

Mittheilungen.

380. R. Stoermer und K. Behn: Synthese aromatischer Alkohole mit Formaldehyd.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Februar 1901.)

Gelegentlich der Auffindung des *o*-Oxymandelssäurealdehyds¹⁾ hat der Eine von uns schon damals versucht, diesen interessanten Aldehyd in etwas besserer Ausbeute synthetisch aus den Componenten aufzubauen, in die er beim Behandeln mit Alkalien zerfällt. Es zeigte sich aber bald, dass das aus Salicylaldehyd und Formaldehyd bei der Condensation mit starker Salzsäure entstehende, schön krystallisirende Product mit dem Oxymandelssäurealdehyd isomer und nicht identisch sei und, wie sich aus der Oxydation ergab, einen aromatischen Oxyaldehydalkohol darstelle. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, und gerade mit sauren Condensationsmitteln liessen sich aus Phenolen nach den Angaben von Kleeberg²⁾ nur hochmolekulare, amorphe Producte nicht phenolartigen Charakters erhalten, während in alkalischer Lösung nach Manasse³⁾, Lederer⁴⁾ und Baye'r & Co.⁵⁾ leicht aromatische Oxyalkohole sich bilden. Es lag nun nahe, die Bildung des Oxyaldehydobenzylalkohols in saurer Lösung der Anwesenheit der schwach negativen Aldehydgruppe zuzuschreiben, und in der That ergab sich bei weiteren Versuchen, dass das Vorhandensein negativer Gruppen in Orthostellung zum Hydroxyl, wie COOH, NO₂, Cl, die Einführung der Carbinolgruppe ermöglicht. Für den Salicylaldehyd wurde nachgewiesen, dass auch in alkalischer Lösung, allerdings in sehr viel geringerer Ausbeute, sich der gleiche Alkohol bildet.

In den am 19. September und 3. October 1900 ausgegebenen Patent-schriften⁶⁾ wurde nun ein Verfahren der Farbenfabriken vorm. Fr. Baye'r & Co. beschrieben zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren und Oxyaldehyde, das bei der

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 95 [1900]. ²⁾ Ann. d. Chem. 263, 283 [1891].

³⁾ Diese Berichte 27, 2409 [1894].

⁴⁾ Journ. für. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894].

⁵⁾ Diese Berichte 29, Ref. 322 [1896].

⁶⁾ D. R.-P. No. 113 723 und 114 194.

Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Oxysäuren und Oxyaldehyde zu Producten z. B. von der Zusammensetzung



führt, Körper, deren Halogenatom ausserordentlich leicht durch Hydroxyl ersetzbar ist. Im Anschluss daran haben wir festgestellt, dass auch nach unserer Reaction die Bildung solcher Chlormethylkörper der Umwandlung in die aromatischen Alkohole vorangeht und dass diese isolirbar sind, wenn sie aus nicht hydrolysirenden Lösungsmitteln krystallisiert werden. Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden erscheint der, dass nach dem Verfahren von Bayer & Co. auch *p*-substituirte Phenole, wie Vanillin, *p*-Oxybenzoësäure, der Ueberführung in CH_2Cl -Derivate zugänglich sind, während es uns auf keine Weise gelang, in *p*-Oxybenzaldehyd, *m*-Oxybenzaldehyd, *p*-Bromsalicylaldehyd, β -Naphtolaldehyd eine Carbinolgruppe einzuführen. Der zuerst scheinbar bestehende Unterschied bei der Einwirkung auf *o*-Nitrophenol, das nach unserer Methode leicht einen Alkohol liefert, hat sich nach freundlicher Privatmittheilung des Hrn. Dr. Duisberg dahin aufgeklärt, dass nunmehr auch dieses, sowie das *p*-Nitrophenol leicht in CH_2Cl -Derivate überführbar ist.

Was die Stellung anlangt, in die der Carbinolrest eintritt, so war nach dem richtenden Einfluss, den die Hydroxylgruppe vor allen daneben befindlichen anderen Gruppen ausübt, zu erwarten, dass die Substitution in *p*-Stellung dazu stattfinden würde, was bisher durch die Oxydation in allen Fällen bestätigt wurde und in Uebereinstimmung steht z. B. mit der Bildung von *p*-Oxydiphenylmethanderivaten aus den drei Nitrophenolen nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke¹⁾). Ob sich daneben noch die isomeren Orthoverbindungen bilden, haben wir bisher mit Sicherheit noch nicht feststellen können; doch scheint es z. B. beim *o*-Nitrophenol der Fall zu sein. Alkoholische Salzsäure führt die Alkohole leicht in die Chlormethylverbindungen über.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylaldehyd.

