

Diamylcarbaminsäureäthyläther,
 $(C_5H_{11})_2NCOOC_2H_5$.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf reines Diamylamin habe ich eine ölige, selbst bei $-20^{\circ}C.$ noch nicht erstarrende Verbindung erhalten, welche bei $246-247^{\circ}C.$ unzersetzt siedete.

Dieselbe ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Natronlauge angegriffen.

Das beschriebene Oel ist Diamylurethan.

Elementaranalysen:

	Theorie		I.	II.	III.	IV.	V.
			Versuch				
C ₁₃	156	68.12	67.62	67.36	67.46	68.15	—
H ₂₇	27	11.79	11.91	12.05	12.01	12.11	—
N	14	6.11	—	—	—	—	6.62
O ₂	32	13.98	—	—	—	—	—
	229	100.00.					

330. Ferd. Tiemann u. Ludwig Landshoff: Ueber Aldehydoxybenzoësäuren aus Metoxybenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCIII; eingegangen am 25. Juni.)

K. Reimer und der Eine von uns¹⁾ haben vor einigen Jahren die Aldehydoxybenzoësäuren beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure entstehen. Wir haben, um diese Untersuchung zu vervollständigen, die Metoxybenzoësäure derselben Reaction unterworfen.

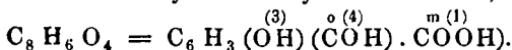
Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Metoxybenzoësäure.

Durch Erhitzen einer Auflösung von 28 g Metoxybenzoësäure in 150 ccm dreissigprozentiger Natronlauge mit 35 g Chloroform wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, deren Farbe allmählich aufdunkelt. Nach etwa fünf Stunden unterbricht man die Operation, verjagt das überschüssige Chloroform, säuert mit Salzsäure an und lässt erkalten. Der dabei erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt.

Die Digestion wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vorgenommen. Man erhält die besten Ausbeuten, wenn man, wie angegeben, zu je einer Operation eine nur kleine Menge Metoxybenzoësäure verwendet und die von mehreren Operationen herstammenden Flüssigkeiten vor der weiteren Verarbeitung vereinigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1271.

Orthoaldehydometoxybenzoësäure,



Die ätherische Lösung der auf dem Filter zurückgebliebenen Substanz wird behufs Abtrennung der gebildeten, schwer löslichen Aldehydosäure von der unverändert gebliebenen Metoxybenzoësäure mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Die schwer lösliche Aldehydometoxybenzoësäure scheidet sich als gelbes, krystallinisches Pulver ab, wenn man die dadurch erzeugte, in der wässerigen Lösung befindliche Natriumbisulfit-Doppelverbindung durch Hinzufügen von Schwefelsäure unter Erwärmen zersetzt. Man löst die gelbe Masse in siedendem Wasser auf, fügt eine kleine Menge Bleiacetat und einige Tropfen Ammoniak hinzu, wodurch die färbende Materie niedergeschlagen wird, filtrirt, entbleit die heiße Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure, filtrirt von Neuem und lässt erkalten. Es krystallisiert dabei Orthoaldehydometoxybenzoësäure in weissen Nadeln aus.

Dieselbe ist selbst in heissem Wasser nur schwierig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Sie zieht sich um 220° zusammen und schmilzt bei 234° zu einem dunkel gefärbten Oele nieder.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.		
C ₈	96	57.83	57.81	57.64
H ₆	6	3.61	3.88	3.91
O ₄	64	38.56	—	—
	166	100.00		

Durch Natronlauge wird Orthoaldehydometoxybenzoësäure, ebenso wie Salicylaldehyd, tief gelb gefärbt; ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Reaction.

Die neutralen Barium- und Calciumsalze der Orthoaldehydometoxybenzoësäure sind in Wasser leicht löslich. Wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid resp. Calciumchlorid versetzt, so scheidet sich ein körniges, basisches Bariumsalz, resp. ein flockiges, basisches Calciumsalz aus. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat das neutrale Silbersalz, welches in viel heissem Wasser löslich ist und sich aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren lässt.

