

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Dibrom-bernsteinsäure in 75 ccm Wasser gelöst und wie oben beschrieben, reduziert. Als nach ca. 40 Minuten die Hälfte des berechneten Wasserstoffs, nämlich 92 ccm, verbraucht waren, wurde vom Katalysator abfiltriert und wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde einige Male mit wenig lauem Wasser verrieben und abgesaugt. Es blieb Dibrom-bernsteinsäure im Gewicht von ca. 0.5 g ungelöst, während Bernsteinsäure in Lösung gegangen war und daraus nach dem Umkrystallisieren durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

61. Karl W. Rosenmund:

Über eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden.

1. Mitteilung.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Während Carbonsäuren im allgemeinen leicht zugängliche Verbindungen sind, ist die Darstellung der weit reaktionsfähigeren und daher wissenschaftlich wie technisch interessanten Aldehyde meist weit schwieriger. Von vielen Seiten sind daher Anstrengungen gemacht worden, Säuren in Aldehyde umzuwandeln. Jedoch sind bisher Methoden von allgemeiner Anwendungsfähigkeit kaum gefunden worden. Vor allem lassen sie an Bequemlichkeit und Ausbeute oft sehr zu wünschen übrig.

Die noch erfolgreichste Methode, nämlich die Destillation von Carbonsäure-Salzen mit Formiaten, findet ihre Grenze bei der Darstellung nicht unzersetzt destillierbarer Aldehyde.

Lange bekannt sind schon Versuche, direkt von den Säurechloriden zu Aldehyden, durch Reduktion mit nascentem Wasserstoff, zu gelangen. Kolbe¹⁾ versuchte, durch Überleiten von Benzoylchlorid-Dämpfen mit Wasserstoff über Platin, Benzaldehyd zu erhalten. Im Reaktionsgemisch fand er letzteren jedoch nur in geringer Menge, vermischt mit Benzylalkohol und Benzoylchlorid, so daß dieser Versuch als gescheitert zu betrachten ist. Nicht viel erfolgreicher waren Versuche von Baeyer²⁾ und Saytzeff³⁾ verlaufen.

Manchmal erreicht man — wenn auch in schlechter Ausbeute — durch Reduktion⁴⁾ von Säurechloriden mit Natrium oder Natrium-

1) Kolbe, J. pr. [2] 4, 418 [1871]. 2) Baeyer, B. 2, 98 [1869].

3) A. Saytzeff, A. 171, 258; B. 9, 312 [1876].

4) Perkin und Sudborough, P. Ch. S. 1894, 216.

amalgam in feuchter, ätherischer Lösung das gewünschte Ziel. Auch durch die Reduktion von Säuren¹⁾, Säure-anhydriden²⁾, aromatischen Amidn³⁾, Lactonen⁴⁾ sind bis auf letztere meist nur ganz geringe Mengen Aldehyde erhalten worden. Vom Nitril ausgehend, gelangte F. Henle⁵⁾ durch Reduktion des salzsauren Imidoäthers in ätherischer Lösung mit teilweise recht guter Ausbeute zu Aldehyden. Die Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure bei Gegenwart von Borsäure⁶⁾ ist — soweit bekannt — nicht auf andere Säuren übertragen worden, und die Reduktion von Amino-säureestern mit Natriumamalgam⁷⁾ ist gleichfalls auf wenige Fälle beschränkt geblieben.

Auf indirektem Wege versuchten in letzter Zeit eine Anzahl von Forschern, vom Säurechlorid ihren Ausgang nehmend, zum Aldehyd zu gelangen.

Mauthner⁸⁾ erreicht das Ziel, indem er das Säurechlorid mit Blausäure in das Nitril der Ketosäure überführt, diese zur Ketonsäure verseift, durch Erhitzen mit Anilin in das Anil überführt und letzteres mit Säuren zersetzt.

G. Merling⁹⁾ stellt aus dem Chlorid das Anilid, daraus das Phenylimidchlorid, aus diesem das Diphenylamidin und daraus das Diphenyl-methylendiamin dar. Letzteres gibt bei der Spaltung mit Säuren Aldehyd.

