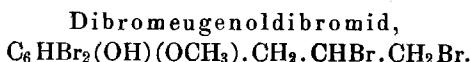


gesangten Krystalle schmolzen bei 132° und erwiesen sich auch im Uebrigen mit dem Tribromderivat des Isoeugenols identisch.



Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Hell und Chasanowitz durch Einwirkung von Brom (3 Theile) auf eine Lösung von Eugenol (1 Theil) in völlig wasserfreiem Aether gewonnen. Das aus Eisessig umkrystallisierte Product schmolz, entsprechend den Angaben jener Chemiker, bei 118—119°.

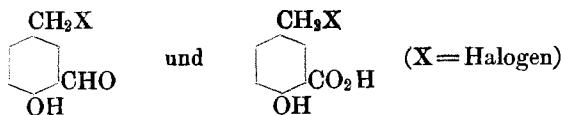
Wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, lässt sich dieser Körper, im Gegensatz zu den Bromiden des Isoeugenols, einige Zeit mit Alkoholen oder wässrigem Aceton kochen, ohne verändert zu werden. Von verdünnten Laugen wird er aufgenommen, aber binnen Kurzem zersetzt.

Greifswald. Chemisches Institut.

**23. K. Auwers und L. Huber: Ueber Pseudophenole aus Salicylaldehyd und Salicylsäure.**

(Eingegangen am 30. December 1901.)

In einer Reihe von Patentschriften<sup>1)</sup> der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld sind Verbindungen beschrieben worden, die durch Behandlung von Salicylaldehyd und Salicylsäure mit Formaldehyd oder Derivaten des Formaldehyds und starken Halogenwasserstoffsäuren mit oder ohne Zusatz wasserentziehender Mittel entstehen. Bildungsweise und Eigenschaften dieser Substanzen lassen vermuten, dass sie zur Klasse der Pseudophenole gehören und den Formeln



entsprechen. Wir haben daher einige Versuche mit diesen Körpern angestellt, um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, und sie tatsächlich bestätigt gefunden<sup>2)</sup>.

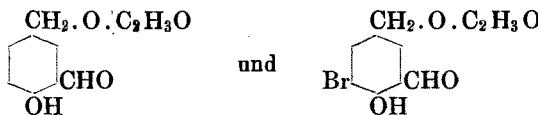
<sup>1)</sup> Kl. 12q, Nr. 113723, 113512; Kl. 12o, Nr. 114194; Chem. Centralblatt 1900 II, 795, 796, 928.

<sup>2)</sup> Ein Theil der Ausgangsmaterialien wurde uns von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken.

Dasselbe ergiebt sich übrigens auch aus den inzwischen erfolgten Veröffentlichungen von Eichengrün<sup>1)</sup> über diese von ihm gefundene Reaction und deren Verwerthung zur Darstellung von Oxyalkoholen, sowie aus den Angaben von Stoermer und Behn<sup>2)</sup> über ein ähnliches Verfahren, wenn auch in diesen Mittheilungen auf den Zusammenhang jener Halogenderivate mit den bekannten reactionsfähigen Phenolhaloïden nicht besonders hingewiesen ist.

Die typische Beweglichkeit des seitenständigen Halogens der Pseudophenole ist bei den von uns untersuchten Derivaten des Salicylaldehyds und der Salicylsäure in vollem Maasse vorhanden, denn diese Körper tauschen ihr Halogenatom meist schon in der Kälte leicht gegen die Reste von Alkoholen, Wasser, organischen Säuren und Basen aus und liefern damit Verbindungen, die im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien löslich in wässrigen Laugen sind und von ihnen nicht angegriffen werden.

Unter diesen Umwandlungsproducten sind die Acetate



hervorzuheben. Während die entsprechenden, aus dem gewöhnlichen Pseudocumenoltribromid und dem Mesitoltribromid gewonnenen Acetate Pseudophenole sind, d. h. sich nicht in Alkalien lösen und schon an kalten Alkohol oder wässriges Aceton Essigsäure abgeben, werden jene Acetate von Alkohol und Aceton nicht angegriffen und können auch aus ihren alkalischen Lösungen bei raschem Arbeiten unverändert zurückgewonnen werden, verhalten sich also wie echte Phenole. Diese Beispiele zeigen erneut, dass derartige Acetate nur dann den Charakter von Pseudophenolen annehmen, wenn sich im Kern Methylgruppen befinden.

