

also das Eiweissmolekül nicht zertrümmert worden, wie bei der Fäulniss oder Pankreasverdauung. Es scheint vielmehr, dass das Eiweissmolekül ebenso, wie es eine grosse Fähigkeit hat, mit allen möglichen Substanzen, z. B. mit Säuren und Alkalien, Verbindungen einzugehen, auch mit Kohlenhydraten den Glykosiden analoge Verbindungen zu liefern vermag.

39. L. Gattermann und M. Köbner: Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wir haben gefunden, dass die im vorigen Jahrgange dieser Berichte, S. 1765, von dem Einen von uns beschriebene Synthese von Oxyaldehyden, welche auf der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht, sich in vielen Fällen noch wesentlich vereinfachen und bezüglich der Ausbeute erheblich verbessern lässt. Es ist nämlich vielfach garnicht erforderlich, Aluminiumchlorid zur Herbeiführung der Synthese zu verwenden, vielmehr lässt sich dieselbe schon durch Anwendung von Chlorzink ermöglichen. Ja in manchen Fällen, wie z. B. beim Resorcin, Orcin und Phloroglucin, verläuft dieselbe so leicht, dass es überhaupt keines Condensationsmittels bedarf. Die neue Methode bietet ferner den Vortheil, dass man als Lösungsmittel Aether verwenden kann, in dem besonders die mehrwerthigen Phenole viel leichter löslich sind, als in Benzol, welches man bei der früheren Modification als Solvens anwenden muss. Schliesslich ist es uns jetzt auch gelungen, in mehreren Fällen die primären Reactionsproducte, die salzsauren Aldimide, welche sich bei der Reaction, als in Aether unlöslich, in fast reiner Form abscheiden, in krystallisirtem Zustande zu gewinnen und einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Resorcylaldehyd aus Resorcin.

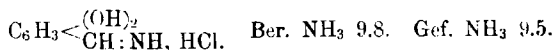
Der zu allen nachfolgenden Synthesen verwendete Aether war aus dem künstlichen Producte durch mehrfaches Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und schliessliche Destillation über Phosphorsäureanhydrid hergestellt worden.

In eine Lösung von 10 g Resorcin in 30 g Aether, die mit 3.5 g = 5 ccm Blausäure versetzt ist und sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindet, leitet man ohne äussere Kühlung so lange gasförmige Salzsäure ein, bis diese aus der oberen Kühleröffnung unabsorbirt entweicht, wobei sich das salzsaure Aldimid zum Theil als zähe Masse, zum Theil in krystallinischer Form an

den Wandungen des Gefässes fest absetzt. Nach einigem Stehen (bei grösseren Mengen einige Stunden lang) giesst man den klaren Aether von dem Niederschlage ab, wäscht letzteren mit etwas neuem Aether nach und übergiesst das Reactionsproduct mit etwa 40 g kochendem Wasser, wobei vollkommene Lösung eintritt. Lässt man die hellgelb gefärbte Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich der Resorcyaldehyd in fast quantitativer Ausbeute in farblosen Krystallen vom Schmp. 134° ab.

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Aldehyd verfährt man zweckmässiger derart, dass man das abgeschiedene salzsaure Aldimid in kaltem Wasser löst und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sollte hierbei nicht eine hellgelbe, sondern eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit entstehen, so beruht dies darauf, dass nicht alles Resorcin in Reaction getreten ist und dieses sich mit dem Aldehyd zu einem Farbstoffe condensirt hat, welcher Uebelstand durch längeres Stehenlassen des ersten Reaktionsgemisches zu umgehen ist. Das salzsaure Aldimid kann man in reinem Zustande erhalten, wenn man kurz nach beendigter Sättigung mit Salzsäure die ätherische Lösung von dem Niederschlage abgiesst. Nach längerem Stehen scheiden sich dann noch geringe Mengen des primären Reactionsproductes in Form farbloser, derber Nadeln ab, die schnell abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden, wobei sie meistens nach einiger Zeit eine Rosafärbung annehmen. Das Salz löst sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung auf; beim gelinden Erwärmen findet jedoch sofort, unter Aufnahme von Wasser, Spaltung in Aldehyd und Salmiak statt. Auch in kaltem, absolutem Alkohol löst es sich beim Reiben ohne Zersetzung auf und fällt auf Zusatz von Aether in krystallisirter Form aus. Eine Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Körpers mit Natronlauge erhitzt und das übergehende Ammoniak in titrirter Salzsäure aufgefangen wurde.

Das aus 0.2676 g Subst. durch Natron abgespaltene Ammoniak brauchte zur Neutralisation 15 cem $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure.



Den nach der beschriebenen Methode äusserst leicht erhältlichen Resorcyaldehyd haben wir nach verschiedenen Richtungen hin einer eingehenden Untersuchung unterworfen, über deren Resultate später berichtet werden soll.

Orcylaldehyd aus Orcin.

