

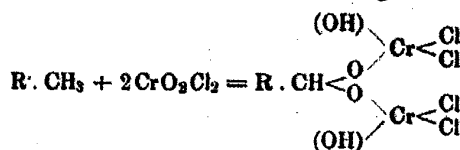
168. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction.

[Aus dem Laborat. der königl. techn. Hochschule München.]

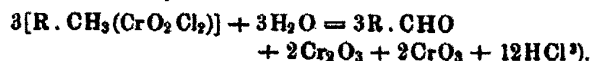
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Synthese von Indenderivaten aus Zimmtaldehyden setzt offenbar die Bildung von Hydrozimmtaldehyden voraus¹⁾. Es drängte sich uns daher der Versuch auf, zu prüfen, ob letztere nicht in ganz besonderem Grade zur Indenbildung befähigt seien.

Als einfachster Vertreter der Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe bot sich uns der Hydrozimmtaldehyd dar, welcher zum Inden selbst führen konnte und nach Etard²⁾ durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol dargestellt werden kann. Wie bei anderen Benzolhomologen soll sich auch in diesem Falle das Chromylchlorid an den Kohlenwasserstoff im Sinne der Gleichung



anlagern, und die entstandene Verbindung dann bei ihrer Zersetzung mit Wasser den Aldehyd liefern:



Wir wiederholten den Etard'schen Versuch.

Auf je 40 g Propylbenzol⁴⁾ nahmen wir 100 g Chromylchlorid, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, im Verhältniss von 15:100 oder auch von 10:100.

Die Zugabe der Chromylchloridlösung erfolgte in Portionen von ca. 15 g unter kräftigem Schütteln.

Die Reaction verläuft unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages. Erwärmung, deren Eintritt wir nur bei rascher Zugabe des Chromylchlorids beobachteten, wurde möglichst vermieden und in einem Falle sogar Eiskühlung angewendet, ohne dass jedoch das Endergebniss hierdurch eine Aenderung erfahren hätte.

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1942.

²⁾ Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, 252 u. ff.

³⁾ Etard, loc. cit.

⁴⁾ Dasselbe war nach der Methode von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 149, 324) aus Brombenzol und Propylbromid mittelst Natrium dargestellt worden. Es siedete zwischen 157–158° (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

Für das Eintragen des Chromylchlorids verbrauchten wir im Durchschnitt 7—8 Stunden. Nachher blieb das Reactionsproduct über Nacht stehen, wobei sich der oben erwähnte, sehr reichliche Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte. Die über demselben stehende Flüssigkeit war meist nur noch schwach bräunlichroth, in einigen Fällen auch fast ganz entfärbt.

Der Niederschlag wurde über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen¹⁾. Getrocknet stellt er ein hell chokoladenfarbendes Pulver dar, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit ansieht und sich dabei zersetzt. Um daraus den Aldehyd zu gewinnen, trugen wir ihn, wie Richter und Schüchner beim Cymol²⁾, noch feucht in kaltes Wasser ein. Die Zersetzung vollzieht sich dabei fast momentan unter Abscheidung eines gelben Oeles, welches sich gelöst in dem noch in reichlicher Menge vorhandenen Schwefelkohlenstoff am Boden des Gefäßes ansammelt. Die frei werdende Chromsäure machten wir durch sofortigen Zusatz einer genügenden Menge wässriger schwefliger Säure unschädlich.

Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff noch etwas von obigem Oel. Die Gesamtmenge desselben beträgt im Durchschnitt aus je 40 g Propylbenzol 35 g.

Um aus dem Oel den Hydrozimmtaldehyd zu gewinnen, schüttelten wir dasselbe mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumbisulfit; aber nur der kleinste Theil verbindet sich damit und scheidet sich in Form weisser Schüppchen aus³⁾.

Die getrocknete und mit Aether sorgfältig ausgewaschene Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt. Das daraus frei werdende Oel riecht stark nach Benzaldehyd und kann durch Uebertreiben mit Wasserdampf nahezu farblos erhalten werden. Bei der Destillation geht es zwischen 170—222° (uncorr.) über. Es zeigt die bekannten Reactionen der Aldehyde: reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und färbt fuchsin-schweflige Säure violettroth.

