

Sehr wahrscheinlich ist es jedenfalls, daß ein Makro-molekül im Sinne von Staudinger vorliegt, das die Form einer großen Scheibe hat. Das würde auch ganz gut zu den Formeln von Schrauth und Jonas passen, welche nicht die Annahme einer linearen, sondern einer flächenhaften Ausdehnung nahelegen. Das würde unter Heranziehung der oben geschilderten Ergebnisse der Röntgen-Untersuchung unter gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Natur des Lignins einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den beiden Hauptkomponenten des Holzes bedeuten; während das Cellulose-Molekül höchstwahrscheinlich lineare Ausdehnung aufweist, wäre das Lignin-Molekül eher flächenartig aufgebaut.

Nachdem jetzt kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, daß Cellulose und Lignin im Holz nicht chemisch miteinander verbunden, sondern räumlich getrennt sind — die Pflanzen-Physiologen betrachten das Lignin als die Substanz der Mittellamelle —, kann man das Lignin als die Kittsubstanz ansehen, welche die Gerüst-Cellulose starr und fest macht. Es ist also das Lignin nicht etwa der Knochensubstanz der Wirbeltiere zu vergleichen, sondern eher dem Mörtel, der einen Bau verfestigt.

Hann.-Münden, Chem. Institut d. Forstl. Hochschule. — Amsterdam, Chem. Institut d. Universität.

180. Gunther Lock: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien, II. Mitteilung: Aromatische Oxy-aldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 6. März 1929.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Alkalien untersucht und gefunden, daß die Reaktion unter Bildung von Salicylsäure und Wasserstoff quantitativ nach folgender Gleichung erfolgt: $C_6H_4(OK).CHO + HOK = C_6H_4(OK).COOK + H_2$, ohne daß dieser Reaktion eine Disproportionierung des Aldehydes in Alkohol und Säure vorhergeht.

In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von Ätzkali auf andere Oxy-aldehyde studiert. *m*- und *p*-Oxy-benzaldehyd verhalten sich bei der Schmelze mit Ätzkali ähnlich dem Salicylaldehyd²⁾, geben also ebenfalls fast quantitative Ausbeuten an Oxy-benzoesäure und Wasserstoff. Ein Unterschied liegt nur in der Einwirkungs-Temperatur des Ätzkalis auf das *meta*-Derivat. Während nämlich bei *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyd schon unter 110° merkliche Wasserstoff-Entwicklung eintritt, beginnt *m*-Oxy-benzaldehyd erst gegen 190° zu reagieren, was um so mehr auffallen muß, als auch Dioxy-benzaldehyde, wie Protocatechualdehyd und dessen 3-Methyläther, das Vanillin, mit Ätzkali schon bei 110° Wasserstoff entwickeln. Außerdem wurde beobachtet, daß die beim Zusammenbringen mit pulverisiertem Ätzkali auftretende Gelbfärbung ohne äußere Erwärmung nach und nach verschwindet und das Gemenge vollständig farblos wird. Die Ursache dieser

²³⁾ Benzol- und Naphthalin-Derivate haben eine Scheibchen-Dicke von 3,0—3,6 Å.-E. (nach dem Flüssigkeits-Diagramm). ¹⁾ B. 61, 2234 [1928].

²⁾ Tiemann und Ludwig, B. 15, 2047 [1882]; Bücking, B. 9, 529 [1876]; Raikow und Raschtanow, Österr. Chem.-Ztg. 5, 169 [1902]; C. 1902, I 1212.

beiden Erscheinungen liegt darin, daß *m*-Oxy-benzaldehyd zunächst schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ätzkali bzw. dessen wäßriger Lösung die Cannizzaro-Reaktion erleidet. Bei höherer Temperatur (ca. 190⁰) wirkt das schmelzende Ätzkali weiter ein, und zwar lediglich auf den durch die vorangegangene Disproportionierung gebildeten *m*-Oxy-benzylalkohol. Das allmähliche Verschwinden der Gelbfärbung bei Raum-Temperatur kennzeichnet die erste Reaktion, wobei das gelbe Phenolat³⁾ in die farblosen Kaliumsalze der *m*-Oxy-benzoessäure und des *m*-Oxy-benzylalkohols bzw. dessen Alkoholat übergeht.

Dieses Ergebnis war insofern überraschend, als nach den Angaben der Literatur die phenolische Hydroxylgruppe die Disproportionierung des Aldehydes in Alkohol und Säure verhindert⁴⁾. Es muß also die Einschränkung gemacht werden, daß die phenolische Hydroxylgruppe die Cannizzaro-Reaktion nur in *o*- oder *p*-Stellung zur Aldehydgruppe verhindert, nicht aber in der *m*-Stellung.

Trotz vielfach durchgeführter Darstellung von *m*-Methoxy-benzaldehyd aus *m*-Oxy-benzaldehyd mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl bei Gegenwart von Ätzalkalien⁵⁾ scheint die hierbei mögliche Disproportionierung des Aldehydes in Alkohol und Säure der Beobachtung entgangen zu sein. Wohl aber geben Staudinger und Kon⁶⁾ an, daß der Methyläther, mit Jodmethyl und Ätzkali hergestellt, immer mit *m*-Methoxy-benzylalkohol verunreinigt ist, welcher nach der Cannizzaro-Reaktion entstanden ist. Dieser *m*-Methoxy-benzylalkohol könnte aber auch durch Methylierung des durch Einwirkung des Ätzkalis auf *m*-Oxy-benzaldehyd gebildeten *m*-Oxy-benzylalkohols entstanden sein. Wahrscheinlich treten je nach den Bedingungen beide Reaktionen ein. Ein anderer Hinweis auf die mögliche Disproportionierung des *m*-Oxy-benzaldehyds findet sich in letzter Zeit in der Angabe, daß die Ausbeute bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Lauge wesentlich von der Stärke der Lauge abhängt⁷⁾, was mit der Annahme gut vereinbar ist, daß bei Anwendung von konzentrierterer Lauge die Cannizzaro-Reaktionen sowohl des *m*-Oxy-, als auch des *m*-Methoxy-benzaldehyds mit merkbarer Geschwindigkeit einsetzen und dadurch Verluste an Methoxy-benzaldehyd bedingen.

