

Interessante Methode der Darstellung formylierter Verbindungen.

Es ist eine Erquickung für den Chemiker, wenn er unter dem Wust von Arbeiten, womit jetzt die chemische Literatur überladen ist, und welche, nach Schablonen ausgeführt, meist kaum etwas mehr erkennen lassen, als dass die Autoren einige manuelle chemische Fertigkeit besitzen, mitunter einer Arbeit begegnet, welche eine gute neue Idee, oder eine brauchbare Methode zur Gewinnung bekannter oder neuer chemischer Verbindungen enthält.

Solch' erfreulichen Eindruck macht die kleine Notiz „über eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde“, welche unlängst K. Reimer in den diesjährigen Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft S. 423 veröffentlicht hat. Derselbe berichtet darin über die ihm gelungene Umwandlung des Phenols durch Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge, d. i. durch nascirende Ameisensäure in alkalischer Lösung, in Salicylaldehyd, er theilt ferner mit, dass Kresol bei gleicher Behandlung ein ähnliches Aldehyd liefert, und dass aus Guajacol unter denselben Verhältnissen Vanillin entsteht. Er spricht zugleich die Vermuthung aus, dass vierfach Chlorkohlenstoff und Methylenchlorid, oder Brom- und Jodmethylen, ähnliche Reactionen bewirken.

Herr Reimer hat durch seine Versuche die Chemie mit einer neuen Methode zur Gewinnung chemischer Verbindungen bereichert, die um so werthvoller ist, als der Verlauf der Reaction über die chemische Constitution der betreffenden Körper viel Licht zu verbreiten verspricht. Derselbe hat sich zur Fortsetzung und weiteren Ausdehnung seiner Arbeit mit Hrn. F. Tiemann vereinigt; beide haben über die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft S. 824 und S. 1268 ff. zwei weitere Abhandlungen publicirt:

„Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate“ und: „Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung“.

Wenn ich hier den sachlichen Inhalt dieser beiden Abhandlungen wiedergebe, so thue ich das sowohl mit Rücksicht auf die Leser dieses Journals, wie auch um der Sache willen. Ich will den Lesern die Lectüre derselben dadurch erleichtern, dass ich das Thatsächliche — denn nur dieses hat Werth — aus dem dasselbe einhüllenden Ballast von Phrasen und von zum Theil unverständlichen theoretischen Ergiessungen herauschäle und in einfacher Gestalt ungeschminkt wiedergebe; und ich will die Sache fördern dadurch, dass ich über den Sachverhalt ohne jede vorgefasste Meinung referire.

Versuche von K. Reimer und F. Tiemann.

Lässt man zu einer Lösung von 10 Theilen Phenol und 20 Theilen Natronhydrat in 30—35 Theilen Wasser, welche in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf 50—60° erwärmt ist, durch ein Trichterrohr allmählich unter fortwährendem Umschütteln 15 Theile Chloroform fliessen, so färbt sich die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit vorübergehend blau- oder rothviolett und zuletzt dauernd tief roth. Nachdem das Gemisch eine halbe Stunde im Sieden erhalten worden ist, wird die geringe Menge unzersetzten Chloroforms abdestillirt und die rothe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction versetzt. Dabei scheidet sich ein dickflüssiges, roth gefärbtes, deutlich nach Salicylaldehyd riechendes Oel ab; dasselbe wird mit in die saure Flüssigkeit eingeleitetem Wasserdampf abdestillirt.¹⁾

¹⁾ Wenn man genau nach obiger Vorschrift arbeitet, so bekommt man eine schlechte Ausbeute; der grösste Theil des Chloroforms und des Phenols bleiben unzersetzt, und zwar deshalb, weil die Natronlösung zu concentrirt ist. Nachdem die Hälfte des Chloroforms ein-

Aus dem Destillat, welches ausser Wasser und dem Salicylaldehyd noch Phenol enthält, werden die beiden letzteren mit Aether ausgezogen. Diese ätherische Lösung giebt beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron an diese das Salicylaldehyd ab, welches daraus auf bekannte Weise wieder frei gemacht wird.

Die rothe Flüssigkeit, aus welcher Salicylaldehyd und
getragen ist, wird die Masse breiig, und von da an bleibt das Chloroform fast ohne Wirkung, auch wenn man, statt einer halben, eine ganze Stunde erhitzt.

Eine viel bessere Ausbeute erhielt ich, als ich bei einer zweiten Darstellung dem breiig gewordenen Gemisch von 50 Grm. reinsten Phenols, 100 Grm. Natronhydrat und 170 Grm. Wasser, nachdem alles Chloroform (75 Grm.) eingetragen war, noch so viel Wasser zufügte, dass nach halbstündigem Erhitzen auf 60° eine klare rothbraune Flüssigkeit resultirte, und als diese dann noch gegen 2 Stunden in der mit Rückflusskühler verbundenen Retorte im Kochen erhalten wurde.

