

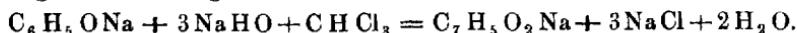
Arbeit veranlasst zu sein, erhellt aus der Thatsache, dass Hr. Erlenmeyer zum ersten Male¹⁾ in dem im December 1875 erschienenen Hefte von Liebig's Annalen diese Beziehungen erwähnt, während die von mir²⁾ herrührende, den Zusammenhang von Eugenol mit Coniferylalkohol und daher auch mit Vanillin scharf betonende Abhandlung bereits im Juli desselben Jahres veröffentlicht worden ist.

121. K. Reimer: Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Mischt man Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge (man wendet auf je 1 Mol. Phenol und Chloroform am besten 4 Mol. Natriumhydrat an), so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss. Man steigert schliesslich die Temperatur, um die Reaction zu Ende zu führen und destillirt danach das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man nun eine starke Säure hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches deutlich den Geruch der salicyligen Säure zeigt und welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht. Das auf letztere Weise gereinigte Product giebt mit saurem schwefligsaurem Natrium eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung und kann so vom anhaftenden unveränderten Phenole befreit werden. Aus der Natriumhydrosulfitverbindung scheidet verdünnte Schwefelsäure ein Oel ab, welches nach dem Trocknen genau bei dem Siedepunkt des Salicylaldehyds destillirt. Dasselbe wurde durch die Elementaranalyse, so wie durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid (violette Färbung) und Natriumhydrat (gelbe Färbung) unzweifelhaft als salicylige Säure erkannt.

Die im Vorstehenden beschriebene Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass die obige Reaction eine allgemeinere ist; aus Cresol erhält man z. B. unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls einen Aldehyd, mit dessen Reindarstellung ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Dadurch ist aber auch die Frage aufgeworfen, ob vierfach und zweifach halogensubstituirte Methane (CCl_4 und CH_2Cl_2 resp. CH_2Br_2 oder CH_2J_2) in analoger Weise wie Chloroform wirken. Der bei der grossen Anzahl

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 387.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1135.

bekannter Phenole sich zur Bearbeitung darbietende Stoff ist ein sehr bedeutender; ich habe mich, um meine Untersuchung rascher zu fördern, für die Fortsetzung derselben daher mit Hrn. Tiemann vereinigt und hoffen wir der Gesellschaft in Bälde ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

Schon heute kann ich als erstes von uns gemeinschaftlich erhaltenes Resultat anführen, dass wir aus Guajacol mittelst der obigen Reaction Vanillin dargestellt haben.

122. O. Wallach und Th. Huth: Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 17. März 1876.)

Bei unserer früher¹⁾ schon begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Amide der Sulfosäuren, deren schnelles Fortschreiten durch ungewöhnlich grosse experimentelle Schwierigkeiten aufgehalten worden ist, kam es im wesentlichen auf die Beantwortung folgender theoretischer Fragen an:

- 1) Wirkt PCl_5 unter Umständen schon bei niederer Temperatur (z. B. 100°) ganz wie $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$?
- 2) Entstehen bei Einwirkung von PCl_5 auf Sulfamide stets phosphorhaltige Zwischenprodukte?
- 3) Ist es möglich durch Einwirkung von PCl_5 Sauerstoff im ($\text{SO}_2 \text{NH}_2$) Rest durch Chlor zu vertreten, ohne dass das Amid ganz zerfällt?

Von diesen Fragen hat die letztere wohl das grösste Interesse, denn im Fall ihrer Bejahung hat die Annahme der Mehrwertigkeit des Schwefels in den Schwefelsäuren, welche bekanntlich jetzt von vielen Chemikern gemacht wird, eine starke Stütze gewonnen, im Fall ihrer Verneinung muss man zugeben, dass jene Ansicht, bislang wenigstens, der experimentellen Grundlage vollständig entbehrt.

In unserer ersten Mittheilung haben wir nun bereits angegeben, dass die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Benzolsulfamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ ganz so verläuft, wie sie Wichelhaus beschreibt, dass bei der Reaction keine unorganischen Phosphorverbindungen auftreten, dass bei der directen Analyse des trocknen Reactionsprodukts aber Zahlen erhalten wurden, welche auf die Existenz eines Körpers von höherem Chlorgehalt hindeuten, als der von Wichelhaus gewonnenen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHPCl}_2$ entspricht. Der

¹⁾ Diese Ber. VIII, 317.