Wir geben im Folgenden kurze Angaben über Darstellung und Eigenschaften einer Anzahl von uns untersuchter Körper, die als Ergänzung der angeführten Patentschriften, sowie der Mittheilungen von Eichengrün und von Stoermer dienen mögen<sup>3)</sup>. Ueber verschiedene andere Versuche, die noch im Gange sind, wird später berichtet werden.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Naturf.-Vers. zu Hamburg 1901; Ref. Chem.-Zeitg. 1901, Nr. 84, S. 916.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2455 [1901].

<sup>3)</sup> Näheres vergl. L. Huber, Inaug.-Diss., Greifswald 1902.

Der an verschiedenen Orten gegebenen Beschreibung des Chlorids,  $C_6H_3(OH).CHO.CH_2Cl$ , vom Schmp.  $88^{\circ}$  haben wir nichts hinzuzufügen.

Das entsprechende Bromid stellten wir nach der Patent-Anmeldung F. 12545 IV/120 der Elberfelder Farbenfabriken dar. Trotz häufigen Umkristallisirens aus Ligroin liess sich unser Präparat, das feine, weisse Nadelchen bildete, nicht auf den angegebenen Schmp.  $106^{\circ}$  bringen, sondern schmolz constant bei  $102-103^{\circ}$ . Vielleicht spielt hierbei die Schnelligkeit des Erhitzens eine Rolle.

0.2170 g Sbst.: 0.1885 g AgBr.

$C_8H_7O_2Br$ . Ber. Br 37.21. Gef. Br 36.97.

Eine erheblichere Schmelzpunktsdifferenz beobachteten wir bei dem Jodid, das in analoger Weise aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Jodwasserstoff erhalten wurde. Der aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisierte Körper schmolz nämlich bei  $125-126^{\circ}$ , während  $87^{\circ}$  angegeben ist<sup>1)</sup>.

Die Verbindung stellt kleine, gelbe Nadelchen dar und ist in Benzol, Chloroform und Aether leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin.

0.1050 g Sbst.: 0.0940 g AgJ.

$C_8H_7O_2J$ . Ber. J 48.48. Gef. J 48.38.

Aus allen drei Haloïden entsteht durch Kochen mit Wasser oder zweckmässiger durch gelinde Digestion mit einem Gemisch von drei Theilen Aceton und 1 Theil Wasser der Aldehydoxybenzylalkohol oder Oxy methylsalicylaldehyd,  $C_6H_3(OH)(CHO).CH_2.OH$ , dessen Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit Stoermer und Behn bei  $108^{\circ}$  fanden; Eichengrün giebt  $110^{\circ}$  an.

0.3798 g Sbst.: 0.8745 g  $CO_2$ , 0.1783 g  $H_2O$ .

$C_8H_6O_3$ . Ber. C 63.17, H 5.26.

Gef. » 62.81, » 5.22.

Der Beschreibung dieser Verbindung fügen wir hinzu, dass nicht nur die gelb gefärbte alkalische, sondern auch die völlig farblose, wässrige Lösung der Substanz die Haut intensiv gelb färbt. In Eiweisslösungen ruft der Alkohol eine grünlich-gelbe Fällung hervor. Lösungen der Haloïde in trocknem Aceton bewirken keine Gelbfärbung der Haut.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1900, II, 929. — Hr. Eichengrün theilte uns mit, dass das in der Patentschrift beschriebene Jodid vom Schmp.  $87^{\circ}$  mit Jodkalium aus anderen Haloïden dargestellt worden sei; aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Jodwasserstoff habe er ein Jodid vom Schmp.  $127^{\circ}$  gewonnen, also offenbar die gleiche Verbindung wie wir. Wir haben daraufhin das oben erwähnte Bromid in essigsaurer Lösung mit der äquimolekularen Menge Jodkalium behandelt, aber wiederum nichts anderes als das hochschmelzende Jodid erhalten. Diese Differenz bleibt also noch aufzuklären.

