklärt blieb.

Es sei an dieser Stelle eingeschaltet, dass ich mit M. Hesseland versucht habe, auf analogem Wege den *p*-Methylphenyl-acetaldehyd zu gewinnen, dessen Darstellung auf anderem Wege

nicht gelungen war, denn bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ bei hoher Temperatur war an Stelle des Aldehyds dessen Condensationsproduct, das β_2, β_3 -Methyl-*p*-tolyl-naphtalin, entstanden¹⁾, und die Behandlung von *p*-Methyläthylbenzol mit Chromylchlorid hatte im wesentlichen zum *p*-Tolylaldehyd geführt (vergl. oben).

p-Methylbenzoyl-Methyl-Chlorid und -Acetat sind bereits bekannt. Wir fanden den Schmelzpunkt des Chlorids bei 57—58° — Collet²⁾ und Ryan³⁾: 55—56°; Kunckell⁴⁾: 67° —, den des Acetats bei 85—86° — Collet: 83—83.5°.

Aus dem Acetat wurde das *p*-Methylbenzoyl-carbinol durch Verseifung in genau derselben Weise dargestellt, wie das höhere Homologe.

Hellgelbe Prismen aus Petroläther. Schmp. 89—89.5°.

0.1880 g Sbst.: 0.4987 g CO_2 , 0.1182 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 72.0, H 6.7.

Gef. » 72.3, » 7.0.

Das Semicarbazon des Körpers — weisse Nadeln aus Methylalkohol — schmilzt bei 165°.

0.0918 g Sbst.: 15.6 ccm N (10°, 749 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 20.3. Gef. N 20.1.

Als nach der Reduction des Ketons mit Natriumamalgam die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt wurde, machte sich zwar wie bei früheren Versuchen ein starker Geruch nach Flieder bemerkbar, der für den *p*-Methylphenyl-acetaldehyd charakteristisch zu sein scheint, doch ging mit den Wasserdämpfen nur eine sehr geringe Menge Oel über. Der grösste Theil der Substanz blieb als harzige Masse im Kolben zurück. Wie der Phenylacetaldehyd selbst, ist sein Methylderivat offenbar gegen Säuren sehr empfindlich, während das äthylirte Homologe wesentlich beständiger ist.

Das aus dem Oel gewonnene Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 208°. Eine andere Probe des Aldehyds, die, gleichfalls in sehr geringer Menge, beim Kochen des Chlorids $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ mit Kalilauge entstanden war, lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 212—213°. Beide Präparate spalteten beim Kochen mit Schwefelsäure im ersten Augenblick ein flieder-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1873, 3903 [1903].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 506 [1897].

³⁾ Diese Berichte 31, 2132 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 30, 578 [1897].

ähnlich riechendes Oel ab, stellten also wahrscheinlich das Semicarbazon des gesuchten Aldehyds dar.

0.0542 g Subst.: 10.0 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$. Ber. N 22.0. Gef. N 21.7.

Da die Versuche, den unbekanntem Aldehyd zu identificiren, fehlgeschlagen waren, musste an die, allerdings wenig wahrscheinliche, Möglichkeit gedacht werden, dass der nach der Etard'schen Reaction entstehende Aldehyd entgegen der bisherigen Auffassung nicht *p*-Methylhydratropasäurealdehyd sei, sondern diese Verbindung in dem neuen Aldehyd vorliege.

Zu diesem Zweck musste jener Aldehyd oder die zugehörige Säure auf einem anderen Wege dargestellt und mit dem Product der Etard'schen Reaction verglichen werden.

Man verwandelte *p*-Methylacetophenon nach der Vorschrift, die Janssen¹⁾ für die Anlagerung von Blausäure an Acetophenon gegeben hat, in sein Cyanhydrin und führte dieses durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130° in *p*-Methyl- α -chlorhydratropasäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(Cl) < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$, über, ähnlich wie Spiegel²⁾ α -Chlorhydratropasäure gewonnen hat.