Vielleicht haben die Hrn. Reimer und Tiemann ein stark wasserhaltiges Natronhydrat zu ihren Versuchen benutzt.

Ich habe ferner niemals beobachtet, dass die Mischung von wässriger Natronlauge und Phenol beim Eintragen von Chloroform eine blauviolette, überhaupt eine in's Bläuliche spielende Farbe annahm. -- Bei Anwendung von reinem, bei 42° schmelzendem Phenol färbt sich die alkalische Flüssigkeit anfangs schön hellroth, hernach gelb und schliesslich rothbraun; auch bildet sich nachher viel weniger von dem zähen Harz, und die davon abfiltrirte Lösung des Paraoxybenzöaldehyds ist viel heller, als bei Benutzung des gewöhnlichen käuflichen krystallisirten Phenols.

An Stelle des Chloroforms lässt sich auch Chloralhydrat anwenden, welches beim Erhitzen mit Kalilauge zwei Mol. Ameisensäure liefert. Wenn man eine klare kalte Lösung von Chloralhydrat, Phenol und Wasser mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von Kalihydrat in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte vermischt und nachher im Wasserbade langsam erhitzt, so beginnt zwischen 60 und 70° die Reaction; das frei werdende Chloroform ist nach zweistündigem Erhitzen auf jene Temperatur, zuletzt auf 100°, ganz consumirt. Ich habe auf diese Weise eine reichliche Menge von Salicylaldehyd und Paraoxybenzöaldehyd neben wenig Harz erhalten.

Vielleicht eignet sich das Chloral eben so auch zum Formyliren der Salicylsäure, Paraoxybenzöensäure u. a. Ich habe in dieser Richtung weitere Versuche nicht angestellt, um den Hrn. Reimer und Tiemann nicht vorzugreifen.

H. K.

Phenol abdestillirten, enthält ausser dem rothen Farbstoff noch ein zweites Aldehyd, nämlich das der Paraoxybenzoesäure. Man filtrirt dieselbe noch heiss durch ein genässtes Filter, welches das bei dieser Temperatur weiche ölartige Harz zurückhält. Aus dem schwach gelbroth gefärbten Filtrat nimmt Aether beim Schütteln das Paraoxybenzaldehyd leicht auf. Dasselbe bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in sternförmig gruppirten, meist gelb oder gelbroth gefärbten Nadeln krystallisirt zurück. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist es leicht zu reinigen; es krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Nadeln.

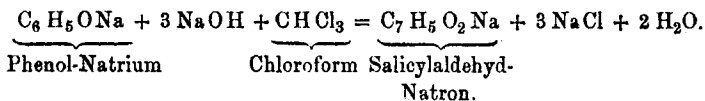
Das Paraoxybenzaldehyd ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, leichter in heissem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron vollständig entzogen, ohne dass die entstandene Verbindung auskrystallisirt.

Die wässrige Lösung des Paraoxybenzaldehyds wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. — Unter dem Einfluss oxydirender Agentien, am leichtesten durch Schmelzen mit Kalihydrat bei gelinder Temperatur, geht dies Aldehyd leicht in Paraoxybenzoesäure über. Ueberhaupt stimmt die Verbindung in ihren Eigenschaften und Verhalten mit dem Paraoxybenzaldehyd überein, welches Bücking¹⁾ aus Anisaldehyd dargestellt hat; nur der Schmelzpunkt 115 — 116° ist um einige Grade höher, als Bücking angiebt.

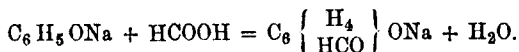
Bei obiger Behandlung des Phenols in alkalischer Lösung mit Chloroform entstehen Salicylaldehyd und Paraoxybenzoesäure immer zugleich neben einander, gleichviel ob die Reaction mit Kalilauge oder Natronlauge bewerkstelligt ist. Ob mehr von dem einen oder anderen Aldehyd gebildet wird scheint weit mehr von der Temperatur und den Concentrationsverhältnissen abhängig zu sein, als von der Natur des angewandten Alkalis.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9. 527.

Die Umwandlung des Phenols in jene Aldehyde verläuft im Sinne folgender Gleichung:

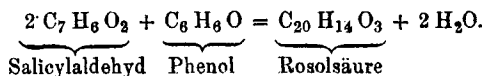


Es ist offenbar, wie auch Reimer und Tiemann aussprechen, die aus Chloroform und Natronlauge entstehende Ameisensäure, welche im nascirenden Zustande mit Phenol-Natrium sich in Wasser und die Natriumverbindung des Salicyl- resp. Paraoxybenzoë-Aldehyds umsetzt:



Der Process besteht in der Substitution eines Wasserstoffatoms des Phenols durch das Radical der Ameisensäure, Formyl: HCO. —

Das erwähnte rothe Harz, welches neben jenen beiden Aldehyden bei Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenol entsteht, halten Reimer und Tiemann für Rosolsäure. Sie vermuthen, dass diese Rosolsäure durch Vereinigung der Elemente von 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Phenol unter Ausgabe von 2 Mol. Wasser entsteht, und geben dafür folgende Gleichung:



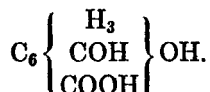
Sie weisen zugleich darauf hin, dass Liebermann und Schwarzer¹⁾ Rosolsäure aus Salicylaldehyd und Phenol mittelst Schwefelsäure dargestellt haben.

