

OM CONDENSATIONEN AF ALDEHYDER MED PHENOLCARBONSYRER

AF

E. HØST MADSEN

I. Theoretisk Del.

Siden A. Baeyer¹ i 1872 gjorde den Iagttagelse, at Bittermandelolie forener sig med Pyrogallol, er Aldehydernes Condensation med forskelligt substituerede Benzolforbindelser blevet behandlet meget ofte og indgaaende, idet mange af de fremkomne Forbindelser frembyde Interesse enten som Farvestoffer eller som disses Leukoforbindelser.

Saa stærkt end Udgangsmaterialerne gennem den siden da forløbne Aarrække ere varierede, vides dog kun lidt om Phenolcarbonsyrernes Condensationsprodukter.

Jeg har nu udført en Undersøgelse af nogle af disse Syrers Forhold overfor Aldehyder for mulig at faa oplyst, hvilken Indflydelse Tilstedeværelsen af andre Grupper i Benzolkernen har paa Reaktionens Forløb.

Om Phenolernes Forhold overfor Aldehyder foreligger der en Række Arbejder, af hvilke det fremgaar, at Reaktionen kan forløbe paa 2 Maader, idet enten 1 Mol. Aldehyd forener sig med 2 Mol. Phenol under Udtrædelse af 1 Mol. Vand til et Triphenylmethanderivat, eller 2 Mol. Aldehyd forener sig med 2 Mol. Phenol til mere complicerede Forbindelser, idet der da udtræder eet eller flere Mol. Vand. Det synes godtgjort, at de samme Forbindelser under forskellige Betingelser kunne reagere paa begge Maader.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. V. 25. 280. 296 (1872).

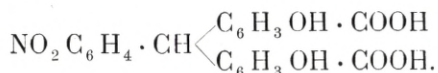
Af Phenolcarbonsyrer er der først af Baeyer¹, siden af andre fremstillet en Del Condensationsprodukter med Formalddehyd. Dette er jo det mest reaktionsdygtige af alle Aldehyder, og Reaktionen gaar glat paa førstnævnte Maade f. Ex.



Der opstaar altsaa Diphenylmethanderivater.

De faa Oplysninger, der foreligge om de andre Aldehyder, ere meget mangelfulde.

Varda² har ved Sammensmeltning af Salicylsyre med hver af de 3 isomere Nitrobenzaldehyder faaet brune, amorphe Produkter, som han giver Formelen



Den til Para-Forbindelsen svarende Carbinol omtales i D. R. P. 75803 (Hoechst)³ og fremstilles ved Condensation af p-Nitrobenzaldehyd med Salicylsyre ved Hjælp af concentreret Svovlsyre i Varmen. Her er altsaa samtidig sket en Iltning. Nogen nøjere chemisk Beskrivelse af Forbindelsen gives ikke.

Kahl⁴ skriver derimod, at naar der opstaar Forbindelser af Benzaldehyd og Phenolcarbonsyrer, indgaa 2 Mol. af disse og 2 Mol. Aldehyd i Processen. Han er naaet til dette Resultat ved Anvendelse af concentreret Svovlsyre som Condensationsmiddel, men de derved opstaaede Forbindelser ere amorphe, meget lidt karakteriserede, og Analyserne stemme daarligt; de have altsaa neppe foreligget i ren Tilstand.

Allerede de ovennævnte Arbejder vise, at Kahl's Opfattelse af denne Reaktion som alméngyldig for Benzaldehydet er urigtig.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. V. 1096 (1872).

² Ref. i Centralblatt 1892, I. 159 efter Gazzetta chim. Italiana 21, 348 (1891).

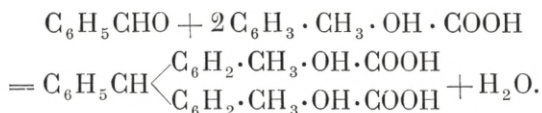
³ Ref. i Ber. d. d. chem. Ges. XXVII. 910 (1894).

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. XXXI. 148 (1898).

I en tidligere Afhandling¹ har jeg offentliggjort nogle Undersøgelser over Benzaldehydets Forhold overfor Salicylsyre, og jeg har paavist, at der ved Anvendelse af Chlorbrinte som Condensationsmiddel opstaar Dioxytriphenylmethandicarbon-syre, for hvilken jeg foreslog Navnet Phenylmethandisalicylsyre.

