

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Zur Kenntnis der aromatischen Aldehyde

Eggers, Franz

1900

[urn:nbn:de:bsz:31-280230](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-280230)

Zur Kenntniss
der aromatischen Aldehyde.

— x —

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Franz Eggers

aus Reval.

— ♦ ♦ ♦ —

Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1900.

73 D

8698

8698



✓

MEINEN ELTERN.

MEINEN ELTERN

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Professor Dr. L. Gattermann im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Herrn Professor Gattermann möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für das liebenswürdige Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter
der Leitung des Herrn Professor Dr. I. Gattermann
im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt.
Herrn Professor Gattermann möchte ich auch
an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für
das überauswichtige Interesse, das er dieser Arbeit ent-
gegenbrachte.

Badische Landesbibliothek



56 08839 1 031

Von Gattermann und seinen Schülern sind in den letzten Jahren zwei neue Methoden zur Synthese von Aldehyden aufgefunden und auf eine grosse Zahl von Einzelfällen angewandt worden. Die erste derselben, welche nur auf aromatische Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, besteht darin, dass man auf letztere bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür eine Mischung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff einwirken lässt. Es findet hierbei intermediär eine Bildung des unbeständigen Ameisensäurechlorides statt, welches dann in einer zweiten Phase wie ein beständiges Säurechlorid mit dem Kohlenwasserstoff unter Austritt von Salzsäure reagiert. Die erste Aufgabe, die mir gestellt wurde, bestand darin, zu untersuchen, ob das Hydrinden, welches bislang zu Friedel-Krafts'schen Reaktionen noch nicht herangezogen ist, dieser Reaktion zugänglich sei. In der That wurde auf diese Weise ein Aldehyd jenes Kohlenwasserstoffs erhalten, durch verschiedene Derivate näher charakterisiert und seiner Konstitution nach aufgeklärt.

Die zweite Aldehydsynthese, welche nicht auf Kohlenwasserstoffe, wohl aber auf Phenoläther und freie Phenole anwendbar ist, beruht darauf, dass man auf letztere Körper Blausäure und Salzsäure einwirken lässt, wobei in gewissen Fällen die Anwesenheit von Aluminiumchlorid oder Chlorzink als Kondensationsmittel erforderlich ist.

Die Reaktion kommt so zu Stande, dass zunächst die Blausäure und Salzsäure sich zu dem unbeständigen Imidchlorid der Ameisensäure vereinigen, welches dann unter Austritt von Chlorwasserstoff mit dem Phenoläther oder Phenol reagiert. Es bilden sich demnach in erster Linie bei

dieser Synthese die Imide der Aldehyde, welche jedoch durch Wasser oder verdünnte Säuren leicht in die freien Aldehyde und in Ammoniak zerfallen. Meine zweite Aufgabe bestand nun darin, diese Synthese auf das Carvacrol anzuwenden, wobei ein Carvacrotinaldehyd erhalten wurde, von dem weitere Derivate dargestellt wurden.

Schliesslich unterwarf ich auch einen Phenoläther, und zwar den Trimethyläther des Oxyhydrochinons dieser Synthese. Nach den in anderen Fällen beobachteten Gesetzmässigkeiten musste hierbei ein Trimethoxybenzaldehyd entstehen, der mit dem durch Oxydation des Asarons erhaltenen Asarylaldehyd identisch sein sollte, was auch in der That der Fall war. Um die noch nicht ganz aufgeklärte Konstitution des Asarons zu bestimmen, wurde der Asarylaldehyd der Perkin'schen Synthese unter Anwendung von propionsaurem Natron unterworfen, wobei ein mit dem Asaron identischer Körper entstand, so dass hiermit die Konstitution von jenem sicher festgestellt ist.

I. Hydrindenaldehyd.

Nachdem v. Baeyer und Perkin¹⁾ in der von ihnen aus o-Xylylenbromid und Natriummalonsäureester erhaltenen Dicarbonsäure ein Derivat des damals noch hypothetischen „Indonaphtens“ erkannt hatten, sind Indenderivate mehrfach synthetisch erhalten worden.

V. Baeyer und Perkin erhielten zunächst durch Destillation der Hydrindendicarbonsäure eine Monocarbonsäure dieses Kohlenwasserstoffes, doch gelang es ihnen nicht, durch weitere Kohlensäureabspaltung den Kohlenwasserstoff selbst zu isolieren.

Scherks²⁾ erhielt dieselbe Hydrindenmonocarbonsäure direkt aus o-Xylylenbromid und Acetessigester.

Wislicenus führte für das Indonaphten und seine Derivate die jetzt gebräuchliche Nomenclatur ein: Inden, Hydrinden, Indon.

Roser³⁾ beschreibt in mehreren Abhandlungen die Darstellung von Hydrinden- und Indenderivaten durch Kondensation von aliphatisch-aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure, und stellt die Bedingungen fest, unter welchen solche Indenderivate zu liefern vermögen. Er weist ferner nach, dass von Pechmann⁴⁾ wahrscheinlich zuerst durch Kondensation von Benzylacetessigester ein Indenderivat erhielt, die Methylindencarbonsäure, und daraus durch Destillation mit Natronkalk das

1) B. 17, 125.

2) B. 18, 378.

3) A. 247, 129.

4) B. 16, 516.

Methylinden, welche beiden Körper von v. Pechmann irrtümlicher Weise für Naphtalinderivate gehalten wurden.

1894 gelang es Perkin jun.¹⁾, durch Destillation des hydrindenmonocarbonsauren Baryts mit Natriumäthylat das Inden und aus diesem durch Reduktion Hydrinden zu erhalten. Schon vorher hatten Krämer und Spilker²⁾ aus dem Steinkohlentheer das Inden isoliert und aus demselben durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Hydrinden erhalten. Indessen scheint das von Perkin synthetisch erhaltene Inden mit dem aus dem Steinkohlentheer gewonnenen nicht identisch zu sein, obgleich beide Körper dasselbe Hydrinden liefern.

Zu den in Nachfolgendem beschriebenen Versuchen wurde das Hydrinden nach den Angaben von Krämer und Spilker dargestellt. Die mir gestellte Aufgabe bestand, wie oben erwähnt, darin, zu untersuchen, ob sich in den Kohlenwasserstoff nach der Methode von Gattermann und Koch³⁾ eine Aldehydgruppe einführen lässt. Während diese Reaktion sich auf alle Benzolkohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des Benzols, selbst ausdehnen lässt, soweit jene ein zu einer Alkylgruppe in Parastellung befindliches freies Kernwasserstoffatom besitzen, ist sie in analoger Weise auf die Naphtalinreihe nicht anwendbar. Naphtalin und seine Derivate verharzen mit Aluminiumchlorid. Auch das Inden verharzt bei der Einwirkung von Salzsäure oder Aluminiumchlorid. Trägt man letzteres in eine Lösung von Inden in Benzol ein, so erfolgt eine Reaktion unter starker Wärmeentwicklung. Wird die entstandene Doppelverbindung mit Eiswasser zersetzt, so hinterlässt die abgehobene Benzolschicht nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine helle, durchsichtige, harzige Masse, die mit der Zeit vollständig erhärtet. Hingegen musste das Hydrinden, das sich nach den Angaben von Krämer und Spilker⁴⁾ „ganz wie der entsprechende Kohlenwasserstoff des Benzols mit offener Seitenkette“ verhält, der Gatter-

1) B. 27, R. 465.

2) B. 23, 3276.

3) B. 30, 1622.

4) B. 23, 3276.

mann-Koch'schen Reaktion unterworfen einen Aldehyd liefern, und zwar liessen die bisher beobachteten Substitutions-regelmässigkeiten die Bildung eines 1-2-4-Hydrindenaldehydes voraussehen. Wegen der Aehnlichkeit der Konstitution eines solchen mit derjenigen des Piperonals durfte der erwartete Aldehyd ein gewisses Interesse beanspruchen.

Darstellung des Indens.