Nach seinen Angaben ist dieses Verfahren wohlgeeignet, Aldehyde von hydroaromatischen Säuren darzustellen, stockt aber in seiner Ausbeute bei der Übertragung auf aromatische Säuren. Die Ausbeute an Benzaldehyd betrug 20 %, die an aliphatischen Aldehyden noch weniger.

Staudinger¹⁰⁾ stellt aus dem Säurechlorid das Imidchlorid dar, daraus die organische Magnesiumverbindung: diese gibt mit Wasser eine Schiffsche Base, welche weiterhin durch Säuren in den Aldehyd und Anilin gespalten wird. Doch ist auch diese Reaktion nur in wenigen Fällen anwendbar.

1) Herrmann, A. 132, 75. 2) Linnemann, A. 148, 249.

3) Guareschi, B. 7, Ref. 1462 und Hutchinson, B. 24, 173 [1891].

4) E. Fischer, B. 22, 2204 [1889]; 23, 373, 930 [1890].

5) F. Henle, B. 35, 3039 [1902]; 38, 1362 [1905].

6) Weil, B. 41, 4147 [1908]; Mettler, B. 41, 4148 [1908].

7) Neuberg, B. 41, 956 [1908] und E. Fischer, B. 41, 1019 [1908]; A. 368, 7.

8) Mauthner, B. 41, 920 [1908].

9) Merling, B. 41, 2064 [1908].

10) Staudinger, B. 41, 2217 [1908].

Auf Grund der in voranstehender Arbeit beschriebenen Versuche über katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen gelang es nun, ein Verfahren auszuarbeiten, das hinsichtlich seiner Anwendbarkeit, Bequemlichkeit und vor allem der Ausbeute den Ansprüchen an eine Darstellungsmethode wohl besser gerecht wird, als die oben aufgezählten Verfahren, zumal fast keine Umlagerungs- und Nebenprodukte zu entstehen pflegen. Es beruht auf der katalytischen Reduktion von Säurechloriden.

Die anfänglichen Versuche waren wenig ermutigend, weil theoretische Erwägungen zumeist solche Versuchsbedingungen zu erfordern schienen, welche sich späterhin als ungeeignet erwiesen. Einerseits wurde befürchtet, daß die Aldehyde bei nicht sehr vorsichtiger Hydrierung zu Alkoholen weiter reduziert würden; dann entstanden hinsichtlich der zu wählenden Lösungsmittel insofern Bedenken, als die, welche am geeignetsten erschienen, wie z. B. Benzol nach Willstätter¹⁾, als durch Katalysatorenngifte verunreinigt anzusehen waren. Drittens mußte der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff, der, wie die in voranstehender Arbeit beschriebenen Versuche ergeben hatten, stark hemmend auf die weitere katalytische Reduktion wirkt, entfernt werden.

Für die Ausführung der Versuche schienen demnach folgende Gesichtspunkte maßgebend zu sein:

1. Die Anwendung niederer Temperaturen, um die Weiterhydrierung des entstandenen Aldehyds zu verhindern.

2. Das Arbeiten in geschlossener Apparatur, um den Verbrauch an Wasserstoff feststellen zu können, und so durch Unterbindung weiterer Zufuhr ebenfalls die über den Aldehyd hinausgehende Reduktion zu vermeiden.

3. Das Arbeiten ohne Lösungsmittel bzw. in einem solchen, das nicht als Katalysatorenngift wirken konnte und ebensowenig mit den Säurechloriden in Reaktion trat. Als solches schien nur Äther in Frage zu kommen.

4. Die Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs. Zu diesem Zwecke konnte man säurebindende Mittel zuführen, die nicht wie Alkali auf das Säurechlorid einwirken, oder den gebildeten Chlorwasserstoff von Zeit zu Zeit mit Wasserstoff fortspülen.

