

Anwendung von Substanzen, bei denen die Bildung von Kupferkomplexverbindungen von vornherein ausgeschlossen ist.

Hrn. Dr. E. Appenzeller, der mich bei der Ausführung der obigen Versuche mit großem Eifer und Geschick unterstützt hat, sage ich hierfür auch an dieser Stelle besten Dank.

120. A. Bistrzycki und Martin Fellmann: Kohlenoxyd aus Aldehyden.

[1. Mitteilung.]

(Eingeg. am 26. Februar 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Nachdem festgestellt worden war, daß die aus Benzilsäure und Phenol darstellbare *p*-Oxy-triphenylelessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, quantitativ Kohlenoxyd entwickelt¹⁾, wurden im unterzeichneten Laboratorium zahlreiche andere Phenole mit Benzilsäure kondensiert und die erhaltenen tertiären Säuren der Kohlenoxyd-Abspaltung unterworfen²⁾.

Unter anderem wurde auch Salicylaldehyd mit Benzilsäure gepaart und das Produkt, die 4-Oxy-3-aldehydo-triphenylelessigsäure, $(C_6H_5)_2C(COOH).C_6H_3(CHO).OH + \frac{1}{2}C_6H_6$, auf seine Fähigkeit, Kohlenoxyd zu liefern, quantitativ geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Säure, über die wir später eingehend berichten werden, zunächst durch Trocknen bei 80° von ihrem Krystallbenzol befreit. Wird sie nun in dem früher geschilderten Apparate³⁾ und in der damals angegebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so löst sie sich darin mit grünstichig-orangeroter Farbe unter starkem Aufschäumen. Schon bei Zimmertemperatur entweicht der größte Teil des Kohlenoxyds, der Rest beim Erwärmen. Bei 100° tritt Konstanz des erhaltenen Gasvolumens ein, und dieses entspricht dann einem Molekül Kohlenoxyd auf ein Molekül Aldehydosäure, die sich also bis zu

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 3073 [1901]; vergl. auch **39**, 63 Anm. 3.

²⁾ Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte **36**, 3558 [1903]; Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 65 [1906]. Vergl. auch die Dissertation der HHrn. v. Tarczyński (1904), Landtwing (1906) und Wohlleben (1909), sämtlich Freiburg (Schweiz).

³⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906]. Eine Abbildung des Apparates findet sich bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., Berlin 1909, S. 567.

dieser Temperatur analog der *p*-Oxytriphenylessigsäure verhält. Das ist auch bezüglich des nicht flüchtigen Reaktionsproduktes der Fall. Will man dieses isolieren, so erwärmt man die schwefelsaure Lösung nicht (um die Bildung von Sulfonsäuren zu vermeiden), sondern gießt sie, wenn die Kohlenoxyd-Entwicklung bei Zimmertemperatur aufgehört hat, in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich dann der zu erwartende *o*-Oxyaldehyd des Triphenylcarbinols, $(C_6H_5)_3C(OH)$ \cdot C_6H_5 $\overset{3}{(CHO)}$ $\overset{4}{OH}$, aus (Schmp. 123—124° nach der Reinigung), dessen nähere, bereits durchgeführte Charakterisierung wir einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Erhitzt man dagegen die schwefelsaure Lösung der Oxyaldehydtriphenylessigsäure über 100°, so beginnt bei etwa 120° das Volumen des im Eudiometerrohr aufgefangenen Kohlenoxyds aufs neue zuzunehmen, bis es ungefähr bei 190° abermals konstant wird.

0.2376 g Sbst.: 23.2 ccm CO (16.5°, 709 mm). — 0.2620 g Sbst.: 28.1 ccm CO (17°, 712 mm).

$C_{21}H_{16}O_4$ — CO. Ber. CO 8.43. Gef. CO 10.62, 11.69.

Das zwischen 120° und 190° über die äquimolekulare Menge hinaus entwickelte Kohlenoxyd dürfte der Aldehydgruppe entstammen, da die *p*-Oxytriphenylessigsäure selbst bis 250° nur die monomolekulare Menge des Gases abgibt.

0.2358 g Sbst.: 19 ccm CO (19°, 711 mm).

$C_{20}H_{16}O_3$ — CO. Ber. CO 9.21. Gef. CO 8.70.

Nun fragte es sich: Liefern auch einfachere Aldehyde, mit konzentrierter Schwefelsäure (im Kohlendioxydstrome) erhitzt, Kohlenoxyd? Über die Bildung dieses Gases aus Aldehyden ist bisher wenig bekannt. Man weiß, daß Formaldehyd¹⁾ oder Acetaldehyd²⁾ bei 280—400° bzw. 820—830° in Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. Methan zerfallen, sowie daß Benzaldehyd³⁾ kleine Mengen von Kohlenoxyd schon abgibt, wenn er mehrere Stunden mit Palladiummoor erhitzt wird. Besondere Hervorhebung in diesem Zusammenhang verdient eine kürzlich erschienene Abhandlung von Mundici: »Über die Abspaltung der Formylgruppe aus einigen aromatischen Aldehyden«⁴⁾,

¹⁾ Vergl. Sabatier und Senderens, Ann. chim. phys. [8] 4, 399, 460, 473 [1905]; Senderens, Compt. rend. 144, 381 [1907].