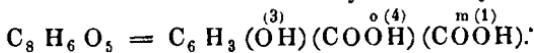
Silberbestimmung:

Ber. für C ₈ H ₅ AgO ₄	Gefunden
Ag 39.56 pCt.	39.87 pCt.

Versuche, die Orthoaldehydometoxybenzoësäure durch Kohlensäureabspaltung in Salicylaldehyd überzuführen, misslangen. Durch starkes Erhitzen von neutralem, orthoaldehydometoxybenzoësaurem Calcium mit Calciumhydrat wurde ein Destillat erhalten, welches fast ausschliesslich aus Phenol bestand, und in welchem wir die Anwesen-

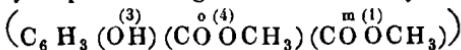
heit eines Aldehyds nicht nachweisen konnten. Der Misserfolg des obigen Versuchs ist verständlich, da aus der Metoxybenzoësäure selbst Kohlensäure nur äusserst schwierig abgespalten wird.

Oxyterephitalsäure aus Orthoaldehydometoxybenzoësäure.



Die Orthoaldehydometoxybenzoësäure geht sowohl bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat oder feuchtem Silberoxyd, als auch beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Oxyterephitalsäure über, welche alle Eigenschaften dieser in letzterer Zeit mehrfach untersuchten Verbindung zeigt. Die von uns erhaltene Oxyterephitalsäure wurde behufs weiterer Charakterisirung nach den Angaben Burkhardt's¹⁾ in Dinitrooxyterephitalsäure übergeführt, welche gelbe, in Wasser leicht lösliche, kalkspathähnliche, bei 178° schmelzende Krystalle bildete.

Der durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Oxyterephitalsäure gewonnene Dimethyläther derselben



schmolz bei 94° und gab bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

	Theorie	Versuch
C ₁₀	120	57.14
H ₁₀	10	4.76
O ₅	80	38.10
	210	100.00.

Von der bekannten Constitution der Oxyterephitalsäure haben wir die mitgetheilte Formel der Orthoaldehydometoxybenzoësäure abgeleitet.

Paraaldehydometoxybenzoësäure.

Das Filtrat von dem Niederschlage, aus welchem die Orthoaldehydometoxybenzoësäure leicht zu isoliren ist, giebt an Aether ein Säuregemisch ab, welches neben viel unveränderter Metoxybenzoësäure, die soeben beschriebene Orthoaldehydometoxybenzoësäure und ausserdem eine zweite, in Wasser leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure enthält. Die Trennung der Metoxybenzoësäure von den Aldehydometoxybenzoësäuren wurde mit Hülfe von saurem, schwefligsaurem Natrium bewerkstelligt. Die der wässerigen Lösung durch Aether entzogenen Aldehydometoxybenzoësäuren hinterblieben beim Verdunsten desselben als ein sirupöses Liquidum, aus welchem sich allmählich Krystalle von unreiner Orthoaldehydometoxybenzoësäure absetzten.

Durch wiederholtes Auskristallisirenlassen, Behandeln des Syrups mit wenig Wasser und Abfiltriren von dem dabei ungelöst bleibenden

¹⁾ Diese Berichte X, 144; 1278.

Rückstände erhält man schliesslich eine wässrige Lösung der zweiten Aldehydometoxybenzoësäure, in welcher nur noch geringe Mengen der Orthoaldehydometoxybenzoësäure vorhanden sind. Die vollständige Trennung beider Verbindungen von einander lässt sich auf diesem Wege nicht ausführen, weil Orthoaldehydometoxybenzoësäure von Lösungen der zweiten Aldehydometoxybenzoësäure weit leichter als von reinem Wasser aufgenommen wird. Die Behandlung des Aldehydosäuregemisches mit anderen Lösungsmitteln hat ebenso wenig zum Ziele geführt.

Die leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure ist viel unbeständiger als die schwer lösliche Orthoaldehydometoxybenzoësäure; die erstere wird z. B. von Fehling'scher Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul rasch zersetzt, während die zweite durch dieses Agens nur sehr langsam verändert wird.

Die leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure scheint nicht zu krystallisiren. Sowohl bei langsamem, als auch bei raschem Verdunsten ihrer wässrigen Lösung hinterblieb ein syrupöses Liquidum, welches selbst nach Monate langem Stehen nicht erstarrte. Durch Destillation liess sich daraus keine krystallisierte Substanz abscheiden, da dabei rasch Zersetzung eintrat.