Her skal nu omtales de Resultater, jeg er kommen til ved Undersøgelsen af Benzaldehydets Forhold over for andre Syrer og ligeledes enkelte andre Aldehyders Forhold til Phenolcarbonsyrer.

1. Ved Condensation af Benzaldehyd med de 3 isomere Kresotinsyrer opstod ved Anvendelse af Chlorbrinte som Condensationsmiddel i alle 3 Tilfælde Dimethyl-dioxy-triphe-nylmethan-dicarbon-syre, idet



For disse Forbindelser anvender jeg det mindre besværlige Navn Phenylmethandikresotinsyre.

Konstitutionen bliver forskellig ikke blot paa Grund af Kresotinsyrernes Isomeri, men ogsaa fordi Methangrubbens Kulstofatom maa antages for Ortho- og Meta-Kresotinsyrernes Vedkommende at indtræde i Para-Stilling til Hydroxylgruppen, for Para-Kresotinsyrens derimod i Ortho-Stilling til denne; dette er sandsynligt, da Russanow² (jvnf. Doebner)³ har paa- vist, at naar Aldehyder danne Triphenylmethanforbindelser med eengyldige Phenoler, træder Methangrubbens Kulstofatom fortrinsvis i Para-Stilling til Hydroxylgruppen, medens Schöpff's⁴ Undersøgelse af Condensationen af Formaldehyd med Benzoë- syre viser, at det træder i Meta-Stilling til en Carboxylgruppe.

Baade i o- og m-Kresotinsyre er Hydroxylgrubbens Para-

¹ Arch. d. Pharm. 245, 42 (1907).

² Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 1943 (1889).

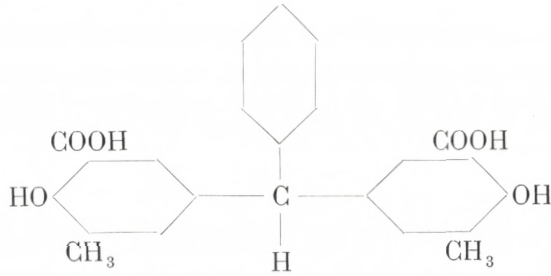
³ Ann. d. Chem. u. Pharm. 217, 230 (1883).

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. XXVII. 2324 (1894).

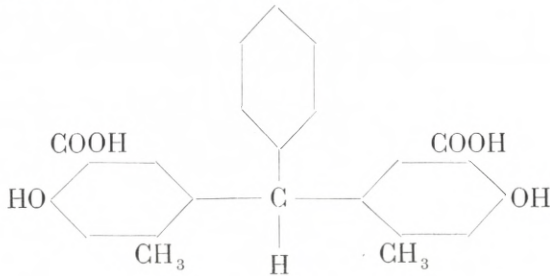
Stilling, der falder sammen med Carboxylgruppens ene Meta-Stilling, fri, og Substitutionen maa derfor indtræde her.

De med disse 2 Syrer dannede Condensationsprodukter faa da Formlerne:

Phenylmethan di-o-Kresotinsyre:

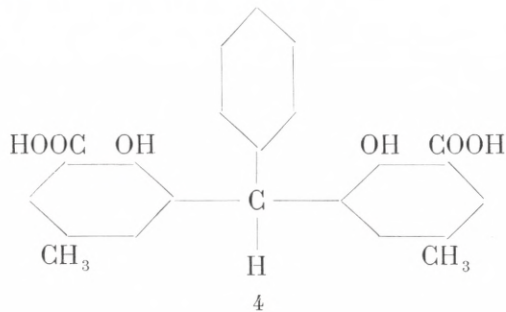


Phenylmethan di-m-Kresotinsyre:



For p-Kresotinsyrens Vedkommende er denne Plads derimod ikke fri, og Substitutionen maa derfor foregaa i Carboxylgruppens anden Meta-Stilling, der er i Ortho-Stilling til Hydroxylgruppen.

Phenylmethan di-p-Kresotinsyre.