Die Einwirkung von wäßriger Ätzkali-Lösung bei Raum-Temperatur auf *m*-Oxy-benzaldehyd geht ohne Gasentwicklung mit fast quantitativen Ausbeuten (über 90 % d. Th.) an Alkohol und Säure vor sich. Wegen dieser glatten Umsetzung und der raschen Durchführung erscheint diese Reaktion zur präparativen Darstellung von *m*-Oxy-benzylalkohol besonders geeignet. Dieser wurde bisher nur durch elektrolytische Reduktion der *m*-Oxy-

³⁾ B. **39**, 3088 [1906]. Nach Hantzsch sind die Alkalisalze des *m*-Oxy-benzaldehyds im trocknen Zustand zwar farblos, bei Gegenwart von Wasser aber gelb.

⁴⁾ Cannizzaro und Bertagnini, A. **98**, 192 [1856]; Tiemann, B. **8**, 1125 [1875]; Raikow und Raschtanow, Österr. Chem.-Ztg. **5**, 169 [1902]; Pauly und v. Buttlar, A. **383**, 236, 240 [1911].

⁵⁾ B. **15**, 2048 [1882], **28**, 2001 [1895], **33**, 1826 [1900]; A. **388**, 44 [1912], **408**, 239 [1915]; Monatsh. Chem. **34**, 1995 [1913]; Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 431 [1910], **85**, 422 [1912]; Journ. chem. Soc. London **121**, 1391 [1922], **123**, 2698 [1924]; C. **1923**, I 60, **1924**, I 2113.

⁶⁾ A. **384**, 90 [1911].

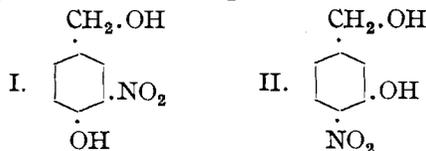
⁷⁾ Tröger und Fromm, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 232 [1925].

benzoesäure⁸⁾ oder durch Reduktion des *m*-Oxy-benzaldehyds bzw. der *m*-Oxy-benzoesäure durch Natrium-amalgam hergestellt⁹⁾.

Der bei Salicylaldehyd früher angewandte Parallelversuch, Aldehyd und Ätzkali bzw. Alkohol und Ätzkali, um zu prüfen, ob der Wasserstoff-Entwicklung eine Cannizzaro-Reaktion vorhergeht, ergab beim *m*-Oxy-benzaldehyd gleichzeitigen Beginn der Wasserstoff-Entwicklung bei ca. 190° bei beiden Schmelzen. Es ist also die Wasserstoff-Entwicklung bei der Kalischmelze des *m*-Oxy-benzaldehyds auf die Einwirkung des Ätzkalis auf den intermediär gebildeten *m*-Oxy-benzylalkohol zurückzuführen.

Es schien von Interesse zu untersuchen, ob auch Derivate des *m*-Oxy-benzaldehydes ein analoges Verhalten zeigen. Das 6-Brom-Derivat reagiert mit 50-proz. Kalilauge sichtlich träger: es mußte die Reaktion durch leichtes Anwärmen unterstützt werden, zeigte aber schließlich ihrem Resultat nach ein analoges Verhalten wie beim *m*-Oxy-benzaldehyd selbst. Auch Nitro-Derivate, untersucht wurden das 4- und das 6-Nitro-Derivat, geben die Cannizzaro-Reaktion ebenfalls schwieriger, als der nicht-substituierte *m*-Oxy-benzaldehyd. Während die Reaktion beim 6-Nitro-Derivat ziemlich glatt verläuft (es wurden ca 70% des theoretisch möglichen Alkohols isoliert), konnten beim 4-Nitro-Derivat nur 38—39% erreicht werden, dafür wurden aber Beimengungen anderer Art in geringer Menge erhalten, neben einer erhöhten Ausbeute an Carbonsäure. Daraus kann man schließen, daß während der Disproportionierung der entstandene Alkohol von der Kalilauge weiter angegriffen wird, analog der Einwirkung von Kalilauge auf Nitro-benzylalkohole, wobei Carré¹⁰⁾ unter anderem die Bildung von Azoxy-benzylalkoholen und Azo-benzoesäuren beobachtete.

Auf diese Weise wurden folgende Derivate des *m*-Oxy-benzylalkohols erhalten: 6-Brom-3-oxy-benzylalkohol, Schmp. 142°, 6-Nitro-3-oxy-benzylalkohol, Schmp. 120.5°, und 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol, Schmp. 97°. Ein Nitro-oxy-benzylalkohol vom Schmp. 97° ist seit langem bekannt. Er wurde von Stoermer und Behn¹¹⁾ durch direkte Einführung der Alkoholgruppe in *o*-Nitro-phenol erhalten, enthält also die Nitro- und die phenolische Hydroxylgruppe benachbart, wie auch der durch die Cannizzaro-Reaktion hergestellte Nitro-oxy-benzylalkohol vom Schmp. 97° diese beiden Substituenten benachbart enthält. Die Konstitution des Stoermerschen Produktes wurde durch Oxydation des Methyläthers zur 3-Nitro-4-anissäure vom Schmp. 187° als 4-Oxy-3-nitro-benzylalkohol (I) bewiesen, während das durch die Cannizzaro-Reaktion erhaltene Produkt durch sein Ausgangsmaterial als 3-Oxy-4-nitro-benzylalkohol (II) festgelegt erscheint. Tatsächlich ergab ein Misch-Schmp. eine starke Depression. Die beiden isomeren Nitro-oxy-benzylalkohole vom Schmp. 97° sind also nicht identisch, sondern besitzen nur zufällig denselben Schmelzpunkt.