Beim Stehen an der Luft oxydirt es sich grösstentheils zu Benzoesäure. Schüttelt man es mit dem Fischer'schen Reagenz, so erstarrt es in kürzester Frist zu körnig krystallinischen, gelben Massen, welche

¹⁾ Lotztorer enthält beträchtliche Mengen eines gelben, nicht näher untersuchten Oeles.

²⁾ Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1933.

³⁾ Der nicht an Natriumbisulfit gehende Antheil ist ein chlorhaltiges, die Augen zu Thränen reizendes, gelbes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf in einen leicht flüchtigen und einen schwer flüchtigen Antheil gespalten werden kann. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht zum Abschluss gelangt.

beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol neben einem zweiten leichter löslichen Hydrazon, von dem später die Rede sein wird, in überwiegender Menge das schöne, in gelben Nadeln krystallisirende Phenylhydrizon des Benzaldehyds liefern (gefunden: Schmp. 154°).

Diese Ergebnisse weichen von denen Etard's erheblich ab. Dieser erwähnt nichts vom Benzaldehyd¹⁾, während wir denselben als Hauptbestandtheil des mit Natriumbisulfit combinirbaren Oeles erhielten. Mit Rücksicht auf Etard's Angaben glaubten wir aber doch, dass auch Hydrozimmtaldehyd entstanden sein müsste und unterwarfen daher das Oel, ohne dass wir es für nöthig gehalten hätten, den Benzaldehyd davon zu trennen, einem Condensationsversuch. Zu diesem Zwecke schüttelten wir dasselbe einige Augenblicke mit concentrirter Schwefelsäure von 140° und kühlten dann rasch ab. Die entstandene braune Flüssigkeit verdünnten wir mit Wasser und trieben dann einen Dampfstrom hindurch. Die Indene gehen nach unseren Erfahrungen mit Wasserdampf über und auch hier destillirte ein Körper über, der im Kühlrohr in weissen Blättchen erstarrte. Die anfänglich nur geringe Ausbeute konnte später dadurch erheblich vermehrt werden, dass wir statt concentrirter Schwefelsäure eine Mischung von 3 Volumen derselben mit 1 Volumen Wasser anwandten. Schüttelt man diese Mischung, so heiss wie dieselbe bei der Bereitung resultirt, mit dem obigen Oel, so erfüllt sich die Flüssigkeit alsbald in reichlicher Menge mit kleinen weissen Blättchen, welche durch Waschen mit kochendem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, event. unter Zuhilfenahme von Thierkohle, in farblosen Tafelchen vom Schmelzpunkt 123—124° erhalten werden können. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Benzol, schwer dagegen in kaltem Alkohol und Eisessig. Mit Brom entsteht ein in Alkohol und Eisessig sehr schwer lösliches, in weissen Blättchen krystallisirendes Bromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 234° (uncorr.) Kaliumpermanganat oxydirt in alkalischer Lösung zu Benzoesäure, Chromsäure in Eisessig zunächst zu Benzaldehyd. Die Analyse ergab:

Bei Anwendung von 0.1502 g Substanz, 0.5127 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

	Gefunden
C	93.09 pCt.
H	6.85 „

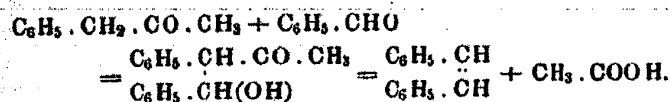
Diese Zahlen stimmen sehr gut zur Formel des Indens, welche 93.1 pCt. Kohlenstoff und 6.89 pCt. Wasserstoff erfordert. Der hohe Schmelzpunkt und das Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln lehrten indessen, dass Inden nicht vorliegen konnte. Es war vielmehr zu

¹⁾ Den bittermandelölartigen Geruch seines Productes bezieht Etard auf den Hydrozimmtaldehyd. Vergl. S. 254 seiner oben citirten Arbeit.

unserer Ueberraschung Stilben gebildet worden, welches eine dem Inden sehr naheliegende procentische Zusammensetzung hat:

	Berechnet		Gefunden
	für Inden	für Stilben	
C	93.10	93.33	93.09 pCt.
H	6.89	6.67	6.85 »