Das Monoacetat dieses Alkohols von der Formel  $C_6H_3(OH) \cdot (CHO) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$  entsteht augenblicklich, wenn man kochende eissig-saure Lösungen von einem der beschriebenen Haloide und Natrium-acetat vermischt. Die Verbindung wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert.

Derbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 61—62°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln.

0.5077 g Sbst.: 0.1458 g  $CO_2$ , 0.2421 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.86, H 5.15.

Gef. » 61.56, » 5.30.

Der Körper kann eine Stunde mit 75-prozentigem Aceton auf dem Wasserbade digerirt werden, oder in dieser Lösung über Nacht stehen, ohne sich zu verändern. Um seine Löslichkeit in Alkalien nachzuweisen, wurde 1 g Substanz in 10 Portionen getheilt, jede in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, durch einige Tropfen stark verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und diese dann sofort in verdünnte Salzsäure einfiltrirt. Auf diese Weise wurde die Verbindung unzersetzt zurück erhalten; liess man sie aber 10—15 Sekunden in der Lauge, so begann bereits die Abscheidung alkaliunlöslicher Zersetzungspredkte.

Das Azin und Phenylhydrazon des Oxymethylsalicylaldehyds sind schon von Stoermer und Behn dargestellt worden. Sein Oxim erhält man, wenn man in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur überschüssiges Hydroxylamin auf ihn einwirken lässt. Da das Oxim sich beim Ansäuern leicht ölig ausscheidet, empfiehlt es sich, die Lösung hierbei mit Eis zu kühlten; das Rohproduct wird alsdann aus einem Gemisch von Eissigester und Ligroin umkristallisiert.

Gelblich-weiße Nadeln vom Schmp. 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

0.1380 g Sbst.: 0.2893 g  $CO_2$ , 0.0695 g  $H_2O$ . — 0.2645 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 770 mm). — 0.1972 g Sbst.: 14.7 ccm N (22°, 766 mm).

$C_8H_9O_3N$ . Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.18, » 5.60, » 8.34, 8.51.

Auch das erwähnte Monoacetat wurde in sein Oxim verwandelt. In diesem Falle liess man die absolut-alkoholische Lösung des Acetats und überschüssigen, freien Hydroxylamins — aus Natrium-alkoholat und salzaurem Hydroxylamin —, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dann freiwillig verdunsten und krystallisierte den Rückstand aus Benzol und Ligroin um.

Nädelchen vom Schmp. 133—134°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroin.

0.2233 g Sbst.: 0.4726 g CO<sub>2</sub>, 0.1128 g H<sub>2</sub>O. — 0.1685 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.

Gef. » 57.73, » 5.61, » 6.57.

Diese beiden Oxime sollten zur Darstellung des **Brommethylsalicylsäurenitrils**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(CN).CH<sub>2</sub>.Br, dienen. Ohne Schwierigkeit liess sich das erste Product auf dem Wege zu diesem Körper, das **Diacetat des Oxymethylsalicylsäurenitrils**,



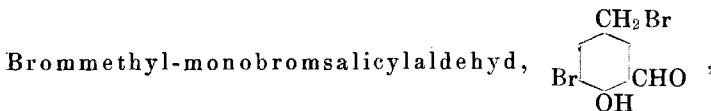
gewinnen, indem man jene Oxime 1—2 Stdn. mit Essigsäureanhydrid kochte. Aus beiden Körpern entstand ein Product, das beim Stehen unter Wasser allmählich fest wurde und nach dem Abpressen und Trocknen auf Thon aus einer Mischung von Ligroin und Petroläther in derben, weissen Krystallen erhalten wurde. In den übrigen organischen Mitteln löst sich die Substanz leicht. Schmp. 57—58°.

0.1171 g Sbst.: 0.2641 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.2005 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 777 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01.

Gef. » 61.51, » 5.07, » 6.13.

