

Da die Nitroopiansäure sich leicht in genügender Menge beschaffen lässt, so beabsichtige ich an ihr einige der interessanten Reactionen, auf welche ihre Constitution als *o*-Nitrobenzaldehydderivat hinweist, eingehender zu untersuchen.

Organ. Laboratorium der tech. Hochschule zu Berlin.

80. Ferd. Tiemann: Ueber einige Reductionsproducte aromatischer Aldehyde.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei Versuchen, den Glucosylaldehyd durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in ein wohl charakterisirtes Alkoholglucosid überzuführen, gestossen bin¹⁾, haben mich veranlasst, andere Methoden zur Umwandlung von Aldehyden in Alkohole auf ihre allgemeinere Anwendbarkeit zu prüfen. Bei dieser Gelegenheit habe ich neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich alsbald mittheile, weil dadurch eine bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung ergänzt, bezw. eines ihrer Ergebnisse berichtigt wird.

H. Herzfeld²⁾ hat dargethan, dass bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf *p*-Oxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Di-*p*-oxyhydrobenzoïn, $\overset{1}{\text{HO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \overset{1}{\text{CH}} \cdot \text{OH} \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{OH}}$, welches ein aus alkalischen Flüssigkeiten gut krystallisirendes Natriumsalz bildet und daher leicht im reinen Zustande zu gewinnen ist, eine in Wasser leichter lösliche, daraus schwierig krystallisirende, bei 197.5° schmelzende Verbindung entsteht; er hat die letztere auf Grund der bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Zahlen als *p*-Oxybenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\overset{1}{\text{CH}_2\text{OH}})(\overset{4}{\text{OH}})$, angesprochen.

Der *o*-Oxybenzylalkohol schmilzt bei 82° und der *m*-Oxybenzylalkohol bei 67°. Der oben angeführte Schmelzpunkt des *p*-Oxybenzylalkohols erscheint auffallend hoch, wenn man ihn mit den Schmelzpunkten seiner beiden Isomeren vergleicht und wenn man fernerhin erwägt, dass der methyilirte *p*-Oxybenzylalkohol, der Anisalkohol,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3489.

²⁾ Diese Berichte X, 1267.

sich bereits bei 25° verflüssigt. Der *p*-Oxybenzylalkohol und ein bei der Hydrirung von *p*-Oxybenzaldehyd möglicherweise gebildetes zweites, mit dem oben erwähnten Körper isomeres Di-*p*-oxyhydrobenzoin weichen in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander ab. Da ausserdem Herzfeld die von ihm beschriebene Verbindung in ihren Derivaten nicht weiter verfolgt hat, so sind weitere Versuche erwünscht, um die Richtigkeit der Auffassung des bei 197.5° schmelzenden Körpers als *p*-Oxybenzylalkohol zu controliren.

F. Krafft¹⁾ hat durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Lösung hochmolekularer Aldehyde der aliphatischen Reihe in Eisessig die Essigsäureäther der den angewandten Aldehyden entsprechenden Alkohole und durch Verseifen der zunächst gebildeten, zusammengesetzten Aether die betreffenden Alkohole selbst gewonnen.

Benzylacetat.

Diese Reaction verläuft in gleichem Sinne bei Anwendung von Benzaldehyd, welcher durch Zinkstaub und Eisessig unschwer in Essigsäurebenzyläther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_3O$, überzuführen ist. Man erhitzt zu dem Ende das Reaktionsgemisch ca. 12 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, giesst die über dem unangegriffenen Zink und dem ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Die ätherische Lösung wird behufs Entfernung von unangegriffenem Benzaldehyd mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, worauf man den Aether absiedet und den Rückstand der Destillation unterwirft. Der gewonnene Essigsäurebenzyläther ist als solcher durch Verseifen zu Essigsäure und Benzylalkohol —, Bestimmung seiner Dampfdichte mittelst Luftverdrängung und die Ergebnisse der Elementaranalyse charakterisirt worden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen:	75	74.3

Elementaranalyse.

	Theorie		Versuch
C ₉	108	72.00	71.72
H ₁₀	10	6.67	6.71
O ₂	32	21.33	—
	150	100.00.	

Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoin.

Mit Hilfe der obigen Reaction habe ich versucht, den *p*-Oxybenzylalkohol darzustellen. Der *p*-Oxybenzaldehyd wird von Zinkstaub und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1714.

Eisessig nur langsam angegriffen. Besser reagirt der Acet-*p*-oxybenzaldehyd. Führt man die Reduction desselben unter den für die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylacetat angegebenen Bedingungen aus, so bleibt bei dem Verdunsten des Aethers aus der durch Schütteln mit Soda und Natriumbisulfit gereinigten, ätherischen Lösung des Reactionsproductes eine ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man daraus eine Verbindung in Form von weissen, kleinen Nadeln, welche bei 192° schmilzt, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst, aus Benzol- und Chloroformlösungen auf Zusatz von Ligroïn fällt, von Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt wird und sich nicht unzersetzt destilliren lässt.