Wie aber konnte hier Stilben entstanden sein? Dass Hydrozimmtaldehyd, oder auch ein Gemisch desselben mit Benzaldehyd, Stilben geliefert haben sollte, war höchst unwahrscheinlich. Es drängte sich uns daher die Vermuthung auf, dass bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol statt des Hydrozimmtaldehydes ganz oder theilweise das mit demselben isomere Benzylmethylketon gebildet worden sein könnte. Die Bildung von Stilben war dann im Sinne folgender Gleichung möglich: •



Zur Prüfung dieser Annahme stellten wir Benzylmethylketon in der von Radziszewski¹⁾ beschriebenen Weise dar. Für sich allein giebt dasselbe unter den oben angegebenen Bedingungen nichts; als wir dasselbe aber gemischt mit Benzaldehyd einem Condensationsversuch unterwarfen, erhielten wir in der That Stilben. Wirklicher Hydrozimmtaldehyd — nach einer später zu beschreibenden Methode dargestellt — lieferte diesen Kohlenwasserstoff weder für sich allein, noch auch gemischt mit Benzaldehyd.

Zum weiteren Vergleich des Benzylmethylketons mit dem nach Etard erhaltenen Körper isolirten wir diesen, indem wir den beigemischten Benzaldehyd durch längeres Stehenlassen an der Luft zu Benzoesäure oxydirten und diese dann mit Sodalösung aufnahmen. Der Körper schwimmt dann letzterer als gelbes Oel auf und kann mittelst Aether leicht isolirt werden. Im Geruch erinnert er in ausgesprochener Weise an Benzylmethylketon. Für sich allein giebt er unter den bekannten Bedingungen Stilben nur in Spuren (offenbar in Folge noch etwas restirenden Benzaldehyds); in reichlicher Menge tritt dieses dagegen auf, wenn man ihm wieder Benzaldehyd hinzumischt. Da wir ihn in zu geringer Menge hatten, um ihn destilliren und analysirein erhalten zu können, so identificirten wir ihn mit dem Benzylmethylketon in Form seiner Phenylhydrazinverbindung. Dieselbe wurde in üblicher Weise dargestellt. Sie fällt zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch, namentlich beim

¹⁾ Radziszewski, Diese Berichte III, 198.

Kratzen mit einem Glasstab. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhielten wir sie in Flocken aus feinen, schwach gelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 83° ¹⁾. Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1045 g des frisch bereiteten Productes 12.2 ccm Stickstoff. Temperatur = 21° . Barometerstand = 727 mm.

Eine Elementaranalyse, die mit einem mehrere Stunden alten Product ausgeführt wurde, lieferte bei Anwendung von 0.0866 g Substanz 0.2571 g Kohlensäure und 0.0599 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_8 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_3}{\underset{ }{C}} = N \cdot NH \cdot C_6H_5$
	I.	II.	
C	80.96	—	80.36 pCt.
H	7.68	—	7.14 „
N	—	12.76	12.50 „

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid giebt das Hydrazon eine rothviolette Färbung. War es bei Anstellung dieses Versuches schon längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt, so färbte es sich auf Zusatz der concentrirten Schwefelsäure schön carminroth. Genau so verhielt sich auch das Phenylhydrazon aus dem nach Radziszewski dargestellten Benzylmethylketon, nur, dass wir den Schmelzpunkt desselben statt bei 83° zu 85° fanden. Wir schreiben diese geringe Abweichung der grösseren Reinheit des letzteren Productes zu. Ein Zweifel an der Identität beider Hydrazone erscheint uns ausgeschlossen.

Hydrozimmtaldehyd fehlte in dem nach Etard's Verfahren erhaltenen Product gänzlich. Es geht dies daraus hervor, dass dasselbe bei der Oxydation an der Luft reine Benzoësäure vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$ lieferte. Wäre Hydrozimmtaldehyd vorhanden gewesen, so hätte nach unseren Erfahrungen bei mehrtägigem Stehen des Gemisches an der Luft neben Benzoësäure eine gewisse Menge Hydrozimmtsäure entstehen müssen, welche den Schmelzpunkt der Benzoësäure sicher sehr bedeutend herabgedrückt hätte. Ein weiterer Umstand, welcher gegen das Vorhandensein von Hydrozimmtaldehyd spricht, ist folgender:

Bringt man in ein Gemisch von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, welches noch die Mischungstemperatur hat, eine Spur Hydrozimmtaldehyd, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel orange-roth und erscheint im durchfallenden Lichte schön rosa bis carminroth, namentlich beim Schütteln. Behandelt man dagegen das nach Etard erhaltene Product in dieser Weise, so erhält man die Carminfärbung nicht. Dieselbe entwickelt sich aber sofort, wenn man etwas Hydrozimmtaldehyd hinzufügt.