Reimer und Tiemann haben ihre Untersuchung über das Verhalten der aus Chloroform durch Natronlauge nascirenden Ameisensäure auf Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ausgedehnt und gefunden, dass auch in diesen Verbindungen noch je ein Atom Wasserstoff durch Formyl vertreten werden kann. Die gewonnenen interessanten Resultate sind folgende:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 9, 800.

Einwirkung von nascirender Ameisensäure in alkalischer Lösung auf Salicylsäure.

Wie bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösung von Phenol zwei formylierte Phenole, das Salicylaldehyd und das Aldehyd der Paraoxybenzoësäure entstehen, so werden auch aus der Salicylsäure bei gleicher Behandlung zwei formylierte Salicylsäuren erhalten, nämlich die Formylsalicylsäure und die Para-Formylsalicylsäure,¹⁾ d. h. Salicylsäure, worin zwei verschiedene Wasserstoffatome durch Formyl substituirt sind:



Beide unterscheiden sich u. A. durch ihre Löslichkeit in Wasser — die Formylsalicylsäure ist bedeutend löslicher in kaltem Wasser als die andere — und durch das Verhalten beim Erhitzen ihrer Kalksalze mit Kalkhydrat. Die Formylsalicylsäure liefert dabei das Salicylaldehyd, die Para-Formylsalicylsäure das Paraoxybenzoëaldehyd.

Diese beiden formylierten Säuren entstehen aus der Salicylsäure, wenn man 14 Theile derselben und 25 Theile Natronhydrat in 50 Theilen Wasser löst, die Lösung mit 15 Theilen Chloroform versetzt und das Gemisch in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 5—6 Stunden lang kocht. Das Produkt wird hernach mit der 6—8fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, welche darin einen gelben Niederschlag erzeugt. Das Ganze, mit diesem Niederschlag, wird darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, worin sich jene Fällung leicht löst. Nachdem von dieser ätherischen Lösung ein Theil des Aethers durch Destillation entfernt ist, wird die rückständige Aetherlösung, welche die entstandenen beiden formylierten Säuren nebst

¹⁾ Reimer und Tiemann haben die Formylsalicylsäure als Orthoaldehydosalicylsäure und die Para-Formylsalicylsäure als Paraldehydosalicylsäure beschrieben. H. K.

etwas unverändert gebliebener Salicylsäure enthält, mit wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Kali geschüttelt. Diese nimmt die formylirten Säuren auf, während die oben aufschwimmende Aetherschicht die Salicylsäure und etwas harzige Verunreinigungen zurückhält.

Die von letzterer getrennte wässrige Salzlösung, zur Zersetzung des sauren schwefligsauren Natrons mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, setzt einen grossen Theil der Para-Formylsalicylsäure als krystallinischen Niederschlag ab.

Die nach dem Erkalten davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die,

Formylsalicylsäure, mit noch etwas Para-Formylsalicylsäure gemengt. Die durch wiederholtes Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether gewonnene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine weisse krystallinische Masse. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus siedendem Wasser, wovon zum Lösen eine so geringe Menge genommen wurde, dass immer ein Theil der festen Substanz ungelöst zurückblieb, wurde die Formylsalicylsäure rein erhalten.

Die Formylsalicylsäure krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung ähnlich der Salicylsäure in verfilzten Nadeln, wovon das Ganze schliesslich zu einer weissen Krystallmasse gesteht. Sie schmilzt bei 166° (uncorr.) und lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen auf eine etwas höhere Temperatur unzersetzt sublimiren. — Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb durch Eisenchlorid roth gefärbt, aber nicht so tief dunkelroth, wie die Para-Formylsalicylsäure. — Sie treibt die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron aus und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einer Doppelverbindung, welche nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösung krystallisirt.

Ihr Kalksalz ist in Wasser leicht löslich. Wird das zur Trockne gebrachte Salz mit einer der darin enthaltenen Kalkmenge äquivalenten Menge Kalkhydrat und mit dem drei- bis vierfachen Volumen reinen Sandes vermischt,

darauf das Gemenge in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen, so geht ein stark nach Salicylaldehyd riechendes, selbst beim längeren Stehen nicht erstarrendes Oel über, welches neben Salicylaldehyd noch etwas Phenol enthält. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit saurem schwefligsaurem Natron etc. können beide getrennt und kann ersteres mit den bekannten Eigenschaften rein dargestellt werden.