²⁾ Berthelot, diese Berichte 7, 1648 [1874]; Ipatiew, diese Berichte 34, 3581 [1901]; 36, 1992 [1903]; 37, 2988 [1904].

³⁾ Knoevenagel und Heckel, diese Berichte 36, 2830 [1903].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 39, II, 123 [1909]. Vergl. Chem. Zentralbl. 1909, II, 1340.

dessen Resultate wir bei unserer Arbeit nicht verwerten konnten, weil unsere nachstehend beschriebenen Versuche schon vorher (bis Juli 1908) angestellt worden sind. Mundici hat unter anderem gefunden, daß β -Oxynaphthaldehyd bei der Einwirkung von Salzsäure seine Formylgruppe leicht abspaltet und, mit Chlor oder Salpetersäure behandelt, Derivate des β -Naphthols liefert, welche die Aldehydgruppe nicht mehr enthalten. Der Methyläther des Aldehyds verhält sich ähnlich. In welcher Form die Aldehydgruppe in diesen Fällen eliminiert wird (ob als Kohlenoxyd, oder Ameisensäure, oder ein Umwandlungsprodukt derselben), gibt Mundici nicht an.

Ganz auffallend leicht läßt sich diese Gruppe (als Ameisensäure) aus der alkalischen Lösung von *o*- und *p*-Oxybenzaldehyden mit Hilfe von Hydroperoxyd abspalten, wie Dakin¹⁾ in einer interessanten Arbeit zeigt, deren Referat sich in dem soeben erschienenen Heft 8 des Zentralblattes findet. Aus Salicylaldehyd erhält er so Brenzcatechin, aus *p*-Oxybenzaldehyd Hydrochinon, während bei dem *m*-Oxyaldehyd die analoge Reaktion nicht eintritt.

Auch wir haben zunächst an den drei Oxybenzaldehyden festgestellt, ob und inwieweit sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure einer Abspaltung von Kohlenoxyd unterliegen.

Frisch destillierter Salicylaldehyd löst sich in der Säure bei Zimmertemperatur mit orangeroter, einen Stich ins Grüne aufweisender Farbe, die beim Erhitzen in Dunkelrot übergeht, indem eine Abspaltung von Kohlenoxyd bemerkbar wird. Sie ist am stärksten bei etwa 160–170°. Von ca. 170° an tritt auch eine anfänglich schwache, später stärkere Entwicklung von Schwefeldioxyd auf, dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt.

0.2802 g Sbst.: 37.2 ccm CO (15°, 718 mm). — 0.4674 g Sbst.: 62.6 ccm CO (17°, 719 mm). — 0.2492 g Sbst.: 33.9 ccm CO (16°, 710 mm).

$C_7H_6O_2$ — CO. Ber. CO 22.95. Gef. CO 14.72, 14.75, 14.85.

Das Kohlenoxyd des ersten Versuches wurde von ammoniakalischer Cuprochloridlösung bis auf einen kleinen, schon in Abzug gebrachten Rest (Luftstickstoff) absorbiert, das des zweiten Versuches mit Sauerstoff gemengt und verbrannt, wobei die dem Monoxyd-Volumen entsprechende Menge Kohlendioxyd erhalten wurde. Das Kohlenoxyd eines weiteren, nicht protokollierten Versuches brannte mit rein blauer Flamme.

Der Salicylaldehyd hatte also etwa $\frac{2}{3}$ der monomolekularen Menge Kohlenoxyd ergeben. Ganz ähnlich verhielt sich der

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **42**, 477 [1909]. Vergl. Chem. Zentralbl. **1910**, I, 634.

p-Oxy-benzaldehyd. Er löste sich in angewärmter konzentrierter Schwefelsäure ohne Färbung auf. Bei stärkerem Erhitzen wird die Lösung gelblich, braun und schließlich rotbraun. Auch hier entwich zwischen 160 und 170° die Hauptmenge des Kohlenoxyds, daneben Schwefeldioxyd. Endtemperatur 210°.

0.3100 g Sbst.: 48.2 ccm CO (15.5°, 716 mm). — 0.2922 g Sbst.: 41.2 ccm CO (15°, 708 mm).

$C_7H_6O_2$ — CO, Ber. CO 22.95. Gef. CO 17.16, 15.42.