¹⁾ Vgl. Trenckler, Ann. Chem. Pharm. 248, 110.

Die Etard'sche Reaction, welche bisher als eine solche galt, welche zu Aldehyden führt, hatte also in unserem Falle ein Keton geliefert. Es war daher naheliegend, anzunehmen, dass auch beim Cymol und Aethylbenzol, trotz der entgegenstehenden Angaben von Etard ¹⁾, sowie von Richter und Schüchner ²⁾, statt Aldehyden Ketone entstanden sein konnten, und zwar war dies um so glaubhafter, als auch Paternò und Scichilone ³⁾, sowie Errera ⁴⁾ in ihren Arbeiten über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol zu dieser Annahme gedrängt worden.

Unsere Versuche haben nun in der That ergeben, dass in all' diesen Fällen Ketone auftreten. Nebenbei entstehen allerdings auch Aldehyde, aber nur beim Aethylbenzol wird der nach Etard's Regel zu erwartende Phenyläthylaldehyd gebildet, beim Cymol dagegen der Aldehyd der Paramethylhydratropasäure.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol.

Das von uns verwendete Cymol war durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Campher gewonnen worden. Es siedete zwischen 172.5—174.5° (corr. und rad.).

Auf 1 Mol. Cymol nahmen wir 2 Mol. Chromylchlorid, beide gelöst in Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 1 : 10.

Der Verlauf der Reaction entsprach im Allgemeinen dem oben ausführlich beschriebenen Verlauf der Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol. Wir fanden aber, dass die Reaction mit Cymol energischer vor sich geht. Durch Zersetzung des Chromylchloridniederschlags mit Wasser erhielten wir ein gelbes Oel, welches durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit in einen darin löslichen und einen zweiten darin unlöslichen Theil zerlegt werden konnte. Auch Richter und Schüchner ⁵⁾ haben neben dem in Bisulfit löslichen Antheil einen darin unlöslichen erhalten. Letzterer trat aber nach den Angaben der genannten Forscher in so geringer Menge auf, dass sie ihn nicht näher untersuchen konnten. Wir dagegen erhielten beide in ungefähr derselben Ausbeute, machten also dieselben Erfahrungen wie Errera ⁶⁾.

Das aus der Bisulfitverbindung durch Erwärmen mit Sodalösung regenerirte Product ging zwischen 208 und 250° (uncorr.) über und

¹⁾ Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, S. 256—264.

²⁾ Richter und Schüchner, Diese Berichte XVII, 1930.

³⁾ Paternò und Scichilone, Diese Berichte XIV, 525.

⁴⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff.

⁵⁾ Richter und Schüchner, Diese Berichte XVII, 1932.

⁶⁾ Errera, loc. cit.

lieferte geringe Mengen einer krystallisirten Säure vom Schmelzpunkt 173° (uncorr.)¹⁾. Die Bisulfidverbindung wurde daher aus dem Destillat nochmals dargestellt, die anhaftenden nicht ganz unbeträchtlichen öligen Bestandtheile sorgfältig mittelst Aether gewaschen und nun daraus ein Oel regenerirt, das nach der Destillation mit Wasserdampf zwischen $222-224^{\circ}$ (corr. und red.) überging, also fast genau innerhalb der von Richter und Schüchner angegebenen Grenzen. Dasselbe ist farblos und erinnert in seinem Geruch an Paratolylaldehyd. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung und färbt fuchsinschweflige Säure bei kurzem Schütteln intensiv violettroth.

Die Analyse ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1675 g Substanz 0.4968 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.

