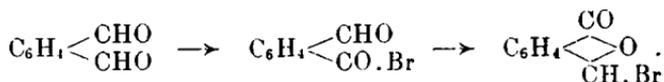


## 205. H. Simonis: Zur Kenntnis der aromatischen Aldehydsäuren.

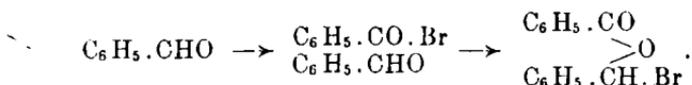
(Eingegangen am 17. Mai 1912.)

### I. Über die Isophthalaldehydsäure. (Experimentell bearbeitet von A. Boehme.)

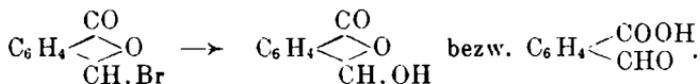
Bei der Einwirkung einer molekularen Menge von Brom auf den *o*-Phthalaldehyd (in Schwefelkohlenstofflösung) erhielten wir intermediär das Säurebromid der *o*-Phthalaldehydsäure, das sich spontan zum Monobrom-phthalid Racines<sup>1)</sup> umlagerte:



Diese Umlagerung entspricht dem von Liebig und Wöhler<sup>2)</sup> aufgefundenen Verhalten des Benzaldehyds, sich beim Bromieren zum Teil zu  $\alpha$ -Brombenzyl-benzoat zu kondensieren:



Da mit Hilfe von naszierendem Wasserstoff das Bromatom im Brom-phthalid resubstituiert werden kann, so ist dadurch ein Weg der Überführung des *o*-Phthalaldehyds in das isomere Phthalid gegeben<sup>3)</sup>. Andererseits entsteht durch Verseifen des Broms zur Hydroxylgruppe die *o*-Phthalaldehydsäure<sup>4)</sup>, Schmp. 97°:



Auf diese Weise gelang es uns, aus (käuflichem) *o*-Phthalaldehyd etwa 60% *o*-Phthalaldehydsäure darzustellen.

Auf die isomeren Iso- und Terephthalaldehyde wirkt Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Atmosphärendruck nicht ein, doch konnten wir hier die Überführung der (käuflichen) Dialdehyde in die entsprechenden Aldehydsäuren dadurch bewerkstelligen, daß wir äquimolekulare Mengen Dialdehyd (10 g) und Brom (11.5 g) mit der 15-fachen Gewichtsmenge Wasser im Bombenrohr 3 Stunden auf 140° erhitzten:



<sup>1)</sup> A. 239, 79 [1887].      <sup>2)</sup> A. 3, 266 [1832].

<sup>3)</sup> Vergl. Hjelt B. 18, 2879 [1885]; 19, 411 [1886].

<sup>4)</sup> Racine, B. 19, 779 [1886].

In dem erkalteten, völlig farblosen Rohrinhalte haben sich lange schöne Nadeln abgesetzt, die größtenteils aus Iso- bzw. Terephthalaldehydsäure, etwas unverändertem Dialdehyd und der betreffenden Phthalsäure bestehen. Der Dialdehyd kann auf Grund seiner Unlöslichkeit in Soda leicht abgetrennt und wiedergewonnen werden. Durch Extrahieren mit siedendem Chloroform lassen sich die Aldehydsäuren von den Phthalsäuren quantitativ trennen<sup>1)</sup>. Ausbeuten 50—60% des angewandten Dialdehyds. Bei Aufarbeitung größerer Mengen empfiehlt sich die Anwendung eines emaillierten Autoklaven, es kann dann bei Verlängerung der Reaktionsdauer die -temperatur entsprechend erniedrigt werden<sup>2)</sup>.

Die Methode bedeutet gegenüber den bisher bekannten Arbeitsweisen<sup>3)</sup> zur Darstellung aromatischer Aldehydsäuren einen wesentlichen Fortschritt.