Auch in diesem Falle bedarf man keines Condensationsmittels. Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Resorcin, und auch hier scheidet sich das salzsaure Aldimid in krystallisirter

Form ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ, indem aus 12 g Orcin 13.5 g umkrystallisirter Aldehyd vom Schmp. 180° erhalten wurden.

Aldehyd aus Phloroglucin.

Eine Lösung von 2 g bei 100° getrockneten reinen Phloroglucins in 15 g Aether wurde mit 2 g Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäure gesättigt, wobei sich sehr bald das salzsaure Imid in krystallinischer Form abscheidet. Als letzteres wie vorher mit heissem Wasser übergossen wurde, wollte es anfangs nicht gelingen, den freien Aldehyd zu erhalten. Zur schnelleren Spaltung des Aldimides fügten wir deshalb etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abschied, der jedoch ebenfalls nicht der gewünschte Aldehyd war. Eine nähere Untersuchung ergab das überraschende Resultat, dass derselbe das schwefelsaure Salz des Aldimides darstellt, welches sich in diesem Falle durch eine grosse Beständigkeit gegenüber dem Wasser auszeichnet. Es erinnert dies Verhalten an das Victor Meyer'sche Esterificirungsgesetz, indem vermuthlich auch hier die beiden orthoständigen Hydroxylgruppen die dazwischen liegende Aldimidgruppe vor der Zersetzung schützen. Um das schwefelsaure Salz in schön krystallisirter Form zu erhalten, wurde das aus obigen Quantitäten erhaltene salzsaure Salz in 20 g kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit 300 g Wasser und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das schwer lösliche Sulfat in reichlicher Menge krystallisirt abschied.

0.236 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.087 g H₂O.

0.1348 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 756 mm).

0.125 g Sbst.: 0.071 g BaSO₄.

$(C_6H_2(OH)_3 \cdot CH:NH)_2 \cdot H_2SO_4 = C_{14}H_{16}N_2O_{10}S$.

Ber. C 41.59, H 3.96, N 6.93, S 7.92.

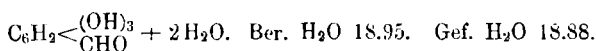
Gef. „ 41.0, „ 4.1, „ 6.82, „ 7.8.

Ferner brauchte das aus 0.1674 g Substanz durch Natron abgespaltene Ammoniak zur Neutralisation 8.3 ccm ¹/₁₀-normale Salzsäure.

Ber. NH₃ 8.416. Gef. NH₃ 8.43.

Um den freien Aldehyd zu gewinnen, wurde das aus 2 g Phloroglucin erhaltene salzsaure Salz mit 40 g Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Mischung etwa eine Viertelstunde bis fast zum Sieden erhitzt. Erst unter diesen Umständen findet eine Spaltung des Aldimides statt, worauf sich beim Abkühlen der Aldehyd in derben, schwach gelbroth gefärbten, langen Nadeln abscheidet. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefeliger Säure umkrystallisirt und so in Form farbloser Nadeln erhalten. Wie das Phloroglucin selbst, so krystallisirt auch dessen Aldehyd mit zwei Molekülen Krystallwasser, welche beim längeren Erhitzen auf 105° entweichen.

1.7844 g Substanz verloren bei $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 105° 0.3368 g Wasser.



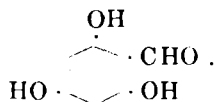
0.1632 g wasserfreie Subst.: 0.3266 g CO_2 , 0.0573 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 54.54, H 3.9.

Gef. » 54.57, » 3.9.

Der Phloroglucinaldehyd zeigt keinen erkennbaren Schmelzpunkt, indem er sich beim Erwärmen stark dunkel färbt. Zum Unterschiede vom Phloroglucin schmeckt seine wässrige Lösung nicht süß, sondern etwas bitter; auch färbt dieselbe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn nicht roth. Der Haut ertheilt sie eine intensive gelbrothe Färbung, welche sehr lange haftet und bei gelbem Gaslicht kaum sichtbar ist. Mit Eisenchlorid entsteht eine weinrothe Färbung, welche auf Zusatz von Soda nicht verschwindet.

Die Ausbeute an Aldehyd ist eine gute; man erhält eine dem angewandten Phloroglucin gleiche Gewichtsmenge an reinem Aldehyd. Die Constitution desselben muss in Folge der symmetrischen Structur des Phloroglucins die folgende sein:



Aldehyd aus Pyrogallol.