Die Versuche wurden hiernach mit Benzoylchlorid in zahlreichen Änderungen durchgeführt. Sie zeigten fast alle das gleiche Bild, zu nächst nur geringe, sehr träge Wasserstoff-Aufnahme; dann absoluten Stillstand der Reaktion. Immerhin konnten im Reaktionsprodukte

¹⁾ Willstätter, B. 45, 1471 [1912].

geringe Mengen Aldehyd nachgewiesen werden, so daß wenigstens der Beweis für die Möglichkeit der Reaktion erbracht war. Fast schien es, als ob Benzoylchlorid selbst ein Katalysatorgift sei. Als durch eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid Wasserstoff gegen 8 Stunden hindurchgeleitet wurde, unter Ersatz des verdunsteten Äthers und Zufügung neuen Katalysators, fanden sich nur wenige Prozente Benzaldehyd neben verhältnismäßig viel Säure, die durch den feuchten Äther entstanden war, und Kondensationsprodukten; völlig trockner Äther lieferte jedoch nur noch Spuren von Aldehyd.

Endlich zeigten Versuche unter wesentlich abgeänderten Bedingungen ausgeführt, den richtigen Weg. Gerade die von den oben angeführten Richtlinien stark abweichenden Versuchsanordnungen: Das Arbeiten im offenen Gefäß, Anwendung von Benzol-Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, hohe Temperaturen ergaben günstige Resultate. Bemerkenswert ist hierbei, daß trotz des Überschusses an Wasserstoff und der hohen Temperatur eine Reduktion zum Alkohol nicht erfolgt. Als hindernd hierfür ist wohl neben anderen Ursachen der Umstand anzusehen, daß der Katalysator infolge geringer Vergiftung für die Aufhebung der Doppelbindung ungeeignet wird und lediglich am labilen Chloratom angreift.

Bei den Versuchen wurde der in voranstehender Arbeit beschriebene Apparat benutzt. Als Säure abfangendes Mittel wurde Calciumcarbonat verwandt. Hier zeigte sich nun der Einfluß, den die Temperatur auf die Ausbeute und Reaktionsdauer ausübt.

Das bei der Umsetzung des Calciumcarbonats zum Calciumchlorid entstehende Wasser wirkt, wie ja schon die Versuche mit feuchtem Äther ergeben hatten, stark verseifend auf das Säurechlorid, so daß bei Zimmertemperatur nur 5 % Aldehyd entstanden, bei einer Reaktionsdauer von ca. 10 Stunden. Folgende Übersicht gibt ein Bild von dem Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Reaktionsdauer:

Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute in %	Reaktionsdauer
Benzol	22	5	10 Stunden
Benzol	80	15	8 »
Toluol	110	45	5 »
Xylol	140	71	3 ¹ / ₂ »
Cumol	170	92	2 »

Angewandt wurden je 3 g Benzoylchlorid, 2 g Katalysator und 1 g Calciumcarbonat und 15 cem Lösungsmittel.

Dagegen ist es nicht vorteilhaft, ganz ohne Lösungsmittel zu arbeiten. Ein Versuch, siedendes Benzoylchlorid auf die beschriebene Weise zu reduzieren, lieferte nach 6 Stunden nur 8 % Benzaldehyd. Es zeigte sich auch, daß nur trockne Lösungsmittel gute Resultate

liefern, da sonst der Katalysator leicht »verschmiert« und entkräftet wird. Die Angaben von Paal, Willstätter, sowie Busch und Stöve (l. c.), daß Benzol vergiftend wirkt, konnten nicht bestätigt werden. Es wurde das von Kahlbaum bezogene Produkt nach vorherigem Trocknen über Natriumpulver ohne nochmalige Reinigung benutzt.

Die besten Resultate und mitunter fast theoretische Ausbeuten konnten endlich erzielt werden, als auf das Calciumcarbonat verzichtet wurde, da ja Chlorwasserstoff in den genannten Lösungsmitteln, zumal bei Siedetemperatur, fast unlöslich ist, also sofort nach der Entstehung entweicht und den Katalysator in seiner Wirksamkeit nicht herabsetzen kann. Auf diese Weise konnten dann folgende Säurechloride in guter Ausbeute in die dazu gehörigen Aldehyde übergeführt werden: Benzoylchlorid, Butyrylchlorid, Stearylchlorid, *p*-Carbomethoxy-benzoylchlorid, Tricarbomethoxy-galloylchlorid und Triacetyl-galloylchlorid. Über letztere Versuche wird in der folgenden Arbeit berichtet werden.