Die Isophthalaldehydsäure krystallisiert aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 175<sup>0</sup><sup>4)</sup>, aus Chloroform in schimmernden Blättchen<sup>5)</sup>.

$C_8H_5O_3Na$  farblose Blättchen,  $(C_8H_5O_3)_2Ca + H_2O$  und  $(C_8H_5O_3)_2Ba + 2H_2O$  farblose, in viel Wasser lösliche Krystalle,  $C_8H_5O_3Ag$  weißer Niederschlag.

Die Ester wurden durch Kochen in dem betreffenden absoluten Alkohol auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure erhalten. Sie besitzen die normale Formel  $C_6H_4(CHO).COOR$ <sup>6)</sup>.

Der Methylester  $C_9H_9O_3$ , Schmp. 53<sup>0</sup>, bildet ein Oxim  $C_9H_9O_3N$  vom Schmp. 104<sup>0</sup>.

Der Äthylester  $C_{10}H_{10}O_3$  stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Er erstarrte bei etwa -10<sup>0</sup> zu großen farblosen Prismen, die aber bei Zimmertemperatur wieder schmolzen. Sdp. 278<sup>0</sup>, spez. Gew. bei 18<sup>0</sup> 1.093.

Isophthalaldehydsäure-chlorid,  $C_8H_5O_2Cl$ , ölige Flüssigkeit, Sdp. 130<sup>0</sup> bei 20 mm, gibt mit trockenem Ammoniakgas in Benzollösung das Amid  $C_8H_7O_2N$ , farblose Prismen, Zers.-Punkt 190<sup>0</sup>, so-

<sup>1)</sup> Die genaue Arbeitsweise ist in der Dissertation A. Boehme, Berlin 1911, beschrieben. Vergl. auch S. 1588 ff.

<sup>2)</sup> Nach Versuchen der Firma C. A. F. Kahlbaum, welche die Aldehydsäuren nach vorliegenden Angaben darstellt.

<sup>3)</sup> Reinglaß, B. 24, 2423 [1891]. Löw, A. 231, 366; B. 18, 2074 [1885].

<sup>4)</sup> Nach Reinglaß 164—166<sup>0</sup>.

<sup>5)</sup> Analysen dieser und der folgenden Verbindungen s. Diss. Boehme.

<sup>6)</sup> Nach einem Befunde des Herrn cand. Hoerder sind diese Ester leicht (ev. schon an der Luft) oxydabel, und sie gehen dann in die sauren Isophthalsäureester über. Die freien Aldehydsäuren sind nicht in gleicher Weise oxydabel, sondern an der Luft recht beständig.

wie beim Verschmelzen mit dem Natriumsalz ein öliges Anhydrid  $C_{16}H_{10}O_5$ .

Während die von mehreren Forschern eingehend untersuchte *o*-Phthalaldehydsäure zuweilen durch ihre leichte Lactonbildung an der Entfaltung ihres Aldehydsäure-Charakters behindert ist, gaben die Iso- und Terephthalaldehydsäure stets alle daraufhin gerichteten Reaktionen der Aldehyd- und der Carboxylgruppe.

Das Isophthalaldehydsäure-oxim  $C_6H_4(COOH).CH:N.OH$  fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat als weiße, mikroskopische Nadeln vom Schmp.  $188^{\circ}$ <sup>1)</sup> aus. Die Analyse des Silbersalzes (voluminöse weiße Fällung) ergab das Intaktsein der Carboxylgruppe. Bei längerem Erhalten im Schmelzfluß lagert sich das Oxim in das Isophthalsäure-monoamid  $C_6H_4(COOH).CO.NH_2$  vom Schmp.  $320^{\circ}$  um<sup>2)</sup>.