Der Aldehyd des ersten Versuches war kurz vorher aus Wasser umkrystallisiert worden; der zweite Versuch wurde mit derselben Substanzprobe vorgenommen, die jedoch inzwischen 3 Monate lang unter Luftabschluß im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden war. Ein mehrere Jahre altes, richtig schmelzendes Sammlungspräparat gab noch viel weniger Kohlenoxyd. Dieser Befund veranlaßte uns, zu allen folgenden Versuchen nur frisch destillierte, bzw. eben umkrystallisierte Aldehyde zu verwenden.

m-Oxy-benzaldehyd löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichig-brauner Farbe, die beim Erhitzen erst grünlich-schwarz, dann braunschwarz wird. Obschon die Temperatur bis auf 260° gesteigert wurde, trat eine Entwicklung von Kohlenoxyd nicht ein, dagegen von ungefähr 140° an eine solche von Schwefeldioxyd.

Nun wurden Benzaldehyd und seine nächsten Kernhomologen in Arbeit genommen.

Benzaldehyd löste sich in der Schwefelsäure zunächst mit gelblich-brauner Farbe, die beim Erhitzen allmählich in dunkelbraun überging. Von ungefähr 170° entwich Kohlenoxyd, jedoch nur wenig. Endtemperatur 210°.

0.3484 g Sbst.: 10.5 ccm CO (18°, 715 mm).

C_7H_6O — CO. Ber. CO 26.41. Gef. CO 3.28.

Als bei einer zweiten Probe die konzentrierte Schwefelsäure durch Phosphorsäure (1.70) ersetzt wurde, trat gar keine Kohlenoxyd-Entwicklung ein. Der Aldehyd destillierte vielmehr bei ca. 180° aus der Lösung heraus.

o-Toluylaldehyd, dessen anfänglich braune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur grünlich-schwarz wird, gab von etwa 140° ziemlich reichlich Kohlenoxyd, später daneben auch Schwefeldioxyd. Endtemperatur 230°.

0.2666 g Sbst.: 27.2 ccm CO (19°, 713 mm).

C_8H_8O — CO. Ber. CO 23.33. Gef. CO 11.04.

p-Toluylaldehyd liefert gleichfalls von 140° an Kohlenoxyd und zwar mehr als die *o*-Verbindung, von ca. 180° an auch Schwefeldioxyd. End-

temp. 230°. Die schwefelsaure Lösung des Aldehyds, die in der Kälte orangebraun ist, wird beim Erhitzen erst hellgelb, dann wieder dunkler, hierauf braunschwarz.

0.2320 g Sbst.: 33.3 ccm CO (20°, 713 mm).

$C_8H_8O - CO$. Ber. CO 23.33. Gef. CO 15.46.

m-Toluylaldehyd löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichiger Orangefarbe, die beim Erhitzen durch Braunrot in Grün Schwarz übergeht. Kohlenoxyd erscheint in geringer Menge von ca. 160° an, später auch Schwefeldioxyd. Endtemp. 230°.

0.2194 g Sbst.: 7.6 ccm CO (20°, 713 mm).

$C_8H_8O - CO$. Ber. CO 23.33. Gef. CO 3.73.

o-Phthaldehydsäure gab bis 240° gar kein Kohlenoxyd. Vielleicht ist sie in der konzentrierten Schwefelsäure als Äther der

tautomerer Form $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ enthalten und deshalb beständiger als

der *o*-Oxy- oder der *o*-Methyl-benzaldehyd.

Önanthol gab zwar von etwa 190° an etwas (2.2%) Kohlenoxyd, jedoch unter so starker Schwärzung und lange vorher beginnender Schwefeldioxyd-Entwicklung, daß es sehr zweifelhaft erscheint, ob das Kohlenoxyd der Aldehydgruppe entstammt oder als ein Oxydationsprodukt des Moleküls zu betrachten ist.

Zusammenfassung: Während Benzaldehyd, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, nur wenig Kohlenoxyd gibt, liefern die in *o*- oder *p*-Stellung hydroxylierten oder methylierten Benzaldehyde reichliche Mengen dieses Gases. Hydroxyl oder Methyl in *m*-Stellung begünstigen die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Aldehydgruppe nicht¹⁾. Der einzige, bisher untersuchte aliphatische Aldehyd, das Önanthol, ergibt unter den gleichen Umständen nur sehr wenig Kohlenoxyd und zwar wohl infolge einer tief greifenden Oxydation.

Es sind bereits weitere Untersuchungen im Gange, um festzustellen, in welchem Maße die Reaktion durch die Natur und Stellung anderer Substituenten im Benzolkern, sowie durch die Bindung der Aldehydgruppe an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom beeinflusst wird. Auch wird die Charakterisierung der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte (meist Sulfonsäuren) angestrebt.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Vergl. den oben erwähnten analogen Befund Dakins beim *m*-Oxybenzaldehyd.