

und leicht schmelzenden, nicht krystallinischen Körper aus, der sich nicht acetylieren läßt.

0.1180 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2510 g Sbst.: 32.7 ccm N (19°, 730 mm).

C₃₃H₂₇N₅. Ber. C 80.32, H 5.47, N 14.19.

Gef. » 79.28, » 5.94, » 14.36.

Die Arbeit wird vorgesetzt.

Lwów, K. K. Techn. Hochschule.

642. Hugo Weil: Über die Reduktion von Salicylsäure zu Salicylaldehyd.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

Die Reduktion der Salicylsäure ist von Einhorn¹⁾ und seinen Schülern eingehend studiert worden; sie hat zur Pimelinsäure geführt, wobei vermutlich Tetrahydrosalicylsäure als Zwischenprodukt entsteht.

Ferner hat van d. Velden²⁾ Salicylsäure reduziert, ohne dabei zu charakterisierten Derivaten zu gelangen.

Ich habe nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß salicylsaures Natrium mit größter Leichtigkeit durch Natriumamalgam in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure³⁾, und daß dabei keine Spur hydrierter Salicylsäure entsteht, sondern als einziges charakterisiertes Produkt Salicylaldehyd auftritt. Die Ausbeute an letzterem ist um so größer, je vollständiger er der weiteren Einwirkung des Amalgams entzogen wird, was am besten durch Zusatz eines aromatischen Amins (insbesondere des *p*-Toluidins) zur Reduktionsflüssigkeit erreicht wird.

Es bildet sich dann eine schwer lösliche Schiffsche Base. Auf diese Weise können bis gegen 60% der Theorie an Aldehyd isoliert werden. Der Rest besteht aus Schmieren, vermutlich Kondensationsprodukten des Salicylalkohols.

15 g Salicylsäure werden mit ca. 5.5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 l verdünnt, dann 18 g *p*-Toluidin heiß darin gelöst, unter

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2913 [1893]; **27**, 331 [1894]; Ann. d. Chem. **286**, 257—277.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **15**, 165.

³⁾ D. R.-P. Nr. 196 239, übertragen auf Farbenfabriken Elberfeld.

starkem Umrühren erkalten gelassen (feinkristallinische Ausscheidung) und 250 g Kochsalz zugegeben. Man bringt nun in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Rühren 330—430 g 2-prozentiges Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salicylsäure mehr ausscheidet.

Die Suspension färbt sich in dem Maße, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge der Bildung der Schiffschen Base. Schließlich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salicylaldehyd über, und Toluidinsalz bleibt zurück.

Ausbeute ca. 7.5 g Salicylaldehyd.

Ich möchte bitten, mir das Studium dieser Reaktion auf einige Zeit zu überlassen.

München, im November 1908. Chem. Lab. v. Dr. H. Weil.

648. Carl Mettler: Über die elektrolytische Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure zu den entsprechenden Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Benzoesäure und ihre Substitutionsprodukte durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung in mineral-saurer Lösung zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Das reizvollere Problem, diese Reaktion beim Aldehydstadium aufzuhalten, ist bisher trotz zahlreicher Versuche nicht gelöst worden. Führt man z. B. eine derartige Reduktion nur teilweise zu Ende und untersucht die entstandenen Produkte, so läßt sich Aldehyd nicht einmal in Spuren nachweisen, da er neben der überschüssigen Benzoesäure offenbar in erster Linie angegriffen und weiter verändert wird, und auch der andere Weg, den Aldehyd als schwer lösliches Ammoniakderivat auszufällen oder mittels Lösungsmitteln dem Gemisch zu entziehen, ist unter den Bedingungen, unter denen derartige Versuche durchgeführt werden müssen, nicht gangbar.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1745 [1905]; **39**, 2933 [1906].