Mit primären aromatischen Aminen und Hydrazinen kondensiert sich die Isophthalaldehydsäure unter Wasseraustritt schon beim Zusammenbringen kalter alkoholischer Lösungen molekularer Mengen. Dargestellt und analysiert wurden:

Isophthalaldehydsäure-anil,  $C_6H_4(COOH).CH:N.C_6H_5$ , sternförmig gruppierte, farblose Prismen (aus Alkohol), Schmp.  $156^{\circ}$ , in Soda leicht löslich.

Die Verbindung mit *p*-Toluidin  $C_{15}H_{13}O_2N$  schmilzt bei  $165^{\circ}$ , mit  $\alpha$ -Naphthylamin  $C_{18}H_{13}O_2N$  bei  $164^{\circ}$ , mit  $\beta$ -Naphthylamin bei  $210^{\circ}$ . Sie bilden alle farblose Nadeln oder Blättchen.

Semicarbazon,  $C_9H_9O_3N_3$ , Schmp.  $265^{\circ}$ , farblos, schwer löslich in organischen Solvenzien.

Phenylhydrazonsäure (farblose, flache, glänzende Nadeln)  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ , Schmp.  $164^{\circ}$ <sup>3)</sup>.

Mit Benzidin und Hydrazin treten zwei Moleküle der Aldehydsäure in Reaktion, was durch die Analyse der entstehenden Dicarbonsäuren ( $C_{28}H_{20}N_2O_4$  bzw.  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , Schmelzpunkte oberhalb  $300^{\circ}$ ) und ihrer Silbersalze erwiesen wurde.

$\omega$ -Acetyl-styrol-*m*-carbonsäure,  $COOH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CH:CH.CO.CH_3$ .

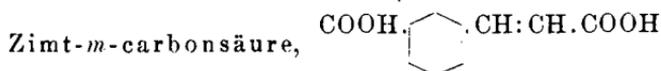
1 g Isophthalaldehydsäure wurde in 0.85 g Aceton und 75 ccm Wasser gelöst und 3 ccm einer 10-proz. Natronlauge zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, der flockige gelbe Niederschlag mit siedendem Chloroform behufs Entfernen von Ausgangsmaterial extrahiert und der Rückstand aus verdünntem Al-

1) Nach Reinglaß  $165^{\circ}$  unter Zersetzung (?) (B. 24, 2424 [1891]).

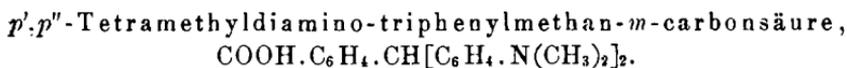
2) Wohl, B. 43, 3478 [1910].

3) Nach Reinglaß  $112-115^{\circ}$  (?) (B. 24, 2424 [1891]).

kohol umkrystallisiert. Die gelben Nadeln ergaben bei der Analyse die Formel  $C_{11}H_{10}O_3$ . Sie blähen sich bei  $185^\circ$  auf und schmelzen bei  $194-196^\circ$  zusammen. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, dagegen unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Lösungen in Alkalien sind gelb, in konzentrierter Schwefelsäure braunrot. Permanganat in Sodalösung wird spontan entfärbt, Bromlösung erst nach einigem Digerieren in der Wärme.



4 g Isophthalaldehydsäure wurden mit der gleichen Menge frisch entwässerten Natriumacetats und 6 g Acetanhydrid mehrere Stunden auf  $150-160^\circ$  im Ölbad am Rückflußkühler erhitzt. Beim Digerieren der abgekühlten und unter Wasser zerriebenen Schmelze mit Sodalösung ging sie nach kurzer Zeit in Lösung. Beim Ansäuern des Filtrats fiel ein feinkörniger, etwas gelblicher Niederschlag aus. Diesen haben wir mit siedendem Chloroform extrahiert, um Reste des Ausgangsmaterials zu entfernen, und dann aus Aceton-Ligroin umkrystallisiert. Schmp.  $264^\circ$ . Die Analyse ergab die Formel  $C_{10}H_8O_4$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Addition von Brom erfolgt nur schwierig.