Processen foregaar ikke saa let i dette Tilfælde, idet en Del af p-Kresotinsyren bliver uomdannet tilbage, og Udbyttet kun er 20 % af det beregnede, medens Ortho- og Meta-Forbindelserne give Udbytte paa henholdsvis 55 % og 42 %. Alle 3 Phenylmethandikresotinsyrer lade sig acetylere ved Behandling med Eddikesyreanhydrid, og der opstaar derved Diacetylderivater. Det er dermed godtgjort, at de 2 frie Hydroxylgrupper ere bevarede. Der er den Ejendommelighed ved Acetylderivaterne, at Ortho-Forbindelsen krystalliserer med Vand, Meta-Forbindelsen uden. Para-Forbindelsens Acetyl-derivat har jeg ikke haft i ren Tilstand, men nærmere herom findes i den experimentelle Del S. 192.

2. Naar man overfor Vanillin og Salicylsyre anvender kraftige Condensationsmidler som Ophedning i lukket Rør med stærk Saltsyre eller med Chlorbrinte i ætherisk Opløsning, spaltes Vanillinet, og i Reaktionsproduktet kan der paa-vises Phenoler.

Vanillinmolekulet selv kan altsaa ikke taale saa stærk en Indvirkning, som er nødvendig for at fremkalde Dannelsen af et Triphenylmethanderivat.

Ved Kogning af en ætherisk Opløsning af Vanillin og Salicylsyre forløb Processen derimod paa den ejendommelige Maade, at Carbonylgruppen ikke reagerede, men at der fandt en Alkylsaldannelse Sted, idet der opstod Vanillinsalicylat.

Den frie Carbonylgruppe heri reagerer paa almindelig Maade og giver saaledes med en alkoholisk Hydroxylaminopløsning en Oxim.

Nogle enkelte andre Forsøg, jeg foretog, førte kun til negative Resultater.

Ved o-Kresotinsyre og Paraldehyd indtraadte en fuldstændig Sønderdeling, idet Reaktionsproduktet var en sort forkullet Masse, medens derimod ved o-Kresotinsyre og Acetone denne sidste bliver sønderdelt, inden Reaktionen kan indtræde, og Syren forbliver uforandret.

Et enkelt Forsøg foretoges ogsaa med Benzaldehyd og α -Resorcylysyre; herved dannedes der rigelige Mængder af Benzoësyre, medens det ikke lykkedes at isolere noget Triphenylmethanderivat.

II. Experimentel Del.

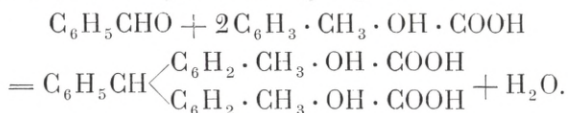
1. Phenylmethandi-o-Kresotinsyre

= 5-5' Dimethyl- 4-4' Dioxy-Triphenylmethan- 3-3'

Dicarbonsyre



Denne Forbindelse opstaar ved Condensation af Benzaldehyd med o-Kresotinsyre efter Ligningen



27 gr. Benzaldehyd blev stillet i Is og mættet med Chlorbrinte, hvorved det farvedes gult. Derefter hældtes det gennem en langhalset Tragt i et Bomberør, der indeholdt 7 gr. o-Kresotinsyre.

Det tilmeltede Rør opvarmedes 3 Timer i Bombeovn til ca. 162°. Ved Aabningen af Røret indeholdt dette en rød Vædske, i hvilken der i rigelig Mængde var udskilt en fast, farveløs Forbindelse. Efter Frahældning af Vædsken, hvorved en Del dog blev hængende ved det faste Stof, blev dette sidste udkogt med Chloroform, til denne ikke mere farvedes. Der blev tilbage 4 $\frac{1}{2}$ gr. (o: 55 0/0 af det beregnede Udbytte) af et gulligt Pulver, der var opløseligt i varm fortyndet Alkohol og ved Afkøling udskiltes gult og amorph deraf igen.

Derimod kunde Forbindelsen vindes i farveløs og krystalinsk Tilstand ved Opløsning i Æther og Fældning med Petroleumsæther.

Den omkrystalliseredes af 50 0/0 Alkohol. Til Analyse tørredes den i Vacuum (14 mm.) over Svovlsyre. (Hvor intet andet er anført, er det samme Tilfældet med de andre Forbindelser).

Analysen gav følgende Resultat:

0.0924 gr. Substans gav 0.2386 gr. CO₂ og 0.0428 gr. H₂O.

	C ₂₃ H ₂₀ O ₆	Beregnet	Fundet
C ₂₃	276.00	70.37	70.42
H ₂₀	20.20	5.15	5.19
O ₆	96.00	24.48	
	<u>392.20</u>	<u>100.00</u>	

Desuden bestemtes Syreæquivalentet ved Titring.

