

Über Acidimetrie der Oxyaldehyde

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Der Einfluß stark negativierender Atomgruppen vermag bekanntlich oftmals alkoholischem oder phenolischem Hydroxyl Säurecharakter zu verleihen.

So lassen sich gewisse Phenole (Pikrinsäure¹), Oxymethylenverbindungen (Acetyldibenzoylmethan,² Oxymethylenacetessigester³), Oxylaktone (Tetrinsäure,⁴ Tetronsäure⁵), Hydroresorcine⁶ und andere Verbindungen⁷ in wässriger oder alkoholischer Lösung glatt mittels Alkali wie einbasische Säuren titrieren. Das gleiche Verhalten zeigen nach einer Mitteilung von Astruc und Murco⁸ gewisse Aldehyde, nämlich Glyoxal, Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal.

Während diese Beobachtungen für die drei erstgenannten Oxyaldehyde nichts Auffallendes bieten, mußte die Angabe, daß das Piperonal,

¹ Küster, Berl. Ber., 27, 1102 (1894).

² Knorr, Annalen, 293, 70 (1896).

³ Claisen, Annalen, 297, 14 (1897).

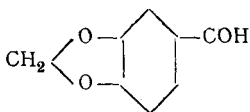
⁴ Knorr, a. a. O.

⁵ Wolff, Annalen, 291, 226 (1896).

⁶ Schilling und Vorländer, Annalen, 303, 184 (1899).

⁷ Knorr, a. a. O. — Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 21, 945 (1900). — Glücksmann, Pharm. Post, 34, 234 (1901).

⁸ Comptes-rendus, 131, 944 (1900).



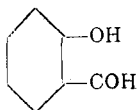
welches keine freien Hydroxylgruppen aufweist, sich unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator acidimetrisch bestimmen lasse, Befremden erregen.

Es erschien daher eine Überprüfung der durch keinerlei analytische Daten gestützten Angaben der beiden französischen Forscher geboten, umso mehr, als die betreffende Behauptung Eingang in die Lehrbücher gefunden hat.¹

Wie vorauszusehen, hat denn auch das Experiment dahin entschieden, daß das Piperonal vollkommen neutral reagiert. Die entgegenstehende Angabe von Astruc und Murco ist sonach als irrtümlich zu streichen.

Anschließend an diesen Versuch wurde das Verhalten verschiedener Oxyaldehyde gegen Alkali studiert und die nachstehenden Daten erhalten.

1. Orthooxybenzaldehyd.



Der zu untersuchende Aldehyd wurde sorgfältig fraktioniert und die bei 195 bis 196° siedende Fraktion zur Analyse verwendet.

0.720 g Substanz wurden mit 100 cm³ 50 prozentigem Alkohol übergossen und mit wässriger $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Es wurden verbraucht:

43 cm³ KOH bis zur schwachen Rötung,

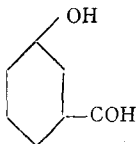
46 cm³ KOH bis zur deutlichen Rötung,

50 cm³ KOH bis zur intensiven Rötung.

Berechnet: 59 cm³ KOH für eine einbasische Säure.

¹ Vaubel, Quant. Best. der organ. Verbindungen, Bd. II. p. 76.

2. Metaoxybenzaldehyd.



Die Reindarstellung dieses Körpers begegnet, wie vor kurzem auch Subak¹ betont hat, einigen Schwierigkeiten.

Der Aldehyd wurde durch Fällung mit Bleiacetat und wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.² Da es vor allem darauf ankam nachzuweisen, daß keine Carbon-säuren mehr dem Produkte anhaften, wurden 4 g Aldehyd mit Methylalkohol und Schwefelsäure 5 Stunden lang gekocht, die erkaltete Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt und die nach dem Abdunsten des letzteren zurückbleibende Krystallmasse nach dem Trocknen im Luftstrome bei 80° im Zeisel'schen Apparate geprüft.

Das nahezu negative Resultat (gefunden 0.014 g AgJ) zeigt die Abwesenheit von Säuren in dem verwendeten Aldehyde an.

0.308 g eines Präparates vom Schmelzpunkt 96 bis 98°, mit 100 cm³ 50prozentigem Alkohol übergossen, zeigten nach Zusatz von 6 cm³ KOH schwache Rotfärbung. Berechnet für ein Molekül 25.2 cm³ KOH.

0.375 g der nochmals aus Wasser krystallisierten Substanz (Schmelzpunkt 97 und 98°) zeigten nach Zusatz von 10 cm³ KOH schwache, nach 12 cm³ deutliche Färbung. Berechnet 30.7 cm³.

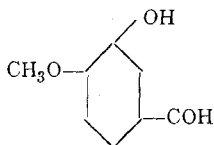
0.343 g derselben Substanz, aus Benzollösung durch Ligroin gefällt (Schmelzpunkt 97 und 98°) zeigten ganz schwache Rosafärbung nach 4.5 cm³, deutliche Färbung nach 6 cm³ KOH. Berechnet 28.1 cm³.