2.4 g Isophthalaldehydsäure wurden in 5 g Dimethylanilin und 2 g Alkohol unter Erwärmen und Schütteln gelöst und 3.5 g Phosphoroxchlorid in der Wärme zutropfen gelassen. Unter Entweichen von Chlorwasserstoff bildete sich ein grünliches Reaktionsprodukt, das beim Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrte. Der wäßrigen Lösung der letzteren wurde durch Ausschütteln mit Äther etwas unveränderte Isophthalaldehydsäure entzogen. Die Leukobase blieb als Chlorhydrat in der wäßrigen Lösung nebst dem überschüssigen Dimethylanilin, das nach dem Übersättigen mit Alkali ausgeäthert wurde. Als nunmehr die alkalische Lösung des Leukosalzes mit verdünnter Salzsäure tropfenweise versetzt wurde, fiel die Leukomalachitgrün-*m*-carbonsäure als weißer Niederschlag aus. Die mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Substanz färbt sich beim Liegen an der Luft bläulich. Sie löst sich sowohl in Alkalien, wie auch in Säuren unter Salzbildung auf. In reinem Wasser ist sie unlöslich. Ausbeute 4.8 g = 80 % d. Th. Aus siedendem Benzol auf Ligroinzusatz umkrystallisiert, bildet die Verbindung prächtige, zuge-

spitze, farblose Prismen vom Schmp.  $233^{\circ}$  der Formel  $C_{24}H_{26}O_2N_2$ , die in Aceton, Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol und Benzol löslich sind.

Versetzt man eine Lösung der Leukobase in Salzsäure und Essigsäure mit ganz wenig Bleisuperoxyd, so entsteht sogleich eine ganz intensive grasgrüne Färbung, die bei sehr starker Verdünnung bläulich wird (Malachitgrün-*m*-carbonsäure).

## II. Über die Terephthalaldehydsäure.

(Experimentell bearbeitet von J. Benenson.)

Die Terephthalaldehydsäure,  $(HO C)^1 C_6 H_4 (CO OH)^4$ , ist wegen der schwierigen Darstellung<sup>1)</sup> bisher noch wenig untersucht worden. Sie soll nach Löw<sup>1)</sup> bei  $246^{\circ}$ , nach Reinglaß<sup>1)</sup> bei  $285^{\circ}$  schmelzen, der Äthylester soll angeblich fest sein, das Oxim bei  $208-210^{\circ}$  und das Phenylhydrazon bei  $212-214^{\circ}$  schmelzen.

Wir stellten ganz reine Terephthalaldehydsäure in folgender Weise dar<sup>2)</sup>:

10 g (käuflicher) Terephthalaldehyd werden mit 11.5 g Brom und 140 g Wasser 3 Stunden in einem geräumigen Bombenrohre auf genau  $140^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Krystallmasse (11—12 g) abgesaugt, die Mutterlauge auf etwa 250 ccm verdünnt und mit fester Soda gesättigt. Hierbei fällt ein Teil des (nur in reinem Wasser löslichen) unveränderten Dialdehyds aus. Man fügt die abgesaugte Krystallmasse wieder vorsichtig hinzu und digeriert bis zur Lösung der Säuren. Durch Abfiltrieren des Ungelösten und Ausäthern des Filtrats wird der Anteil des nicht in Reaktion getretenen Dialdehyds wiedergewonnen (1—1.5 g).

Beim Ansäuern der ausgeätherten Sodalösung fällt nunmehr neben der gesuchten Terephthalaldehydsäure auch eine etwa gleich große Menge Terephthalsäure aus, deren Bildung sich bei der leichten Oxydierbarkeit der Aldehydsäure in der Hitze nicht vermeiden läßt. Man trennt die beiden Säuren durch Extraktion des trocknen Gemisches mit Chloroform im Soxhlet-Apparat, in einer Kohlensäure-Atmosphäre, wobei die Aldehydsäure in Lösung geht und sich nach einiger Konzentration der Lösung im Siedekolben wieder ausscheidet. Der Rest wird durch Abdunsten des Chloroforms gewonnen und zweckmäßig nochmals umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> Löw, B. 18, 2072 [1885]; A. 231, 366 [1885]; Reinglaß, B. 24, 2423 [1891].