Der Wasserstoff wurde meistens einer Bombe entnommen und durch je eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure in mäßig schnellem Strom geleitet.

An und für sich empfiehlt sich ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt dem des Säurechlorids oder des entstehenden Aldehyds nahe liegt, wenn nicht die Aufarbeitung dadurch erschwert wird oder die hohe Temperatur verändernd auf die Substanz wirkt. So traten z. B. bei der Reduktion des Tricarbomethoxy-galloylchlorids in siedendem Cumol jedesmal nicht unbeträchtliche Mengen Trimethyl-gallusaldehyd auf, der bei der langen Reaktionsdauer durch Kohlensäure-Abspaltung aus der Tricarbomethoxyverbindung entstanden war, eine Reaktion, die beim schnellen Erhitzen des Tricarbomethoxy-galloylchlorids erst bei 204° einzusetzen pflegt.

Im Interesse eines schnellen Reaktionsverlaufes ist es vorteilhaft, nicht zuviel Lösungsmittel anzuwenden: 3–5 ccm Lösungsmittel auf 1 g Säurechlorid haben sich gut bewährt.

Busch und Stöve¹⁾ haben die Vermutung ausgesprochen, daß POCl_3 vergiftend auf den Katalysator wirkt. Diese Annahme kann nicht bestätigt werden, denn es ging die Reduktion eines versehentlich schlecht gereinigten Stearylchlorids, das noch nachweisbare Mengen POCl_3 enthielt, gut vor sich.

Als Katalysator, der lange Zeit voll reaktionsfähig bleibt, wurde meist auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium mit 5% Metallgehalt verwandt; auch Nickel erwies sich als brauchbar.

¹⁾ Busch und Stöve, B. 49, 1071 [1916].

Die Gewinnung des Aldehyds ist nach dieser Methode recht einfach. Man filtriert nach beendeter Reaktion den Rohrinhalt vom Katalysator ab, wäscht mit etwas Lösungsmitteln nach und kann nun entweder diesem durch Bisulfitlösung usw. den Aldehyd entziehen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels am besten im Vakuum den Aldehyd fast rein erhalten.

Versuche.

Benzaldehyd aus Benzoylchlorid.

1. 25 ccm gewöhnlicher Äther, in dem 6 g Benzoylchlorid gelöst waren, wurden in einem Rundkolben, der mit einem langen Kühler mit weitem Kühlrohr versehen war, durch das ein dünnes Glasrohr bis auf den Boden reichte, gebracht und nach Zugabe von 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Alle 2 Stdn. wurde der verdunstete Äther ersetzt und 0.5 g frischer Katalysator hinzugegeben. Nach 8 Stdn. wurde der Versuch unterbrochen, der Kolbeninhalt vom Katalysator abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und die ätherische Lösung längere Zeit mit einer Sodaauslösung geschüttelt, bis das Benzoylchlorid zerstört war. Nun wurde der Äther auf die Hälfte eingedampft und mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich dann die Aldehyd-Bisulfit-Verbindung abgeschieden, die abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0.21 g = 2.1 % der Theorie. Im Äther blieben merkbare Mengen eines Öles gelöst, das nicht näher untersucht wurde.

Aus der Bisulfitlösung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 152° identifiziert.

2. Als derselbe Versuch in absolutem Äther wiederholt wurde, erhielt man, ebenfalls nach 8-stündiger Dauer, nur gegen 0.05 g Bisulfitverbindung, was einer Ausbeute von ca. 0.5 % entspricht.