Wäre die Reaction genau ebenso wie bei der Reduction von Benzaldehyd verlaufen, so sollte aus Acet-*p*-oxybenzaldehyd Acet-*p*-oxybenzylacetat, $C_2H_3O \cdot \overset{4}{O} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot O \cdot C_2H_3O$, entstanden sein. Als Reductionsproducte des Acet-*p*-oxybenzaldehyds kommen ausserdem noch Acet-*p*-oxybenzylalkohol, $C_2H_3\overset{1}{O} \cdot OC_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_2} \cdot OH$, Di-*p*-acetoxyhydrobenzoïn, $C_2H_3\overset{4}{O} \cdot OC_6H_4 \cdot \overset{1}{CH} \cdot OH \cdot \overset{1}{CH} \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_3\overset{4}{O}$, und dessen Diacetylalkömmung, $C_2H_3O \cdot OC_6H_4 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_3O \cdot CH \cdot OC_2H_3O \cdot C_6H_4O \cdot C_2H_3O$, in Frage. Vergleicht man die bei der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz erhaltenen Zahlen mit den Werthen, welche sich aus den Formeln der soeben erwähnten vier Verbindungen ableiten, so können Zweifel darüber nicht obwalten, dass der bei 192° schmelzende Körper ein Di-*p*-acetoxyhydrobenzoïn ist.

	Berechnet für Acet- <i>p</i> -oxybenzyl- acetat		Berechnet für Acet- <i>p</i> -oxybenzyl- alkohol		Berechnet für das Diacetylderivat des Di- <i>p</i> -acetoxyhydrobenzoïns			
C ₁₁	132	63.46	C ₉	188	65.06	C ₂₂	264	63.77 pCt.
H ₁₂	12	5.77	H ₁₀	10	6.03	H ₂₂	22	5.32 »
O ₄	64	30.77	O ₃	48	28.91	O ₈	128	30.91 »
	208	100.00		166	100.00		414	100.00 pCt.

	Berechnet für Di- <i>p</i> -acetoxyisohydrobenzoïn		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₈	216	65.46	65.63	65.66 pCt.
H ₁₈	18	5.45	5.81	5.70 »
O ₆	96	29.09	—	— »
	330	100.00.		

Der bei 192° schmelzende Körper wird durch Erwärmen mit Kalilauge, welche man mit etwas Alkohol versetzt hat, leicht entacetylirt. Er geht dabei in eine bei 197—198° schmelzende Verbindung von der Formel $\text{H}^4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$ über, welche identisch mit der als *p*-Oxybenzylalkohol beschriebenen Substanz ist.

Daraus ergibt sich aber, dass die bislang für Paroxybenzylalkohol gehaltene Substanz thatsächlich ein Di-*p*-oxyhydrobenzoïn ist. Ich schlage vor, sie als Di-*p*-oxyisohydrobenzoïn zu bezeichnen, um sie von dem schwerer löslichen, bei 222° schmelzenden Di-*p*-oxyhydrobenzoïn zu unterscheiden. Die bei 192° schmelzende Acetverbindung habe ich dementsprechend Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn genannt.

Das Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn ist eine leicht krystallisirbare, unschwer zu reinigende Substanz. Die analysirten Präparate boten alle wünschenswerthen Garantien chemischer Reinheit dar. Die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen dürfen daher als zuverlässige und die sich daraus ergebende Zusammensetzung des betreffenden Körpers darf demgemäss als sicher festgestellt betrachtet werden, ob schon Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn und Acet-*p*-oxybenzylalkohol sich in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander unterscheiden.

Dass die mitgetheilten analytischen Ergebnisse richtig interpretirt worden sind, kann ausserdem um so weniger bezweifelt werden, als auch der *o*-Oxybenzaldehyd bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ein Derivat des Hydrobenzoïns liefert.

Di-*o*-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid.

Aus dem Salicylaldehyd wird auf dem angegebenen Wege eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche bei 82° zu einem bei 30—40 mm Druck zwischen 215—220° unzersetzt siedenden, schwach nach Fenchel riechenden Oele schmilzt. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und wird von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn leicht aufgenommen. Sie lässt sich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren. Der Körper schmilzt genau bei derselben Temperatur wie der *o*-Oxybenzylalkohol, das Saligenin, und giebt auch mit concentrirter Schwefelsäure die nämliche charakteristische, rothe Farbenreaction. Er unterscheidet sich indessen von dem Saligenin durch Unlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten; auch wird er von Mineralsäuren nur äusserst schwierig angegriffen, während Saligenin dadurch mit grösster Leichtigkeit zu amorphem Saliretin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$, condensirt wird.