Wenn man die, nur noch Spuren von Orthoaldehydometoxybenzoësäure enthaltende concentrirte Lösung der leicht löslichen Aldehydosäure mit Ammoniak neutralisiert und Silbernitrat hinzufügt, so wird ein weisses Silbersalz gefällt, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und sich namentlich beim Erhitzen schnell zersetzt. Das neutrale Silbersalz der Orthoaldehydometoxybenzoësäure ist viel schwieriger löslich und weit beständiger; dieses Verbalten ermöglicht den Nachweis von kleinen Mengen der Orthoaldehydometoxybenzoësäure in Lösungen der zweiten Aldehydometoxybenzoësäure.

Die Calcium-, Barium-, Kupfer-, Bleisalze u. s. f. der leicht löslichen Aldehydometoxybenzoësäure unterscheiden sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht genügend von den entsprechenden Salzen der Orthoaldehydometoxybenzoësäure, um zur Trennung beider Verbindungen von einander dienen zu können.

Wir haben daher auf die Reindarstellung der leicht löslichen Aldehydometoxybenzoësäure verzichtet und alsbald das Verhalten der noch mit Spuren von Orthoaldehydometoxybenzoësäure verunreinigten Verbindung gegen Oxydationsmittel geprüft. Allem Anschein nach geht die leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat in die von Baeyer¹⁾ aus Amidoorthophtalsäure dargestellte, leicht lösliche Oxyorthophtalsäure über, deren Constitution neuerdings von C. Schall²⁾ weiter festgestellt worden ist. Bei der Isolirung

¹⁾ Diese Berichte X, 1079.

²⁾ Ebendaselbst XII, 884.

der aus einem nicht völlig einheitlichen Augsgangsmaterial erzeugten Oxyphitalsäure sind wir jedoch auf die nämlichen Schwierigkeiten, wie bei der Reindarstellung der leicht löslichen Aldehydometoxybenzoësäure, gestossen. Der endgültige Nachweis, dass aus letzterer bei der Oxydation die obige Oxyorthophitalsäure entsteht, muss daher späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die Bildungsweise der zweiten Aldehydometoxybenzoësäure, ihr Verhalten, so wie die soeben erwähnte Umwandlung machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Aldehydgruppe dieser Verbindung sich zum Phenolhydroxyl in der Parabeziehung befindet; wir haben die leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure aus diesem Grunde in der Ueberschrift als Paraaldehydometoxybenzoësäure bezeichnet.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass unter der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge die Metoxybenzoësäure, ebenso wie ihre Isomeren: Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, in Aldehydoxybenzoësäuren umgewandelt wird. Es ist dies bemerkenswerth, da mittelst der Kohlensäure-Reaction, welche der Chloroform-Reaction gewöhnlich analog verläuft, nach Ost's³⁾ und Kupferberg's⁴⁾ Untersuchungen nur aus Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, nicht aber aus Metoxybenzoësäure mehrbasische Säuren dargestellt werden können.

331. Ferd. Tiemann: Ueber die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluyl-aldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholoxybenzoësäuren, Aldehydoxybenzoësäuren und Oxyphitalsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCIV; eingegangen am 25. Juni.)

Durch die vorstehende Arbeit über Aldehydometoxybenzoësäuren ist die Untersuchung der mittelst der Chloroform-Reaction aus den drei isomeren Kresolen und den drei isomeren Oxybenzoësäuren darstellbaren Aldehyde zu einem vorläufigen Abschluss gebracht. Die Oxydations- und Reductionsproducte derselben sind zum grösseren Theile ebenfalls untersucht. Alle diese Verbindungen kann man sich aus den bis jetzt bekannten vier Xylenolen durch einen allmählichen Austausch der in den Methylgruppen der Xylenole vorhandenen Wasserstoffatome gegen Hydroxylgruppen resp. Sauerstoff entstanden denken. End-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie XIV, 98, XV, 301, XVII, 282.

²⁾ Ibid. XVI, 282.