Sonach vermag der *m*-Oxybenzaldehyd etwa $\frac{1}{5}$ Äquivalent Lauge zu neutralisieren.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 170 (1903).

² Gefunden: C = 68.7%, H = 4.85%, berechnet: C = 68.8%, H = 4.9%.

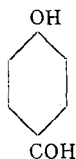
Dieser Befund war unerwartet, da ja bekanntlich¹ das analog konstituierte Isovanillin



vollkommen neutral reagiert.

Wie weiter unten ausgeführt werden wird, ist das Verhalten des Protokatechualdehyds geeignet, auf diese Verhältnisse einiges Licht zu werfen.

3. Paraoxybenzaldehyd.



Diese Substanz zeigt beim Titrieren das Verhalten einer einbasischen Säure.

0·429 g der gelb gefärbten wässrig-alkoholischen Lösung verbrauchten $34\cdot8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge. Die Endreaktion mit Phenolphthalein ist ziemlich scharf. Berechnet für ein Äquivalent KOH $35\cdot2\text{ cm}^3$.

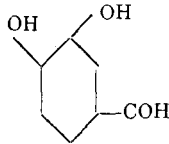
Der Säurecharakter dieser Substanz dokumentiert sich auch darin, daß es mir gelang, dieselbe durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure — allerdings mit schlechter Ausbeute — in Anisaldehyd zu verwandeln, welcher einerseits durch Überführen in Anissäure, anderseits durch Darstellung des bei 120 bis 121° schmelzenden Phenylhydrazons² identifiziert werden konnte.

Ortho- und Metaoxybenzaldehyd werden bei gleicher Behandlungsweise auch nicht spurenweise ätherifiziert.

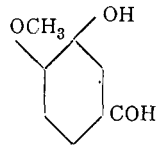
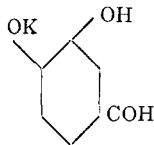
¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 793 (1882).

² Rudolph, Annalen, 248, 103 (1888).

4. Protokatechualdehyd.



Die Untersuchung dieser Substanz bot ein besonderes Interesse, da einerseits die Wahrscheinlichkeit vorlag, daß sich die sauren Eigenschaften des Meta- und des Paraoxybenzaldehyds hier addieren würden, dementsprechend der Protocatechualdehyd mehr als ein Äquivalent Lauge binden müßte, während andererseits die durch Absättigen der paraständigen Hydroxylgruppe entstehende Atomgruppierung —OK

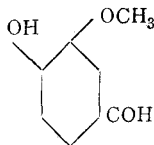


in gleicher Weise abschwächend auf die Negativität des metaständigen Hydroxyls wirken konnte, wie die Methoxylgruppe im Isovanillin offenbar die Veranlassung für die Indifferenz dieses Körpers gegen Alkali verursacht.

Das Experiment hat nun tatsächlich in letzterem Sinne entschieden, indem der Protocatechualdehyd bloß ein Äquivalent Base zu fixieren imstande ist.

0·1887 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation $13\cdot7\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, also genau die für ein Äquivalent berechnete Menge.

5. Vanillin.



Um zu erkennen, ob ein Einfluß von metaständigem Methoxyl auf Paraoxybenzaldehyd in gleichen positiverendem Sinne konstatierbar sei, wurde ein Titrationsversuch mit

Vanillin unternommen, obwohl nach einer Literaturangabe¹ bereits konstatiert worden ist, daß diese Substanz sich glatt titrieren lasse.

0·382 g Vanillin färbten in wässrig-alkoholischer Lösung das zugesetzte Phenolphthalein nach Verbrauch von 21 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Lauge schwach rosa, nach 23 cm^3 intensiv rot. Berechnet 25·1 cm^3 .

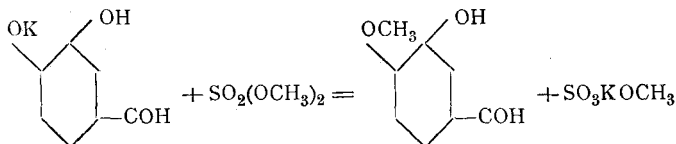
Dieses Ergebnis zeigt, daß eine wenn auch nicht sehr bedeutende Herabsetzung der Acidität des Paraoxybenzaldehyds bei Orthosubstitution durch OCH_3 stattfindet.

Welmans' technischen Zwecken dienende Bestimmungsmethode des Vanillins ist demnach mit einer entsprechenden Korrektur zu versehen, zumal die Art der Ausführung dieser Titrationen (Zusatz von überschüssiger $\frac{1}{2}$ normaler KOH und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator) nicht ganz einwandfrei ist.

Darstellungsweise für Isovanillin.