⁸⁾ Mettler, B. 38, 1752 [1905].

⁹⁾ B. 15, 2047 [1882], 32, 3382 [1899]; Journ. prakt. Chem. [2] 15, 165 [1865]; Journ. chem. Soc. London 121, 1396 [1922]; C. 1923, I 60, 1926, I 3081.

¹⁰⁾ Carré, Ann. Chim. Phys. [8] 6, 408 [1905].

¹¹⁾ Stoermer und Behn, B. 34, 2455 [1901]; Fishman, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2288 [1920].

Bezüglich des Verhaltens des *p*-Oxy-benzaldehyds gegen Ätzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur sind in der Literatur widersprechende Angaben. Biedermann¹²⁾ erwähnt, daß *p*-Oxy-benzaldehyd analog dem Benzaldehyd eine Umwandlung in *p*-Oxy-benzylalkohol und *p*-Oxy-benzoesäure erleidet, wenn man die Lösung desselben in alkoholischer Kalilauge mehrere Wochen sich selbst überläßt, ohne allerdings nähere experimentelle Angaben zu machen. Raikow und Raschtanow¹³⁾ untersuchten das Verhalten desselben Aldehydes gegen gepulvertes Ätzkali mit und ohne Zusatz von Amylalkohol als Lösungsmittel, indem sie beide Proben einige Tage im Exsiccator stehen ließen, und erhielten aus beiden Proben den Aldehyd unverändert zurück.

Um zu prüfen, ob tatsächlich bei mehrwöchigem Stehen Disproportionierung stattfindet, wurde *p*-Oxy-benzaldehyd mit überschüssiger 50-proz. Kalilauge 5 Wochen bei Luft-Abschluß sich selbst überlassen, doch konnte beim Aufarbeiten weder Alkohol noch Säure gefunden werden. Es wurde der Aldehyd unverändert zurückerhalten. Damit übereinstimmend wurde der Beginn der Wasserstoff-Entwicklung bei der Kalischmelze des *p*-Oxy-benzylalkohols erst bei ca. 165⁰ festgestellt, während *p*-Oxy-benzaldehyd unter gleichen Umständen schon bei ca. 110⁰ Wasserstoff entwickelt. Es kann also der Einwirkung des Ätzkalis auf *p*-Oxy-benzaldehyd keine Cannizzaro-Reaktion vorausgehen.

Es scheint also die Fähigkeit zur Disproportionierung ganz allgemein *meta*-hydroxylierten Oxy-benzaldehyden eigen zu sein. Im Hinblick auf diese Erkenntnis war es besonders interessant, die Versuche auch auf Dioxy-benzaldehyde auszudehnen und besonders auf jene, welche neben einem *meta*-ständigen Hydroxyl, noch ein zweites in einer anderen Stellung, z. B. in *para*-Stellung, zur Aldehydgruppe enthalten.

Protocatechualdehyd¹⁴⁾ gleicht in seinem Verhalten ganz dem *p*-Oxy-benzaldehyd, reagiert ebenfalls schon bei 110⁰ mit gepulvertem Ätzkali und ebenso glatt, nur ist eine gewisse Empfindlichkeit gegen den Luft-Sauerstoff vorhanden, der sich aber leicht ausschalten läßt. Ein Versuch, mit 50-proz. Ätzkali die Cannizzaro-Reaktion durchzuführen, gab ein negatives Resultat, es wurde der Aldehyd zurückerhalten.

Das Verhalten des Protocatechualdehydes stimmt auch mit anderen Eigenschaften überein, die die *para*-ständige Hydroxylgruppe gegenüber einer *meta*-ständigen hervortreten lassen; so verhalten sich beide, *p*-Oxy-benzaldehyd wie auch Protocatechualdehyd, gegenüber Phenol-phthalein wie einbasische Säuren, während *m*-Oxy-benzaldehyd unter gleichen Umständen $\frac{1}{5}$ Mol. Alkali benötigt¹⁵⁾. Auch bei der Oxydation der Alkalisalze der Oxy-aldehyde mit Wasserstoffsuperoxyd, bei der *o*- und *p*-Oxy-aldehyde in *o*- bzw. *p*-Dioxy-benzol übergeführt werden, während *m*-Oxy-benzaldehyd keine ähnliche Reaktion eingeht, gleicht das Verhalten des Protocatechualdehydes dem des *p*-Oxy-benzaldehydes, indem er zum entsprechenden Trioxy-benzol, dem Oxy-hydrochinon, oxydiert wird¹⁶⁾.

¹²⁾ B. 19, 2375 [1886]. ¹³⁾ Österr. Chem.-Ztg. 5, 169 [1902].

¹⁴⁾ Fittig und Remsen, A. 159, 151 [1871].

¹⁵⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 24, 835 [1903]; Pauly, Schübel und Löckemann, A. 383, 289 [1911]; Pfundt und Junge, B. 62, 515 [1929].

¹⁶⁾ Dakin, Amer. chem. Journ. 42, 477 [1909], C. 1910, I 634; vergl. auch Windaus und Schiele, B. 56, 846 [1923].