Die bei der Elementaranalyse der Substanz erhaltenen Zahlen lassen ersehen, dass dieselbe das innere Anhydrid eines Di-*o*-oxyhydrobenzöins und aus letzterem durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist.

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$
gibt $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₄	168	80.00	79.87
H ₁₀	10	4.76	4.99
O ₂	32	15.24	—
	210	100.00.	

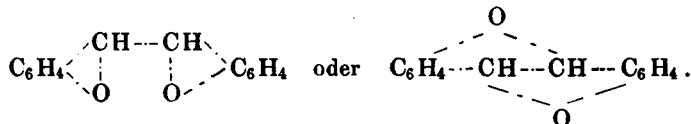
Ich vermuthete anfangs, es in der beschriebenen Substanz mit dem bis jetzt vergeblich gesuchten inneren Anhydrid des Saligenins:

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$, zu thun zu haben. Ein Blick auf die Werthe, welche sich aus der soeben angeführten Formel berechnen und die bei der Elementaranalyse des Condensationsproductes gefundenen Zahlen zeigt, dass diese Annahme auszuschliessen ist. Die obige Formel verlangt:

C ₇	84	79.24
H ₆	6	5.66
O	16	15.10
	106	100.00.

Ueberdies habe ich versucht, mir über die Molekulargrösse der Substanz durch Bestimmung ihrer Dampfdichte Aufschluss zu verschaffen. Der Körper verdampft unter gewöhnlichem Luftdruck selbst bei der Siedetemperatur des Diphenylamins ziemlich langsam; die unter Anwendung von Diphenylamin durch Luftverdrängung bestimmte Dampfdichte der Substanz hat in Folge dessen Werthe geliefert, welche, auf Luft bezogen, um circa 1.5 Einheiten zu hoch ausgefallen sind, immerhin aber ersehen lassen, dass als Molekularformel der Verbindung nur $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ in Frage kommen kann.

Die Zusammensetzung des Körpers ist durch eine der beiden folgenden Formeln wiederzugeben:



Die bezüglich der Bildung von inneren Anhydriden aus dihydroxylierten, organischen Verbindungen vorliegenden Erfahrungen machen es wahrscheinlich, dass die chemische Constitution der beschriebenen

Substanz der zweiten Formel entspricht. Ich schlage vor, das obige Condensationsproduct als Di-*o*-oxyhydrobenzoindiosoanhydrid zu bezeichnen.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass Benzaldehyd einerseits und Salicylaldehyd sowie Paraoxybenzaldehyd andererseits sich wesentlich verschieden bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig verhalten. Während der erstere durch diese Agentien leicht zu Benzylalkohol reducirt und danach in Benzylacetat umgewandelt wird, schreitet die Reduction bei den beiden aromatischen Oxyaldehyden nur bis zur Bildung hydrobenzoinartiger Substanzen vor. Aus den angeführten Beobachtungen erhellt ferner, dass der träg reagirende Paroxybenzaldehyd unter den bisher innegehaltenen Bedingungen auch durch Wasser und Natriumamalgam nur zu hydrobenzoinartigen Körpern reducirt wird. Um zu dem *p*-Oxybenzylalkohol zu gelangen, habe ich Natrium auf die alkoholische Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds wirken lassen und auf diesem Wege eine gut krystallisirende Verbindung erhalten, welche weit niedriger als die beiden isomeren Di-*p*-oxyhydrobenzoin schmilzt. Dieselbe giebt mit concentrirter Schwefelsäure, ebenso wie das Saligenin, eine schön rothe Farbenreaction, unterscheidet sich dadurch scharf von dem *p*-Oxybenzaldehyd und ist voraussichtlich der gesuchte *p*-Oxybenzylalkohol.

Es werden zur Zeit Versuche im hiesigen Laboratorium angestellt, um die Eigenschaften des *p*-Oxybenzylalkohols sowie die Bedingungen, unter denen derselbe aus dem *p*-Oxybenzaldehyd und auf anderen Wegen entsteht, genau festzustellen. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung wird später in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam reagiren die im Benzolkern substituirten Phenylacrylaldehyde noch träger als *p*-Oxybenzaldehyd. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass das Misslingen der oben erwähnten Versuche¹⁾: den Glucoferulaaldehyd durch Wasser und Natriumamalgam in Coniferin überzuführen, auf unvollständige Reduction des Glucoferulaaldehyds zurückzuführen ist. Ich hoffe, diese Frage in Bälde entscheiden zu können.

¹⁾ loco cit.