Die Para-Formylsalicylsäure, das zweite Produkt der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösung von Salicylsäure, von der vorhin mitgetheilt ist, dass sie aus der Lösung in saurem schwefligsaurem Kali durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, setzt sich nach Abwaschen dieses Niederschlages mit kaltem Wasser und Auflösen in viel siedendem Wasser beim Erkalten in langen feinen, gelblich gefärbten Nadeln ab. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, sie völlig rein zu erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 248—249 (uncorr.), ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, dagegen leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. — Die wässrige Lösung wird nicht durch Natronlauge, aber durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. — Sie lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, doch, wie es scheint, nicht ohne geringe Zersetzung zu erleiden, wofür der Umstand spricht, dass der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz immer einige Grade niedriger gefunden ist, als der des aus Alkohol oder Wasser krystallisirten Körpers.

Die Para-Formylsalicylsäure zersetzt kohlen-saures Natron und geht mit saurem schwefligsaurem Natron leicht eine Verbindung ein, die jedoch nur bei Anwendung sehr concentrirter Salzlösung krystallisirt.

Das Kalksalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und erstarrt erst dann krystallinisch, wenn das Wasser durch Abdampfen fast vollständig verjagt ist. Dieses trockne Kalksalz, gemengt mit Kalkhydrat und Sand, wie vorhin S. 334 angegeben, in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen, giebt ein öliges,

nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Destillat, welches der Hauptsache nach aus Paraoxybenzoëaldehyd besteht. Dasselbe wird auf gleiche Weise, wie S. 335 angegeben, vom beigemengten Phenol befreit, und hat dann sowohl den charakteristischen Geruch wie den Schmelzpunkt (115—116°) des Paraoxybenzoëaldehyds.

Einwirkung von nascirender Ameisensäure in alkalischer Lösung auf Paraoxybenzoësäure.

Die Paraoxybenzoësäure weicht in ihrem Verhalten zu Chloroform in alkalischer Lösung von der Salicylsäure in so fern ab, als hierbei nicht auch zwei formylirte Säuren, sondern nur eine, die mit der Formylsalicylsäure und der Para-Formylsalicylsäure isomere Formylparaoxybenzoësäure, und daneben das Aldehyd der Paraoxybenzoësäure entsteht.

Die Umwandlung vollzieht sich durch 8—9stündiges Kochen einer Auflösung von 14 Theilen Paraoxybenzoësäure und 25 Theilen festen Natronhydrats in 50 Theilen Wasser mit 15 Theilen Chloroform am Rückflusskühler. Das Produkt, nach dem Erkalten mit dem 5—6fachen Gewicht Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, giebt an Aether alle darin enthaltenen organischen Verbindungen ab. Dieser ätherischen Lösung wird beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron die Formylparaoxybenzoësäure und das Paraoxybenzoëaldehyd entzogen; nur unverändert gebliebene Paraoxybenzoësäure nebst Spuren eines amorphen Harzes bleiben darin zurück.

Wird nun die von der Aetherschicht getrennte wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss vermischt und durch Einleiten von Wasserdampf die schweflige Säure daraus möglichst verjagt, so krystallisirt die Formylparaoxybenzoësäure in graugelben Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrt. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die:

Formylparaoxybenzoësäure¹⁾ in dünnen, baumartig verwachsenen, hellgelb gefärbten Prismen. Sie schmilzt bei 243—244° (uncorr.) und sublimirt bei etwas stärkerem Erhitzen unzersetzt in prachtvollen langen weissen Nadeln. Sie ist in Chloroform und kaltem Wasser wenig löslich, mehr in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Ihre wässrige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb, durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. — Sie zersetzt kohlen-saures Natron und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natron in wässriger Lösung. Die Verbindung ist nicht in fester Form erhalten worden.

Das durch Kochen der Säure mit Wasser und gefälltem kohlen-saurem Kalk gewonnene Kalksalz ist schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung fast vollständig aus. Bei der trocknen Destillation einer Mischung dieses Salzes mit Kalkhydrat und Sand geht neben kleinen Mengen Phenol Salicylaldehyd über.

Paraoxybenzoëaldehyd. — Wird die saure wässrige Lösung, aus welcher die Formylparaoxybenzoësäure auskrystallisirt, und welche durch Filtration davon getrennt ist, wiederholt mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung hernach destillirt, so hinterbleibt eine krystallinische, gelb gefärbte Masse, worin noch erhebliche Mengen Formylparaoxybenzoësäure enthalten sind, und die zugleich den schwachen, aber charakteristischen Geruch des Paraoxybenzoëaldehyds besitzt. Letzteres trennt man einfach dadurch, dass man das Gemisch von beiden wiederholt mit wenig Wasser behandelt, welches den grössten Theil der schwerer löslichen Formylparaoxybenzoësäure ungelöst lässt, die Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand fein gepulvert mit der 80—100fachen Menge kalten Wassers übergiesst, und die Flüssigkeit mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, bis das am Boden befind-

¹⁾ Die hier Formylparaoxybenzoësäure genannte Säure hat von Reimer und Tiemann die Namen Orthoaldehydoxydracylsäure und Aldehydparaoxybenzoësäure erhalten. H. K.

liche Pulver sich unter Aufperlen noch löst. Die letzten Reste werden durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Schliesslich wird noch eine sehr geringe Menge mehr Sodalösung hinzugefügt, doch muss die Lösung zuletzt noch deutlich sauer reagiren.