Da die *para*-ständige Hydroxylgruppe im Protocatechualdehyd die Cannizzaro-Reaktion verhindert, müßten seine beiden Monomethyläther, das Vanillin und das Iso-vanillin, gegenüber Ätzkali verschiedenes Verhalten zeigen, weil das Vanillin eine freie Hydroxylgruppe in *para*-, das Isovanillin hingegen dieselbe in *meta*-Stellung zur Aldehydgruppe besitzt. Dies ist in der Tat der Fall. Vanillin erfährt nach Tiemann, sowie nach Raikow und Raschtanow durch Ätzkali bei Raum-Temperatur keine Veränderung, reagiert aber bei einem in der üblichen Weise vorgenommenen Schmelzversuch ebenfalls bei ca. 110° unter Entwicklung der molekularen Menge Wasserstoff¹⁷⁾. Aus der angesäuerten Schmelze wurde ein Gemenge von Protocatechusäure neben ca. 24% Vanillinsäure erhalten. Es war trotz 3-stdg. Erhitzen auf 150—210° die Methoxylgruppe nicht vollständig abgespalten. Der störende Einfluß eines *para*-ständigen Hydroxyls auf die Cannizzaro-Reaktion der Aldehydgruppe ist also weder durch eine freie, noch durch eine verätherte *meta*-ständige Hydroxylgruppe auszuschalten.

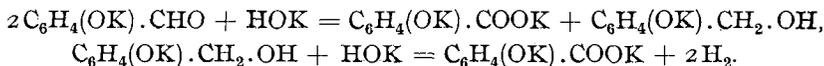
Iso-vanillin, über dessen Verhalten gegen Ätzalkalien nicht einmal qualitative Angaben vorliegen, verhält sich wie *m*-Oxy-benzaldehyd, wird also von Kalilauge in Iso-vanillinsäure und Iso-vanillinalkohol zerlegt, während die Wasserstoff-Entwicklung durch schmelzendes Ätzkali erst bei ca. 190° stattfindet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die untersuchten Oxy-aldehyde, je nach der Stellung der freien Hydroxylgruppe mit Ätzalkalien auf zweierlei Art reagieren:

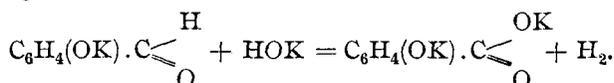
1. Unter Dehydrierung: Oxy-aldehyde, welche eine freie *ortho*- oder *para*-ständige Hydroxylgruppe zur Aldehydgruppe enthalten, erleiden durch Ätzkali-Lösungen keine Veränderung, sondern reagieren erst mit gepulvertem Ätzkali bei ca. 110° unter Bildung der molekularen Menge Oxy-säure und Wasserstoff. Dasselbe gilt auch für Dioxy-benzaldehyde, welche neben der *para*-ständigen Hydroxylgruppe noch eine in *meta*-Stellung enthalten, z. B. Protocatechualdehyd oder dessen 3-Methyläther.



2. Unter Disproportionierung: Oxy-aldehyde, welche eine *meta*-ständige Hydroxylgruppe enthalten, gehen mit Ätzkali-Lösungen in der Kälte die Cannizzaro-Reaktion ein, während bei höherer Temperatur das Ätzkali auf den gebildeten Oxy-benzylalkohol unter Wasserstoff-Entwicklung weiter einwirkt, so daß die Endprodukte beider Reaktionsarten, Oxy-benzoesäure und Wasserstoff, der Menge nach dieselben sind.

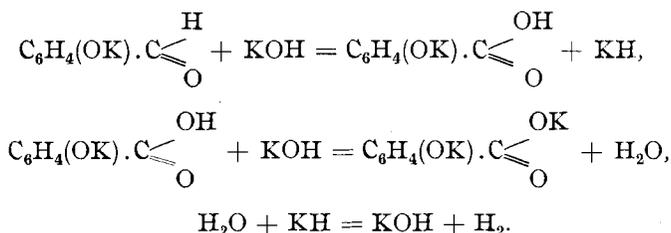


In der vorigen Mitteilung wurde der Reaktionsverlauf als Dehydrierung unter Ersatz des typischen Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe durch den Rest OK hingestellt:



¹⁷⁾ Tiemann und Haarmann, B. 7, 617 [1874]; Tiemann, B. 8, 1125 [1875]; Raikow und Raschtanow, Österr. Chem.-Ztg. 5, 169 [1902].

Es soll aber noch auf eine weitere Möglichkeit des Reaktionsverlaufs hingewiesen werden. Es könnte das Wasserstoffatom mit dem Ätzkali unter Bildung von Kaliumhydrid reagieren, welches durch das bei der Salzbildung entstehende Reaktionswasser unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt würde:



Nachtrag bei der Korrektur: In einer vorläufigen Mitteilung kündigt R. Lemberg¹⁸⁾ Untersuchungen über Alkali-Schmelzen von Phenolen im indifferenten Gasstrom an, obwohl auch ich schon früher (am Schluß meiner ersten Mitteilung¹⁹⁾) die Ausdehnung analoger Versuche über die direkte Hydroxylierung aromatischer Verbindungen durch Alkalischmelze als Fortsetzung meiner Arbeiten in Aussicht stellte. Da R. Lemberg in seiner „vorläufigen“ Mitteilung keinerlei nähere Angaben über seine eigenen Reaktions-Bedingungen und Reaktions-Produkte macht und sich auf die teilweise Wiedergabe der bekannten, einschlägigen Literatur-Stellen beschränkt, erachte ich mich wohl für berechtigt, die früher erwähnte Reservierung dieses Arbeitsgebietes auch weiterhin für mich in Anspruch zu nehmen.

Beschreibung der Versuche.

m-Oxy-benzaldehyd.

a) Dehydrierung: Die Apparatur war ähnlich der früher bei der Kalischmelze des Salicylaldehyds verwendeten, das Meßrohr hatte 300 ccm Inhalt, die Ablesung geschah mit einer Genauigkeit von ± 1 ccm.

1.22 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *m*-Oxy-benzaldehyd (Schuchardt), Schmp. 107° (k.) wurden mit 10 g gepulvertem Ätzkali vermischt und einige Tropfen Wasser zugesetzt. Es trat sofort intensive Gelbfärbung auf, welche unter starker Wärme-Entwicklung allmählich wieder verschwand. Die Einwirkungs-Temperatur, welche zur sichtlichen Wasserstoff-Entwicklung erforderlich ist, beträgt beiläufig 190°. Insgesamt wurde 2 Stdn. auf Badtemperaturen von 190° bis schließlich 240° erhitzt.

