

531. K. Auwers: Ueber die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf as. o-Xylenol.

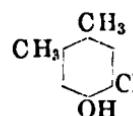
(Eingegangen am 19. December.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, verläuft die Reimer'sche Reaction beim Pseudocumenol abnorm, denn als Hauptproduct entsteht ein Körper, der sich nach seiner Zusammensetzung von dem daneben in geringer Menge gebildeten normalen Product der Reaction, einem Trimethylsalicylaldehyd, durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen zwei Chloratome ableitet, jedoch unlöslich in Alkalien ist. Die Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, stand bisher ohne Analogien da.

Bei Gelegenheit anderer Versuche habe ich kürzlich gemeinsam mit Hrn. Frhr. v. Erggelet beobachtet, dass das as. o-Xylenol ein ähnliches Verhalten zeigt. Auch aus diesem Phenol entstehen, neben vielem Harz, zwei krystallisierte Producte: ein Dimethylsalicylaldehyd, $C_9H_{10}O_2$, und eine alkaliunlösliche Substanz von der Formel $C_9H_{16}OCl_2$. Die Ausbeuten an beiden Körpern waren leider bisher unbefriedigend.

Von den verschiedenen Versuchen, die zu ihrer Darstellung ausgeführt wurden, theile ich den folgenden als Beispiel mit:

Eine Auflösung von 20 g as. o-Xylenol und 40 g Natron in 1 L Wasser wurde am Rückflussküller gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und im Laufe von etwa 2 Stunden mit 40 g Chloroform in kleinen Portionen versetzt. Das Gemisch wurde alsdann noch $4\frac{1}{2}$ Stunden digerirt, dann angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen. Das Destillat zog man mehrfach mit Aether aus und schüttelte dann die vereinigten Auszüge eine Stunde kräftig auf einer Schüttelmaschine mit Natriumbisulfit-Lösung. Hierbei schied sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in farblosen Blättchen aus, die abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampfstrom zerlegt wurden. Der Aldehyd ging als gelbes Oel über, das nach kurzer Zeit erstarrte. Zur Reinigung wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der *m, p*-Dimethylsalicylaldehyd,  krystallisiert in langen Nadeln und dünnen Blättchen, die beide bei 40—42° schmelzen. Von allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln

¹⁾ Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655; 29, 1109.

wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkalien löst er sich mit intensiv gelber Farbe.

0.1442 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

0.1195 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 72.14, 71.71, » 6.29, 6.64.

Die von der Bisulfitverbindung abfiltrirte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein rothes Oel, das gleichfalls bald erstarrte. Als die Masse mit verdünnter Natronlauge verrieben wurde, ging ein Theil in Lösung, der Rückstand wurde mehrfach mit Alkali und Wasser gewaschen, getrocknet und einige Male aus Ligroin umkristallisiert.

Die so gewonnene chlorhaltige Verbindung, C₉H₁₀OCl₂, scheidet sich aus Ligroin in derben Krystallen aus, die nur in diesem Mittel schwerer, in den übrigen aber leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102—103°.

0.1385 g Sbst.: 0.2695 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

0.1255 g Sbst.: 0.1743 g AgCl.

C₉H₁₀OCl₂. Ber. C 52.67, H 4.88, Cl 34.63.

Gef. » 53.07, » 5.77, » 34.36.

Nachdem nunmehr der zweite derartige Körper aufgefunden worden ist, soll geprüft werden, bei welchen Phenolen allgemein die Reimer'sche Reaction in diesem Sinne verläuft, und das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

532. Wilhelm Koenigs: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylen-Gruppe in α - oder γ -Stellung enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. December.)

Jacobsen und Reimer¹⁾ haben bekanntlich zuerst die grosse Reactionsfähigkeit der α -Methylderivate des Pyridins und Chinolins gegen Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid beobachtet. Ebenso leicht wie das α -Methylchinolin oder Chinaldin condensirt sich auch das isomere γ -Derivat oder Lepidin mit Benzaldehyd²⁾ oder Chloral³⁾. Nach Ladenburg vereinigen sich auch andere fette Aldehyde als

¹⁾ Diese Berichte 16, 1082 und 2602.

²⁾ Doebner und von Miller, diese Berichte 18, 1646.

³⁾ v. Miller und Spady, diese Berichte 18, 3404 und 19, 134.