Die Liebenswürdigkeit der Theerdestillation Lindenhof bei Mannheim, durch welche mir eine grössere Menge der indenhaltigen Fraktion des Steinkohlentheers zur Verfügung stand, machte die immerhin umständliche Synthese des Ausgangsmaterials unnötig. Die Fraktion stellte ein leicht flüssiges, schwach braun gefärbtes Oel dar von petroleumartigem Geruch, welcher jedoch die Anwesenheit von Naphtalin deutlich erkennen liess. Eine Probe der Fraktion, aus einem Fraktionirkölbchen schnell überdestilliert, siedete bei 174 bis 183°.

Die Abscheidung des Indens wurde nach den Angaben von Krämer und Spilker durchgeführt. Ihr Gehalt an ungesättigten Verbindungen, durch Schütteln einer abgewogenen Menge mit Bromwasser und Zurücktitrieren des überschüssigen Broms mit Jodkalium und Thiosulfat festgestellt, betrug auf Inden berechnet 61–62%.

Dass der thatsächliche Indengehalt ein viel geringerer sei, ergab ein Versuch, bei welchem 50g der Fraktion mit der 60% Inden entsprechenden Menge Pikrinsäure behandelt wurden. Bei der Zerlegung des Pikrates wurden nur 7g eines noch ziemlich durch Naphtalin verunreinigten Indens erhalten. Es musste daher zur Gewinnung von reinem Inden die Ausgangsfraktion zunächst unter Anwendung eines 25cm hohen, mit Glasperlen gefüllten Fraktionieraufsatzes langsam fraktioniert werden. Die bei 176–182° übergehenden Anteile, etwa $\frac{2}{3}$ der Fraktion, waren nun ziemlich frei von Naphtalin und ermöglichten die Darstellung von reinem Inden.

In je 600g der wie angegeben gereinigten Fraktion wurden 200g Pikrinsäure unter Erwärmen auf dem Wasser-

bade gelöst, worauf das beim Abkühlen auskrystallisierte Pikrat abgesaugt wurde. Zur Entfernung der letzten Anteile der Fraktion wurde mit Ligroin, in welchem das Pikrat nahezu unlöslich ist, nachgewaschen und die vom Ligroin durch Absaugen möglichst befreite goldgelbe, körnige Krystallmasse in einem Kolben mit Wasser gleichmässig verteilt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit den ersten Wassertropfen geht sofort eine reichliche Menge des mit Wasserdampf leicht flüchtigen Indens über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis sich im Kühler Krystalle von Naphtalin abzuscheiden begannen. Das von der wässerigen Schicht getrennte und unter Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes fraktionierte Oel wurde nochmals mit Pikrinsäure gefällt, wobei die von $174-184^{\circ}$ übergegangenen Anteile — weitaus die Hauptmenge — zur Verwendung gelangten und als Lösungsmittel die Hälfte ihres Gewichts an Toluol verwandt wurde. Aus 600 g der Fraktion wurden so ca. 50 g Inden, das innerhalb eines bis zweier Grade siedete, gewonnen. Diese Ausbeute erreicht bei weitem nicht die von Krämer und Spilker angegebenen Verhältniszahlen, denen jedenfalls eine weit indenreichere Fraktion des Steinkohlentheers zur Verfügung stand.

Darstellung des Hydrindens.

Die Reduktion des Indens wurde mit Natrium in alkoholischer Lösung ausgeführt. Beim Arbeiten nach den Angaben von Krämer und Spilker waren die Resultate unbefriedigend. Auch beim Eintragen eines grossen Ueberschusses von Natrium in eine siedende 10%ige Lösung des Indens in Alkohol wurde ein mit konzentrierter Schwefelsäure immer noch stark verharzendes Reaktionsprodukt erhalten.

Durch eine geringe Modifikation des Verfahrens gelang es indessen, eine vollständige Reduktion des Indens zu erzielen, indem wie folgt gearbeitet wurde:

In eine auf einem Sandbade zum gelinden Sieden erhitzte Lösung von 30 g Inden in 120 g 95%igem Alkohol

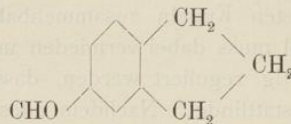
wurden allmählich 90g Natrium in Stücken eingetragen und durch weiteres Hinzufügen von Alkohol und häufiges Umschütteln dafür Sorge getragen, dass der Kolbeninhalt nicht erstarrte, sondern eine noch ziemlich bewegliche, breiige Masse bildete, in welcher das Natrium sich zu grösseren, von Alkoholat umkleideten Kugeln zusammenballte. Ein Ueberschuss von Alkohol muss dabei vermieden und das Eintragen von Natrium derartig reguliert werden, dass eine möglichst lebhafte Reaktion stattfindet. Nachdem alles Natrium in den Kolben gebracht ist, wird durch weiteres Zufließenlassen von Alkohol die Reaktion zu Ende geführt. Es genügt die Anwendung von im Ganzen 400–450g Alkohol, wenn die letzten Anteile durch Wasser auf etwa 80% verdünnt werden. Der Rest des Alkoholats wurde nach der vollständigen Auflösung des Natriums, bis zu welcher die Lösung beständig im Sieden erhalten werden muss, durch langsames Zugeben von Wasser gelöst, bzw. zerlegt. Indem bei dieser Methode zu Anfang eine grössere Konzentration des Indens auf der wirksamen Oberfläche des Natriums vorhanden ist, als in der 10%igen Lösung, wie sie Krämer und Spilker angeben, findet eine energischere Reduktion statt, und das resultierende Hydrinden zeigt beim Behandeln mit Schwefelsäure kaum noch Spuren einer Verharzung.

Zur Abscheidung desselben aus dem Reaktionsprodukt wurde der Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die vorhandene Natronlauge keinen schädlichen Einfluss auf das Hydrinden auszuüben scheint. Mit dem Alkohol geht das gesamte Hydrinden über und wird aus dem Destillat durch Wasser gefällt. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel liefert mit Schwefelsäure behandelt und wieder mit Wasserdampf übergetrieben ein Produkt, welches beim Fraktionieren vollständig reines Hydrinden gibt. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

Ein Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols vor der ersten Wasserdampfdestillation, wodurch die Gewinnung des Hydrindens wesentlich vereinfacht wäre, erscheint unzweck-

mässig, da auch bei Anwendung eines 25 cm hohen Hempel'schen Aufsatzes ein Teil des Hydrindens mit dem Alkohol übergeht.

Hydrindenaldehyd.

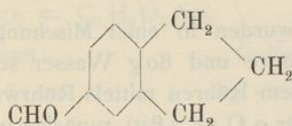


10 g Hydrinden wurden in ca. 40 g Benzol gelöst, zur Lösung 16 g gepulvertes Aluminiumchlorid und 4 g Kupferchlorür hinzugefügt und unter gutem Rühren mittels Rührwerks ein Strom von getrocknetem Kohlenoxyd und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur durchgeleitet. Nach ca. fünf Stunden konnte die Einwirkung als beendet angesehen werden; das Reaktionsprodukt wurde alsdann langsam auf Eisstückchen gegossen, wobei es sich unter äusserst heftiger Reaktion zersetzte. Bei gut geleiteter Operation kann die wässrige Lösung direkt im Scheidetrichter von der den Aldehyd haltenden Benzolschicht getrennt und aus letzterer nach mehrfachem Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser der Aldehyd durch Bisulfitlösung ausgeschüttelt werden. Im anderen Falle ist das zersetzte Reaktionsprodukt mit Wasserdampf zu behandeln und der Aldehyd aus dem Destillat durch Zugabe von Bisulfit auszuschütteln. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Aldehyds wurde im Scheidetrichter von der Benzolschicht getrennt und filtriert. Der durch Soda in Freiheit gesetzte Aldehyd wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether aufgenommen und fraktioniert. Es ging hierbei zunächst eine geringe Menge eines niedrig siedenden Vorlaufes über, die Hauptmenge siedete bei 255–257°.