Kocht man 10 g Salicylaldehyd mit 15 g käuflicher Formaldehydlösung und 50 g concentrirter Salzsäure 10 Minuten unter Umschütteln, so erhält man eine zähe Masse, die nach kurzer Zeit halbfest wird und, auf Thonteller gestrichen, einen deutlich krystallinischen Habitus

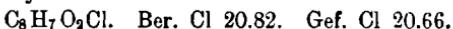
¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 226, 481 [1894] und Schöpf, diese Berichte 27, 2321 [1894].

zeigt. Sie wird wiederholt mit nicht zu viel Wasser ausgekocht, wobei nach dem Erkalten der Oxyaldehydobenzylalkohol in prachtvollen, langen, weissen Nadeln auskristallisiert, die bei 108° schmelzen. Ausbeute ca. 25 pCt. des Salicylaldehyds. Die Krystalle lösen sich in heissem Wasser, Aceton, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform.



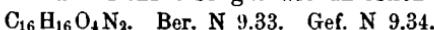
Gef. » 62.79, » 5.58.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung, in Natronlauge löst sich der Körper mit gelbgrüner Farbe ohne Zersetzung. Fehling'sche Lösung und Silberlösung werden nicht reducirt. Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Alkohols ergiebt nach der Sättigung die Abscheidung von violet gefärbten Krystallen des Chlorides $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}).(\text{CHO}).(\text{CH}_3\text{Cl})$ vom Schmp. 88°, identisch mit dem in der Patentschrift 114194 beschriebenen Benzylchloride.



Aus Benzol wird der Körper farblos erhalten. Das zuerst entstandene Chlorid vermag sich mit dem durch Wasser gebildeten Alkohol sehr wahrscheinlich zu einem Aether $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}).(\text{CHO}).\text{CH}_2\text{O}.\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}).\text{CHO}$ zu vereinigen; denn wenn man bei der Darstellung die Formaldehyd-Salzsäure-Lösung abgießt und den überschüssigen Salicylaldehyd mit Wasserdämpfen abtreibt, so hinterbleibt ein klares, dickes Oel, dem durch heisses Wasser der Alkohol nicht oder nur in Spuren zu entziehen ist, das aber beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure glatt wieder in das Chlorid übergeht. Vielleicht wird dies Verhalten zur Aufklärung der bei der Salicylsäure in ähnlicher Weise entstehenden amorphen Verbindung beitragen.

Das Azin $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}).(\text{CH}_3\text{OH}).\text{CH:N}]_2$, mittels Hydrazinsulfat dargestellt, bildet ein gelblich-weisses Krystallpulver, das, aus absolutem Alkohol krystallisiert, bei 219° schmilzt und in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich ist.

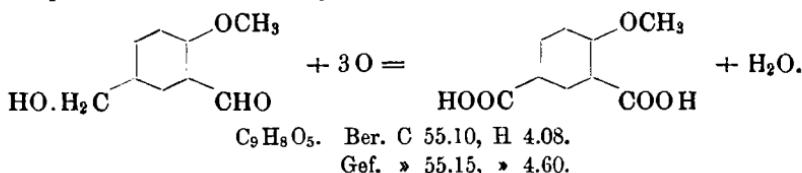


Das Phenylhydrazon stellt ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver dar und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 142°.



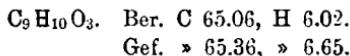
Methylirt man den Alkohol in alkalischer Methylalkohollösung mit überschüssigem Jodmethyl, so erfolgt Eintritt von Methyl wahrscheinlich nicht nur in das Phenolhydroxyl, sondern auch in das alkoholische Hydroxyl. Die beiden Aether, von denen einer flüssig, einer fest ist, können wahrscheinlich durch Destillation im Vacuum getrennt werden, doch sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen. Oxydation

mit Permanganat in alkalischer Lösung führt glatt zu der α -Methoxy-isophtalsäure vom Schmp. 261°, sodass sich die Formeln ergeben:



Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf *o*-Homosalicylaldehyd.

Bei diesem Aldehyd ist die Bildung zweier Isomerer als ausgeschlossen zu betrachten, und demgemäß erfolgt die Bildung des Alkohols und des intermediären Chlorides fast ohne Nebenprodukte. Wie oben werden 5 g *o*-Homosalicylaldehyd mit 6 g Formaldehydlösung und 25 g concentrirter Salzsäure 10 Minuten unter Schütteln gekocht und die nach mehrstündigem Stehen ganz krystallinisch erstarre Masse auf Thon abgepresst. Kocht man dann mit Wasser aus, so geht bis auf einen geringen ölichen Rückstand alles in Lösung, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der neue Alkohol chlorfrei in schönen, langen, etwas gelblich gefärbten Nadeln ab. Er ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther; hieraus mehrfach umkristallisiert, schmilzt er bei 83°.



Das intermediär entstandene Chlorid kann nach dem Abpressen auf Thon aus wasserfreiem Petroläther umkristallisiert werden, woraus es in feinen, weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln anschiesst. Nach mehrfachem Umkristallisieren zeigt es den Schmp. 82°; es ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich.



Die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylsäure

hat bisher den reinen Alkohol noch nicht ergeben, doch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen; intermediär liess sich die Bildung eines chlorhaltigen Körpers feststellen.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf *o*-Nitrophenol.