Hierdurch wird alle Formylparaoxybenzoësäure (und auch ein Theil des Paraoxybenzoëaldehyds) in die Natronverbindung umgewandelt, welche in Aether unlöslich ist. — Durch nachheriges Schütteln mit Aether zieht man das nicht gebundene Paraoxybenzoëaldehyd aus, welches beim Verdampfen des Aetherauszugs rein zurückbleibt.

Reimer und Tiemann beabsichtigen, ihre Versuche über das Verhalten des Chloroforms in alkalischer Flüssigkeit auch auf die Oxybenzoësäure auszudehnen. — (Dieselbe wird voraussichtlich nicht dadurch verändert werden, da sie von der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure ganz und gar verschieden constituirt ist. H. K.) — Sie wollen ferner die Nitrophenole und die Phenolsulfonsäuren in ähnlicher Richtung untersuchen, sodann prüfen, ob, was sehr wahrscheinlich ist, in den aus dem Phenol, der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gewonnenen Verbindungen, dem Salicylaldehyd, der Formylsalicylsäure, Para-Formylsalicylsäure und Formylparaoxybenzoësäure, durch weitere Behandlung mit Chloroform und Alkali noch ein zweites Atom Wasserstoff durch Formyl ersetzbar ist. — Endlich hoffen sie, jene formylirten Säuren durch geeignete Oxydationsmittel in verschiedene Oxyphthalsäuren überzuführen, deren eine kürzlich von Dr. Ost¹⁾ auf anderem Wege bereits dargestellt worden ist.

Bemerkungen zu den zwei Abhandlungen von Reimer und Tiemann.

Die Herren Reimer und Tiemann haben die Produkte, welche sie durch Behandlung von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in alkalischer Lösung mit Chloroform

¹⁾ Dies Journ. [2] 14, 83.

erhielten, als Aldehydverbindungen beschrieben. Ich habe bei obiger Wiedergabe ihrer Versuche diese Bezeichnung mit Bedacht und Absicht bei Seite gelassen und jene Verbindungen als das bezeichnet, was sie sind, als Formylverbindungen.

Der Name „Formylsalicylsäure“ ist unzweideutig. Jedermann, der nur halbwegs an den chemischen Sprachgebrauch gewöhnt ist, weiss, was er unter „Formylsalicylsäure“ zu verstehen hat. Wie man das Substitutionsprodukt der Essigsäure, welches ein Atom Chlor an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radikal der Essigsäure substituiert enthält, Chloressigsäure resp. Monochloressigsäure nennt, wie man mit dem Namen Amidobenzoësäure das Substitutionsprodukt der Benzoësäure belegt, welches ein Atom Amid an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radikal der Benzoësäure besitzt, so hat folgerichtig eine Salicylsäure, in deren Radikal ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Ameisensäureradikals, des Formyls (HCO), substituiert ist, den Namen: Formylsalicylsäure zu führen.

Reimer und Tiemann haben es vorgezogen, die formylierten Substitutionsprodukte der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure als Aldehydverbindungen zu beschreiben, wohl deshalb, um damit anzudeuten, dass diese Produkte mit ihren Eigenschaften als Säuren zugleich einige Eigenschaften der Aldehyde verbinden¹⁾.

¹⁾ Bis jetzt haben sie nur eine der Eigenschaften der Aldehyde an ihnen nachgewiesen, nämlich die, dass sich ihre sog. Aldehydsäuren mit saurem schwefligsaurem Natron zu in Wasser löslichen Verbindungen vereinigen, welche Eigenschaft indessen auch die Acetone haben. Ob die Formylsalicylsäure durch geeignete Oxydationsmittel in eine zweibasische Oxyphthalsäure übergeht, haben sie als Vermuthung ausgesprochen, aber noch nicht experimentell nachgewiesen, ebenfalls nicht, ob die Formylsalicylsäure, was eben so wahrscheinlich ist, durch geeignete Behandlung mit nasirendem Wasserstoff in eine Verbindung

von der Zusammensetzung: $C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ CH_3O \\ COOH \end{array} \right\} OH$, d. h. in Salicylsäure sich

umwandeln lässt, welche im Radikal ein At. Wasserstoff durch Methoxyl substituiert enthält. — Diese Versuche hätten verdient, in erster Linie angestellt zu werden.