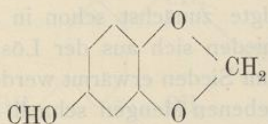
Der so gewonnene Aldehyd stellt ein nahezu farbloses Oel dar, das schwerer als Wasser ist und in seinem Geruch an Bittermandelöl erinnert. Entsprechend dem Verhalten seiner Muttersubstanz, des Hydrindens, gleicht er auch in chemischer Beziehung vollständig einem homologen Benz-

aldehyd. So vermag er sich z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft zur entsprechenden Säure, der Hydrinden-carbonsäure, zu oxydieren, und liefert mit Anilin und Hydroxylamin mit gleicher Leichtigkeit wie Benzaldehyd Kondensationsprodukte, die wiederum denjenigen des letzteren sehr ähnlich sind, entsprechend dem höheren Molekulargewicht aber einen höheren Schmelzpunkt besitzen. In Bisulfit löst er sich jedoch schwieriger auf; am besten scheint sich eine durch Wasser auf das zwei- bis dreifache Volumen gebrachte, konzentrierte Bisulfitlösung zu eignen. Zur vollständigen Extraktion des Aldehydes aus der Benzollösung war längeres, bezw. wiederholtes Schütteln mit einem reichlichen Ueberschuss einer solchen Lösung erforderlich.

Dass thatsächlich ein Derivat mit ringförmig geschlossener Seitenkette vorliegt, ergibt das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei wird die mittelständige Methylengruppe abgespalten und es entsteht in glatter Reaktion Trimellithsäure, woraus sich die Konstitution des Aldehydes zu folgender ergibt:



Dieselbe war, wie erwähnt, schon vor der Darstellung in Betracht gezogen worden. Ihre Aehnlichkeit mit derjenigen des Piperonals



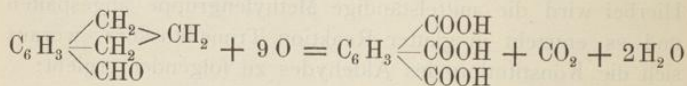
ist augenscheinlich; der Hydrindenaldehyd unterscheidet sich von letzterem nur durch den Ersatz der beiden Phenolsauerstoffatome durch je eine Methylengruppe. Hierdurch ist jedoch der Charakter des Aldehydes soweit verändert, dass er seine Eigenschaft als Riechstoff vollständig verloren hat. Der Geruch des Hydrindenaldehydes ist nur wenig von demjenigen des Benzaldehydes verschieden; auch in dieser Richtung ist

also hier der aliphatische Charakter der hydrierten Kohlenstoffringe massgebend.

Die Ausbeute an Aldehyd beträgt bei der angegebenen Darstellungsweise nur etwa 20–25 % der Theorie. Dieses erklärt sich durch die Entstehung hochmolekularer Nebenprodukte, welche neben der Aldehydbildung vor sich geht; eine Verharzung des Hydrindens durch Aluminiumchlorid findet nicht statt.

Darstellung der Trimellithsäure.

Die Oxydation des Hydrindenaldehydes zur Trimellithsäure vollzieht sich leicht durch Einwirkung des übermangansäuren Kalis bei Gegenwart von Schwefelsäure:



2 g Aldehyd wurden in einer Mischung von 120 g verdünnter Schwefelsäure und 80 g Wasser suspendiert und in diese unter kräftigem Rühren mittels Rührwerks 8 g Permanganat (berechnet für 9 O = 7,8 g) zunächst in der Kälte, nachher, als keine Entfärbung mehr eintrat, unter Erwärmen bis zum Sieden der Lösung eingetragen, wobei das verdampfende Wasser durch neues ersetzt wurde. Die Entfärbung des Permanganats erfolgte zunächst schon in der Kälte ziemlich schnell, und es schieden sich aus der Lösung Krystalle aus. Nachher, als bis zum Sieden erwärmt werden musste, wurden die frisch hinzugegebenen Mengen schnell bis zum Braunstein desoxydiert, welcher dann langsam in Reaktion trat. Nach beendigter Oxydation war die Lösung vollständig klar. Der ätherische Auszug ergab eine Säure, die schwach gelblich gefärbt und in Wasser leicht löslich war und beim Schmelzen unter Dampfentwicklung auf siedete. Eine geringe Verunreinigung drückte jedoch den Schmelzpunkt bedeutend unter denjenigen der Trimellithsäure herab. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde die Säure über das Baryumsalz ge-

reinigt¹⁾. In Ammoniak gelöst schied sie eine geringe Menge eines flockigen Niederschlags ab. Die filtrierte und auf dem Wasserbade ziemlich eingeeengte Lösung liess auf Zusatz von Chlorbaryumlösung reichliche Mengen des Baryumsalzes fallen, welche sich beim weiteren Einengen der Lösung noch vermehrten und sich in glänzenden Krusten abschieden. Aus dem abgesaugten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Salz wurde die Säure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach einer nochmaligen Wiederholung der ganzen Operation wurde schliesslich unter Zuhülfnahme von Tierkohle die ganz reine Säure erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt und die Anhydridbildung als die erwartete Trimellithsäure kennzeichnete.

Das Silbersalz, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat und Trocknen des Niederschlags bei 120° erhalten, verpufft schwach beim stärkeren Erhitzen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1791 g Substanz: 0,1091 g Ag.

$C_6H_3(COOAg)_3 = C_9H_3O_6Ag_3$.

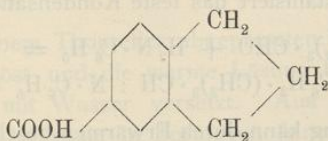
Berechnet:

Ag = 61,02

Gefunden:

Ag = 60,91 %

Hydrindencarbonsäure.

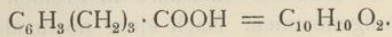


Dieselbe entsteht, wenn man den Aldehyd längere Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und auf einem Thonteller abgepresst. In heissem Wasser ist die Säure schwer löslich und fällt daraus beim Erkalten in mikroskopischen, schlecht ausgebildeten Prismen aus. Bessere,

1) v. Baeyer A., Spl. 7, 40.

aber immerhin noch mikroskopische Krystalle erhält man aus einer stark verdünnten, methylalkoholischen Lösung; derbe, gut ausgebildete Krystalle aus Alkohol, in welchem die Säure leicht löslich ist, beim Verdunsten des Lösungsmittels. In Aether und Ligroin ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177°.

0,1034 g Substanz: 0,2802 g CO₂, 0,0562 g H₂O.



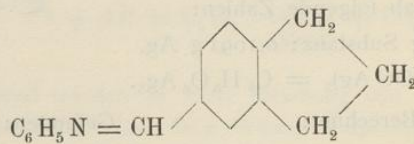
Berechnet:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 74,07. \\ \text{H} &= 6,18. \end{aligned}$$

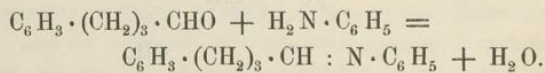
Gefunden:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 73,91 \% \\ \text{H} &= 6,04 \% \end{aligned}$$

Hydrindenaldanilid.



Versetzt man Hydrindenaldehyd mit Anilin unter Anwendung äquivalenter Mengen, so findet unter Erwärmung und Trübung des Gemisches Kondensation statt und nach einiger Zeit krystallisiert das feste Kondensationsprodukt aus:



Seine Bildung kann durch Erwärmen beschleunigt werden. In heissem Alkohol ist es leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in farblosen, radialstrahligen Krystallaggregaten ab. F.P. 85°.

0,1248 g Substanz: 7,1 ccm N (26°, 753 mm).

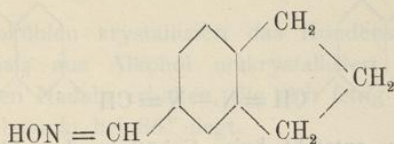
Berechnet für C₁₆H₁₅N:

$$\text{N} = 6,34.$$

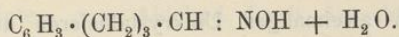
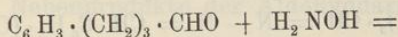
Gefunden:

$$\text{N} = 6,25 \%$$

Hydrindenaldoxim.