0.1690 gr. Substans forbrugte til Neutralisation 8.89 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud. Beregnet: 1 Æquivalent = $\frac{M}{2}$ = 196.1. Fundet: 1 Æquivalent = 190.1.

Syren danner farveløse Krystalnaale, der ere samlede i Bundter; den opløses let i Alkali og kulsurt Alkali og fældes igen af disse Opløsninger ved Tilsætning af Mineralsyrer.

Syren er letopløselig i Alkohol og Acetone, noget mindre opløselig i Æther og tungtopløselig i Benzol, Chloroform og Petroleumsæther, uopløselig i Vand.

Den farves ved Ophedning rød og smelter under Sønderdeling ved ca. 248°.

Ryster man Syren med lidt Vand og tilsætter en Draabe Jernchloridopløsning, fremkommer der ingen Farvereaktion; dette beror rimeligvis paa dens Uopløselighed i koldt Vand¹; thi koges og afkøles denne Blanding, eller opløses Syren i fortyndet Alkohol, faar man ved Tilsætning af Jernchloridopløsning en blaa violet Reaktion (Farven er mere blaalig end den, der fremkaldes af o-Kresotinsyre eller Phenylmethandisalicylsyre, hvis Farvereaktion er omtrent ens).

Diacetyl-phenylmethan di-o-Kresotinsyre.



Den foregaaende Forbindelse blev acetyleret paa følgende Maade, som Weidel og Wenzel² have angivet til Acetylering

¹ Jvnf. Rosenthaler, Chem. Zeitung 1906. 30. 939.

² Mnth. f. Chem. 21. 67 (1900).

af Dimethoxyfluoron, og som har den Fordel at være hurtig, samtidig med, at den korte Indvirkning af Eddikesyreanhydridet ikke fremkalder Bivirkninger.

2 gr. af Stoffet blev sat til en kogende Opløsning af 0.40 gr. glødet Natriumacetat i 40 gr. Eddikesyreanhydrid; efter 3 Minutters Kogning blev Reaktionsproduktet hældt i Vand. Det udskiltes som en farveløs Olie, der stivnede i Løbet af et Par Dage.

Forbindelsen omkrystalliseredes af 25 % Alkohol, men var først ren efter den anden Omkrystallisation, saaledes som følgende Analyser viser det.

I (efter 1 Omkrystallisation):

0.0941 gr. Substans gav 0.2295 gr. CO₂ og 0.0449 gr. H₂O.

II (efter 2 Omkrystallisationer):

0.1030 gr. Substans gav 0.2487 gr. CO₂ og 0.0495 gr. H₂O.

C ₂₇ H ₂₄ O ₈ + 1 aq.	Beregnet	Fundet I	II
C ₂₇ 324.00	65.55	66.77	65.85
H ₂₆ 26.26	5.31	5.35	5.38
O ₉ 144.00	29.14		
<hr/>	<hr/>		
494.26	100.00		

Krystalvandet bortgaar ikke ved Tørring i absolut Vacuum; men ved 6 Timers Tørring ved 100° v. 22 mm. Tryk tabte 0.1247 gr. i Vægt 0.0042 gr. = 3,368 %. (Ber. 1 Mol. aq = 3,721 % af Vægten).

Syreæquivalentet og Acetylgrupperne blev bestemte samtidig paa følgende Maade:

0.1052 gr. Substans opløstes i 30 ccm. Methylalkohol, og med Phenolphthalein som Indicator forbrugtes til Neutralisation 4.38 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.

Derpaa forsæbedes Forbindelsen ved yderligere Tilsætning af 25.22 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud og 24 Timers Henstand, hvorefter der titreredes tilbage med $\frac{n}{10}$ Saltsyre; hertil medgik der 20.79 ccm.

Til Mætning af de ved Forsæbningen frigjorte Acetylgrupper er altsaa medgaaet 4.43 ccm.

Beregnet for $C_{27}H_{24}O_8 + 1 \text{ aq.}$:

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 1 \text{ Acetylæquivalent} = \frac{M}{2} = 247.13.$$

Fundet:

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 240.18$$

$$1 \text{ Acetylæquivalent} = 237.47$$

Forbindelsen danner farveløse, ikke karakteristisk udviklede Krystaller, der nærmest ligne smalle rhombeformede Plader. Den er letopløselig i Alkohol, tungtopløselig i Æther og Chloroform, uopløselig i Vand. Den smelter ved $140-145^\circ$ til en klar, sejt, gullig Masse.

