

373. Fritz Ullmann und Karl Brittner:

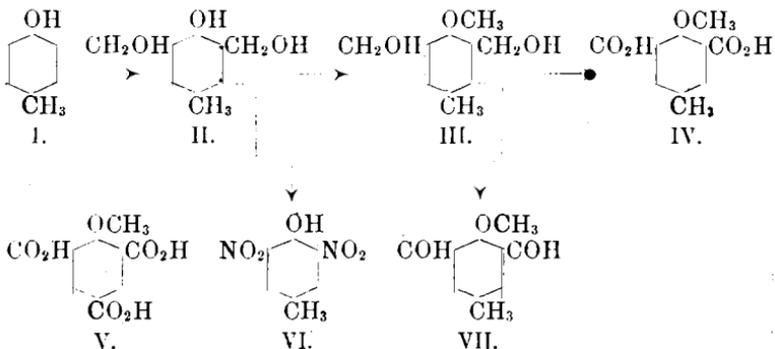
Über die Herstellung von Oxyvitinaldehyd aus *p*-Kresol.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingegangen am 23. Juni 1909; vergetragen von Hrn. F. Ullmann in der Sitzung
 vom 8. Februar 1909.)

Im Jahre 1904 zeigten F. Ullmann und B. Frey¹⁾, daß man *p*-Alkylaminobenzaldehyd herstellen kann, wenn man Dialkylaniline mit Formaldehyd und Nitrosodimethylanilin unter geeigneten Bedingungen in Reaktion bringt. Wir wollten diese Methode auf *p*-Kresol anwenden; da bei den ersten Versuchen die Ausbeuten an Homosalicylaldehyd wenig befriedigend waren, so studierten wir zuerst die Einwirkung von Formaldehyd auf *p*-Kresol. Hierbei fanden wir, daß unter gewissen Bedingungen nicht das von Manasse²⁾ aus den beiden Komponenten gewonnene Homosaligenin entsteht, sondern eine Verbindung, die 1 Molekül Formaldehyd mehr enthält.

Dieser Formaldehyd konnte entweder als Krystallformaldehyd vorhanden sein, oder er war in Form einer Alkoholgruppe in das Molekül eingetreten. Die neue Verbindung gibt nun beim Erhitzen für sich oder mit verdünnten Mineralsäuren sehr leicht Formaldehyd ab, reagiert aber nicht mit Phenylhydrazin, wodurch die Abwesenheit von Krystallformaldehyd erwiesen ist.

Dem Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf *p*-Kresol kommt vielmehr wie die weitere Untersuchung ergab, Formel II zu.



Dies wurde dadurch bewiesen, daß das durch Alkylierung gewonnene Methylderivat (Formel III) bei gemäßigter Oxydation Methoxy-uvitinsäure (Formel IV) gab, während bei stärkerer

¹⁾ Diese Berichte **37**, 855 [1904].

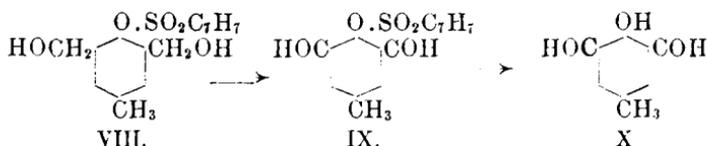
²⁾ Diese Berichte **27**, 2411 [1894].

Oxydation die Methoxy-trimesinsäure (Formel V) entstand, welche in die bekannte Oxytrimesinsäure übergeführt werden konnte¹⁾.

Ein weiterer Beweis für obige Formel ist der Umstand, daß der Dialkohol durch Behandeln mit Salpetersäure das bekannte Dinro-*p*-kresol (Formel VI) gibt.