II. Bei Anwendung von 0.1698 g Substanz 0.5045 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
C	80.89	81.03	81.08 pCt.
H	8.71	8.64	8.10 »

Es ist also sicher, dass das erhaltene Product identisch ist mit dem von Richter und Schüchner als Paramethylhydrozimmtaldehyd beschriebenen Körper. Richter und Schüchner geben nun an, dass ihr Aldehyd durch Silberoxyd schwierig zu einer (theilweise ölig bleibenden) Säure oxydirt werde; eine Beschreibung derselben haben die genannten Forscher aber nicht gegeben. Wir gelangten durch mehrtägiges Kochen einer alkoholischen Lösung unseres Productes mit Silberoxyd ebenfalls zu einer Säure und zwar erhielten wir dieselbe in relativ guter Ausbeute (ca. 60 pCt.). Die Säure schmilzt zwischen $40-41^{\circ}$ und besitzt die empirische Zusammensetzung einer Methylhydrozimmtsäure.

I. 0.1718 g Substanz gaben 0.1142 g Wasser und 0.4582 g Kohlensäure.

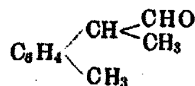
II. 0.2142 g Säure gaben 0.1467 g Wasser und 0.5740 g Kohlensäure.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
C	72.74	73.08	73.17 pCt.
H	7.38	7.61	7.31 »

¹⁾ Dieselbe dürfte Paratolylsäure sein und ist wahrscheinlich auf Paratolylaldehyd zurückzuführen, der dem Product beigemischt ist und hier die Stelle des Benzaldehyds vertritt. Lässt man den bisulfidlöslichen Antheil mehrere Tage in einer Sauerstoffatmosphäre stehen, so erhält man ebenfalls geringe Mengen einer bei 173° (corr.) schmelzenden Säure.

Dieselbe ist aber auf Grund ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht identisch mit der Paramethylhydrozimmtsäure; denn für letztere fand v. Gerichten¹⁾ den Schmelzpunkt 108°. Um jedoch ganz sicher zu sein, liessen wir diese Säure von Hrn. Young synthetisch darstellen und zwar durch Reduction von Paramethylzimmtsäure mittelst Jodwasserstoff. Hr. Young fand den Schmelzpunkt der ganz reinen Säure zu 116°.

Der Aldehyd von Richter und Schüchner kann demnach kein Paramethylhydrozimtaldehyd sein. Wir wiesen dies auch noch durch den Vergleich mit dem wahren Paramethylhydrozimtaldehyd nach. Letzterer wurde von Hrn. Young durch trockene Destillation von paramethylhydrozimtsaurem und Ameisensaurem Kalk dargestellt und durch die Oxydation zur zugehörigen Säure beim Stehen an der Luft mit Sicherheit identificirt. Er entspricht in seinen Eigenschaften ganz den übrigen von uns dargestellten später zu beschreibenden Aldehyden der Hydrozimmtsäurereihe und ist völlig verschieden von dem Aldehyd von Richter und Schüchner. Für diesen bleibt, da er mit Rücksicht auf die aus ihm bei der Oxydation mit Silberoxyd entstehende Säure weder Cuminaldehyd noch Normalpropylbenzaldehyd sein kann, nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nur die Formel:



übrig. Derselbe muss also unter Umlagerung der normalen Propylgruppe des Cymols in die Isopropylgruppe entstanden sein und die daraus erhaltene Säure wäre also die bisher noch unbekannte Paramethylhydratropasäure.

Neben dem Paramethylhydratropaaldehyd entsteht, wie bereits erwähnt, ein in Natriumbisulfid nicht lösliches Oel, dessen endgültige Untersuchung wir von Errera²⁾ zu erwarten haben. Wir konnten daraus, wie Errera, eine Fraction isoliren, die im Wesentlichen zwischen 220—226° (corr. und red.) siedet, dagegen zeigte das von uns aus dieser Fraction dargestellte Phenylhydrason den Schmelzpunkt 88—89°, während Errera 75° angiebt.

Der Körper hat nach Errera die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ und wir halten ihn für ein Keton. Es scheint uns das noch unbekannte Paratolyläthylketon zu sein, weil es sich, wie Acetophenon, nicht mit Bisulfid verbindet und mit Bittermandelöl nicht zu einem Stilben-

¹⁾ v. Gerichten, diese Berichte XIII, 1719.

²⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff.

derivat condensirt werden konnte. Es rüthet fuchsinschweflige Säure nicht und ist sehr widerstandsfähig gegen Silberoxyd¹⁾.

Einwirkung von Chromylechlorid auf Aethylbenzol.

Zu den Benzolkohlenwasserstoffen mit längeren Seitenketten, auf welche Etard Chromylechlorid hat einwirken lassen, gehört auch noch Aethylbenzol. Etard²⁾ fand als Einwirkungsproduct Phenyläthylaldehyd. Wir mussten nach unseren Erfahrungen auch noch das Auftreten von Acetophenon erwarten. In der That wurden wir in dieser Voraussetzung nicht getäuscht. Es gelang uns, aus dem nicht mit Natriumbisulfid sich combinirenden Antheil des Reactionsproductes ziemlich beträchtliche Mengen Acetophenon zu isoliren. Dasselbe wurde durch seinen Geruch, seinen Schmelzpunkt (20.5°), sowie durch sein Hydrazon (Schmelzpunkt 105°) mit Sicherheit identificirt. — An dem Auftreten des Phenyläthylaldehyds, welcher in die Natriumbisulfidlösung geht und daraus in der gewöhnlichen Weise regenerirt werden kann, können wir nach den Eigenschaften des Reactionsproductes wohl nicht zweifeln. Daneben war mit Rücksicht auf den starken, bittermandelölartigen Geruch des erhaltenen Productes offenbar Benzaldehyd vorhanden. Etard behauptet zwar, dass der Bittermandelgeruch dem Phenyläthylaldehyd eigenthümlich ist³⁾, wir haben denselben jedoch beim Arbeiten mit diesem Aldehyd nie bemerkt⁴⁾.

¹⁾ Wir erhielten indess hierbei in ganz geringer Menge eine Säure, die wir mit Rücksicht auf ihren zu 173° (uncorr.) gefundenen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften für Paratolylsäure halten. Dass auch Ketone der Oxydation mit Ag₂O nicht ganz widerstehen, zeigte ein Versuch, den wir durch Hrn. Young mit Acetophenon ausführen liessen. Es bildete sich hierbei etwas Benzoesäure.

²⁾ Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, Seite 246 u. ff.

³⁾ Etard, loc. cit. Seite 249.

⁴⁾ An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, dass das Phenylnaphtalin, welches Zincke aus Phenyläthylaldehyd resp. Styrolenalkohol durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten hat (vergl. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 226, 23—59 und 240, 137—146), schon mehrere Jahre früher von Erlenmeyer aus Phenylmilchsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt worden ist. (Vergl. diese Ber. XIII, 304.) Zwar haben die analytischen Zahlen des höchst schwer verbrennlichen Körpers Erlenmeyer damals zu einer anderen Auffassung der Constitution des Körpers geführt; es kann aber nach den analytischen Ergebnissen (gef. C = 93.98 pCt. H = 6.61 pCt., ber. für C₁₆H₁₂ C = 94.1 pCt. H = 5.88 pCt.) des im hiesigen Laboratorium neuerdings aus Phenylmilchsäure dargestellten Körpers und dessen Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, wobei das von Zincke loc. cit. beschriebene Chinon entsteht, ein Zweifel an der Identität nicht bestehen.

Das in Vergleich gezogene Phenylnaphtalin verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Zincke und sprechen hiermit demselben unseren verbindlichsten Dank aus.

Unsere im Vorstehenden niedergelegten Erfahrungen über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten zeigen, dass die Etard'sche Reaction anders aufgefasst werden muss als bisher.

Nur die Methylbenzole geben, der Etard'schen Reaction unterworfen, regelmässig die entsprechenden Aldehyde; Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten aber nicht. Hier treten — wenigstens in den von uns untersuchten Fällen — Ketone als Regel auf und nur bisweilen der entsprechende Aldehyd.

A n h a n g .

Die Reaction, welche uns von einem Gemisch von Benzylmethylketon und Benzaldehyd zum Stilben führte, scheint sowohl nach der Seite des Aldehyds als nach der des Ketons einer Verallgemeinerung fähig zu sein.