Trotz vieler Versuche ist es uns leider bis jetzt nicht gelungen, dieses Diacetat durch Verseifung mit Bromwasserstoff in das gewünschte Bromid umzuwandeln. Nur einmal wurde eine kleine Menge eines bei 130—132° schmelzenden, krystallisierten Productes gewonnen, dessen Stickstoffgehalt dem des gesuchten Bromids entsprach; in allen anderen Fällen entstanden harzige Substanzen, die sich nicht reinigen liessen.



bildet sich, wenn man auf die Lösung des oben beschriebenen Acetats vom Schmp. 62° in Eisessig die äquimolekulare Menge Brom einwirken lässt und dann in die heiße Reactionsflüssigkeit Bromwasserstoff einleitet. Das beim Erkalten ausgeschiedene Bromid krystallisiert man aus Benzol um.

Der Körper stellt glänzende Nadeln vom Schmp. 112—113° dar, ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Ligroin, und zeigt alle charakteristischen Eigenschaften eines Pseudophenols.

0.2270 g Sbst.: 0.2885 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 54.43. Gef. Br 54.09.

Kocht man dieses Bromid einige Augenblicke mit wässrigem Aceton, so entsteht der **Oxymethylmonobromsalicylaldehyd**, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br(OH)(CHO).CH<sub>2</sub>.OH, der auf Zusatz von Wasser zur erkalt-

teten Lösung sich ausscheidet und durch Umkristallisiren aus Benzol gereinigt werden kann.

Die Verbindung schmilzt bei 84—85°, bildet gelblich-weiße Nadelchen und ist im Allgemeinen leicht löslich. Ihre wässrige Lösung färbt die Haut in gleicher Weise gelb wie der bromfreie Alkohol; diese Eigenschaft scheint daher allen *o*-Oxyaldehydobenzylalkoholen zuzukommen.

0.2596 g Sbst.: 0.2108 g AgBr. — 0.1120 g Sbst.: 0.0904 g AgBr.  
 $C_8H_7O_3Br$ . Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.54, 34.35.

Das Monoacetat dieses Alkohols,  $C_6H_2Br(OH)(CHO).CH_2.O.C_2H_3O$ , aus dem entsprechenden Bromid und Natriumacetat gewonnen, kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in feinen Nadeln, die bei 102° schmelzen und von Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol leicht, von Ligroin und Aether schwer aufgenommen werden.

Wie das bromfreie Acetat verhält sich auch diese Verbindung wie ein echtes Phenol.

0.1996 g Sbst.: 0.1390 g AgBr.  
 $C_{10}H_9O_4Br$ . Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.63.

Methoxymethyl-salicylsäure,  $C_6H_3(OH)(CO_2H).CH_2.O.CH_3$ . Die von den Elberfelder Farbenfabriken dargestellte Chlormethylsalicylsäure,  $C_6H_3(OH)(CO_2H).CH_2Cl$ , vom Schmp. 163°, giebt, wie die beschriebenen Derivate des Salicylaldehyds, schon in der Kälte an Alkohole mit Leichtigkeit Salzsäure ab. Dunstet man die Lösung der Säure in Methylalkohol ein, so hinterbleibt der Monomethyläther von der angegebenen Formel.

Aus Benzol erhält man die Substanz in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 119°; in dem Patent der Farbenfabriken wird dagegen der Schmelzpunkt 103° angegeben<sup>1)</sup>. Der Körper ist in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, dagegen nur wenig in Ligroin.

0.1809 g Sbst.: 0.3920 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.33, H 5.49.  
 Gef. » 59.10, » 5.61.

Leitet man in die methylalkoholische Lösung des Aethers Chlorwasserstoff ein, so wird die Chlormethylsalicylsäure vom Schmp. 163° zurückgebildet. Es ist dies bemerkenswerth, da in der Regel derartige, aus Pseudophenolen entstandene Aether nur durch Brom- oder Jod-Wasserstoff verseift werden, während Salzsäure im Allgemeinen nur

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1900, II, 796. — Hr. Eichengrün bemerkt hierzu, dass sein Präparat ursprünglich bei 122° schmolz, beim Umkristallisiren aus Methylalkohol jedoch der Schmelzpunkt allmählich auf 103° sank.

die freien Alkohole oder deren Säureester, nicht aber die Aether in die zugehörigen Chloride überzuführen vermag<sup>1)</sup>.