Während der Dialkohol (*o, o*-Dimethylol-*p*-kresol oder Oxyuvitinalkohol) sich nicht glatt zum entsprechenden Aldehyd oxydieren ließ, gelang dies mit dem Methyläther; dieser lieferte durch Behandeln mit Bichromat und Schwefelsäure den Methoxy-uvitaldehyd (Formel VII), der sich aber wieder schwierig in den Oxyuvitaldehyd überführen ließ.

Bedeutend besser gelingt jedoch dessen Herstellung, wenn man den Oxyuvitalkohol durch Behandeln mit Toluolsulfochlorid verestert und diesen Toluolsulfester (Formel VIII) hierauf oxydiert. Der



so gewonnene Aldehyd (Formel IX) liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure in vorzüglicher Ausbeute den Oxyuvitaldehyd (Formel X). Dieser Aldehyd ist völlig farblos, besitzt aber ausgesprochene Farbstoffnatur, da er Wolle in sehr kräftigen, gelben Tönen anfärbt.

Experimenteller Teil.

2.6-Dimethylol-*p*-kresol (Formel II).

Durch zahlreiche Versuche konnten wir feststellen, daß vorstehender Dialkohol am zweckmäßigsten durch Arbeiten in sehr konzentrierter Lösung aus Kresol, Formaldehyd und Ätznatron hergestellt wird, wobei sich dessen schwer lösliches Natriumsalz ausscheidet.

108 g *p*-Kresol wurden in einer Lösung von 50 g Ätznatron und 200 ccm Wasser aufgelöst und 215 g einer 35-prozentigen Formaldehydlösung hinzugefügt. Das Ganze blieb in einer, mit einer Glasplatte bedeckten Schale während 4 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Masse kristallinisch erstarrt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Aus der Mutterlauge schied sich nach wei-

¹⁾ Die betreffenden Versuche waren schon abgeschlossen, als die schöne Arbeit von Auwers: Zur Kenntnis der Lederer-Manasseschen Synthese von Phenolalkoholen (diese Berichte 40, 2524 [1907] erschien, worin gleichfalls obiger Dialkohol beschrieben ist.

teren 4 Tagen noch eine geringe Menge Natriumsalz ab. Das so gewonnene Natriumsalz wurde in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser gelöst und unter Röhren mit verdünnter Essigsäure bis zur Neutralisation versetzt, wobei sich der Oxyvitinalkohol in fast farblosen Krystallen abschied. Es wurden 153 g, das sind 91 % der Theorie, gewonnen. Das Rohprodukt schmilzt bei 128° und der durch Umlösen aus Essigester gewonnene Alkohol bei $130\ 5^{\circ}$ (korr.) (A uwers gibt $133\text{--}134^{\circ}$ an).

Er ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol und Aceton. In der Wärme lösen ferner leicht Essigester, Wasser und Eisessig, schwierig Benzol, Äther und Ligroin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren tritt unter Abspaltung von Formaldehyd Verharzung ein.

0.1490 g Subst.: 0.3509 g CO_2 , 0.0990 g H_2O . — 0.1936 g Subst.: 0.4553 g CO_2 , 0.1263 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.22, 64.14, » 7.13, 7.29.

Das Natriumsalz bildet nach dem Umlösen aus siedendem Wasser farblose Blättchen, die sich beim Lagern braun färben. Es löst sich sehr leicht in der Siedehitze in Wasser und Alkohol, während es von Benzol, Äther und Ligroin nicht aufgenommen wird.

0.2005 g Subst.: 0.0748 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 12.09. Gef. Na 12.11.

Beim Erwärmen des Oxyvitinalkohols (1 g) mit 10 ccm 30-prozentiger Salpetersäure trat zuerst Lösung ein und alsbald schied sich das gebildete 3.5-Dinitrokresol (0.9 g) ab. Es schmilzt nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 85° und ist identisch mit der von Frische¹⁾ aus *p*-Kresol hergestellten Substanz.

0.1497 g Subst.: 18 ccm N (19° , 759 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 14.04. Gef. N 14.14.