Die abgelesene Gasmenge betrug 237 ccm bei 743.6 mm und 17°. Ber. 224 ccm (0°, 760 mm). Gef. 213 ccm (0°, 760 mm), d. s. 95.3% d. Th.

Die angesäuerte Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther-Rückstand (1.3 g) aus 5 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

m-Oxy-benzoesäure. Ber. 1.38 g, gef. 1.25 g vom Schmp. 202° (k.), d. s. 90.6% der Theorie.

b) Disproportionierung: 12.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) *m*-Oxy-benzaldehyd wurden in eine Lösung von 25 g Ätznatron in 25 ccm Wasser eingetragen. Unter

¹⁸⁾ B. 62, 592 [1929].

¹⁹⁾ B. 61, 2240 [1928].

schwacher Erwärmung trat nach und nach Lösung ein, während beim Erwärmen auf 50–60° die Substanz fast augenblicklich gelöst wird. Schließlich wurde noch 1 Stde. am Wasserbade auf 50–60° (Innentemp.) erwärmt. Dann wurde unter Köhlen mit verd. Salzsäure eben angesäuert und mit Natriumbicarbonat übersättigt. Die bicarbonat-alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand ist eine farblose Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure bald zu einer strahlig-fettigen Krystallmasse vom Schmp. 68° erstarrt. Durch Umlösen aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 73° (k.). Ausbeute 5.8 g *m*-Oxy-benzylalkohol, d. s. 93.6% der Theorie.

0.2000 g Sbst.: 0.4947 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.74, H 6.45. Gef. C 67.46, H 6.51.

Die bicarbonat-alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der farblose Äther-Rückstand wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 6.5 g *m*-Oxy-benzoesäure vom Schmp. 202° (k.), d. s. 94.2% der Theorie.

6-Brom-3-oxy-benzaldehyd

wurde durch Bromieren von *m*-Oxy-benzaldehyd in Chloroform hergestellt²⁰⁾. 1/10 Mol. Aldehyd wurde mit 25 ccm Chloroform übergossen und ohne äußere Kühlung mit 16 g Brom in 25 ccm Chloroform nach und nach versetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus der 30-fachen Menge 10-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 134° (k.). Ausbeute 55% der Theorie.

Disproportionierung: 8 g (1/25 Mol.) 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd wurden in 40 ccm 50-proz. Kalilauge langsam eingetragen. Es fällt sofort das gelbe Phenolat aus, welches erst nach 1-stdg. Erhitzen auf 70° (Innentemp.) vollständig in Lösung gegangen ist. Die Reaktion ist also merklich schwächer als beim nicht bromierten Produkt, wo sie unter ziemlicher Selbsterwärmung von selbst genügend rasch erfolgt. Die Trennung des Alkohols von der Säure gelang wie beim *m*-Oxy-benzaldehyd. Der rohe Alkohol wurde aus Toluol und dann aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute 2.8 g, d. s. 70% der Theorie.

0.1410 g Sbst.: 0.1313 g AgBr.

C₇H₅O₂Br. Ber. Br 39.48. Gef. Br 39.63.

Der

6-Brom-3-oxy-benzylalkohol

krystallisiert in farblosen, zum Nießen reizenden Nadeln vom Schmp. 142° (k.), welche brennenden Geschmack besitzen. Er ist schwer löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Toluol und Wasser, leichter löslich in der Siedehitze. Die farblose wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Mit Bleizucker entsteht kein Niederschlag, mit Bleiessig nur eine geringe, farblose Fällung. Alkalien färben die wäßrigen Lösungen gelblich. Ammoniakalische Silberlösung ist ohne Einwirkung, während mit Bromwasser ein farbloser, flockiger Niederschlag entsteht. Der Alkohol ist in konz. Schwefelsäure farblos löslich.

Die bicarbonat-alkalische Lösung ergab durch Ansäuern und Ausäthern 3.6 g rohe Säure. Durch Umkrystallisieren aus 15 ccm kochendem Wasser

²⁰⁾ Baum, Dtsch. Reichs-Pat. 82078; Dankwortt, B. 42, 4170 [1909]; Pschorr, A. 391, 25 [1912]; Hodgson, Journ. chem. Soc. London 124, 875 [1925]; C. 1925, II 21.

wurden 3.48 g der bekannten 6-Brom-3-oxy-benzoesäure erhalten, d. s. 80% der Theorie.

0.1151 g Sbst.: 0.1003 g AgBr. — $C_7H_5O_3Br$. Ber. Br 36.9. Gef. Br 37.1.

Nitro-Derivate des *m*-Oxy-benzaldehyds.

Die Nitrierung wurde mit Salpetersäure ($d = 1.1$) in bekannter Weise durchgeführt²¹). Die angegebene Eiskühlung erübrigt sich bei allmählichem Eintragen der Substanz bei 40–45°. Die Lösung wird zuerst gelb, dann tiefrot, schließlich beginnt gegen Ende der Reaktion das Gemenge der Nitroderivate als gelber Niederschlag auszufallen; ihre Trennung wurde nach Friedländer und Schenk durchgeführt.

6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd.

Das Auskochen des Nitrierungsproduktes mit Benzol mußte ein zweites Mal wiederholt werden, um reine Substanz vom Schmp. 166° zu erhalten.

Disproportionierung: 13.9 g ($\frac{1}{12}$ Mol.) 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd wurden in eine Lösung von 40 g Ätzkali in 40 ccm Wasser eingetragen. Unter intensiver Rotfärbung tritt nach und nach Lösung ein. Insgesamt wurde 2–3 Stdn. auf 40–50° erhitzt.