3. Bessere Resultate wurden erhalten in der eingangs erwähnten Apparatur mit Benzol, Toluol, Xylol oder Cumol als Lösungsmittel und Zusatz von CaCO_3 als säurebindendes Mittel. Der Versuch gestaltete sich dann im Xylol wie folgt:

3 g Benzoylchlorid wurden in 15 ccm trockenem Xylol gelöst, dazu 1 g Calciumcarbonat und 1 g Katalysator gegeben und in der beschriebenen Apparatur $3\frac{1}{2}$ Stdn. reduziert, während man das Xylol mäßig sieden ließ. Nach dieser Zeit war am Kühlerende Salzsäuregas nicht mehr nachweisbar, und der Geruch des Benzoylchlorids war verschwunden. Es wurde nun abfiltriert, mit Xylol nachgewaschen und die Xylollösung mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt. Es

schied sich alsbald die Bisulfitverbindung aus. Die abfiltrierte und getrocknete Verbindung wog $3.2 \text{ g} = 71\%$ Ausbeute, berechnet auf Benzaldehyd. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzal-phenylhydrazon vom Schmp. 152° und als Benzal-anilin vom Schmp. 45° identifiziert.

4. Fast theoretische Ausbeute erhält man jedoch erst folgendermaßen:

Zu 5 g Benzoylchlorid, gelöst in 25 ccm trockenem Xylol, wurden 2 g Katalysator gegeben und so lange Wasserstoff hindurchgeleitet, wobei man das Lösungsmittel im mäßigen Sieden erhielt, bis am Kühlerende ein auf einen Glasstab gebrachter Tropfen Ammoniak keine Salmiaknebel mehr erzeugte. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3. angegeben. Die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug $7.3 \text{ g} = 97\%$ der Theorie. Der gewonnene Benzaldehyd wurde ebenfalls als Benzal-phenylhydrazon und Benzal-anilin identifiziert.

5. Ebenso wirksam wie der 5 %-Palladium-Bariumsulfat-Katalysator erweist sich der nach Kelber¹⁾ bereitete Nickel-Katalysator, wie folgender Versuch zeigt:

3 g Benzoylchlorid, gelöst in 15 ccm trockenem Xylol, wurden mit 2 g Nickel reduziert. Während sich sonst schon beim Anwärmen das Auftreten von HCl bemerkbar macht, war hier erst beim Sieden des Xylols eine gleich lebhaft einsetzende Salzsäure-Entbindung zu beobachten. Nach 4 Stdn. war der Versuch beendet. Die Aufarbeitung war die bereits oben angegebene. Die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug $4.2 \text{ g} = 95\%$ der Theorie. Bei anderen Versuchen waren die Ergebnisse weniger günstig.

6. Ohne Lösungsmittel sank die Ausbeute ganz erheblich. 10 g Benzoylchlorid wurden mit 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in das Siederohr gebracht und im Ölbad im lebhaften Sieden erhalten, während gleichzeitig ein mäßig schneller Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Am Kühlerende war nur eine mäßige Salmiaknebelbildung zu beobachten, die auf nur geringe Umsetzung schließen ließ. Nach 6 Stdn. wurde darum der Versuch unterbrochen. Hierauf wurde nach dem Abkühlen der Rohrinhalt mit Äther verdünnt, vom Katalysator abfiltriert, durch Sodalösung das Benzoylchlorid zerstört und aus dem Äther mittels Bisulfitlösung der Aldehyd abgeschieden. Die Ausbeute betrug $1.6 \text{ g} = 11\%$ der Theorie. Auch hier wurde durch das Phenylhydrazon der Aldehyd identifiziert.

Butyraldehyd aus Butyrylchlorid.

5 g Butyrylchlorid wurden in ca. 25 ccm trockenem Äther gelöst und nach Zugabe von 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator im Siede-

¹⁾ B 50, 307 [1917].

rohr, dem wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels und der entstehenden Verbindung ein besonders langer Kühler aufgesetzt war, auf dem Wasserbade bei nur mäßig schnellem Wasserstoffstrom reduziert. Trotzdem ließ es sich nicht vermeiden, daß der Äther ebenso wie der Aldehyd langsam verdunsteten. Nach einiger Zeit wurde deshalb wieder Lösungsmittel hinzugegeben. Als nach 6 Stdn. jede Salmiaknebel-Bildung am Kühlerende unterblieb, wurde vom Katalysator abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde mit konzentrierter Bisulfitleuge geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich die Aldehyd-Bisulfid-Verbindung krystallinisch ab. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Stearinaldehyd aus Stearylchlorid.