<sup>2)</sup> Vergl. S. 1585.

Zur Darstellung der Säure in größerer Menge wird an Stelle des Bombenrohres ein emaillierter Autoklav verwendet, die Temperatur etwas niedriger, die Zeitdauer dagegen entsprechend länger gewählt (z. B. 10 Stunden bei 120°).

Die Terephtthalaldehydsäure krystallisiert in farblosen, rhombischen Prismen oder flachen, gestreckten Nadeln vom Schmp. 256°<sup>1)</sup>. Sie ist in viel Äther löslich, ebenso in Aceton, Eisessig, Pyridin, in der Siedehitze auch in Alkohol, Chloroform und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig; aus der erkalteten Lösung krystallisiert sie in fettig glänzenden, flachen Nadeln aus. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Säuren als weißer, voluminöser Niederschlag ausgeschieden. Die trockne Säure oxydiert sich beim Liegen an der Luft bei normaler Temperatur nicht.

Von den Salzen wurden analysiert<sup>2)</sup> das Natriumsalz ( $C_8H_5O_3Na + 3H_2O$ ), das Kalium-, Barium-, Calcium-, Blei- und Silbersalz. Der Methylester,  $C_9H_9O_3$ , durch Kochen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit einigen Tropfen Schwefelsäure erhalten, bildet sternförmig gruppierte, farblose Nadeln (aus Petroläther) vom Schmp. 60° und Sdp. 265°. Er besitzt einen angenehmen Geruch und ist im Gegensatz zur Säure in kaltem Chloroform leicht löslich. Der Äthylester ist entgegen der Literaturangabe<sup>3)</sup> flüssig, oxydiert sich aber beim Liegen an der Luft zum festen sauren Terephtthalsäureäthylester<sup>4)</sup>.

Terephtthalaldehydsäure-chlorid,  $CHO.C_6H_4.CO.Cl$ , siedet bei 258° und bildet nach der Reinigung durch Destillation im Vakuum (128° bei 20 mm) weiße Prismen vom Schmp. 48°. Leitet man in die Benzollösung des Chlorids getrocknetes Ammoniakgas ein, so scheidet sich neben Salmiak das in Alkohol lösliche Säureamid,  $C_8H_7O_2N$  aus.

Die Aldehydgruppe der Terephtthalaldehydsäure wird in ihrer Reaktionsfähigkeit durch die *para*-ständige Carboxylgruppe nicht beeinflusst. Mit primären aromatischen Aminen entstehen glatt die Schiffschen Basen, mit Hydrazinen die Hydrazonsäuren u. a. m.

Die Schiffschen Basen fallen beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen der Komponenten beim Abkühlen oder Reiben mit dem Glasstab als farblose oder schwach gelbe Krystalle aus. Die Produkte wurden von der gelben Mutterlauge abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

1) Im zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefüllten Röhrchen.

2) Analysen s. Dissertation Benenson, Berlin 1912.

3) Löw, A. 231, 367 (Beilsteins Handbuch II, 1627).

4) Nach Versuchen des Hrn. cand. Hoerder auf Veranlassung von Simonis.

Terephthalaldehydsäure-anil (mit Anilin erhalten),  $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Rhombische Prismen, Schmp.  $222^\circ$ , bildet ein schwer lösliches weißes Natriumsalz und ist daher nur in der berechneten Menge ganz verdünnter Soda löslich.

Terephthalaldehydsäure-*o*-chloranil (mit *o*-Chloranilin),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ , bildet hellgelbe Krystalle vom Schmp.  $217\text{--}218^\circ$ .

Terephthalaldehydsäure-*m*-nitranil,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , (mit *m*-Nitranilin). Gelbliche Nadeln, Schmp.  $268^\circ$ .