Der Methoxy-uvitinalkohol (Formel III) wird zweckmäßig aus dem Dimethylol-*p*-kresol durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat gewonnen.

88.4 g Oxyvitinalkohol wurden in 32 g Ätznatron und 300 g Wasser aufgelöst, 70 g Dimethylsulfat hinzugefügt und auf der Maschine geschüttelt. Die Masse erwärmte sich alsbald und nach einer Stunde schied sich das Reaktionsprodukt als körnige Masse aus (77.5 g). Aus der Mutterlauge fielen nach Hinzugabe von etwas Dimethylsulfat nach weiterem Schütteln noch 8.5 g aus.

Das Rohprodukt schmilzt bei $94\text{--}98^{\circ}$ und nach dem Umlösen aus siedendem Wasser steigt der Schmelzpunkt auf 106.5° korr. Der Alkohol bildet lange, weiße Nadeln, die in der Kälte leicht von Eisessig, Alkohol und Äther, in der Wärme auch von Wasser und Benzol aufgenommen werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 139 [1884].

0.1742 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.1192 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₅. Ber. C 65.90, H 7.70.

Gef. » 66.00, » 7.65.

4-Methoxy-uvitinsäure (Formel IV).

(1-Methyl-4-anisol-3.5-dicarbonensäure.)

Oxydiert man den Methoxyuvitinalkohol in der Kälte mit Permanganatlösung, so bildet sich in guter Ausbeute die Methoxyuvitinsäure.

Zu einer Lösung von 1.8 g Methoxyuvitinalkohol in 10 ccm Wasser und 3 ccm 30-prozentiger Natronlauge wurde in der Kälte eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 4.7 g Kaliumpermanganat langsam unter Schütteln hinzugefügt. Nach beendigter Oxydation wurde aufgeköcht, filtriert, der Braunstein gut ausgewaschen und aus der stark eingeeengten Lauge die Methoxyuvitinsäure durch Salzsäure ausgefällt. (2 g entsprechend 95 % der Theorie.)

Das Rohprodukt schmilzt bei 177° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 180° korr.

0.1496 g Sbst.: 0.3130 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.10, H 4.80.

Gef. » 57.06, » 4.72.

Die Säure ist in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther und heißem Wasser leicht löslich, während siedendes Benzol und Ligroin sie schwierig aufnimmt.

Erwärmt man 1.9 g Methoxyuvitinsäure mit 1.3 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) gelinde, so erfolgt zunächst Lösung, alsbald entwickelt sich Jodmethyl unter Ausscheidung der Oxyuvitinsäure (1.3 g). Das Produkt ist direkt rein, der Schmelzpunkt ändert sich nach dem Umlösen aus Wasser nicht.

0.1670 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₉H₈O₅. Ber. C 55.10, H 4.08.

Gef. » 55.03, » 4.13.

Die Säure schmilzt bei 235.5° (korr.) unter lebhafter Zersetzung; ein bei 225° beginnendes Erweichen konnte nicht beobachtet werden. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den von Jacobsen¹⁾ gemachten Angaben völlig überein. Hervorzuheben ist noch, daß die Lösungen der Säure in Wasser, Alkohol und Eisessig blaue Fluoreszenz besitzen.

Methoxy-trimesinsäure (Formel V).

Diese Säure bildet sich in sehr guter Ausbeute, wenn man den Methoxyuvitinalkohol erst in der Kälte in Methoxyuvitinsäure ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. **195**, 285 [1879].

wandelt und diese dann durch siedende Permanganatlösung weiter oxydiert.