H. K.

Die Bezeichnung „Aldehydsäuren“ ist eben so vieldeutig und vage, wie die Benennung „formylirte Säuren“ unzweideutig und präcis ist, wenn schon die Herren Reimer und Tiemann an mehreren Stellen ihrer Abhandlungen sich darüber aussprechen, was sie sich unter Aldehydosalicylsäure denken. S. 1272 der zweiten Abhandlung findet sich folgender hierauf bezügliche Satz: „Die neue Verbindung zeigt daher unverkennbar zugleich das Verhalten einer Säure und eines Aldehyds, und der sich daraus ergebende Schluss, dass sie durch Eintritt einer Aldehydgruppe (!) in das Molekül der Salicylsäure entstanden sein muss, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt“. — An zahlreichen anderen Stellen ist ausgesprochen, dass die in Rede stehenden Verbindungen durch Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest (!) entstanden seien.

Was ist eine „Aldehydgruppe“ und was ein „Aldehydrest“? — Unter einer Aldehydgruppe kann man sich hier eigentlich Nichts, unter „Aldehydrest“ Mancherlei denken.

Eine Aldehydgruppe ist die Gruppe C_2H_4O , von welcher man, wenn man will, sich vorstellen kann, dass sie aus 1 At. Methyl und 1 At. Formyl = $CH_3 \cdot HCO$ besteht. Diese Gruppe, eine gesättigte Verbindung, kann natürlich nicht (den Wasserstoff substituierend) in das Molekül der Salicylsäure eintreten. Auch ist das nicht die Meinung der Autoren, obgleich ihre Worte von dem, der gewohnt ist, seine Gedanken klar auszudrücken, nicht anders verstanden werden. „Aldehydgruppe“, die in das Molekül der Salicylsäure eintritt, ist ein leeres Wort, bei dem, wie gesagt, sich nichts denken lässt.

Was aber ist unter dem „Aldehydrest“ zu verstehen, welchen die Salicylsäure gegen Wasserstoff austauscht? — Einen „Rest“ nennen wir das, was übrig bleibt, wenn man von einem Ganzen einen Theil wegnimmt. Um die Grösse des Restes zu beurtheilen, muss erstens das Ganze und zweitens die Menge bekannt sein welche von

dem Ganzen weggenommen ist, oder welche man davon sich weggenommen denkt.

Im vorliegenden Falle ist das Ganze, die das Aldehyd zusammensetzende Atomgruppe $C_2H_4O = CH_3.HCO$, bekannt. Was jene Herren davon weggenommen denken, um ihren Aldehydrest zu bekommen, sagen sie nicht, man muss es errathen. Die Verbindungen, deren Zusammensetzung sich in folgenden Formeln ausspricht: $CH_3.CO$; CH_3C ; $CH_2.HCO$, sind sämmtlich Aldehydreste; aber unter diesen Resten ist keiner, den sie sich für Wasserstoff in die Zusammensetzung der Salicylsäure eingeführt denken. Sie lassen den Leser errathen, dass die Atomgruppe HCO , welche im Aldehyd mit Methyl verbunden angenommen werden kann, das Formyl, es ist, was sie hier den Aldehydrest nennen, auf welche Bezeichnung selbstverständlich die andere Atomgruppe des Aldehyds, das Methyl, gleiches Anrecht hat.

Weshalb nun nennen die Autoren das Kind nicht mit seinem Namen? weshalb vermeiden sie, über das so einfache Faktum mit klaren Jedem verständlichen Worten sich auszusprechen, etwa so: die Umwandlung, welche die Salicylsäure durch Behandlung mit Chloroform in wässriger alkalischer Lösung erfährt, besteht in dem Eintritt von Formyl an Stelle von Wasserstoff im Molekül (oder deutlicher im Radikal) der Salicylsäure?

Ich weiss keine andere Erklärung dafür, als dass das vieldeutige Wort „Aldehydrest“ und das unverständliche Wort „Aldehydgruppe“ denen, welche noch weniger klar sich ausdrücken können, als die Autoren, mehr imponirt, dass es gelehrter klingt, als das Jedem verständliche gewöhnliche Wort: „Formyl“. —

Wenn die Herren Reimer und Tiemann demnächst finden, dass in der Salicylsäure noch ein zweites und gar drittes Atom Wasserstoff durch ihren Aldehydrest substituierbar ist, so werden sie die resultirende Di- und Triformylsalicylsäure natürlich als Dialdehydo- und Trialdehydo-Salicylsäure beschreiben; wenn sie weiter nachweisen,

dass diese Aldehydreste innerhalb jener Säuren durch Reduktionsmittel in Alkoholreste — denn als Alkoholreste müssen sie consequenter Weise das aus Formyl so entstandene Methoxyl: CH_2OH , bezeichnen — umgewandelt werden, wodurch Monomethoxyl- und Dimethoxylsalicylsäure entstehen, oder dass von zwei Aldehydresten einer zu einem Alkoholrest reducirt wird, wodurch aus Diformylsalicylsäure Methoxylformylsalicylsäure wird, so müssen diese folgerichtig als Dialkoholsalicylsäure und als Alkohol-Aldehydsalicylsäure beschrieben werden.