Das Oxim des Hydrindenaldehydes, ein fester, weisser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Körper ist auf dem gewöhnlichen Wege leicht darstellbar:



Eine Lösung von 1 g Hydrindenaldehyd in 10 ccm Alkohol wurde mit Lösungen von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 4 ccm Wasser und 4 g Kali in 4 g Wasser zwei Stunden lang auf siedendem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und von kleinen Mengen unveränderten Aldehydes durch ein feuchtes Faltenfilter abfiltriert. Aus der Lösung fiel das freie Oxim durch verdünnte Schwefelsäure als farbloses Oel aus, das nach dem Verdunsten seiner sorgfältig getrockneten ätherischen Lösung im Lauf mehrerer Stunden erstarrte.

Die auf einem Thonteller abgepressten Krystalle wurden in Alkohol gelöst und die warme Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Aus derselben schied sich das Oxim langsam in Form von feinen, durchsichtigen Krystallflittern ab, die bei 65° schmolzen.

0,1307 g Substanz: 10,4 ccm N (28°, 761 mm).

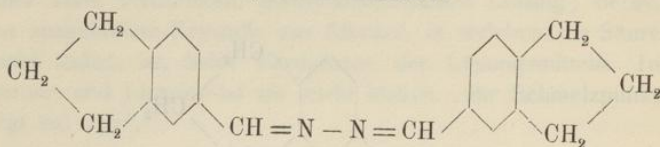
Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$:

N = 8,70.

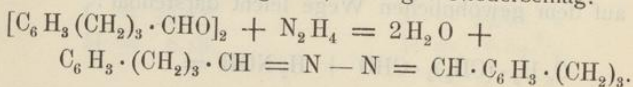
Gefunden:

N = 8,74 %

Hydrindenaldazin.



Das Azin entsteht beim Schütteln des Aldehydes mit einer verdünnten Lösung von Hydrazinsulfat, oder beim Fällen seiner alkoholischen Lösung mit heisser konzentrierter Hydrazinsulfatlösung als gelber, flockiger Niederschlag.



Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Eisessig wurde es in Form von kleinen, glänzenden, citronengelben Nadeln erhalten, die bei 162° schmelzen und vorher schon zu sintern beginnen. In Alkohol ist es etwas löslich.

Es wurde statt des Aldehydes analysiert:

I. 0,1147 g Substanz: 0,3510 g CO₂, 0,0750 g H₂O.

II. 0,1041 g Substanz: 9,3 ccm N (25°, 751 mm).

Berechnet für C₂₀H₂₀N₂:

Gefunden:

I. C = 83,33, H = 6,95.

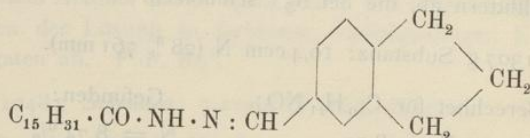
C = 83,46, H = 7,26 %

II.

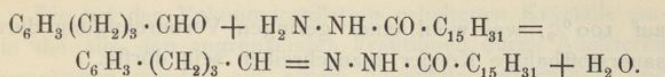
N = 9,72.

N = 9,84 %

Hydrindylpalmitinsäurehydrazid



entsteht durch Auflösen von Palmitinsäurehydrazid in einer heissen alkoholischen Lösung des Aldehydes:



Beim Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde es in feinen, weissen Nadeln erhalten, die sich fettig anfühlen und deren Schmelzpunkt bei 86° liegt.

0,1368 g Substanz: 9,3 ccm N (31° , 753 mm).

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}$: Gefunden:

N = 7,04.

N = 7,25 %

Nebenprodukte der Aldehyddarstellung.

Die vereinigten, von Aldehyd durch Ausschütteln mit Bisulfittlösung befreiten Benzollösungen wurden behufs Wiedergewinnung des in ihnen noch enthaltenen unveränderten Hydrindens fraktioniert. Nachdem das Benzol abdestilliert war, stieg das Thermometer schnell auf die Siedetemperatur des Hydrindens, blieb aber nun nicht konstant, sondern stieg beständig, bis bei 310° die letzten Anteile unter teilweiser Zersetzung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes übergingen. Die bei 240° übergegangenen Anteile besaßen noch deutlich den Geruch des Hydrindens, eine bei 290 bis 295° aufgefangene Fraktion zeigte einen eigentümlichen, schwach an Rosen erinnernden Geruch, welcher schon bei der Aldehyddarstellung beobachtet worden war und besonders in verdünntem Zustande oder beim Ausschütteln des Oeles mit Wasser hervortritt.

Durch Destillation im Vakuum gelang es, eine ziemlich konstant bei 168° unter 18 mm Druck siedende Fraktion aufzusammeln, welche wiederum denselben charakteristischen Geruch zeigte. Bei 192° unter 18 mm Druck erstarrten die übergangenden Anteile zu einer geruchlosen, blättrigen Krystallmasse.

Die bei 168° siedende Fraktion scheint einen hochmolekularen, hydrierten Kohlenwasserstoff darzustellen, der indessen wegen der geringen erhältlichen Mengen nicht ganz rein erhalten wurde. Die Analysen stimmen nicht ganz

auf 100%, was wohl einer geringen Verunreinigung durch sauerstoffhaltige Körper zuzuschreiben sein dürfte.

I. 0,1284 g Substanz: 0,4239 g CO_2 , 0,0895 g H_2O .

II. 0,1059 g Substanz: 0,3488 g CO_2 , 0,0736 g H_2O .

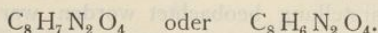
Gefunden I.:

C = 90,04. H = 7,74 %

Gefunden II.:

C = 89,82. H = 7,72 %

Mit Brom reagiert er lebhaft unter Bromwasserstoffentwicklung und Hinterlassung einer weissen, harzigen Masse. Beim Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure lieferte das Oel Nitroderivate, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind und sich schlecht durch Krystallisation trennen liessen. Ein Teil derselben gab auf Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung eine grüne, schnell in braun umschlagende Färbung. Eine geringe, ganz rein erhaltene Menge zeigte den Schmelzpunkt 164° ; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie bei der Verbrennung trat eine schwache Verpuffung unter Kohleabscheidung und Bildung roter Dämpfe ein. Die Analysen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, da die zur Verwendung gelangte Substanz nicht ganz rein zu erhalten war. Sie stimmen annähernd auf die Formeln:



I. 0,0728 g Substanz: 9,6 ccm N (21° , 743 mm).

II. 0,1220 g Substanz: 0,2218 g CO_2 , 0,0427 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4$:

C = 49,23. H = 3,59. N = 14,3 %

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$:

C = 49,49. H = 3,09. N = 14,4 %

Gefunden:

C = 49,58. H = 3,89. N = 14,6 %

Zu Kontrollanalysen reichte die Substanz nicht aus.

Die bei der Vakuumdestillation erhaltenen Krystalle sowie die aus den angrenzenden Fraktionen durch Ausfrieren gewonnenen wurden auf einem Thonteller abgepresst und aus siedendem Petroläther, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiert. Es wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 83° schmolzen. In Ligroin, Alkohol, Aether sind sie leicht löslich, desgleichen etwas in siedendem Wasser. Alkali löst den Körper und aus der Lösung fällt er durch Kohlensäure wieder aus, es liegt also wahrscheinlich ein Phenol vor.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,0922 g Substanz: 0,2910 g CO_2 , 0,0640 g H_2O .

II. 0,0662 g Substanz: 0,2086 g CO_2 , 0,0440 g H_2O .

Gefunden:

I. C = 86,0. H = 7,7 %

II. C = 85,9. H = 7,4 %

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$:

C = 85,71. H = 7,56 %

Für die Erklärung der Entstehung dieser Körper aus dem Hydrinden, namentlich ist die Bildung eines Phenols bei der Friedel-Crafts'schen Synthese auffallend, genügen die vorhandenen Daten nicht.