Eine wäßrige Lösung von 6.9 g Methoxyvitinalkohol in 50 ccm Wasser wurde mit 10 g einer 30-prozentigen Natronlauge versetzt und mit einer wäßrigen Lösung von 18.5 g Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Nach beendigter Reaktion wurde zum Sieden erhitzt und unter Rühren eine wäßrige Lösung von weiteren 11.5 g Permanganat hinzutropfen gelassen. Das Ganze wurde dann noch 20 Minuten im Sieden erhalten, der Überschuß von Permanganat mit Alkohol entfernte, filtriert und auf ungefähr 70 ccm eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schieden sich 7.4 g Säure vom Schmp. 240° ab, und aus der Mutterlauge konnten noch weitere 0.9 g Tricarbonsäure gewonnen werden, wodurch die Gesamtausbeute auf 8.3 g, d. s. 92 % der Theorie, stieg.

Für die Analyse wurde ein Teil der Säure aus Eisessig umgelöst und hierbei farblose Nadeln erhalten, die bei 248° schmelzen.

0.1313 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₁₀H₈O₇. Ber. C 50.00, H 3.33.

Gef. » 50.10, » 3.47.

Die Säure ist sehr leicht in Alkohol und Aceton, ferner beim Erwärmen in Wasser, Äther und Eisessig löslich, von Benzol und Ligroin wird sie nicht aufgenommen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entsteht Anisol.

Der Methoxy-trimesinsäure-trimethylester wurde durch Schütteln der Lösung der Säure in Soda mit Dimethylsulfat gewonnen. Er bildet nach dem Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln, die bei 86° (korr.) schmelzen, leicht in Alkohol, Äther, Benzol bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind.

0.1410 g Sbst.: 0.2855 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇. Ber. C 55.32, H 4.96.

Gef. » 55.22, » 5.06.

Werden 2.4 g Methoxytrimesinsäure mit 1.3 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) während 15 Minuten unter Rückfluß erwärmt, so geht die Verseifung ohne sichtbare Lösung der Substanz vor sich. Die gebildete Oxytrimesinsäure (1.7 g) wurde nach dem Verdünnen des Reaktionsprodukts mit Wasser abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert

0.1444 g Sbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

C₉H₆O₇. Ber. C 47.79, H 2.66.

Gef. » 47.86, » 2.77.

Die Säure erwies sich als völlig identisch mit der zuerst von Ost¹⁾ aus Phenolnatrium und Koblenensäure hergestellten Substanz. In Übereinstimmung mit den Angaben von Jacobsen²⁾ beobachteten wir,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **14**, 93 [1876] und **15**, 301 [1877].

²⁾ Ann. d. Chem. **206**, 205 [1880].

daß die wäßrige Lösung der Säure nicht fluoresciert und eine rötlich-braune Eisenchloridreaktion gibt. Die von Ost beobachtete Fluoreszenz und dunkelrote Eisenchloridreaktion dürfte wohl auf einer geringen Beimengung von Phenoldicarbonsäure beruhen.

Den Schmelzpunkt der Säure fanden wir bei 312° (korr.) wobei lebhaft Zersetzung erfolgte. Alkohol und Aceton lösen die Säure schon in der Kälte, Wasser und Eisessig in der Siedehitze, während sie von Benzol und Ligroin nicht aufgenommen wird.

Das neutrale Bariumsalz krystallisiert übereinstimmend mit den von Ost gemachten Angaben mit 8 Mol. Wasser.

0.3852 g Sbst.: 0.2662 g BaSO₄.

C₁₈H₆O₁₄Ba₃.8H₂O. Ber. Ba 40.67. Gef. Ba 41.12.

Das saure Calciumsalz enthält 6 Mol. Wasser.

0.1276 g Sbst.: 0.0292 g CaSO₄.

C₁₈H₁₀O₁₄Ca.6H₂O. Ber. Ca 6.69. Gef. Ca 6.74.

Im Folgenden ist die Umwandlung des Oxyvitinalkohols in den entsprechenden Aldehyd beschrieben, wobei besonderer Wert auf die Erzielung guter Ausbeuten gelegt wurde.

Methoxy-uvitaldehyd (Formel VII).