Bei einem Versuch mit 25-proz. Kalilauge ging der Aldehyd unter Rotfärbung sofort in Lösung, fiel beim Ansäuern aber wieder unverändert aus. Die Reaktion geht mit 25-proz. Kalilauge nur sehr langsam vor sich.

Die übliche Aufarbeitung ergab 4.9 g Alkohol, d. s. 70% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Toluol wird er rein erhalten.

0.1066 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 743 mm).

$C_7H_5O_4N$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.5.

Der 6-Nitro-3-oxy-benzylalkohol ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich, ebenso in kochendem Wasser, Chloroform, Benzol und Toluol, weniger in der Kälte. Er scheidet sich in farblosen Krystallen ab: Schmp. 120.5° (k.) nach vorhergehendem Erweichen.

Das gelbe Kaliumsalz ist in Methylalkohol und Wasser löslich. Auch die wäßrige Lösung des Nitro-oxy-benzylalkohols ist gelb gefärbt und wird auf Zusatz von Alkalien intensiv grüngelb; sie gibt mit Eisenchlorid eine charakteristische rotviolette Färbung. Mit neutralem Bleiacetat entsteht kein schwer lösliches Bleisalz, wohl aber mit basischem. Dieses Bleisalz ist intensiv schwefelgelb gefärbt, in heißem Wasser wenig, in Eisessig aber leicht löslich. Ammoniakalische Silberlösung ist ohne Einwirkung, Bromwasser gibt einen in heißem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Der Nitro-oxy-benzylalkohol wird von konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung gelöst.

4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde durch Wasserdampf-Destillation des Benzol-Rückstandes abgetrennt und durch Umkrystallisieren aus der 50-fachen Menge kochenden Wassers gereinigt, Schmp. 128°.

Disproportionierung: 3.4 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd wurden in 25 ccm 50-proz. Kalilauge bei 40–45° eingetragen. Nach 3-stdg.

²¹) Dtsch. Reichs-Pat. 18016, 20116; Tiemann und Ludwig, B. 15, 2052 [1882]; Pschorr, B. 34, 4000 [1901]; Friedländer und Schenk, B. 47, 3043 [1914]; Tröger und Fromm, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 218, 221 [1925].

Schütteln wurde die blutrot gefärbte Lösung angesäuert und wie früher aufgearbeitet. Der Äther-Rückstand wurde aus kochendem Toluol umgelöst, um ihn von einer unlöslichen, ziegelrot gefärbten Beimengung abzutrennen (0.15 g). Aus der Toluol-Lösung fällt der 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 97° (k.) aus. Ausbeute 0.65 g, d. s. 38.9% der Theorie.

3.458 mg Sbst.: 0.261 ccm N (15.5°, 739.3 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.6.

Aus der bicarbonat-alkalischen Lösung wurde die bekannte 4-Nitro-3-oxy-benzoessäure in braunroten Krystallen vom Schmp. 234° (k.) erhalten. Ausbeute 1.77 g, d. s. 96.7% der Theorie.

Eine Wiederholung der Cannizzaro-Reaktion des 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyds, bei nur 1-stdg. Schütteln bei 40–50°, ergab dasselbe Resultat. Der Benzylalkohol wurde durch Umlösen aus heißem Benzol von einer geringen Menge (0.024 g) eines unlöslichen braunen Pulvers getrennt. Aus der Benzol-Lösung schied er sich in langen, bräunlichen Nadeln vom Schmp. 97° (k.) ab. Die Ausbeute betrug 2.1 g aus 11.1 g Aldehyd, also wieder 37.5% d. Th. Das Auftreten der ziegelroten Beimengung konnte nicht beobachtet werden, dagegen wurde eine geringe Steigerung der Säure-Menge über die aus der Cannizzaro-Reaktion berechnete Menge hinaus festgestellt (6.3 g) wie auch schon beim ersten Versuch eine die üblichen Ausbeuten übertreffende Menge an Carbonsäure erhalten wurde.

Die Löslichkeits-Verhältnisse des 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohols gleichen denen des 6-Nitro-Isomeren. Er ist schwer löslich in Wasser, Chloroform und Benzol-Kohlenwasserstoffen in der Kälte, leicht aber in der Siedehitze.

Der 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol ist cremegelb, während Stoermers 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol grüngelb gefärbt ist. Der Misch-Schmp. von ungefähr gleichen Teilen beider gibt eine Depression von fast 30°: Schmp. ca. 68°. Beide Verbindungen sind in ihrem sonstigen Verhalten einander sehr ähnlich. Sie geben grüngelbe wäßrige Lösungen, welche mit Eisenchlorid keine charakteristische Farbreaktion zeigen. Alkalien färben die wäßrigen Lösungen rotgelb, ammoniakalische Silberlösung ist auch beim Kochen ohne Einwirkung. Bromwasser gibt fast farblose Niederschläge, während Bleizucker-Lösung kein schwer lösliches Bleisalz gibt. Unterschiedlich ist nur das Verhalten gegen Bleiessig und gegen konz. Schwefelsäure. Der 3-Nitro-4-oxy-benzylalkohol färbt sich bei Berührung mit konz. Schwefelsäure tiefrot und geht mit weinroter Farbe in Lösung²²⁾, während mit Bleiessig seine wäßrige Lösung einen zinnoberroten, flockigen Niederschlag gibt, welcher in Eisessig, wie auch im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist. Der 4-Nitro-3-oxy-benzylalkohol hingegen gibt ohne Farbenänderung mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, und das wie früher hergestellte Bleisalz ist nur rötlichgelb gefärbt, sonst aber von ähnlicher Löslichkeit.

p-Oxy-benzaldehyd.

a) Versuch zur Disproportionierung: 6.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Aldehyd vom Schmp. 115° wurden mit 40 ccm 50-proz. Kalilauge in einem luftdicht verschlossenen, stärke-wandigen Glase 5 Wochen unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Durch Ansäuern und Ausäthern wurden 6 g einer in Benzol sehr leicht löslichen Substanz erhalten. Umkrystallisieren aus Benzol lieferte 5.7 g *p*-Oxy-benzaldehyd vom Schmp. 115° zurück.