Die Untersuchungen wurden hier abgebrochen wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen dieser Körper zu erhalten.

II. Carvacrotinaldehyd.

Das Carvacrol liefert, der Tiemann-Reimer'schen Reaktion unterworfen, zwei Aldehyde, von denen der eine von Nordmann¹⁾ als ein in farblosen Blättchen krystallisierender, bei 96° schmelzender Körper beschrieben wird, während der andere, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das bei $244-260^{\circ}$ siedet, von Lustig²⁾ dargestellt und be-

1) B. 17, 2633.

2) B. 19, 14.

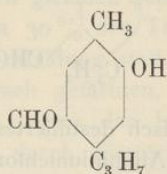
geschrieben worden ist. Für beide Aldehyde wird die Formel eines p-Carvacrotinaldehydes in Anspruch genommen, und zwar wird der erstere als eine polymere Modifikation des letzteren betrachtet. Da für diese Hypothese keine triftigen Beweise vorliegen, indem weder der Uebergang des einen Aldehydes in den anderen beobachtet worden ist, noch die betreffenden Konstitutionsnachweise auf unumstösslicher Grundlage beruhen, da ferner sich die beiden Aldehyde z. B. gegen Eisenchlorid ganz verschieden verhalten, indem nur das Oel mit diesem Reagens eine grüne Färbung giebt, so liegt vielmehr die Annahme nahe, dass hier zwei isomere Aldehyde vorliegen, und es schien möglich, mit Hilfe der Gattermann'schen Synthese von Oxyaldehyden, welche unter Einhaltung bestimmter Vorschriften stets p-Oxyaldehyde liefert, die hier herrschenden Verhältnisse aufzuklären.

In der That lieferte das Carvacrol in der üblichen Weise der Einwirkung von Salzsäure und Blausäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unterworfen einen Aldehyd, der bei 96° schmolz und sich in der Folge als identisch mit dem von Nordmann erwähnten p-Carvacrotinaldehyd erwies. Seine Molekulargewichtsbestimmung lieferte Zahlen, die für ihn das der einfachen Formel entsprechende Molekulargewicht beanspruchen lassen. Hieraus, wie aus der Synthese ergibt sich für ihn die Konstitution eines einfachen Carvacrotinaldehydes. Da also die Polymerie zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden Aldehyde nicht mehr herangezogen werden kann, muss dasselbe auf eine Isomerie zurückgeführt werden. Eine Oxydation des von Nordmann und nach der Gattermann'schen Synthese erhaltenen Aldehydes zu einer mit der von Lustig¹⁾ dargestellten isomeren Carvacrotinsäure liess sich leider nicht bewerkstelligen, und somit fehlt noch der direkte Beweis für die Isomerie beider Körper. Hingegen lieferte der aus dem Aldehyd mit Jodmethyl erhaltene Aldehydäther bei der Oxydation eine Säure, die sich als identisch mit der von Gattermann²⁾ erhaltenen Methocarvacro-

1) B. 19, 16.

2) B. 32, 1120.

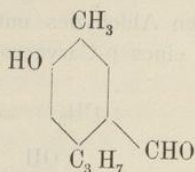
säure erwies, für welche die Parastellung als erwiesen betrachtet wird. Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung der oben erwähnten Substitutionsregelmässigkeit die Konstitution des vorliegenden Aldehydes mit grosser Wahrscheinlichkeit zu derjenigen eines p-Carvacrotinaldehydes:



Was nun den von Lustig erhaltenen Aldehyd sowie die zugehörige Säure anbelangt, so wäre für dieselben unter Berücksichtigung der Synthese in erster Linie die Orthostellung der Aldehyd- und Hydroxylgruppe in Betracht zu ziehen. Hierfür sprechen auch die Flüchtigkeit mit Wasserdampf, im Gegensatz zu dem nicht flüchtigen p-Carvacrotinaldehyd, sowie der niedrige Schmelzpunkt der zugehörigen Säure (80°) im Verhältnis zu demjenigen der von Kekulé und Fleischer aus Carvacrol und Natrium erhaltenen Carvacrotinsäure, deren Schmelzpunkt zu $133-134$ bzw. 136° angegeben wird. Diese wäre alsdann als p-Carvacrotinsäure zu betrachten, was ja ihrer Entstehung nach sehr wohl möglich wäre, obgleich ihre Fähigkeit, mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung zu geben, dagegen spricht. Es sei mir noch gestattet hier zu erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt dieser Säure, die nach den Angaben von Kekulé und Fleischer dargestellt wurde, bei 140° fand. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt spaltete sie langsam Kohlensäure ab.

Ueber die Identität dieser Säure mit derjenigen, die Kekulé und Fleischer erhielten, liessen die mit Eisenchlorid auftretende Färbung sowie die übrigen Eigenschaften keinen Zweifel aufkommen. Eine Ueberführung dieser Säure in die p-Methocarvacrotinsäure liess sich nicht bewerkstelligen.

Darstellung des p-Carvacrotinaldehydes.



6 g wasserfreies, frisch destilliertes Carvacrol werden in 12 g Benzol gelöst, 5 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und in die mit Eis gut abgekühlte Mischung 6 ccm wasserfreie Blausäure gegeben und bei etwa 35° ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffs durchgeleitet. Das Aluminiumchlorid reagiert mit dem Carvacrol erst bei dieser Temperatur unter lebhaftem Aufsieden der Flüssigkeit. Nach ca. 2–3 Stunden ist bei normal verlaufendem Versuch der Kolbeninhalt zu einer festen Masse erstarrt, das Erwärmen wird unterbrochen, das Durchleiten von Salzsäure jedoch noch einige Zeit fortgesetzt. Wurde die Temperatur über 40° gehalten, so blieb der Kolbeninhalt häufig dünnflüssig und die Ausbeute war eine geringere. Nach ca. fünf Stunden wird das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt, das Benzol und die überschüssige Blausäure mit Wasserdampf übergetrieben, der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger Bisulfitlösung versetzt und durch weiteres Einleiten von Wasserdampf noch einige Zeit zum Sieden erhitzt und noch heiss vom abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd abfiltriert.

Aus der noch warmen Lösung kann der Aldehyd mit ca. 50%iger Schwefelsäure gefällt werden.

Gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Bisulfitverbindung nicht, konzentrierte zersetzt dieselbe unter Bildung einer roten Lösung, eine Reaktion, die der reine Aldehyd nicht zeigt. Durch nochmaliges Aufkochen des abfiltrierten Aluminiumhydroxydes mit Bisulfitlösung lässt sich eine weitere Menge von Aldehyd gewinnen. Der so erhaltene Aldehyd stellt eine blass gelbgrün gefärbte Krystallmasse dar und ist

schon recht rein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 95° . Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, welches eine geringe Verunreinigung ungelöst lässt, wird er vollständig rein in farblosen, glänzenden, spröden Blättchen erhalten, die bei 96° schmelzen. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert er in Form von derben Nadeln, die den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % der Theorie; bei der Reaktion findet eine geringe Harzbildung statt. Eine bessere Ausbeute eines allerdings schwach gefärbten, sonst aber ganz reinen Produktes erhält man, wenn das Imidchlorid bei möglichst niedriger Temperatur durch Eisstückchen zerlegt wird und das Benzol auf schwach siedendem Wasserbade abgedampft wird. Beim Erkalten bleibt alsdann der Aldehyd mit etwas Harz vermennt als fester Kuchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zurück und kann abgepresst und mit Ligroin extrahiert werden. Man erhält so blassrote Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt.