Für die Herstellung dieses Aldehyds ist es wichtig, sorgfältig gereinigtes Ausgangsmaterial zu verwenden. 18.2 g aus Wasser umkrystallisierter Methoxyvitinalkohol wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit einem Gemisch von 25 g Wasser und 26.5 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erhitzen, bis eben zum Sieden, wurde die Flamme entfernt und unter stetem Umschütteln eine Auflösung von 18 g Natriumbichromat in 40 g Wasser in kleinen Anteilen zugegeben. Die gelbe Färbung schlug in blaugrün um und der gebildete Aldehyd schied sich in Form von Öltropfen ab, die alsbald krystallinisch erstarrten. Ausbeute 16.4 g, d. s. 92 % der Theorie. Zur Reinigung wurde der Aldehyd in Natriumbisulfit aufgelöst und mit Natronlauge wieder abgeschieden (15 g). Für die Analyse wurde ein Teil aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert.

0.1614 g Sbst.: 0.3996 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.52, » 5.52.

Der Methoxyvitinaldehyd schmilzt bei 96° (korr.) ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich und wird in der Siedehitze von Wasser und Ligroin gelöst.

Das *Bis*-Phenylhydrazon wird zweckmäßig derart hergestellt, daß man zu einer Lösung von 1.5 g Phenylhydrazin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure eine Auflösung von 0.5 g Dialdehyd in 15 ccm 50-prozentiger Essigsäure

langsam hinzugibt, wobei sofort ein dicker, gelber Krystallbrei entsteht, der nach kurzem Erwärmen abgesaugt wird (1 g). Für die Analyse wurde das Produkt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umgelöst. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 185,5° unter Zersetzung schmelzen, bei gewöhnlicher Temperatur gut von Alkohol, Aceton und Benzol, und in der Wärme auch von Eisessig gelöst werden.

0.1200 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{22}H_{22}ON_4$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.61.

Das Dioxim aus den Komponenten in wäßriger Lösung hergestellt, krystallisiert aus siedendem Wasser in weißen verfilzten Nadeln, die bei 193° (korr.) schmelzen. Es ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht bei gewöhnlicher Temperatur löslich und wird in der Siedehitze auch von Ligroin und Wasser aufgenommen.

0.1003 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 772 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.25.

Oxyvitaldehyd (Formel X).

Wir haben eine große Anzahl von Versuchen angestellt, aus dem Methoxyvitaldehyd die Methylgruppe durch Behandeln mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure abzuspalten, jedoch ohne Erfolg.

Relativ gut gelingt diese Abspaltung mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Verwendung von thiophenfreiem Benzol.

3 g völlig trockner, aus Benzol-Ligroin umkrystallisierter Methoxyvitaldehyd wurden in 12 ccm Benzol gelöst, mit 4.5 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt und auf ungefähr 60° erwärmt, wobei unter Entwicklung von Chlormethyl und Salzsäure sich die Masse braun färbte. Hierauf wurde nach beendeter Umsetzung das Benzol abgegossen, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Dem ätherischen Auszug wurde der Oxyvitaldehyd mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus der gelben Lösung der freie Aldehyd mittels Salzsäure abgeschieden (2.1 g). Das noch bräunlich gefärbte Rohprodukt wurde durch Umlösen aus verdünntem Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln erhalten.

0.1996 g Sbst.: 0.4812 g CO_2 , 0.0861 g H_2O .

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.87.

Gef. » 65.75, » 4.83.

Der Oxyvitaldehyd schmilzt bei 133.5° (korr.), beginnt aber schon bei 100° zu sublimieren. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Auch von siedendem Wasser wird der Aldehyd aufgenommen; die Flüssigkeit färbt sich hierbei gelb und fluoresciert prachtvoll grün. Die Färbung kommt aber nicht dem Aldehyd zu, sondern dessen Alkalisalz, das dadurch entsteht, daß beim Kochen mit Wasser etwas Alkali aus dem Glas gelöst wird. Die Färbung verschwindet sofort auf Zusatz einer Spur Säure. Wolle wird aus der farblosen, verdünnten, essigsäuren Lösung intensiv gelb

gefärbt. Die Nuance ist um einen Stich rötlicher wie die mit Chinolin-gelb erzeugte.

