

**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. Versuch	IV.	V.
$C_{13}$	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 Aldehydoxybenzoësauren aus Metoxybenzoësaure.**

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

K. Reimer und der Eine von uns<sup>1)</sup> haben vor einigen Jahren die Aldehydoxybenzoësauren beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësaure entstehen. Wir haben, um diese Untersuchung zu vervollständigen, die Metoxybenzoësaure derselben Reaction unterworfen.

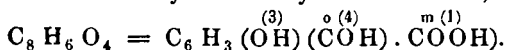
**Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Metoxybenzoësaure.**

Durch Erhitzen einer Auflösung von 28 g Metoxybenzoësaure in 150 ccm dreissigprocentiger 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 Metoxybenzoësaure verwendet und die von mehreren Operationen herstammenden Flüssigkeiten vor der weiteren Verarbeitung vereinigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1271.

## Orthoaldehydometoxybenzoësäure,



Die ätherische Lösung der auf dem Filter zurückgebliebenen Substanz wird behufs Abtrennung der gebildeten, schwer löslichen Aldehydsäure von der unverändert gebliebenen Metoxybenzoësäure mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Die schwerlösliche 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 krystallisirt 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.	I.	II.
C <sub>8</sub>	96	57.83	57.81	57.64
H <sub>6</sub>	6	3.61	3.88	3.91
O <sub>4</sub>	64	38.56	—	—
	166	100.00.		

Durch Natronlauge wird Orthoaldehydometoxybenzoësäure, ebenso wie Salicylaldehyd, tief gelb gefärbt; ihre wässrige Lösung giebt 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.

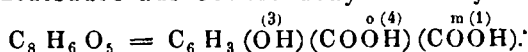
## Silberbestimmung:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> AgO <sub>4</sub>	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-

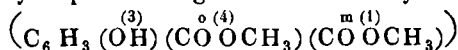
heit eines Aldehyds nicht nachweisen konnten. Der Misserfolg des obigen Versuchs ist verständlich, da aus der Metoxybenzoesäure selbst Kohlensäure nur äusserst schwierig abgespalten wird.

Oxyterephthalsäure aus Orthoaldehydometoxibenzoessäure.



Die Orthoaldehydometoxibenzoessäure geht sowohl bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat oder feuchtem Silberoxyd, als auch beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Oxyterephthalsäure über, welche alle Eigenschaften dieser in letzterer Zeit mehrfach untersuchten Verbindung zeigt. Die von uns erhaltene Oxyterephthalsäure wurde behufs weiterer Charakterisirung nach den Angaben Burkhardt's<sup>1)</sup> in Dinitrooxyterephthalsäure übergeführt, welche gelbe, in Wasser leicht lösliche, kalkspathähnliche, bei 178° schmelzende Krystalle bildete.

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



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

	Theorie		Versuch
C <sub>10</sub>	120	57.14	57.21
H <sub>10</sub>	10	4.76	4.82
O <sub>5</sub>	80	38.10	—
	210	100.00.	

Von der bekannten Constitution der Oxyterephthalsäure haben wir die mitgetheilte Formel der Orthoaldehydometoxibenzoessäure abgeleitet.

#### Paraaldehydometoxibenzoessäure.

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

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 144; 1273.

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 Aldehydsäuregemisches 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 krystallisirte Substanz abscheiden, da dabei rasch Zersetzung eintrat.

Wenn man die, nur noch Spuren von Orthoaldehydometoxybenzoësäure enthaltende concentrirte Lösung der leicht löslichen Aldehydsäure mit Ammoniak neutralisirt 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 Verhalten 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 Baeyer<sup>1)</sup> aus Amidoorthophtalsäure dargestellte, leicht lösliche Oxyorthophtalsäure über, deren Constitution neuerdings von C. Schall<sup>2)</sup> weiter festgestellt worden ist. Bei der Isolirung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1079.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XII, 834.

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

Die Bildungsweise der zweiten Aldehydometoxybenzoösäure, 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 Aldehydometoxybenzoösäure aus diesem Grunde in der Ueberschrift als Paraaldehydometoxybenzoösäure bezeichnet.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass unter der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge die Metoxybenzoösäure, ebenso wie ihre Isomeren: Salicylsäure und Paroxybenzoösäure, in Aldehydooxybenzoösäuren umgewandelt wird. Es ist dies bemerkenswerth, da mittelst der Kohlensäure-Reaction, welche der Chloroform-Reaction gewöhnlich analog verläuft, nach Ost's<sup>3)</sup> und Kupferberg's<sup>4)</sup> Untersuchungen nur aus Salicylsäure und Paroxybenzoösäure, nicht aber aus Metoxybenzoösäure mehrbasische Säuren dargestellt werden können.

### 331. Ferd. Tiemann: Ueber die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluylaldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholooxybenzoösäuren, Aldehydooxybenzoösäuren und Oxyphthalsäuren.

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

Durch die vorstehende Arbeit über Aldehydometoxybenzoösäuren ist die Untersuchung der mittelst der Chloroform-Reaction aus den drei isomeren Kresolen und den drei isomeren Oxybenzoösäuren 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-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie XIV, 93, XV, 301, XVII, 282.

<sup>2)</sup> Ibid. XVI, 282.