²²⁾ Fishman, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2295 [1920].

d. s. 93.4%. Die Mutterlauge gab an Natriumbicarbonat-Lösung keine nachweisbare Menge Säure ab. Aus der eingeeengten Mutterlauge konnten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol noch weitere 0.25 g *p*-Oxy-benzaldehyd vom Schmelzpunkt und Misch-Schmp. 115° erhalten werden.

b) Dehydrierung: 1.22 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) *p*-Oxy-benzaldehyd (Kahlbaum) wurden mit 10 g gepulvertem Ätzkali gemischt und 1 Stde. auf Temperaturen von 140–240° erhitzt. Die Temperatur-Steigerungen werden zweckmäßig sehr langsam vorgenommen, weil eine zu rasche Gasentwicklung starkes Schäumen verursacht. Der Beginn dieser ist bei ca. 110°.

Die abgelesene Gasmenge bei 748.8 mm und 21° betrug 224 ccm. Ber. 224 ccm (0°, 760 mm). Gef. 199 (0°, 760 mm), d. s. 88.9% der Theorie.

Die farblose Schmelze wurde mit Wasser und Salzsäure in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten wurde die ausgefallene Säure abgesaugt und das Filtrat ausgeäthert. Die getrocknete Rohsäure wurde aus absol. Äther umgelöst und, da sie sich nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure rosa färbte, aus 10 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g *p*-Oxy-benzoensäure vom Schmp. 210° (k.), d. s. 87% der Theorie.

Protocatechualdehyd.

a) Versuch zur Disproportionierung: 6.9 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Protocatechualdehyd (Kahlbaum), Schmp. 153°, wurden mit 40 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt. Es trat sofort vollständige Lösung mit dunkelroter Farbe ein. Die Lösung wurde 24 Stdn. verschlossen unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen, dann wurde angesäuert und wie bei der Cannizzaro-Reaktion des *m*-Oxy-benzaldehyds aufgearbeitet. Die fast farblose, ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen 4.4 g hellgefärbte Krystalle, die sich als unveränderter Protocatechualdehyd erwiesen, Schmp. 153°. Aus der bicarbonat-alkalischen Lösung wurden ca. 2.5 g dunkelgefärbte Krystalle erhalten, welche aus 300 ccm kochendem Toluol umgelöst wurden und 2 g reinen Protocatechualdehyd vom Schmp. 153° ergaben. Es ist also keine Cannizzaro-Reaktion eingetreten.

b) Dehydrierung: Protocatechualdehyd färbt sich beim Zusammenbringen mit gepulvertem Ätzkali dunkel, deshalb wurde in Wasserstoff-Atmosphäre gearbeitet. 1.38 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Aldehyd wurden in dem mit Wasserstoff gefülltem Rohr mit 10 g Ätzkali gemischt und 1 Stde. auf 150 bis 190° erhitzt. Die Gasentwicklung begann wie bei Salicylaldehyd und *p*-Oxy-benzaldehyd bei ca. 110°.

Abgelesenes Gasvolumen 220 ccm bei 747.6 mm und 17°. Ber. 224 ccm (0°, 760 mm). Gef. 199 ccm (0°, 760 mm), d. s. 88.9% d. Th.

Die dunkelgefärbte, kohlenwasserstoff-artig riechende Schmelze wurde in Wasserstoff-Atmosphäre mit kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Bei einem Parallelversuch mit luft-gefülltem Rohr, welcher nicht sofort aufgearbeitet wurde, entstanden 90% d. Th. an Wasserstoff, aber die angesäuerte Schmelze enthielt beträchtliche Mengen eines äther-unlöslichen Niederschlages und ergab nur 25% d. Th. an roher Säure, welche stark sauren, essigsäure-ähnlichen Geruch zeigte. Die saure Lösung wurde ausgeäthert und der Rückstand aus 5 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1.25 g Protocatechusäure vom Schmp. 199° (k.), welche mit Bleiacetat und Eisen(III)-chlorid die bekannten Reaktionen gab. Aus der Mutterlauge wurden noch 0.15 g Säure erhalten, insgesamt also 1.4 g, d. s. 90.9% d. Th.

Vanillin.

Dehydrierung: 1.52 g ($1/100$ Mol.) Vanillin wurden mit 12 g Ätzkali 3 Stdn. auf $150-210^{\circ}$ erhitzt. Es zeigt nicht die Luft-Empfindlichkeit des Protocatechualdehyds und gleicht in seinem Verhalten ganz dem *p*-Oxybenzaldehyd. Der Reaktions-Beginn liegt bei ca. 110° .

Abgelesenes Gasvolumen 235 ccm bei 744.8 mm und 17° . Ber. 224 ccm (0° , 760 mm). Gef. 212 ccm (0° , 760 mm), d. s. 94.6% der Theorie.

Aus der Schmelze wurden 1.4 g Krystalle vom unscharfen Schmp. unter 180° isoliert. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser gelang nicht. Es lag ein Gemenge von Protocatechusäure und Vanillinsäure vor, da trotz der hohen Temperatur der Kalischmelze ein Teil der Methoxygruppe unverseift geblieben war. Zur Identifizierung der Säuren wurde ein Teil des Gemenges im Zeisel-Apparat durch Kochen mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) in Protocatechusäure übergeführt und das Methoxyl als Jodsilber gewogen.

0.9756 g Sbst.: 0.3312 g AgJ, d. s. 4.5% CH_3O ; dem entspricht im Säure-Gemenge ein Gehalt von ca. 24% Vanillinsäure.

