

542. J. Breslauer und Amé Pictet:  
**Über einige Kondensationsprodukte des Formaldehyds.**

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Anlässlich einer Reihe von Untersuchungen über die Anwendung von Formaldehyd als Methylierungsmittel haben wir folgende Beobachtungen gemacht.

**I. Formaldehyd und Phthalimid.**

3 g Phthalimid werden mit 1.5 g 40-prozentiger Formaldehydlösung 3—4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren erfolgt unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung die Abscheidung langer Nadeln. Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus, preßt auf Tontellern ab und krystallisiert aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol um. Die bei 132° schmelzenden Krystalle werden der Destillation unterworfen und der zwischen 280° und 300° übergehende Anteil nochmals aus Alkohol umkrystallisiert oder durch Sublimation gereinigt. Die so gewonnene Substanz ist Methyl-phthalimid.

0.1291 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O.

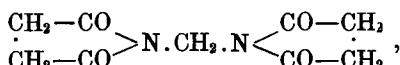
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 67.08, H 4.35.

Gef. » 67.09, » 4.36.

Bei Anwendung des von Eschweiler<sup>1)</sup> geschilderten Verfahrens erhält man nur Oxymethyl-phthalimid, welches auch auf ähnliche Weise von Sachs<sup>2)</sup> dargestellt worden ist.

**II. Formaldehyd und Succinimid.**

Der gleiche Versuch, auf das Succinimid ausgedehnt, führte zu einem in langen, farblosen Pyramiden krystallisierenden, bei 200—202° schmelzenden Körper, der sich mit dem von Bechert<sup>3)</sup> dargestellten Methylendisuccinimid,



als identisch erwies.

0.1085 g Sbst.: 0.2037 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.41, H 4.76.

Gef. » 51.27, » 4.94.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 880 [1905]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3230 [1899].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 3.

## III. Formaldehyd und Phenol.

Man trägt 94 g Phenol in 150 ccm Formaldehydlösung ein und läßt unter Umrühren 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzufließen. Die sich bald abscheidende obere Schicht wird mit einem Überschuß 20-prozentiger Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther extrahiert. Man erhält so eine intensiv riechende, wasserhelle Flüssigkeit, welche zunächst unter verminderter Drucke, darauf bei Atmosphärendruck fraktioniert wird. Der zwischen 197° und 200° übergehende Anteil besitzt das spezifische Gewicht 1.0814 bei 12°, ist in Alkalien und kohlensauren Alkalien unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.2287 g Sbst.: 0.5843 g CO<sub>2</sub>, 0.1492 g H<sub>2</sub>O. — 0.1399 g Sbst.: 0.3568 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.68, 69.55, » 7.29, 7.27.

Durch Schütteln der Flüssigkeit mit Bromwasser erhält man ein in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Dibromsubstitutionsprodukt, welches einen angenehmen Geruch besitzt und bei 112—113° schmilzt.

0.1564 g Sbst.: 0.1847 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.1783 g Sbst.: 0.2271 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 32.43, H 2.70, Br 54.06.

Gef. » 32.21, » 2.83, » 54.20.

Da Molekularformel und Eigenschaften unseres Kondensationsproduktes eine große Übereinstimmung mit denjenigen des Bernheimerschen Kaffeols<sup>1)</sup> aufwiesen, wurde zum Zwecke der Identifizierung beider Körper die Kalischmelze angewandt; es gelang uns aber nicht, auf diese Weise aus unserem Körper Salicylsäure zu erhalten. Hingegen entstand durch mehrstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Pikrinsäure (Schmp. 123°).

0.1348 g Sbst.: 0.1550 g CO<sub>2</sub>, 0.0182 g H<sub>2</sub>O. — 0.0997 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 727 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH). Ber. C 31.44, H 1.31, N 18.34.

Gef. » 31.36, » 1.51, » 18.44.

Gegenüber Acetyl- resp. Benzoylchlorid verhält sich der Körper indifferent, mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung.

Diese Tatsachen führen zu der Annahme, daß das Kondensationsprodukt nur ein Methylenglykol-methyl-phenyl-äther folgender Konstitution sein kann:



<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 1, 456.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, versuchten wir, dasselbe auf andere Weise darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Phenolkalium mit Chlormethyläther,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ , anderthalb Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Kolbeninhalt alsdann mit Kalilauge geschüttelt und das darin unlösliche Öl durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der dabei bei  $197-200^\circ$  übergehende Anteil erwies sich als mit dem Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd vollkommen identisch.

0.1681 g Sbst.: 0.4284 g  $\text{CO}_2$ , 0.1120 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 69.56, H 7.25.  
 Gef. » 69.50, » 7.40.

#### IV. Formaldehyd und $\alpha$ -Naphthol.

Man erwärmt 28.8 g  $\alpha$ -Naphthol mit 22.5 g Formaldehydlösung und etwa 10 g Kaliumcarbonat 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Das sich bildende schwarze Reaktionsprodukt wird nach dem Filtrieren in Alkohol aufgenommen. Wasser fällt dann aus der alkoholischen Lösung einen hellroten Körper aus, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes, amorphes, unschmelzbares Pulver darstellt. Dasselbe löst sich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit schön roter, in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , wonach seine Bildung wahrscheinlich nach folgender Gleichung angenommen werden muß:

$2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} + 3\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .  
 0.1983 g Sbst.: 0.5910 g  $\text{CO}_2$ , 0.0824 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 81.18, H 4.69.  
 Gef. » 81.28, » 4.65.

Destilliert man den roten Körper für sich, so erhält man ein rotes, schweres Öl, welches bei der Fraktionierung zum größten Teil bei  $275-282^\circ$  übergeht und beim Abkühlen erstarrt. Durch Umlustrallisieren aus einem Gemische von 4 Teilen Petroleumäther und 1 Teil Benzol erhält man kleine, hellgelbe, bei  $79-80^\circ$  schmelzende Krystalle, die sich in Alkalien lösen, daraus durch Kohlensäure gefällt werden, und mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung geben.

0.1001 g Sbst.: 0.3273 g  $\text{CO}_2$ , 0.0492 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 89.18, H 5.41.  
 Gef. » 89.18, » 5.46.

Genf, Universitätslaboratorium.