Derselbe ist bereits unter Anwendung von Aluminiumchlorid erhalten und in der oben citirten Arbeit beschrieben worden. Die Darstellung erfolgt jedoch bequemer und mit besserer Ausbeute, wenn man Chlorzink als Condensationsmittel anwendet. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 10 g Pyrogallol in 30 g Aether mit 10 g Blausäure und 2 g wasserfreiem, fein gepulvertem Chlorzink versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäure gesättigt, wobei sich wie immer das salzsaure Imid ausschied. Nachdem der Aether abgegossen war, wurde dasselbe in 40 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung so lange zum beginnenden Sieden erhitzt, bis eine Probe mit Natriumacetat keinen gelben Niederschlag (freies Imid) mehr gab. Lässt man die Lösung jetzt abkühlen, so scheidet sich nach längerem Stehen der Aldehyd in Form langer, glänzender Nadeln ab. Die Ausbeute ist hier keine so gute wie in den bereits beschriebenen Fällen; jedoch erhält man ohne Schwierigkeit 50 pCt. der Theorie.

Das salzsaure Salz des Imides wurde gelegentlich erhalten, als wir eine wässrige Lösung desselben mit Aether ausschüttelten, wobei es sich in Form farbloser Krystalle ausschied. Es ist in kaltem

Wasser leicht löslich und schmilzt unscharf bei etwa 120°. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat das freie Aldimid in Form eines gelben Niederschlages ab.

0.1568 g Sbst.: 0.2538 g CO₂, 0.058 g H₂O.

0.1148 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 756 mm).

0.1418 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

C₇H₅NCIO₃. Ber. C 44.33, H 4.22, N 7.39, Cl 18.7.

Gef. » 44.14, » 4.11, » 7.25, » 18.28.

Das zur Erkennung des Aldehydes sehr geeignete Phenylhydrazon fällt aus den verdünntesten wässrigen Lösungen des Aldehydes auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin in Form gelblicher Blättchen aus, welche bei 161° schmelzen.

0.173 g Sbst.: 16.7 ccm N (15°, 755 mm).

C₆H₂<^{(OH)₃}
CH: N . NH . C₆H₅ = C₁₃H₁₂N₂O₃. Ber. N 11.48. Gef. N 11.23.

Aldehyd aus Oxyhydrochinon.

Das bis vor Kurzem so schwer zugängliche Oxyhydrochinon wurde nach der ausgezeichneten neuen Methode von Thiele¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon dargestellt. Wir wandten hierbei die Modification an, dass wir nach der Verseifung des rohen Triacetates mit Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung die Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge von wasserfreier Soda neutralisirten, worauf auf Zusatz von Aether Natriumsulfat sich abschied, welches abfiltrirt wurde. Dampft man dann den Aether und Methylalkohol auf dem Wasserbade ab, so scheidet sich aus dem anfangs flüssigen Rückstande beim längeren Stehen im Vacuum-exsiccator das Oxyhydrochinon in vorzüglicher Ausbeute sofort in chemisch reinem Zustande ab.

Zur Gewinnung des entsprechenden Aldehydes wurde eine Lösung von 5 g trockenem Oxyhydrochinon in 20 g Aether mit 2 g Chlorzink und 5 ccm Blausäure versetzt und darauf mit Salzsäure gesättigt. Es tritt hierbei zunächst eine Blaufärbung auf, welche später in Braun übergeht, während sich die letzten Antheile des salzsauren Imides in Form eines gelblichen Niederschlages abscheiden. Nach dem Abgiessen des Aethers nimmt man den Niederschlag mit etwa 30 g heissem Wasser auf, versetzt mit etwas verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure und erhitzt einige Minuten zum beginnenden Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich dann der Aldehyd in Form derber, etwas bräunlich gefärbter, spiessiger Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1247.

0.121 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0424 g H₂O.

C₇H₆O₄. Ber. C 54.54, H 3.9.

Gef. » 54.67, » 3.83.

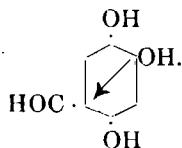
Der Aldehyd des Oxyhydrochinons ist in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche mit Soda in Rothbraun übergeht. Kalte Schwefelsäure löst den Aldehyd mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht. Bleiacetat und Barytwasser erzeugen gelbe Niederschläge. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 223°.

Auch dieser Aldehyd kann in kleinsten Mengen an seinem Phenylhydrazon erkannt werden. Dasselbe bildet gelblich gefärbte Blättchen, welche bei 200° schmelzen.

0.1438 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₃. Ber. N 11.48. Gef. N 11.36.

Da bei allen mit Hülfe von Blausäure ausgeführten Synthesen von Oxyaldehyden die Aldehydgruppe stets in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe getreten ist, so muss dem Oxyhydrochinonaldehyd der Analogie nach die folgende Constitution zukommen:



Für diese Annahme spricht ferner noch der Umstand, dass der Aldehyd nur ein äusserst schwacher Beizenfarbstoff, etwa von der Stärke des Oxyhydrochinons selbst, ist. Wäre die Aldehydgruppe an eine der beiden anderen Stellen getreten, so müsste der Oxyhydrochinonaldehyd weit kräftiger auf metallischen Beizen ziehen (wie etwa der Pyrogallolaldehyd). Die Ausbeute an Aldehyd ist eine fast quantitative.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.