Durch Condensation von Benzylmethylketon mit *m*-Chlorbenzaldehyd erhielten wir einen in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 73—74° krystallisirenden Körper, welcher *m*-Chlorstilben sein dürfte (derselbe ist noch nicht analysirt worden).

Verwendeten wir bei der Reaction statt des Benzylmethylketons das nach demselben Plan gebaute Desoxybenzoin, so erhielten wir Stilben und Benzoesäure. Da wir nachweisen konnten, dass letztere aus Desoxybenzoin allein nicht entsteht und auch Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen nicht entfernt so reichliche Mengen Benzoesäure liefert, wie das Gemisch, so ist die Benzoesäure ein integrirendes Product der Reaction und unsere oben gegebene Interpretation der Stilbenbildung aus Benzylmethylketon und Benzaldehyd erscheint genügend gestützt.

164. W. v. Miller und G. Rohde: Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus unserer vorstehenden Abhandlung geht hervor, dass die in der Literatur verzeichneten Angaben über Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe zu streichen sind.

Im Nachstehenden möchten wir uns nun erlauben, einige ächte Vertreter dieser bisher unbekanntten Klasse von Aldehyden vorzuführen.

Als gemeinsame Merkmale derselben heben wir ausser den übrigen allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde hervor:

1. einen sehr charakteristischen, äusserst angenehmen Geruch, der uns an Flieder oder Jasmin erinnerte;

2. die Fähigkeit mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure Flüssigkeiten zu geben, die im durchfallenden Licht mehr oder weniger intensiv rosa bis carminroth gefärbt sind.

Wie die übrigen Aldehyde gehen sie bei längerem Stehen an der Luft glatt in die zugehörige Säure über.

1. Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Derselbe wurde auf unsere Veranlassung von Hrn. Dr. Gerdeissen durch trockene Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsäurem und ameisensaurem Kalk dargestellt.

Hr. Dr. Gerdeissen wird später über die Einzelheiten seiner Arbeit selbst berichten. Wir möchten hier nur hervorheben, dass derselbe ein Oel ist, das sich in seinen Eigenschaften eng den nachfolgend beschriebenen Aldehyden anschliesst und durch seine procentische Zusammensetzung; sowie durch den glatten Uebergang in Hydrozimmtsäure bei längerem Stehen an der Luft mit Sicherheit als Hydrozimmtaldehyd bestimmt werden konnte.



2. α -Methylhydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_3}{CH} \cdot CHO$.

Dieser Aldehyd wurde von uns durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von α -methylhydrozimmtsäurem Kalk und der doppelten theoretischen Menge ameisensaurem Kalk dargestellt¹⁾.

Die Isolirung desselben erfolgte durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der öligen Antheile der Destillationsproducte mittelst Natriumbisulfatlösung, wobei sich die Bisulfatverbindung in sehr kleinen, weissen, fettglänzenden Schüppchen abscheidet.

Durch sorgfältiges Auswaschen mit Aether wurde die abfiltrirte und getrocknete Bisulfatverbindung von anhaftenden, öligen Bestandtheilen befreit und sodann durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt.

Der Aldehyd scheidet sich hierbei als ein gelbliches, angenehm flüchtig riechendes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Er wurde mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung über entwässertem schwefelsauren Natron getrocknet und sodann der Destillation unterworfen. Er ging vollkommen farblos über. Sein Siedepunkt wurde bei wiederholten Destillationen im Mittel zu $226 - 227^\circ$ (corr. und red.) gefunden. Die Ausbeute an destillirtem Aldehyd betrug im Durchschnitt 4 g aus 40 g α -Methylhydrozimmtsäure.

¹⁾ Die α -Methylhydrozimmtsäure hatten wir durch Reduction der entsprechenden Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam dargestellt. Sie entsprach in ihren Eigenschaften den Angaben von Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 181.

Die Analyse ergab:

- I. bei Anwendung von 0.1634 g Substanz 0.5003 g Kohlensäure und 0.1250 g Wasser.
 II. bei Anwendung von 0.1408 g Substanz 0.4169 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHO$
C	81.02	80.75	81.08 pCt.
H	8.24	8.30	8.10 „

Der Aldehyd färbt fuchsinschweflige Säure nach kurzem Schütteln schön veilchenfarbig.