Behandelt man die Chlormethylsalicylsäure nicht in der Kälte mit Methylalkohol, sondern digerirt sie einige Stunden mit der zehnfachen Menge Methylalkohol, der 3—4 pCt. Salzsäure enthält, so entsteht normaler Weise der Methoxymethyl-salicylsäuremethyl-ester,  $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3).CH_2.OCH_3$ . Der Ester wurde dem Reactionsgemisch nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Aether entzogen und durch Schütteln mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung von geringen Mengen unveränderter Säure befreit. Nach dem Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb er in Gestalt eines schwach gelblich gefärbten, alkalilöslichen Oeles.

0.2190 g Sbst.: 0.4886 g CO<sub>2</sub>, 0.1157 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 60.85, » 5.87.

Auch in diesem Aether lässt sich die Methoxylgruppe leicht durch Chlor ersetzen, wenn man ihn in etwa der doppelten Menge Methylalkohol auflöst und bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff einleitet. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt der entstandene Chlormethylsalicylsäuremethyl-ester,



als rasch erstarrendes Oel und kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

Weisse Nadelchen vom Schmp. 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig in Eisessig und Ligroin.

0.1085 g Sbst.: 0.0772 g Ag Cl.

$C_9H_9O_3Cl$ . Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.60.

Derselbe Körper wurde von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. durch Esterifizirung der Chlormethylsalicylsäure mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellt; der Schmelzpunkt wurde bei 68° gefunden<sup>2)</sup>.

Als Pseudophenol löst sich die Verbindung nicht in Alkalien und wird durch Alkohole leicht zersetzt. Immerhin besitzt sie eine gewisse Beständigkeit, denn aus kaltem Methylalkohol krystallisiert sie unverändert wieder aus<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. diese Berichte 32, 3299, 3452, 3464 [1899]. — Nach brieflicher Mittheilung hat auch Hr. Stoermer die Rückverwandlung ähnlicher Methyläther in Chloride durch Salzsäure beobachtet.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1900, II, 795.

<sup>3)</sup> Noch widerstandsfähiger gegen Alkohole sind privater Mittheilung nach von Hrn. Eichengrün die entsprechenden Nitrophenolderivate.

Das Methoxymethyl-salicylsäureamid,  $C_6H_3(OH)(CO.NH_2).CH_2.OCH_3$ , erhält man, wenn man eine methylalkoholische Lösung des oben beschriebenen Methoxymethylsalicylsäuremethylesters unter Kühlung mit Ammoniak sättigt, dann einige Stunden verstopft stehen lässt und schliesslich eindunstet. Der Rückstand wird 2—3 Mal aus Benzol umkristallisiert.

Glänzende Nadeln, die in den meisten organischen Mitteln leicht, in Ligroin fast garnicht löslich sind. Schmp. 107—108°.

0.1725 g Sbst.: 0.3754 g CO<sub>2</sub>, 0.0972 g H<sub>2</sub>O. — 0.2235 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 768 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ . Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.  
Gef. » 59.34, » 6.26, » 7.98.

Versuche, aus diesem Körper das gewünschte Chlormethyl-*o*-cyanphenol,  $C_6H_3(OH)(CN).CH_2Cl$ , darzustellen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Greifswald. Chemisches Institut.

#### 24. K. Auwers und O. Anselmino: Ueber die Constitution des zweiten Pseudocumenoltribromids.

(Eingegangen am 30. December 1901.)

##### Einleitung.

Wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, verhalten sich die Oxydationsprodukte in Para-Stellung methylirter Phenole je nach ihrer Constitution bei der Acetylierung verschieden. Besitzt die Verbindung ausser dem paraständigen Methyl noch ein zweites in Meta-Stellung zum Phenolhydroxyl, so entstehen beim Kochen der Substanz mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat Diacetylverbindungen; fehlt das metaständige Methyl, so bleibt die Acetylierung bei der Bildung eines Monoacetates stehen.

Für die ursprünglichen Producte und ihre Monoacetylverbindungen wurden nach dem Vorgange von Zincke die Formeln I und II angenommen; für die Diacetate ergab die weitere Untersuchung, dass ihre zweite Acetylgruppe in das metaständige Methyl eingetreten war, und diesen Substanzen das Schema III zukommt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3446, 3475 [1899].