Endlich würde jenem Nomenclaturprincip gemäss die aus der Formylsalicylsäure durch Oxydation voraussichtlich entstehende Oxyptalsäure, weil die Gruppe COOH denselben Anspruch darauf hat, Säurerest zu heissen, wie die Gruppe HCO Aldehydrest genannt ist, den Namen Säure-Salicylsäure zu führen haben etc. etc.

Wie sehr die Hrn. Reimer und Tiemann die Lectüre ihrer Abhandlungen dem Leser dadurch erschweren, dass sie ihn nöthigen, die Goldkörner aus einer Spreu von Phrasen, schwer verständlichen Worten und salopp stylisirten Sätzen auszulesen, lehrt folgende kleine Auswahl von Stellen aus ihren Berichten:

S. 826 steht: Chloroform wird durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Ameisensäure umgewandelt, und diese, so wie Kohlensäure kann man als verschiedene und zwar auf einander folgende Oxydationsstufen ein und desselben Kohlenwasserstoffs, des Grubengases, auffassen.

Kohlenoxyd und Kohlensäure sind Oxydationsstufen des Kohlenstoffs, auch kann man die Kohlensäure als Oxydationsprodukt des Grubengases auffassen, aber — Kohlensäure eine Oxydationsstufe des Grubengases?! —

S. 1269: Die auf diese Weise sich in grösserer Mannigfaltigkeit ergebenden neuen Verbindungen erfordern jedoch zu ihrer genauen Charakterisirung längere Zeit; wir werden daher im Zusammenhang erst später über dieselben berichten können. Schon jetzt dürfen wir

aber aus unseren Versuchen folgern, dass aus den einfacher zusammengesetzten Phenolen gewöhnlich, wie aus dem Phenol par excellence selbst, gleichzeitig zwei Aldehyde gebildet werden.

Phenol *par excellence* ist eine Phrase, das: *par excellence* gesucht und überflüssig, die Worte: „wie aus dem Phenol selbst“ sind vollkommen verständlich. Undeutlich dagegen ist: „die einfacher zusammengesetzten Phenole“. Was sind einfacher zusammengesetzte Phenole? Wahrscheinlich sind damit einfache, um dieses Wort beizubehalten, Substitutionsprodukte des Phenols gemeint.— Man würde nicht nöthig haben, jenen Satz zweimal zu lesen und den Sinn desselben zu studiren, wenn er besser gefasst wäre und etwa so lautete: „Schon jetzt dürfen wir aus unseren Versuchen folgern, dass, wie das Phenol selbst, so auch die Substitutionsprodukte desselben von einfacher Zusammensetzung bei Behandlung mit Chloroform in alkalischen Lösungen, gewöhnlich gleichzeitig zwei formylierte Verbindungen liefern.“

S. 1270: In dieser Beziehung interessante Körper waren (?) die carboxylirten Phenole, die aromatischen Oxyssäuren, deren Eigenschaften verhältnissmässig (?) weit von denen des gewöhnlichen Phenols abweichen.

Also: die carboxylirten Phenole waren in dieser Beziehung interessante Körper. — Sind sie es nicht mehr?

Um aus einem Gemenge zweier Körper, wovon der eine eine kräftige Säure ist, der andere sehr schwach saure Eigenschaften hat, und welche beide in Aether löslich sind, deren Natronsalze aber nicht von Aether aufgenommen werden, die schwächere Säure rein zu gewinnen, wird das Gemisch unvollständig mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, und die noch schwach saure wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man hat dann den Theil der schwächeren Säure, welche nicht mit Natron in Verbindung getreten ist, in der ätherischen Lösung.

Die Besprechung dieser jedem Chemiker geläufigen sehr einfachen **Procedur** welche Reimer und Tiemann

auf ein Gemenge von Paraoxybenzoäldehyd und, wie sie sie nennen, Orthoaldehydoxydracylsäure angewandt haben, füllt nicht weniger als drei Viertel einer Druckseite, und lautet wie folgt (s. S. 1275 u. 1276):

Ein fein gepulvertes, allem Anschein nach an Paraoxybenzaldehyd reiches Material, welches man durch wiederholtes Auflösen des obigen Gemisches in wenig Wasser unter Zurücklassung der schwer löslichen Antheile und nachheriges Abdampfen erhalten hatte, wurde mit 80—100 Theilen kalten Wassers übergossen, und die Flüssigkeit darauf nach und nach mit sehr geringen Mengen Sodalösung so lange versetzt, als das am Boden befindliche Pulver sich noch unter Aufperlen auflöste. Man (immer man! wer ist der Man?) brachte die letzten Reste durch gelindes Erwärmen in Lösung und fügte schliesslich einen sehr geringen Ueberschuss von Sodalösung hinzu, indem man jedoch wohl Acht gab, dass die Lösung auf Lakmuspapier noch deutlich sauer reagirte.