Zur Charakteristik des Aldehydes wurden einige Derivate dargestellt, die in folgendem beschrieben sind. Wie erwähnt, wurden die ersten Mengen des Aldehydes über die Bisulfitverbindung erhalten, obgleich Nordmann das Fehlen derselben erwähnt. Sie wird indessen nur sehr schwer gebildet, indem der Aldehyd in der siedenden Lösung schmilzt und von ihr schwer benetzt wird. Unter gewissen Bedingungen scheint jedoch diese Lösung leichter vor sich zu gehen.

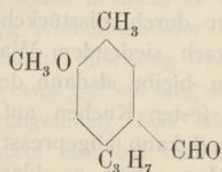
Eine kalte Bisulfitlösung löst ihn beim Schütteln nicht; in kaltem Wasser ist er nahezu unlöslich, in heissem sehr schwer löslich; Alkohol, Aether, Benzol lösen ihn leicht auf.

Eine in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode ergab folgende, in der Tabelle angeordneten Resultate:

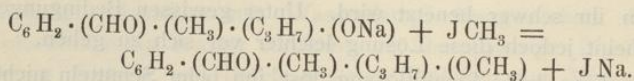
Substanz	Temperatur- erniedrigung	Prozentgehalt der Lösung	Gefundenes Molekularg.
0,0688 g	$0,068^{\circ}$	0,255	188
0,1888 g	$0,165^{\circ}$	0,699	212
0,3441 g	$0,255^{\circ}$	1,274	249

Trägt man in der von Auwers¹⁾ angegebenen Weise in ein Koordinatensystem die gefundenen Werte ein, so ergeben sie die für p-Oxyaldehyde typische, in fast gerader Linie ansteigende Kurve. Durch Extrapolation dieser bis zum Punkte der unendlichen Verdünnung der Lösung findet man für diesen das Molekulargewicht zu etwa 178. Die Theorie verlangt für $C_{11}H_{14}O_2 = 178$.

Methocarcacrotinaldehyd.



In 10 ccm Methylalkohol wurden 2 g Carvacrotinaldehyd und 1 g Aetzkali gelöst, überschüssiges Jodmethyl hinzugefügt und die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während acht Stunden zum Sieden erhitzt. Um das Entweichen von Jodmethyl zu verhindern, war der Rückflusskühler durch ein mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsrohr abgeschlossen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

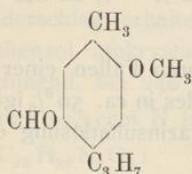


Es scheint, dass sie durch Hinzufügen eines kleinen Stückchen festen Kalis zur heißen Lösung eingeleitet werden kann. Nach Verlauf der angegebenen Zeit reagierte die Lösung neutral und an den Kolbenwandungen hatte sich eine reichliche Menge Jodkalium abgesetzt. Der Methylalkohol sowie das überschüssige Jodmethyl wurden abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und schwach alkalisch gemacht. Das in reichlicher Menge abgeschiedene Oel wurde mit Aether aufgenommen. Der fraktionierten Destillation unterworfen siedete es annähernd bei 275° unter geringer

1) Ph. Ch. XXI, 337.

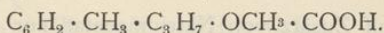
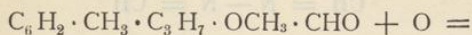
Zersetzung. Bei 0° konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Ausbeute betrug ca. 80% der Theorie.

Mit Hydrazinsulfat reagiert der Körper in der für Aldehyde normalen Weise unter Bildung eines gelben Azins. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert er p-Methocarvacrotinsäure und dokumentiert sich hierdurch als der erwartete Methyläther des p-Carvacrotinaldehydes:



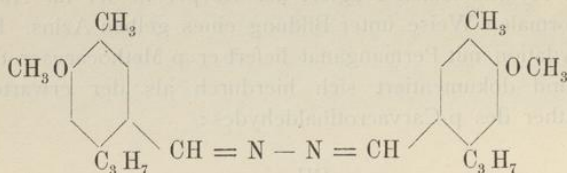
Statt des Aldehydäthers wurde das Azin analysiert.

Darstellung der p-Methocarvacrotinsäure.

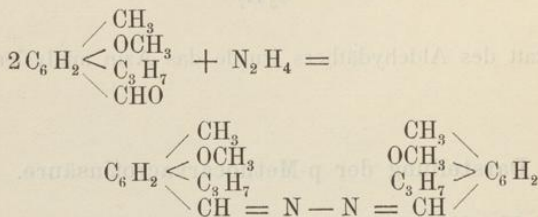


Zu einer Mischung von 1 g Methocarvacrotinaldehyd in etwa 100 ccm durch Soda schwach alkalisch gemachten Wassers wurde unter Umrühren in der Siedehitze langsam die berechnete Menge festen Permanganats hinzugegeben (ca. 0,35 g). Die vollständig entfärbte und vom ausgeschiedenen Brauneisen abfiltrierte Lösung liess auf Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag fallen, der aus einer stark verdünnten alkoholischen Lösung in weissen Nadeln krystallisierte, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als identisch mit denjenigen der p-Methocarvacrotinsäure gefunden wurden. Versuche, aus dieser Säure durch Verseifung mit Aluminiumchlorid oder Halogenwasserstoff die zu Grunde liegende p-Carvacrotinsäure zu erhalten, verliefen ergebnislos.

Methocarvacrylazin.



Dasselbe wurde durch Fällen einer heissen Lösung des Methocarvacrotinaldehydes in ca. 50% igem Alkohol mit überschüssiger heisser Hydrazinsulfatlösung erhalten:



Auf Zusatz von Natriumacetat zur Lösung fällt es vollständig aus. In Alkohol ist es schwer löslich und daraus nicht umkrystallisierbar; aus Nitrobenzol, in welchem es in der Hitze leicht löslich ist, krystallisiert es in derben, gelben, glänzenden Krystallen, die bei 180° zu schmelzen beginnen und bei 184–185° eine klare Schmelze liefern.

I. 0,1470 g Substanz: 9,5 ccm N (22°, 752 mm).

II. 0,1546 g Substanz: 0,4279 g CO₂, 0,1163 g H₂O.

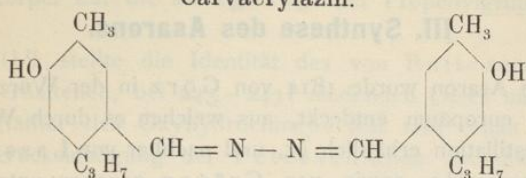
Berechnet für C₂₄H₃₂N₂O₂:

C = 75,79. H = 8,42. N = 7,37%

Gefunden:

C = 75,49. H = 8,35. N = 7,24%

Carvacrylazin.



Es wurde ganz analog dem vorigen dargestellt und als flockiger, gelber Niederschlag erhalten, der sowohl aus Alkohol wie aus Nitrobenzol umkrystallisierbar ist. Schmelzpunkt: bei 237° beginnend, bei 240° klar.

0,1387 g Substanz: 10,3 ccm N (23° , 748 mm).

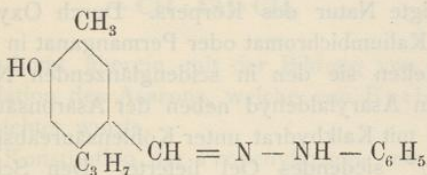
Berechnet für $C_{22}H_{28}N_2O_2$:

N = 7,95.

Gefunden:

N = 8,23 %

Carvacrylphenylhydrazon.



Zu einer Lösung von Carvacrotinaldehyd in Eisessig wurde die äquivalente Menge einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig hinzugefügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und abermaligem Aufsieden schied sich das Phenylhydrazon in feinen, seideglänzenden Blättchen aus, die bei 109° schmolzen. Aus einer konzentrierten Lösung fällt das Hydrazon beim Erkalten ölig aus. An der Luft bräunt es sich schnell und zersetzt sich nach einiger Zeit zu einer braunen Masse.

0,1480 g Substanz: 13,4 ccm N (15° , 752 mm).

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:

N = 10,44.