Den giver ikke Reaktion med Jernchlorid; men allerede ved et Par Minutters Kogning med Vand forsæbes den saa vidt, at der efter Afkøling fremkommer en blaaviolet Reaktion ved Tilsætning af Jernchlorid.

2. Phenylmethandi-m-Kresotinsyre

= 6-6' Dimethyl- 4-4' Dioxy-Triphenylmethan- 3-3' Dicarbonsyre
 $C_6H_5 \cdot CH (C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot COOH)_2$.

Denne Forbindelse fremstilles af m-Kresotinsyre paa samme Maade som den tilsvarende Forbindelse af o-Kresotinsyre.

Ved Aabningen af Røret var der et temmelig stærkt Tryk i dette, og det indeholdt en næsten sort udseende, men i Virkeligheden dybt rødviolet Masse. Denne kunde ved Filtrering skilles i en mørk Vædske og en fast Masse, der efter gentagen Udkogning med Chloroform, der farvedes intensivt violet, viste sig at bestaa af farveløse Krystaller.

Ved Anvendelse af 13 gr. m-Kresotinsyre og 35 gr. Benzaldehyd var Udbyttet 7 gr. ρ : 42 % af det beregnede.

I Modsætning til Phenylmethandi-o-Kresotinsyre kunde denne Forbindelse faas i ren Tilstand ved direkte Omkrystallisation af 50 % Alkohol.

Analysen gav følgende Resultat:

0.0977 gr. Substans gav 0.2520 gr. CO_2 og 0.0446 gr. H_2O .

	$C_{23}H_{20}O_6$	Beregnet	Fundet
C_{23}	276.00	70.37	70.35
H_{20}	20.20	5.15	5.12
O_6	96.00	24.48	
	<hr/>	<hr/>	
	392.20	100.00	

Bestemmelse af Syreæquivalent: 0.0946 gr. Substans forbrugte til Neutralisation 4.76 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.

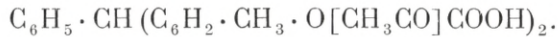
Beregnet: 1 Æquivalent = $\frac{M}{2}$ = 196.1. Fundet: 1 Æquivalent = 198.7.

Forbindelsen danner farveløse, fildede Krystalnaale. Den ligner i Opløselighedsforhold og andre Egenskaber den tilsvarende o-Forbindelse.

Ved Ophedning farves den brun og smelter under Sønderdeling ved ca. 271°.

Farverreaktionen med Jernchlorid er mere rødlig end ved o-Forbindelsen og er lig den, der fremkaldes af o- eller p-Kresotinsyre og af Phenylmethandisalicylsyre.

Diacetyl-phenylmethandi-m-Kresotinsyre.



Fremstillingen er som ved o-Forbindelsen.

Den indeholder i Modsætning til denne intet Krystalvand, hvad der fremgaar af Analysen af det 2 Gange omkrystalliserede Produkt.

0.12275 gr. Substans gav 0.3058 gr. CO_2 og 0.0543 gr. H_2O .

	$C_{27}H_{24}O_8$	Beregnet	Fundet
C_{27}	324.00	68.03	67.94
H_{24}	24.24	5.09	4.96
O_8	128.00	26.88	
	<hr/>	<hr/>	
	476.24	100.00	

Syreæquivalent- og Acetylbestemmelse foretoges som ovenfor beskrevet.

Til Neutralisation af 0.0840 gr. Substans medgik 3.58 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.
 Til Tilbagetitrering efter Tilsætning af yderligere 25.97 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud og 24 Timers Henstand brugtes 22.33 ccm. $\frac{n}{10}$ Saltsyre.

Til Neutralisation af den fraspaltede Eddikesyre brugtes altsaa 3.64 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.

Beregnet for $C_{27}H_{24}O_8$:

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 1 \text{ Acetylæquivalent}$$

$$\text{Fundet:} \quad = \frac{M}{2} = 238.12.$$

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 234.63.$$

$$1 \text{ Acetylæquivalent} = 230.76.$$

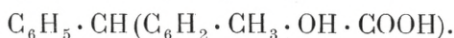
Forbindelsen bestaar af veludviklede Naale eller rhombeformede Plader.