Werden 20 g *o*-Nitrophenol mit 50 g Formaldehydlösung und 100 g concentrirter Salzsäure 6 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich ein dickes, braunes Oel, das von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Decantiren

getrennt wird. Das unveränderte Nitrophenol wird nun durch Wasser- dämpfe abgetrieben und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Wasser ausgezogen. Aus dem heiss filtrirten Auszuge scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, zolllange, gelbe Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 97° schmelzen. Mehrfach haben wir statt dieser Nadeln kleine Blättchen erhalten, die niedriger schmelzen, etwa bei 90°, und deren verunreinigende Beimengung oft nur schwer zu entfernen ist. Diese besteht wahrscheinlich, ebenso wie der Rückstand, aus dem nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke besser mit concentrirter Schwefelsäure darstellbaren Dinitrooxydiphenylmethan.

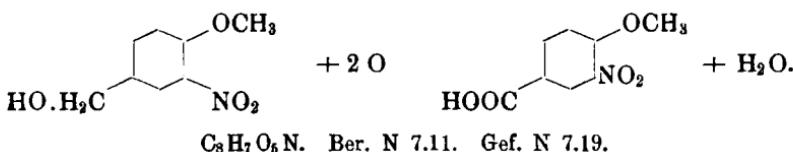
Der Oxynitrobenzylalkohol ist leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig, Aether, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol.

$C_7H_7O_4N$. Ber. C 49.71, H 4.14, N 8.28.
Gef. » 50.01, » 4.34, » 8.42.

Methylirt man den Alkohol in methylalkoholischer Lösung durch 12-stündiges Kochen mit Jodmethyl und Kali, so erhält man den aus wenig heissem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisirenden Methyl- äther vom Schmp. 69°.

$C_8H_9O_4N$. Ber. C 52.46, H 4.92.
Gef. » 52.56, » 5.35.

Oxydation mit Permanganat führt den Aether glatt in die schon von Cahours und Salkowski beschriebene Nitroanissäure vom Schmp. 187° über, sodass sich die Constitution ergiebt:



Löst man das Carbinol in absolutem Alkohol und leitet trockne Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich beim Verdunsten das zugehörige Benzylchlorid in prachtvollen, langen, gelben, dem Alkohol äusserlich vollkommen ähnlichen Nadeln ab, die aus wasserfreiem Petroläther, in welchem das Carbinol so gut wie unlöslich ist, in länglichen Blättchen krystallisiren und bei 72° schmelzen.

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.76.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf *o*-Chlorphenol.

Die Darstellung des zum *o*-Chlorphenol gehörigen Alkohols muss etwas modifiziert werden, wenn sie gelingen soll. Man mischt 5 g *o*-Chlorphenol mit 6 g Formaldehydlösung und leitet unter guter Eis-

kühlung trocknes Salzsäuregas ein, wobei aus der vorher klaren Lösung sich ein helles Oel abscheidet, das nach 8—14-tägigem Stehen, wobei oft umgeschüttelt werden muss, allmälich krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon wird der Krystallkuchen, der das Chlorid darstellt, aus Benzol und wasserfreiem Petroläther mehrfach umkristallisiert. Schmp. 93°.

$C_7H_6OCl_2$. Ber. Cl 40.11. Gef. Cl 40.54.

Durch Kochen mit Wasser, wobei Abspaltung von Salzsäure beobachtet wird, und Ausäthern der wässrigen Lösung erhält man den Alkohol, welcher nach dem Verdunsten des Aethers als ein helles Oel verbleibt, das beim Reiben erstarrt und aus Benzol in kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 123° zu erhalten ist. Der Alkohol ist in Wasser sehr löslich, ebenso in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Chloroform.

$C_7H_7O_2Cl$. Ber. C 52.99, H 4.42.

Gef. » 51.89, » 4.06.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im Februar 1901.

381. E. Baur und R. Marc: Ueber die Luminescenz-Spectren der seltenen Erden.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 8. Juli von Hrn. A. Rosenheim.)

Vor einem Jahr haben Muthmann und Baur¹⁾ drei Kathodoluminescenz-Spectren seltener Erden beschrieben, die sie in Uebereinstimmung mit Crookes' älteren Anschauungen²⁾ dem Lanthan, Yttrium, und Gadolinium zuschrieben. Es wurde damals angeführt, dass gewisse Verunreinigungen die fraglichen Spectren modifizieren, insbesondere auch theilweise oder ganz auslöschen³⁾, und wurden darüber genauere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Man konnte hoffen, auf diesem Wege die Differenzen aufzuklären, welche zwischen den bezüglichen Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran und Crookes bestehen. Dies ist uns nun auch gelungen. Unsere Arbeiten haben zu dem Resultat geführt, dass Yttrium, Gadolinium und Lanthan im reinen Zustande tatsächlich kein discontinuirliches Spectrum besitzen, sondern dass die beobachteten Spectren von kleinen Verunreinigungen an Erbium, Neodym und Praseodym herrühren.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1748 [1900].

²⁾ Philos. Trans. 176, 691, und Proc. chem. Soc. 40, 236 [1886].

³⁾ I. c. S. 1761.