Mit ammoniakalischer Silberlösung längere Zeit (10 Minuten) im siedenden Wasserbade erhitzt, liefert er einen Silberspiegel¹⁾. Trägt man einen Tropfen des Aldehyds in eine Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser ein, so färbt sich die Schwefelsäure leuchtend orange und erscheint im durchfallenden Lichte, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit, deutlich rosa.

Beim Stehen an der Luft oxydirt sich der Aldehyd langsam zu α -Methylhydrozimmtsäure.

Wir verfahren hierzu in der Weise, dass wir denselben in dünner Schicht auf Uhrgläser ausgossen und dann mehrere Wochen sich selbst überliessen; setzten wir dann die Flüssigkeit einige Minuten der Winterkälte aus und säeten einige Stäubchen α -Methylhydrozimmtsäure ein, so erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer compacten Krystallmasse, welche durch ihren Schmelzpunkt (gef. 37°) und ihre Befähigung sich durch conc. Schwefelsäure zu Methylhydrindon²⁾ condensiren zu lassen, mit Sicherheit als α -Methylhydrozimmtsäure charakterisirt werden konnte.

Das Phenylhydrazon und das Anilid des α -Methylhydrozimmtaldehyds konnten wir nur als Oele erhalten, die wir nicht näher untersucht haben.

¹⁾ Wendet man eine ammon-alkalische Silberlösung an (vgl. unsere diesbezüglichen Angaben beim *m* Nitro- α -Äthylzimttaldehyd, diese Berichte XXII, 1839), so erfolgt die Spiegelbildung rascher. Doch ist in diesem Falle leicht ein Irrthum möglich, da ammon-alkalische Silberlösung auch für sich allein bei längerem Erhitzen im siedenden Wasserbade einen Silberspiegel liefert. Zunächst bildet sich in diesem Falle eine schwarze, spiegelnde Abscheidung von Berthollet'schem Knallsilber und diese zersetzt sich dann bei längerem Erhitzen unter Bildung des Silberspiegels.

²⁾ Vgl. unsere Abhandlung: Zur Synthese von Indenderivaten, Ber. 22, 1830 und ff. Näheres über diese und entsprechende Condensationen behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

3. Metachlorhydrozimtaldehyd: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$

Derselbe wurde durch trockene Destillation einer innigen Mischung von metachlorhydrozimtsaurem Kalk mit der doppelten theoretischen Menge Ameisensäure Kalk gewonnen und in analoger Weise wie der α -Methylhydrozimtaldehyd isolirt.

Destillirt bildet er ein farbloses Oel. Der Geruch ist dem des α -Methylhydrozimtaldehyds sehr ähnlich.

Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ergab ca. 240° (uncorr.).

Bei der Verbrennung lieferten 0,2775 g Substanz 0,6510 g CO_2 und 0,1382 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$
C	63,98	64,09 pCt.
H	5,53	5,34 "

Der Aldehyd besitzt alle charakteristischen Eigenschaften seiner Gruppe. In besonders hohem Grade besitzt er die Fähigkeit, concentrirte Schwefelsäure schön rosa bis carminroth zu färben.

Bei längerem Stehen (auch in verschlossenen Gefäßen) scheidet er schön ausgebildete Krystalle von *m*-Chlorhydrozimtsäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt (73°) und ihre Befähigung zur Indonbildung¹⁾ mit Sicherheit identificirt wurde.

4. Paramethylhydrozimtaldehyd: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Denselben liessen wir durch Herrn Young durch trockene Destillation eines Gemisches von paramethylhydrozimtsaurem und Ameisensäure Kalk darstellen.

Er ist ein Oel und zeigt in allen Eigenschaften die vollständigste Uebereinstimmung mit den vorigen Aldehyden.

Identificirt wurde er durch seine Oxydation zu der schon in der vorigen Abhandlung erwähnten, bei 116° schmelzenden Paramethylhydrozimtsäure beim Stehen an der Luft.

Näheres über diesen Aldehyd sowie über die zugehörige Säure wird Herr Young in einer besonderen Abhandlung mittheilen.

¹⁾ Vergl. das oben beim α -Methylhydrozimtaldehyd Gesagte.