Terephthalaldehydsäure-*p*-tolil,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ; glänzende, schwach gelbe Blättchen. Erweicht bei  $237^\circ$  und schmilzt bei  $261\text{--}263^\circ$  zu einer durchsichtigen Flüssigkeit. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind selbst in reinem kaltem Wasser schwerlöslich. Silbersalz  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NAg}$  weiße flockige Fällung.

Terephthalaldehydsäure-*[p*-aceto-anil],  $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  (mit *p*-Amino-acetophenon). Schwachgelbe, mikroskopisch kleine Blättchen, Schmp.  $215^\circ$  unter teilweiser Zersetzung.

Terephthalaldehydsäure- $\beta$ -naphthil,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Gelbe Blättchen Schmp.  $240\text{--}241^\circ$ . Die isomere  $\alpha$ -Naphthylamin-Verbindung bildet zugespitzte Prismen vom Schmp.  $235^\circ$ .

Wird die Kondensation in einem nicht wasserentziehenden Mittel (Benzol) vorgenommen, so bildet sich statt der Schiffschen Base das entsprechende Aminsatz der Terephthalaldehydsäure.

Bei der Einwirkung von *m*-Phenylendiamin auf die Aldehydsäure (molekulare Mengen) erhielten wir das Terephthalaldehydsäure-*m*-aminoanil,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$  (*m*), als kanariengelbe, feinkörnige Ausscheidung vom Schmelzpunkt über  $300^\circ$ . Die Verbindung ist in den indifferenten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Saure und basische Reagenzien lösen dagegen leicht. Die Lösung in Salzsäure (2 Mol.) gibt mit Natriumnitrit ein Diazoniumsalz, das mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung sich zu einem blutroten Farbstoff verkuppelt.

Mit *p*-Phenylendiamin brachten wir die bimolekulare Menge zur Einwirkung und erhielten die Bis-*[p*-carboxybenzal-amino]-1.4-benzol,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ , als gelbe mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt oberhalb  $300^\circ$ . Die Natur der Verbindung als Dicarbonsäure wurde durch Analyse des Silbersalzes  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$ , erwiesen. Das Gleiche gilt von dem Terephthalaldehydsäure-azin,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ , aus Terephthalaldehydsäure und Hydrazinsulfat + Natriumacetat als hellgelbes, sandiges, in fast allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver erhalten, Schmelzpunkt oberhalb  $280^\circ$ , dessen Silbersalz die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$  ergab.

$\mu$ -Phenyl-benzimidazol-*p*-carbonsäure,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$

entsteht bei der Kondensation von Terephthalaldehydsäure (1.2 g) mit *o*-Phenylendiamin (0.9 g) in Alkohol als gelbe glänzende Schüppchen, unter dem Mikroskop gelbe Tafeln bzw. sechseckige Prismen. Die lufttrockne Substanz enthält noch ein Molekül Wasser [ $C_{14}H_{10}N_2O_2 + H_2O$ ] vielleicht in Form von  $.NH.C(OH).$ , während die bei 110° getrocknete Substanz obige Formel  $C_{14}H_{10}N_2O_2$  besitzt. Die Säure ist in Alkohol, Aceton und Eisessig löslich.

Mandelsäurenitril-*p*-carbonsäure,  $COOH.C_6H_4.CH(OH).CN$ . Zur Darstellung dieses Nitrils wurde zunächst die Natriumbisulfid-Verbindung der Terephthalaldehydsäure dargestellt, und zwar durch Verreiben der Aldehydsäure mit konzentrierter Bisulfidlösung. Die Ausbeute ist hierbei sehr gut. Erhitzt man nun diese Doppelverbindung mit wäßriger Cyankaliumlösung und säuert dann an, so fällt das Nitril als gelblicher körniger Niederschlag aus. Die Cyanhydrinsäure ist in Wasser unlöslich, in Soda, konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr findet langsame Zersetzung statt.