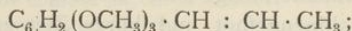
Gefunden:

N = 10,49 %

III. Synthese des Asarons.

Das Asaron wurde 1814 von Görz in der Wurzel von *Asarum europäum* entdeckt, aus welcher es durch Wasserdampfdestillation erhältlich ist, und nachher von Lassaigne und Feneulle, sowie von Gräger genauer untersucht. Die ersten Analysen des Asarons sind von Blanchet und Sell ausgeführt worden (1833), welche ihm die Formel $C_8H_{11}O_2$ zuschrieben. Schmidt¹⁾ stellte auf Grund seiner Untersuchungen über das Asaron für dasselbe die Formel $C_{20}H_{26}O_5$ auf und untersuchte es krystallographisch.

In neuerer Zeit ist es dann wieder mehrfach der Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden. Butlerow und Rizza²⁾, denen vorstehende Angaben entnommen sind, fanden die Formel und Dampfdichte des Asarons zu $C_{12}H_{16}O_3$. Die Entstehung eines Bromderivates $C_{12}H_{16}Br_2O_3$ bestätigte die ungesättigte Natur des Körpers. Durch Oxydation des Asarons mit Kaliumbichromat oder Permanganat in essigsaurer Lösung erhielten sie den in seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden Asarylaldehyd neben der Asaronsäure, welche beim Glühen mit Kalkhydrat unter Kohlensäureabspaltung ein bei $245-247^{\circ}$ siedendes Oel lieferte. Den Schmelzpunkt des Asarons geben sie zu 59° an. Diese Untersuchungen ergaben für das Asaron die Formel



hinsichtlich der gegenseitigen Lage der einzelnen Gruppen im Benzolkern waren keine Ankaltpunkte gefunden worden.

Poleck³⁾ beobachtete zuerst die Phosphoreszenz des Asarons und erhielt durch Oxydation ebenfalls den Asarylaldehyd und die dazu gehörige Säure. Den Schmelzpunkt des Asarons fand er bei 61° .

Petersen⁴⁾ erhielt aus dem Asarumöl durch Oxydation Veratrumsäure und schliesst aus dem Zusammenvorkommen

1) A. 53, 156.

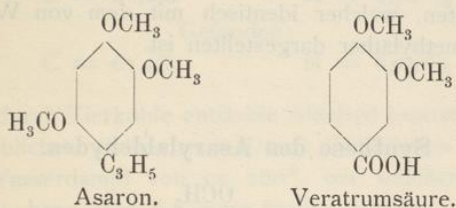
2) B. 17, 1159;)+(19, 1, 3; B. XX, 222 c.

3) B. 17, 1415.

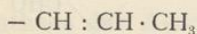
4) A. Petersen, Inaug.-Diss. Breslau 1888, B. 21, 1061.

beider Körper auf die analoge Lage der Propenylgruppe im Asaron.

Will¹⁾ stellte die Identität des von Butlerow und Rizza erhaltenen, bei 245–247° siedenden Oeles mit dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons fest und erhält somit unter Berücksichtigung der Petersen'schen Annahme für das Asaron die Formel:



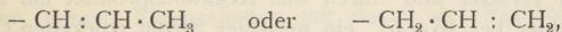
Eykman²⁾ stellte für das Asaron die Dispersion und Refraktion fest, welche für die Seitenkette die Formel



ergaben.

Dieses stimmt überein mit der Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Asarons, welche von Butlerow und Rizza beobachtet wurde.

Für die Konstitution der Propenylgruppe, ob



sowie insbesondere für ihre Lage im Benzolkern lagen bis jetzt keine weiteren Anhaltspunkte vor. Kommt nun dem Asaron thatsächlich die ihm von Will zugeschriebene Konstitution zu, so musste es möglich sein, durch Anwendung der Gattermann'schen Synthese auf den Trimethyläther des Oxyhydrochinons den Asarylaldehyd zu erhalten. Es lag ferner auch die Möglichkeit nahe, aus dem Aldehyd mittels der Perkin'schen Synthese unter Anwendung von Propionsäure eine Säure zu erhalten, die durch Kohlensäureabspaltung zum Asaron führte.

Bei der Ausführung dieser Versuche zeigte es sich, dass die Voraussetzungen richtige waren.

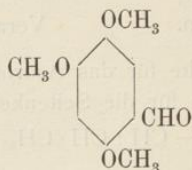
1) B. 23, 862.

2) B. 21, 615.

Zur Darstellung des Trimethoxybenzaldehydes wurde vom Oxyhydrochinon ausgegangen, das durch die Thiele'sche Synthese¹⁾ leicht zugänglich geworden ist. Sie ermöglicht namentlich unter Anwendung der von Köbner²⁾ beschriebenen Modifikation der Abscheidung des Oxyhydrochinons eine leichte Darstellung eines hinreichend reinen Produktes.

Durch Methylieren wurde aus demselben der Trimethyläther erhalten, welcher identisch mit dem von Will³⁾ aus dem Monomethyläther dargestellten ist.

Synthese des Asarylaldehydes.



Eine Mischung von 10 g Benzol, 5 g Oxyhydrochinon-trimethyläther und 5 ccm wasserfreier Blausäure wird vorsichtig unter Eiskühlung mit 5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und durch das Reaktionsprodukt am Rückflusskühler bei 40–50° ein mässiger Strom trockenen Chlorwasserstoffs geleitet. Nach 4–5 Stunden ist der Kolbeninhalt nahezu vollständig erstarrt und wird vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, worauf durch Wasserdampf das Benzol und die Blausäure abgetrieben werden. Der Kolbeninhalt wird mehrfach mit reichlichen Mengen Wasser aufgekocht und die Lösungen durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Aus den Filtraten scheidet sich beim Abkühlen der Aldehyd in Form langer, seidenglänzender Nadeln ab, die bei 114° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 60%.

Der Schmelzpunkt ist identisch mit demjenigen des Asarylaldehydes, desgleichen die Lösungsverhältnisse. Durch

1) B. 31, 1247.

2) Köbner, Inaug.-Diss. Heidelberg 1899.

3) B. 21, 605.

Oxydation mit Permanganat liefert er eine Säure, die identisch mit der von Butlerow und Rizza aus dem Asaron erhaltenen Asaronsäure ist.

0,1155 g Substanz: 0,2591 g CO₂, 0,0648 g H₂O.

Berechnet für C₆H₂ < $\frac{(OCH_3)_3}{CHO}$:

C = 61,22. H = 6,12 %

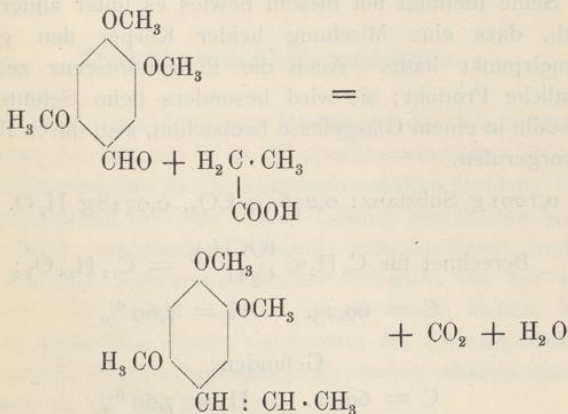
Gefunden:

C = 61,18. H = 6,23 %

Der durch Tierkohle entfärbte Aldehyd besitzt meist noch einen gelblichen Schimmer. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf von ca. 180°, mit welchem er leicht flüchtig ist, kann man ihn ganz farblos erhalten.

Synthese des Asarons.