Den smelter under Skumning og Sønderdeling ved 240—245°.

Efter Kogning med Vand og Afkøling giver den violet Reaktion med Jernchlorid.

3. Phenylmethandi-p-Kresotinsyre

= 5-5' Dimethyl- 2-2' Dioxy-Triphenylmethan- 3-3' Dicarbonyr



Denne Forbindelse fremstilles af p-Kresotinsyre paa samme Maade som de tilsvarende o- og m-Forbindelser.

Ved Aabningen af Røret var der intet stærkt Tryk i dette. Indholdet var en brun, letflydende Vædske, i hvilken der var udskilt faste, hvide Skorper, som befriedes for de brune Bi-produkter ved Udkogning med Chloroform.

Udbyttet var kun ringe. Ved Anvendelse af 10 gr. p-Kresotinsyre og 32 gr. Benzaldehyd var Raaproduktet kun $2\frac{1}{2}$ gr. = 20% af det theoretiske Udbytte.

Reaktionen gaar altsaa her trægere for sig end ved de analoge Forbindelser; den brune Vædske viste sig ogsaa at indeholde en hel Del uomdannet Kresotinsyre.

Forbindelsen rensedes ved Omkrystallisation af 50 % Alkohol.

Analysen gav følgende Resultat:

0.1059 gr. Substans gav 0.2732 gr. CO₂ og 0.0482 gr. H₂O.

	C ₂₃ H ₂₀ O ₆	Beregnet	Fundet
C ₂₃	276.00	70.37	70.36
H ₂₀	20.20	5.15	5.10
O ₆	96.00		
	<hr/>		
	392.20		

Bestemmelse af Syreæquivalent:

0.1071 gr. Substans forbrugte til Neutralisation

5.44 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.

Beregnet: 1 Æquivalent = $\frac{M}{2}$ = 196.1. Fundet: 1 Æquivalent = 196.8.

Forbindelsen danner farveløse Krystaller, der makroskopisk adskille sig fra de analoge Forbindelser ved ikke at være løse sammenfildede Masser, men et ret tungt Pulver; mikroskopisk viser det sig at bestaa af enkelte og korslagte Stave, Plader og tilsyneladende uregelmæssige Stykker.

Den ligner iøvrigt i Egenskaber meget de isomere Forbindelser, men er i Modsætning til disse hygroskopisk. Den smelter under Sønderdeling ved ca. 240°.

Farvereaktionen med Jernchlorid er blaaviolet, mere blaalig end den, der fremkaldes af p-Kresotinsyre.

Diacetyl-phenylmethandi-p-Kresotinsyre.



Denne Forbindelse fremstilledes paa samme Maade som de foregaaende Acetylderivater, men trods gentagne Omkrystallisationer, lykkedes det mig ikke at faa den i analyseren Form. En yderligere Rensning og Undersøgelse har jeg endnu ikke kunnet foretage paa Grund af den ringe Mængde

Materiale, der efter Omkrystallisationerne bliver tilbage at arbejde med.

Elementæranalyserne stemme kun nogenlunde med den beregnede Formel, og en Acetylbestemmelse, jeg foretog, gav ingen nøjagtig Oplysning, idet den fundne Acetylmængde var mindre end den, der svarer til et Diacetylderivat (72.8 % deraf), men om dette sidste beror paa en ufuldstændig Acetylering eller ligger i, at Forbindelsen ikke forsæbes glat i Kulden som de ovenfor beskrevne Forbindelser, er det paa det nærværende Tidspunkt ikke muligt at afgøre, men jeg haaber at komme tilbage hertil.

Analyserne gav følgende Resultat:

I 0.0802 gr. Substans gav 0.2014 gr. CO₂ og 0.0401 gr. H₂O.
II 0.0832 gr. Substans gav 0.2098 gr. CO₂ og 0.0440 gr. H₂O.

	C ₂₇ H ₂₄ O ₈	Beregnet	Fundet I	II
C ₂₇	324.00	68.03	68.42	68.28
H ₂₄	24.24	5.09	5.60	5.88
O ₈	128.00	26.88		
	<u>476.24</u>	<u>100.00</u>		

Til Neutralisation af 0.0697 gr. Substans medgik 2.94 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.
Til Tilbagetitrering efter Tilsætning af yderligere 26.45 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud og 48 Timers Henstand brugtes 24.31 ccm. $\frac{n}{10}$ Saltsyre. Til Neutralisation af den fraspaltede Eddikesyre brugtes altsaa 2.14 ccm. $\frac{n}{10}$ Natronlud.