5 g Stearylchlorid wurden in 25 ccm Xylol gelöst und mit 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator der Einwirkung von Wasserstoff bei der Siedetemperatur des Xylols unterworfen. Nach 2 Stdn. war die Reduktion beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum bei 110° das Benzol und Xylol verjagt. Der leicht gelbe Rückstand wurde aus Äther wiederholt umkrystallisiert; der Schmelzpunkt des Aldehyds, der aus diesem in blauweißen Blättchen krystallisierte, betrug 63.5°. Die Ausbeute ist sehr gut. Schüttelt man die ätherische Lösung des Aldehyds lange Zeit mit konzentrierter, saurer Natriumsulfidflösung, so scheiden sich weiße Blättchen der Bisulfidverbindung aus, die sich von 143° an zu zersetzen beginnen.

0.2010 g Sbst.: 0.5928 g CO₂, 0.2454 g H₂O.

C₁₈H₃₆O.. Ber. C 80.51, H 13.53.

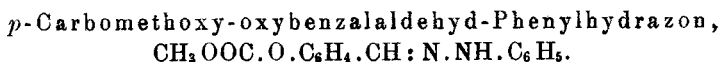
Gef. » 80.73, » 13.66.

p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd aus *p*-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid, CH₃OOC.O.C₆H₄.CHO.

4 g *p* Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid wurden in 25 ccm Cumol gelöst und mit 2 g Katalysator reduziert, während man das Lösungsmittel in mäßigem Sieden erhielt. Nach 3 Stdn. traten am Kühlerende bei Gegenwart von Ammoniak keine Salmiaknebel mehr auf. Der Rohrinhalt wurde warm in einen Scheidetrichter filtriert, das Filter mit wenig heißem Benzol nachgewaschen, das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen ccm Sodalösung, dann mit wenig Wasser durchgeschüttelt und im Vakuum im Ölbade das Lösungsmittel verdunstet. Als Rückstand blieb ein hellbraunes, in der Kälte zähflüssiges Öl in Menge von 5.2 g = 95 % der Theorie. Dieses Öl wurde im Vakuum bei 14 mm über freier Flamme fraktioniert, die mittlere Reaktion von ganz leicht hellgelber Farbe erstarrte nach einiger Zeit in Eis-Koch-

salz-Kältegemisch zu radial angeordneten, farblosen Nadelaggregaten, die bei $+18.5^{\circ}$ wieder schmolzen. Der Aldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zur Identifikation wurde er erstens übergeführt in sein Phenylhydrazon:



0.2 g *p*-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazon in essigsaurer Lösung versetzt. Es schieden sich sofort bräunliche Flocken ab, die nach völligem Klarwerden der Flüssigkeit abfiltriert und aus Alkohol dreimal umkrystallisiert wurden. Das Phenylhydrazon krystallisiert daraus in farblosen, verfilzten Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei mäßig schnellem Erhitzen bei $157\text{--}158^{\circ}$, bei langsamem Erhitzen tritt schon vorher unter Braunfärbung Zersetzung ein.

0.1438 g Sbst.: 0.3512 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (270.13). Ber. C 66.65, H 5.22.

Gef. » 66.61, » 5.32.

und zweitens verseift zum *p*-Oxy-benzaldehyd.

1 g *p*-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd wurde in Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nun wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der beim Verdunsten des Äthers verbleibende weiße Rückstand, aus wenig Wasser umkrystallisiert, gab mit Eisenchlorid Violettfärbung und schmolz bei $115\text{--}116^{\circ}$.

0.1582 g Sbst.: 0.3978 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

Ber. C 68.82, H 4.96.

Gef. » 68.58, » 4.78.

Bei diesen Versuchen hat mich Herr Dr. F. Zetzsche aufs beste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.