Das Bis-Phenylhydrazon bildet gelbbraune Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Eisessig und Alkohol und unlöslich in Wasser.

0.1478 g Subst.: 20.2 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{21}H_{20}ON_4$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.24.

Das Dioxim schmilzt bei 199° (korr.). Es bildet schwach braun gefärbte Blättchen, die sich leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Benzol und kaum in Ligroin lösen. Verdünnte Natronlauge nimmt das Oxim mit gelber Farbe auf.

0.1213 g Subst.: 14.8 ccm N (20°, 771 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.43.

Da die Verseifung des Methoxyvitaldehyds mit Aluminiumchlorid bei Verwendung größerer Substanzmengen leicht zu stürmisch verläuft und eine teilweise Verharzung eintritt, so verwendeten wir den Toluolsulfester des Oxyvitalkohols als Ausgangsmaterial. Dieser ließ sich sehr gut zum entsprechenden Aldehyd oxydieren und daraus durch Behandeln mit Schwefelsäure der Oxyvitaldehyd gewinnen. Die hierbei erzielte Ausbeute ist sehr zufriedenstellend und beträgt ungefähr 80 % der theoretischen Menge, so daß sich dieses Verfahren besser als das erste für die Herstellung dieses Aldehyds eignet.

Toluolsulfester des Dimethylol-*p*-kresols (Formel VIII).

Die Veresterung des Oxyvitalkohols mit Toluolsulfochlorid erfolgt zweckmäßig unter Zusatz von Benzol.

10 g Dimethylol-*p*-kresol wurden in 3 g Ätznatron und 100 g Wasser gelöst, mit einem Gemisch von 11 g Toluolsulfochlorid und 10 ccm Benzol versetzt und drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde der ausgeschiedene Ester abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 16.5 g, das sind 90 % der Theorie.

Man kann aber auch direkt das rohe Natriumsalz des Oxyvitalkohols verestern, wie folgender Versuch zeigt.

Aus 19 g 81-prozentigem Natriumsalz, 50 ccm Wasser, 5 ccm 33-prozentiger Natronlauge, 19 g Toluolsulfochlorid und 20 ccm Benzol wurden 19 g Ester gewonnen.

Für die Analyse wurde ein Teil aus Benzol umkrystallisiert.

0.1433 g Subst.: 0.3144 g CO_2 , 0.0738 g H_2O .

$C_{16}H_{18}O_5S$. Ber. C 59.63, H 5.59.

Gef. » 59.84, » 5.76.

Der Toluolsulfester des Oxyvitalkohols krystallisiert in monoklinen Kryställchen, die bei 132.5° (korr.) schmelzen. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton, gut in der Wärme in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Toluolsulfester des Oxyvitinaldehyds (Formel IX).

Die Herstellung des Aldehyds erfolgt zweckmäßig in essigsaurer Lösung. Eine Lösung von 10.7 g Toluolsulfester des Oxyvitinalkohols in 50 g Eisessig wird bis fast zum Sieden erhitzt und langsam 9 g fein gepulvertes Natriumbichromat hinzugegeben. Mit dem erneuten Zusatz des Oxydationsmittels wurde jedesmal gewartet, bis die Flüssigkeit wieder blaugrün geworden. Nach beendeter Oxydation schied sich der Aldehyd (8.5 g) schön krystallinisch aus, während aus der Lauge durch Zusatz von Wasser noch 1.9 g gewonnen wurden, wodurch die Gesamtausbeute auf 98 % der Theorie stieg.

Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Ester bildet rhombische Krystalle, die bei 146.5° schmelzen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. In der Siedehitze wird er gut von Ligroin, schwer von Äther und kaum von Wasser aufgenommen.