Wässrige Lösungen des Paroxybenzaldehyds geben den letzteren (welches ist der erstere?) beim Schütteln leicht an Aether ab und zeigen eine deutlich saure Reaction; wenn man sie aber, bis das nicht mehr der Fall ist, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, so ist denselben der Paroxybenzaldehyd, obwohl dieser, ebenso wie Phenol, Sodalösung nicht unter Aufbrausen zersetzt, durch Schütteln mit Aether nicht mehr vollständig zu entziehen.

Ein solcher Fall konnte bei der in der oben beschriebenen Weise bereiteten Lösung nicht eintreten; in derselben musste die gesammte Menge der Aldehydparaoxybenzoösäure als primäres (was heisst hier primäres?) in Aether unlösliches Natriumsalz, der Paroxybenzaldehyd aber als solcher in freiem Zustande vorhanden sein. Letzterer musste beim Schütteln der noch sauer reagirenden Lösung mit Aether in diesen übergehen. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch in willkommener Weise bestätigt worden.

Die Aetherauszüge der obigen Lösung hinterliessen

beim Verdunsten reinen bei 115 — 116⁰ schmelzenden Paroxybenzaldehyd ff. ff.

Um den Lesern zum Schluss noch von den theoretischen Ergiessungen, womit die Herren Reimer und Tie-
mann ihre Abhandlungen ausgestattet haben, ein Beispiel vor Augen zu führen, lasse ich hier den Abdruck von S. 1270 ihrer Abhandlung folgen:

Da die im Benzolkern hydroxylierten aromatischen Verbindungen sämmtlich substituirte Phenole sind, und sich mithin von dem gewöhnlichen Phenol nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle eines oder mehrerer der an den Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome des letzteren Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in ihren Molekülen vorhanden sind, so ist es natürlich, weil der einfachste Fall (chemische Logik!), dass die Chloroformreaction bei derartigen Substanzen dann immer genau ebenso wie bei dem Phenol verläuft, dieselben durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest in Abkömmlinge der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds verwandelnd, wenn in ihren Molekülen die substituierenden Atomcomplexe oder Atome anderer Elemente nicht mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, an welche die Aldehydreste im Phenol treten. (Styl!)

Der umgekehrte Fall, in welchem also bereits vorhandene Wasserstoff ersetzende Gruppen etc. den andringenden Aldehydresten im Wege stehen, kann bei den einfach substituirten Phenolen nur dann eintreten, wenn die substituierende Gruppe sich zum Hydroxyl in der Parastellung befindet, bei den zweifach substituirten, wenn dem Hydroxyl gegenüber eine der beiden substituierenden Gruppen die Parastellung einnimmt oder wenn beide zu demselben in der Orthostellung stehen u. s. f.

In einem solchen Falle dürfte (?) entweder nur eins der beiden isomeren Aldehydoderivate entstehen, oder die Wasserstoff ersetzende Gruppe, welche bereits zugegen

346 Interessante Methode d. Darst. formylirter Verbindg.

war, musste (P) durch den eintretenden Aldehydrest verdrängt werden.

Es ist dabei vorausgesetzt, dass nur das Hydroxyl der Phenole auf die in ihren Molekülen von den eintretenden Aldehydgruppen einzunehmenden Plätze bestimmend einwirkt, dass dagegen anderweitig vorhandene substituierende Gruppen hierbei ohne Einfluss sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Versuchen eine vollständig stattliche, soweit Kohlenwasserstoffreste (wie z. B. bei den Kresolen) und Methoxylgruppen (wie z. B. bei dem Guajacol) in Betracht kommen; aber es war fraglich, ob andere substituierende Gruppen, durch deren Eintritt in das Molekül des Phenols der Character des letzteren erheblicher verändert wird, ebenfalls ohne Einfluss sein würden.

Es ist bedauerlich, dass die Berichte über jene schönen Versuche ein so unschönes Gewand tragen, mit so viel unächtem Flitterwerk behangen sind. Die Chemiker, welche noch zu lernen haben, wie solche Berichte abzufassen sind, sollten die Abhandlung von Wöhler und Liebig über die Benzoylverbindungen (Annalen der Chemie Bd. 3, S. 249 ff.), und Bunsen's Arbeiten über die Kakodylverbindungen (Annalen der Chemie Bd. 37, S. 1 ff.; 42, S. 14 und 46, S. 1 ff.) fleissigst studiren und diese sich zum Vorbild nehmen. Dieselben sind und bleiben Muster objectiver Auffassung und anspruchsloser, klarer, von ächt wissenschaftlichem Geiste dictirter Sprache.

H. Kolbe.