Beregnet for C₂₇H₂₄O₈:

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 1 \text{ Acetylæquivalent} = \frac{M}{2} = 238.12$$

Fundet:

$$1 \text{ Syreæquivalent} = 237.1.$$

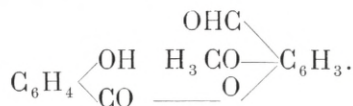
$$1 \text{ Acetylæquivalent} = 324.8.$$

Forbindelsen er krystallinsk og bestaar af tynde aflange Plader, enkelte eller samlede i Krystalstjerner.

Under Sønnderdeling gaar den ved 135—140° over til en sejg, klar farveløs Masse.

Den adskiller sig fra de ovenfor omtalte Acetylderivater ved at være opløselig i Chloroform og Æther samt i varmt Vand.

4. Vanillinsalicylat.



Ved Vanillin og Salicylsyre fremkalder Phosphorsyreanhydrid en Vandafspaltning, men medens Condensation i de ovenfor beskrevne Tilfælde førte til Dannelsen af en Triphenylmethanforbindelse, angribes Carbonylgruppen i dette Tilfælde ikke, der opstaar derimod et Alkylsalt, Vanillinsalicylat.

Dette fremstilles ved at opløse 3 gr. Vanillin og 5 gr. Salicylsyre i Æther, tilsætte 5 gr. Phosphorsyreanhydrid og koge Blandingen i 24 Timer med Tilbagesvaler.

Den ætheriske Opløsning farves herved gul, det uopløste Phosphorsyreanhydrid først gult, saa grønt og tilsidst sort. Ætheren frafiltreres og fældes brudt med Petroleumsæther.

Herved fældes først en ringe Mængde af et gult, klæbrigt Stof, der sætter sig fast paa Glasset, og Vædsken affarves. Denne gule Forbindelse er en Phenol, thi den fældes af sin alkaliske Opløsning af Kulsyre. — Ved yderligere Tilsætning af Petroleumsæther fældes Alkylsaltet som farveløse Krystaller.

Forbindelsen kan renses ved Opløsning i Alkohol og Udfældning ved Tilsætning af Vand, hvorved den fældes krystallinsk.

Analyse udførtes i et i 2 Timer ved 102° tørret Præparat og gav følgende Resultat:

I 0.1504 gr. Substans gav 0.3641 gr. CO₂ og 0.0576 gr. H₂O.
II 0.1035 gr. Substans gav 0.2517 gr. CO₂ og 0.0441 gr. H₂O.

$C_{15}H_{12}O_5$	Beregnet	Fundet I	II
C_{15} 180.00	66.15	66.03	66.32
H_{12} 12.12	4.45	4.29	4.77
O_5 80.00	29.40		
272.12	100.00		

Forbindelsen danner farveløse, naaleformede Krystaller.

Den er letopløselig i Alkohol, Æther, Chloroform, Benzol og varmt Vand, tungtopløselig i koldt Vand og Petroleumsæther.

I rigelig Kalilud opløses den med gullig Farve, af Ammoniak farves den grøn, men opløses vanskeligt.

Smeltepunktet er 110° .

Med Jernchlorid giver denne Forbindelse ingen Reaktion, men forsæber man ved nogle Minutters Kogning med Vand, fremkalder Jernchlorid efter Afkøling den rødviolette Reaktion, der er karakteristisk for Salicylsyre.

Ved Opvarmning med Millons Reagens fremkom en violet Farve.

At Forbindelsen indeholder en fri Carbonylgruppe, fremgaar af, at den ved Behandling med en alkoholisk Hydroxylaminopløsning¹ danner en Aldoxim; denne krystalliserer i lange, farveløse Naale og har Smeltepunkt $164^{1/2}^\circ$.

Disse Arbejder har jeg i Løbet af Vinteren udført paa Universitetets chemiske Laboratorium, og for den Interesse og Velvillie, Professor Dr. E. Bilmann stedse har vist mig, bringer jeg ham min bedste Tak.

¹ Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 730 (1893).