Während die bisher angewandten Methoden zur Gewinnung des Isovanillins wenig expeditiv und nicht sonderlich bequem sind, läßt das oben geschilderte Verhalten der Oxybenzaldehyde einen bequemen Weg für die Darstellung dieses Körpers erwarten.

Macht man nämlich die überaus wahrscheinliche Voraussetzung, daß beim Alkylieren des Protocatechualdehyds mittels Dimethylsulfat in wässriger Lösung unter Verwendung eines Äquivalentes Kali die eintretende Alkylgruppe an die Stelle des Kaliums tritt, und daß die Alkylierung nahezu quantitativ erfolgt, so wird sich im wesentlichen nach der Gleichung



Isovanillin bilden.

¹ Welmans, Pharmazeut. Zeitung, 1898, 634.

Die relativen Mengenverhältnisse an Isovanillin, Methylvanillin, Vanillin und unverändertem Protokatechualdehyd, wie sie aus dem Stärkeverhältnis der meta- und paraständigen Hydroxylgruppe zu erwarten sind, dürften sich annähernd durch folgende Überlegung berechnen lassen.

Aus den für Vanillin gefundenen Zahlen geht hervor, daß nach der Methoxylierung des Metahydroxyls im Protokatechualdehyd noch $\frac{21}{25} = 84\%$ von dessen Acidität erhalten bleiben.

Demnach werden von 100 Teilen Vanillin, die sich bilden, 84 Teile weiter alkyliert werden.

Das Parahydroxyl vermag nun aber viermal mehr Alkali zu fixieren als das Metahydroxyl, es wird also die Summe von Vanillin und Methylvanillin nur den fünften Teil der Isovanillmenge betragen können, wonach sich, falls genügend Kali vorhanden wäre, ungefähr

$$\begin{aligned} &80\% \text{ Isovanillin,} \\ &16\cdot8\% \text{ Methylvanillin und} \\ &3\cdot2\% \text{ Vanillin} \end{aligned}$$

bilden müßten.

Da nun aber das Methylvanillin die doppelte Kalimenge zu seiner Bildung verbraucht als die beiden Methoxyoxybenzaldehyde, und nur ein Äquivalent Kali in Verwendung kam, müssen von 100 Teilen Protokatechualdehyd

$$\begin{aligned} &14\cdot5 \text{ Teile unverändert bleiben, während sich} \\ &69\cdot0 \text{ Teile Isovanillin,} \\ &14\cdot5 \text{ Teile Methylvanillin und} \\ &2\cdot0 \text{ Teile Vanillin bilden.} \end{aligned}$$

Aus dieser Rechnung folgt, daß es sich empfehlen wird, zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute an Isovanillin statt eines Äquivalentes Kali 1·17 Äquivalente desselben zu verwenden. Dementsprechend wurde folgendermaßen vorgegangen:

3 g Protokatechualdehyd wurden in einer Stöpselflasche mit 143 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge geschüttelt, bis nach einiger Zeit eine klare gelbrote Lösung entstanden war. Nunmehr wurden 2·8 cm^3 Dimethylsulfat auf einmal zugesetzt

und geschüttelt, bis nach wenigen Minuten die Öltröpfchen verschwunden waren. Nunmehr wurde mit 30 cm^3 Kalilauge versetzt und zweimal mit 50 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren verblieb eine kleine Menge eines grünlich gefärbten Öles, welches in einer Kältemischung größtenteils erstarrte und an seinem Geruche, der Unlöslichkeit in Kali und dem bei ungefähr 35° liegenden Schmelzpunkte als Methylvanillin erkannt wurde.

Die nunmehr wieder mit Schwefelsäure übersättigte Lösung wurde viermal mit je 50 cm^3 Chloroform extrahiert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in siedendem Wasser gelöst und von einer geringen Menge Harz abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierten 1.2 g einer bei 110 bis 113° schmelzenden, schwach gelb gefärbten Substanz aus, welche schwach grüne Eisenchloridreaktion zeigte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden fast farblose glänzende Kryställchen erhalten, welche den nunmehr konstanten Schmelzpunkt 112 bis 114° zeigten, mit Eisenchlorid keine Färbung gaben und in der Kälte geruchlos, beim Kochen mit Wasser Vanillingeruch verbreiteten. Auch nach ihren Löslichkeitsverhältnissen erwies sich die Substanz als Isovanillin.

Aus der eingeengten Mutterlauge konnten noch einige Dezigramme minder reinen Isovanillins erhalten werden, in welchem ein Gehalt an Protokatechualdehyd durch die charakteristische Grünfärbung mit Eisenchlorid und Violett- bis Rotfärbung auf Sodazusatz konstatiert wurde.

Die letzten Laugen, welche intensiven Vanillingeruch besaßen, zeigten nun auch nach dem Versetzen mit konzentrierter Salzsäure, Methylalkohol und Phloroglucin die Wiesner'sche Reaktion.

Das nunmehr leicht zugängliche Isovanillin soll einem näheren Studium unterzogen werden.