Unterwirft man den Asarylaldehyd der Perkin'schen Synthese unter Anwendung von Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natron, so spaltet die in normaler Reaktion entstehende Zimmtsäure Kohlensäure ab, und es resultiert ein Körper, dessen Eigenschaften mit denen des Asarons vollständig übereinstimmen:



Zur Ausführung der Reaktion wurde eine Mischung von zwei Teilen Asarylaldehyd, drei Teilen frisch destilliertem Propionsäureanhydrid und einem Teil Natriumpropionat in einem Bombenrohr sieben Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Bombe zeigte sich ein starker Druck, von abgespaltener Kohlensäure herrührend. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser aufgenommen, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung der Propionsäure mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging ein farbloses Oel über, das sich in der Folge als Asaron erwies. Zu seiner Gewinnung wurde das alkalisch gemachte Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb ein farbloses Oel zurück, das beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab bald krystallinisch erstarrte. Von einer geringen Menge eines intensiv ozonähnlich riechenden Oeles durch Abpressen auf einem Thonteller befreit, wurde es in der folgenden Weise umkrystallisiert: Die feste Substanz wurde in ca. 50%igem Alkohol gelöst, so dass in der Kälte noch keine Ausscheidung stattfand, und nun die Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Es wurden so farblose Krystalle erhalten, die bei 61° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch natürliches, von Merck in Darmstadt bezogenes Asaron.

Seine Identität mit diesem bewies es unter anderem dadurch, dass eine Mischung beider Körper den gleichen Schmelzpunkt hatte. Auch die Phosphoreszenz zeigt das künstliche Produkt; sie wird besonders beim Schütteln der Krystalle in einem Glasgefäße beobachtet, also durch Reibung hervorgerufen.

0,1091 g Substanz: 0,2761 g CO_2 , 0,0748 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$:

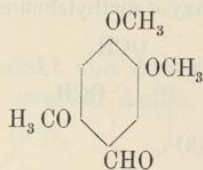
C = 69,23. H = 7,69 %

Gefunden:

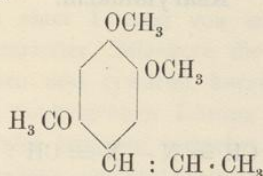
C = 69,02. H = 7,69 %

Beim Verdunsten der Lösung des Asarons in 95%igem Alkohol erhält man sehr schön ausgebildete, messbare Krystalle. Die Ausbeute an Asaron beträgt bis zu 60% der Theorie.

Was nun die Konstitution des Asarylaldehydes und die des Asarons anbelangt, so ist ersterem aus den beim p-Carvacrotinaldehyd angegebenen Gründen folgende Konstitution zuzuschreiben:



und dem Asaron kommt die schon von Will und Petersen angenommene Konstitution zu, da bei der glattverlaufenden Perkin'schen Synthese die Bildung eines anderen Körpers auszuschliessen ist:

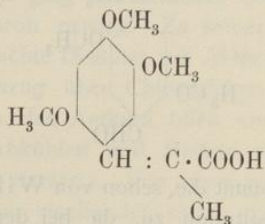


Trimethoxymethylzimmtsäure.

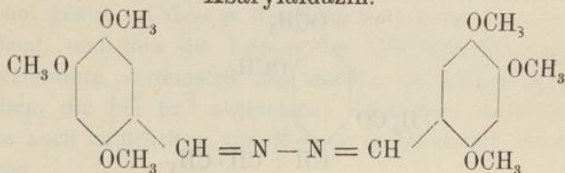
Aus dem nicht flüchtigen Rückstand der Wasserdampfdestillation des Asarons kann die primär entstehende Trimethoxymethylzimmtsäure durch Ausäthern erhalten werden. Nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfit wurde sie aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in Form von fast farblosen Blättchen erhalten, die bei 156° schmolzen. In reinem Alkohol ist sie leicht löslich, kann aber aus demselben durch Verdunsten der Lösung leicht in Form von sehr schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In Wasser ist sie fast unlöslich.

0,1092 g Substanz: 0,2473 g CO_2 , 0,0629 g H_2O .
 Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2<\text{CH}:\text{C}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{COOH} = \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$:
 $\text{C} = 61,90\%$ $\text{H} = 6,35\%$
 Gefunden:
 $\text{C} = 61,76\%$ $\text{H} = 6,40\%$

Aus der Synthese ergibt sich ihre Konstitution zu derjenigen einer Trimethoxy- α -methylzimmtsäure:



Asarylaldazin.



Versetzt man eine warme Lösung von Asarylaldehyd in etwa 20 $\frac{0}{100}$ igem Alkohol mit Hydrazinsulfat, so erhält man eine braune Fällung, deren Menge durch Erwärmen vermehrt wird und welche beim längeren Digerieren mit einer Lösung von essigsaurem Natron oder momentan beim Neutralisieren der Schwefelsäure mit Alkali in das gewöhnliche Gelb der Azinfällungen umschlägt. Durch Zusatz von Säuren wird der Niederschlag scharlachrot und es kann der Farbumschlag beliebig oft wiederholt werden.

Dieses Verhalten spricht dafür, dass hier zwei Produkte vorliegen, wie sie v. Horlacher¹⁾ bei den Aldazinen des α - und β -Naphthaldehydes fand. Das durch Digerieren mit Natriumacetat erhaltene gelbe Azin ist in den gewöhnlichen

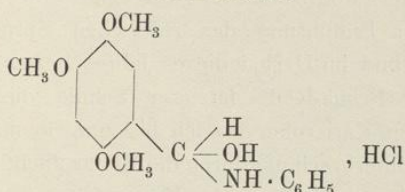
1) von Horlacher, Inaug.-Diss. Heidelberg 1899.

Lösungsmitteln schwer löslich und wurde aus Nitrobenzol, von welchem es in der Hitze leicht gelöst wird, umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung fielen citronengelbe, derbe Kryställchen aus, die einen blauen Oberflächenschimmer besitzen und bei 263° schmelzen.

0,1090 g Substanz: 7,2 ccm N (15° , 750 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_6$: Gefunden:
 $N = 7,22\%$ $N = 7,50\%$

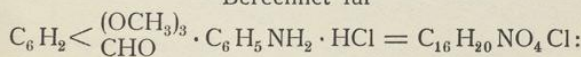
Kondensationsprodukt von Asarylaldehyd mit salzsaurem Anilin.



Fügt man zu einer Lösung von salzsaurem Anilin in wenig fast konzentrierter Salzsäure die berechnete Menge Asarylaldehyd hinzu und erwärmt kurze Zeit, so scheiden sich aus der tief dunkelgrünen Lösung gelbe Kryställchen aus, deren Menge sich langsam vermehrt. Das nochmals aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisierte Produkt wurde in Form mikroskopischer, orangegelber Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 188° liegt. Die schmelzende Substanz färbt sich braun und zersetzt sich unter Aufsieden. Beim Aufbewahren nimmt das Präparat eine etwas dunkler orange Färbung an, ohne jedoch sich zu zersetzen. In Wasser ist es leicht löslich mit tief gelber Farbe und wird schon durch Zusatz von Natriumacetat in Aldehyd und Anilin gespalten.

0,1091 g Substanz: 4,5 ccm N (21° , 749 mm).

Berechnet für



$N = 4,30\%$

Gefunden: $N = 4,62\%$



Lebenslauf.

Geboren bin ich den 21. April / 2. Mai 1875 zu Reval. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und russischer Staatsangehöriger. Von Weihnachten 1887 an besuchte ich das Gouvernementsgymnasium zu Reval und nachher die Estländische Ritter- und Domschule daselbst. 1893 wurde diese anlässlich der Einführung des russischen Sprachunterrichts geschlossen, und im Herbst dieses Jahres bezog ich mit dem Zeugnis der Prima-Reife letzterer Schule die Technische Hochschule zu Karlsruhe, wo ich bis zum Sommer 1898 mit 1½-jähriger Unterbrechung durch die Militärpflichtigkeit Chemie studierte und die akademische Vorprüfung, sowie die Verbandsprüfung bestand. Vom Herbst 1899 bis Ostern 1900 studierte ich in Heidelberg.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der Professoren und Dozenten:

In Karlsruhe: Engler, Bunte, Scholl, Friedländer, Dieckhoff, Eitner, Lehmann, Brauns, Futterer, Klein, Lindner, Schröder, Wiener, Böhlingk.

In Heidelberg: Curtius, Quincke, Rosenbusch, Gattermann, Salomon.