0.1294 g Subst.: 0.2884 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₅S. Ber. C 60.38, H 4.40.

Gef. » 60.60, » 4.46.

4-Oxyvitinaldehyd (Formel X).

Die Verseifung vorstehenden Esters verläuft unter Verwendung von Schwefelsäure völlig quantitativ. 10 g Toluolsulfester wurden mit 30 g reiner konzentrierter Schwefelsäure verrührt, wobei alles mit gelber Farbe in Lösung ging. Nach einiger Zeit wurde dann durch Zusatz von Eis der Oxyvitinaldehyd in schwach bräunlich gefärbten, verfilzten Blättchen ausgefällt (5 g).

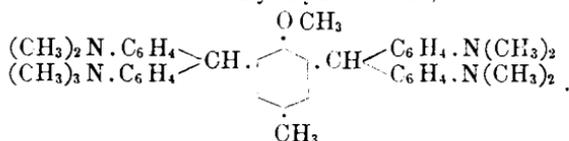
Das Produkt schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 133.5° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit der aus der Methoxyverbindung hergestellten Substanz identisch.

0.1313 g Subst.: 0.3174 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.87.

Gsf. » 65.93, » 4.73.

1-Methoxy-4-methyl-2,6-bis-tetramethyldiaminobenzhydryl-benzol,



Der Methoxyvitinaldehyd läßt sich mit Dimethylanilin zu vorstehender Leukoverbindung kondensieren, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff liefert.

1 g Methoxyvitinaldehyd wurde in 5 g Dimethylanilin gelöst, 1.5 g geschmolzenes Chlorzink hinzugefügt und 5 Stunden auf dem Wasserbade er-

wärmt. Die grüne Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, alkalisch gemacht, unverbrauchtes Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen und der Rückstand (1.9 g) mit Alkohol erwärmt, wobei 1.4 g der Leukobase ungelöst blieben.

Durch Umlösen aus Benzol-Ligroin wurden zentrisch gruppierte Nadeln erhalten, die durch Spuren von Farbstoff schwach grün gefärbt waren. Sie beginnen gegen 235° zu sintern und schmelzen bei 252°. Benzol und Eisessig lösen sie leicht, Alkohol und Ligroin selbst in der Siedehitze sehr schwer.

0.1176 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₂H₃₀ON₄. Ber. C 80.51, H 7.99, N 8.95.

Gef. » 80.66, » 8.17, » 8.77.

374. Julius Tafel und Wilhelm Jürgens: Darstellung von Kohlenwasserstoffen durch elektrolytische Reduktion von Acetessigestern.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Vor zwei Jahren haben Tafel und Hahl¹⁾ mitgeteilt, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Benzyl-acetessigester neben anderen Stoffen 2-Benzyl-butan entsteht.



Es ist uns nun gelungen, die Methode so auszubilden, daß über 50% des Ausgangsmaterials in Kohlenwasserstoff verwandelt werden, und nach dem gleichen Verfahren konnten wir auch den Acetessigester selbst, sowie alle bisher untersuchten substituierten Acetessigester, mit Ausnahme des Diacetbernsteinsäureesters, in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe überführen. Die Ausbeuten an reinem Kohlenwasserstoff übertreffen in fast allen Fällen 50% der theoretisch möglichen Menge. Es ist dies von Interesse im Hinblick auf den von Tafel und Hahl hervorgehobenen Umstand, daß die Reduktion des Benzylacetessigesters zum Kohlenwasserstoff nicht über Benzyl-oxy-buttersäureester führen kann, weil dieser unter den verwendeten Bedingungen nicht weiter reduziert wird, und daß also nur diejenigen Moleküle des Ausgangsmaterials Kohlenwasserstoff liefern können, bei welchen die erste Einwirkung des reduzierenden

¹⁾ Diese Berichte 40, 3312 [1907].