Zimt-*p*-carbonsäure,  $COOH.C_6H_4.CH:CH.COOH$ . Nach der Angabe von Löw<sup>1)</sup> soll die Aldehydgruppe der freien Terephthalaldehydsäure der Perkin'schen Reaktion widerstehen und nur der Ester die Reaktion geben. Es läge hier ein Fall für die Behinderung der Aldehydgruppe durch die *para*-ständige freie Carboxylgruppe vor. Die oben beschriebenen Versuche machten aber eine solche Beeinflussung höchst unwahrscheinlich. In der Tat bildet sich die Zimt-*p*-carbonsäure bei folgender Arbeitsweise:

4 g Terephthalaldehydsäure werden mit 4 g entwässertem Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden in einem Kohlensäurestrom auf 150—160° erhitzt. Die beim Abkühlen erstarrte Masse wird zerrieben, mit Wasser digeriert, der Rückstand in Soda gelöst und nach dem Filtrieren durch Ansäuern wieder ausgefällt. Der getrockneten Säure müssen Reste nicht in Reaktion getretener Aldehydsäure durch Extraktion mit siedendem Chloroform entzogen werden. Das restierende unlöslich, weiße, krystallinische Pulver ist dann die gesuchte Zimt-*p*-carbonsäure. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich allenfalls aus siedendem Eisessig umkrystallisieren. Mit Soda, Ammoniak, Pyridin tritt glatte

<sup>1)</sup> A. 231, 366 [1885].

Lösung ein. Die Dibasizität wurde durch Titration mit *n*-Natronlauge bewiesen.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Über die Kondensation der Aldehydsäuren mit Phenolen und Ketonen wird demnächst berichtet werden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

**206. Robert H. Pickard und J. Kenyon: Notiz zu der Mitteilung über optisch-aktive Methyl-phenyl-carbinole von Bror Holmberg.**

(Eingegangen am 6. Mai 1912.)

Es erscheint uns nicht zweifelhaft, daß die von Hrn. Holmberg auf S. 1003 dieses Berichte-Jahrgangs tabellarisch zusammengestellten Reaktionen in ihrem Verlauf von Racemisationen in erheblichem Umfange begleitet waren. Denn wir haben bereits im Vorjahre in einer Hrn. Holmberg augenscheinlich unbekannt gebliebenen Publikation<sup>1)</sup> das *d*-Methyl-phenyl-carbinol mit einem spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = +42.8^\circ$  beschrieben. Dieser Wert ist ungefähr achtmal so groß, wie der von Holmberg an seinem stärkst aktiven Präparat beobachtete.

Bis jetzt haben wir insgesamt mehr als 30 optisch-aktive Alkohole vom Typus  $R.CH(OH).R'$  synthetisiert<sup>2)</sup> und 11 von diesen durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen in die zugehörigen Chloride verwandelt. In jedem einzelnen Fall zeigte das Haloid in seinem Drehungsvermögen das entgegengesetzte Vorzeichen wie das Carbinol, aus dem es dargestellt worden war, während die Reaktion im allgemeinen doch zu denen gehört, bei welchen sehr leicht Racemisationen eintreten. In keinem anderen Fall tritt diese Neigung zur Racemisation allerdings so deutlich hervor, als wenn  $R = \text{Phenyl}$  ist, und so hat denn auch Holmberg, in Übereinstimmung mit unseren eigenen Versuchen, das Phenäthylbromid,  $C_6H_5.CHBr.CH_3$ , auch unter den von ihm ermittelten günstigsten Bedingungen mit nur sehr geringer optischer Aktivität erhalten.

Im Zusammenhang mit der jetzigen Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und der theoretischen Vorstellung darüber, wie wir uns den Austausch eines mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom direkt verbundenen Atoms oder Restes gegen ein anderes Atom

<sup>1)</sup> Soc. 99, 45 [1911].

<sup>2)</sup> l. c.; P. Ch. S. 28, 42 [1912]; Soc. 101, 630 [1912].