Die erhaltene Säure liess sich aus Schwefelkohlenstoff umkrySTALLISIREN und schmolz bei 116—118°.

0.0783 g Subst.: 0.0553 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 17.5.

Von der Fortsetzung dieses Weges wurde abgesehen, da die Ausbeute an reiner Säure sehr mässig war, und Claisen³⁾ zu jener Zeit ein neues Verfahren veröffentlichte, nach dem die Darstellung des *p*-Methylhydratropasäurealdehyds leicht gelingen musste. Thatsächlich wurde aus dem Condensationsproduct, das aus *p*-Methylacetophenon, Chloressigester und Natriumamid entsteht, unter genauer Einhaltung der von Claisen für die Gewinnung des Hydratropasäurealdehyds gegebenen Vorschrift der homologe Aldehyd in guter Ausbeute gewonnen.

Die Vergleichung dieses Präparates mit dem aus Cymol und Chromylchlorid dargestellten Aldehyd ergab Identität beider Substanzen. Beide siedeten unter gewöhnlichem Druck bei 227—228° und lieferten ein Semicarbazon, das unabhängig von der Schnelligkeit des

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 135 [1889].

²⁾ Diese Berichte 14, 236 [1881].

³⁾ Diese Berichte 38, 699 [1905].

Erhitzen constant bei 155—157° schmolz, aus Alkohol in feinen, weissen Nadelchen krystallisirte und in diesem Mittel schon in der Kälte ziemlich löslich war. Ein Gemisch beider Präparate schmolz bei der gleichen Temperatur.

0.1702 g Subst.: 0.4019 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — 0.0852 g Subst.: 15.2 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. C 64.4, H 7.3, N 20.5.

Gef. » 64.4, » 7.5, » 20.8.

Tiffeneau¹⁾, der den Aldehyd durch Kochen von Methyl-*p* tolylglykol mit verdünnter Schwefelsäure gewann, fand den Siedepunkt des Körpers bei 219—221°, den Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 152°.

Mit dem Semicarbazon des fraglichen Aldehyds war dieses Semicarbazon trotz der fast zusammenfallenden Schmelzpunkte nicht identisch, denn die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform waren verschieden, und der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Substanzen liegt zwischen 130° und 140°.

Da somit das Product der Etard'schen Reaction als *p*-Methylhydratropaeäurealdehyd bestätigt worden war und für die unbekannt Substanz keine vernünftiger Weise in Betracht zu ziehende Aldehydformel übrig blieb, konnte nur noch die Möglichkeit in Frage kommen, dass das Product nicht einheitlicher Natur sei, sondern ein Gemisch eines Aldehyds und eines Ketons darstelle und bei der fractionirten Krystallisation der Semicarbazone das Ketonderivat isolirt worden sei. Die Untersuchung einer etwas grösseren Menge der fraglichen Substanz hat diese Vermuthung als zutreffend erwiesen. Das Rohproduct giebt einen Silberspiegel, röthet fuchsinschweflige Säure und giebt ein öliges Oxim, aus dem beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Nitril entsteht, denn das Reactionsproduct entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak: alles Beweise dafür, dass in der ursprünglichen Substanz ein Aldehyd enthalten ist. Krystallisirt man aber das Semicarbazon mehrfach aus Alkohol um, so sammelt sich in den Mutterlaugen ein Theil an, der mit Schwefelsäure einen Aldehyd regenerirt, während sich der schwerer lösliche und darum früher allein isolirte Theil als das Semicarbazon eines Ketons erweist.

Mit dieser Erkenntniss war auch die Aufklärung des Körpers erfolgt; denn im Hinblick auf die interessanten Umlagerungen, die in erster Linie Tiffeneau²⁾ studirt hat, konnte aus dem ursprünglichen

¹⁾ Compt. rend. 137, 1262 [1903].

²⁾ Vergl. z. B. Compt. rend. 134, 845 [1903]; 137, 989 [1904].

