

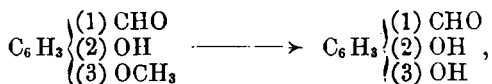
282. H. Pauly und K. Lockemann:
Über den *o*-Protocatechualdehyd (2.3-Dioxy-benzaldehyd).

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. Juni 1910.)

Eine soeben erschienene Mitteilung von Francis A. M. Nölting¹⁾ über das *o*-Vanillin (*o*-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyd) nötigt uns zu einem vorläufigen Bericht über den *o*-Protocatechualdehyd, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Diesen vierten der bis heute bekannten Dioxy-benzaldehyde haben wir gewonnen durch Entmethylierung des genannten *o*-Vanillins,



das bekanntlich ein Nebenprodukt der Darstellung von Vanillin aus Guajacol nach der Reimer-Tiemannschen Reaktion ist.

Zur Abspaltung des Methyls haben wir uns mit Vorteil einer vor nicht langer Zeit von Stoermer²⁾ empfohlenen Methode bedient, die darin besteht, daß man die Äther in Eisessiglösung mit starkem wäßrigem Bromwasserstoff kocht. Trotz seiner Brauchbarkeit erfordert dieser Weg im vorliegenden Falle allerdings noch die Einhaltung bestimmter Bedingungen, wenn die Ausbeute an dem ziemlich empfindlichen Aldehyd nicht gar zu sehr heruntergehen soll, über deren Einzelheiten wir später eingehend berichten werden.

Der 2.3-Dioxybenzaldehyd bildet in reinstem Zustande schwefelgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt, und siedet mit gelbgrünem Dampfe bei 235° fast unzersetzt. Er löst sich in Wasser mit grünlicher, in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und in Alkalien orangerot. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung, wie die übrigen Brenzcatechine. Der Aldehyd ist in der Kälte geruchlos, in der Hitze riecht er kratzend; er ist schwer flüchtig mit Wasserdampf, färbt die Haut und tierische Faser gelb und zieht zwar schwach, aber unverkennbar auf Metallbeizen, sodaß er die denkbar einfachste Form eines Beizenfarbstoffes darstellt.

Mit Phosgen gibt sein orangefarbenes Ba-Salz das cyclische Carbonat, $\text{C}_6\text{H}_3(1)(\text{CHO})\langle \begin{smallmatrix} (2) \text{O} \\ (3) \text{O} \end{smallmatrix} \rangle \text{CO}$, welches farblose, bei 105° schmelzende Krystalle bildet und mit Holzgeist gekocht sich zu einem

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 19, 476—550 [1910]; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1880.

²⁾ Diese Berichte 41, 321 [1908].

farblosen Monokohlensäure-methylester (Schmp. 115°) des *o*-Protocatechualdehyds aufspaltet. Die nämliche Verbindung entsteht neben ihrem Isomeren auch bei der Umsetzung des gelben Mononatriumsalzes vom 2.3-Dioxybenzaldehyd mit Chlorkohlensäuremethylester, während man aus Natrium-*o*-Vanillin und Chlorkohlensäuremethylester einen Monomethyläther eines der beiden Isomeren erhalten kann, der bei 60° schmilzt.

Beachtenswert sind die starken Färbungen, die einzelne der Derivate des *o*-Protocatechualdehyds zeigen.

Während zwar das Phenylhydrazon (Schmp. 176°) und das Semicarbazon (Schmp. 226°) völlig weiß sind, wie auch die analogen Verbindungen der übrigen bisher bekannten Dioxybenzaldehyde (die Körper sind zum Teil erst im hiesigen Laboratorium dargestellt worden), sind namentlich die mit primären Aminen entstehenden Schiff'schen Basen sehr intensiv farbig. So ist im Gegensatze zu dem blaßgelben Anil des gewöhnlichen Protocatechualdehyds (Blättchen vom Schmp. 178°, nicht braune Flocken, wie Hr. Nölting angibt), dasjenige des *o*-Protocatechualdehyds bläustichig scharlachrot; das Gleiche gilt auch von der β -Naphthylamin- und der Benzidin-Verbindung. Die doppelte Wirkung der *ortho*-Stellung, sowohl zwischen Formyl und Hydroxyl, als auch zwischen den Hydroxylen selbst, tritt hier deutlich zutage. Ferner kann man aber auch erkennen, daß freie OH-Gruppen stärker farbvertiefend wirken können, als methylierte, wenn man die Farbe der Schiff'schen Basen aus *o*-Vanillin, von welchen auch Hr. Nölting mehrere Vertreter beschrieben hat, mit der unserer Verbindungen vergleicht; denn sie geht bei den *o*-Vanillinkörpern, wie bei dem Anil, den Naphthylamin- und Benzidin-Verbindungen nicht über orangerot oder höchstens hellrot hinaus; sie bleibt gelbstichig¹⁾.

Außer einer genaueren Beschreibung und den Analysen der erwähnten Körper wird unsere ausführlichere Publikation auch Mitteilungen über das Verhalten der Äther und Ester des *o*-Protocatechualdehyds zu magnesiumorganischen Verbindungen enthalten.

¹⁾ Nach dem uns vorliegenden Zentralblatt-Referat findet sich in der Arbeit des Hrn. Nölting allerdings die Angabe, daß die Naphthylaminverbindungen des *o*-Vanillins dunkel- bzw. scharlachrot seien. Wir haben uns durch Nachprüfung davon überzeugt, daß sie nicht tiefer gefärbt sind, als hellrot.