Der Destillationsrückstand wurde mit Lauge alkalisch gemacht, mit Salzsäure wieder schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde aus wenig kochendem Wasser unkrystallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle. Ausbeute 0.7 g Protocatechusäure vom Schmp. 200° . Es wurden also insgesamt ca. 1.1 g Protocatechusäure (71%) und 0.34 g Vanillinsäure (20% d. Th.), zusammen 91% d. Th., gebildet.

Iso-vanillin.

Das Iso-vanillin wurde durch Methylieren des Mono-kaliumsalzes des Protocatechualdehyds mit Jodmethyl hergestellt²⁸⁾.

a) Dehydrierung: 1.52 g ($1/100$ Mol.) Iso-vanillin (Schmp. 116°) wurden mit 10 g Ätzkali wie früher verschmolzen. Auch hier verschwindet die anfängliche Gelbfärbung, welche vom Iso-vanillin-kalium herrührt, das Gemenge wird fast farblos. Bei $185-190^{\circ}$ beginnt die Wasserstoff-Entwicklung, welche anfangs sehr rasch erfolgt, später aber wegen teilweiser Zersetzung vorzeitig zum Stillstand gelangt. Insgesamt wurde 2 Stdn. von $190-260^{\circ}$ erhitzt.

Die abgelesene Gasmenge betrug 170 ccm bei 732 mm und 18° . Ber. 224 ccm (0° , 760 mm). Gef. 150 ccm (0° , 760 mm), d. s. 67% der Theorie.

Es wurden also wegen teilweiser Zersetzungen, die erst im späteren Verlaufe der Schmelze durch Dunkelfärbung bemerkbar werden, nur ca. 70% des theoretisch möglichen Wasserstoffs erhalten.

b) Disproportionierung: 10 g ($1/15$ Mol.) Iso-vanillin vom Schmp. 116° wurden bei $50-70^{\circ}$ in eine Lösung von 30 g Ätzkali in 30 ccm Wasser eingetragen. Das sich sofort bildende gelbe Phenolat geht nur langsam in Lösung, erst nach 4 Stdn. ist alles verschwunden. Die dunkle Lösung wurde wie früher aufgearbeitet. Beim Übersättigen mit Bicarbonat bleibt ein Niederschlag, welcher schon zum Teil aus Iso-vanillinalkohol besteht. Das Filtrat gibt an Äther weitere 2.5 g als fast farblose Krystallmasse ab.

²⁸⁾ Bertram, Dtsch. Reichs-Pat. 63007; Pauly, Schübel und Lockemann, A. 383, 326 [1911]; Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 104, 135 [1922].

Die vereinigten Rohprodukte wurden aus Aceton umgelöst und aus kochendem Toluol umkrystallisiert. Ausbeute 4.4 g, d. s. 86% d. Th.

3.934 mg Sbst.: 8.97 mg CO₂, 2.28 mg H₂O.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 62.33, H 6.55. Gef. C 62.18, H 6.49.

Der Iso-vanillinalkohol ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, in siedendem Benzol, Toluol, Chloroform und Wasser, schwerer in der Kälte und schmilzt bei 132° (k.). Die farblose, wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün, gibt mit Bleizucker keine Fällung, mit Bleiessig nur wenige helle Flocken. Ammoniakalische Silber-Lösung ist auch beim Kochen ohne Einwirkung, auch Bromwasser gibt keine Fällung. Verdünnte Salzsäure scheidet nach einiger Zeit helle Flocken ab. Iso-vanillinalkohol wird von konz. Schwefelsäure bordeauxrot gefärbt und geht mit derselben Farbe auch in Lösung.

Die bicarbonat-alkalische Lösung wird am Wasserbade vom Äther befreit, angesäuert und die ausgefallene Säure filtriert und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 4.5 g Iso-vanillinsäure vom Schmp. 250°, d. s. 80% d. Th.

181. W. A. Roth und Fr. Müller:

Die Zersetzungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. März 1929.)

Über die Thermochemie der Stickstoffwasserstoffsäure ist wenig bekannt. Die einzige Angabe in der Literatur (abgesehen von gelegentlichen Bestimmungen der Neutralisationswärmen) ist die Angabe der Bildungswärme in wäßriger Lösung durch Berthelot, sehr fein aus der Neutralisationswärme mit verdünntem Ammoniak, der Lösungs- und Verbrennungswärme des festen Ammoniumsalses abgeleitet¹⁾. Danach ist die Zersetzungswärme in verdünnter wäßriger Lösung etwa +55.3 kcal; die Berechnungen in der Literatur schwanken je nach den zugrunde gelegten Werten für die Bildungswärme des Ammoniaks und des Wassers um mehrere kcal; wahrscheinlich folgt aus den Berthelotschen Zahlen eine etwas kleinere Wärmetönung, als er angibt, da der Hauptposten in seiner Rechnung, die Verbrennungswärme des festen N₄H₄, wie alle von ihm mit der calorimetrischen Bombe gewonnenen Zahlen, um fast 1% zu groß sein kann. Bringt man eine solche Korrektur an und rechnet mit den besten modernen Bildungswärmen von wäßrigem Ammoniak und Wasser, so kommt man zu **53.4** kcal.

Da die Lösungswärme der reinen, flüssigen Säure nicht bekannt ist (sie wird voraussichtlich aber nicht sehr groß sein), fehlt jegliche Angabe über die Bildungswärme der reinen, flüssigen Verbindung. Bei der Explosivität selbst nicht hochkonzentrierter wäßriger Lösungen schien uns die von Berthelot angegebene Zersetzungswärme noch zu klein, und wir suchten einen anderen indirekten Weg zur Bestimmung der Zersetzungswärme, da eine direkte Messung ausgeschlossen ist.

¹⁾ Thermochemie 2, 72.