

Alkohol in der Wärme und fügt der alkohol. Lösung tropfenweise konz. Ammoniak hinzu, so krystallisiert aus der warmen Lösung beim Anreiben das Phenyl-hydrazon des Kodinals aus. Seine Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Amylalkohol oder Aceton. Fächerförmig angeordnete Stäbchen, Zers.-Pkt. 215°. Die Zeiselsche Methoxylbestimmung ergab die Abwesenheit einer Methoxylgruppe.

2.460 mg Sbst. (luft-trocken): 5.740 mg CO<sub>2</sub>, 1.370 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst. (110°, im Vakuum): 0.0100 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O (365.20). Ber. C 64.25, H 6.68, H<sub>2</sub>O 6.89.

Gef. „ 63.64, „ 6.23, „ 6.84.

### VIII. Einwirkung von Ozon auf Morphin.

#### Kodinal-Phenyl-hydrazon.

Eine Lösung von 1 g Morphin in 15 ccm 30-proz. Ameisensäure wird unter Eiskühlung 2 Stdn. ozonisiert (8 Vol.-% Ozon). Die Lösung ändert in schneller Folge ihre Farbe über rotbraun nach farblos. Nach tropfenweisem Zusatz von 1–2 ccm Phenyl-hydrazin beginnt die Lösung sich nach wenigen Sekunden zu trüben unter Abscheidung eines amorphen Phenyl-hydrazon-Formiats. Das nach 1-stdg. Stehen abfiltrierte amorphe Produkt wird in 96-proz. Alkohol gelöst und tropfenweise in der Wärme mit konz. Ammoniak versetzt. Besonders nach dem Anreiben tritt die Krystallisation des freien Phenyl-hydrazons ein. Aus Amylalkohol: Stäbchen vom Zers.-Pkt. 215°. Der Misch-Schmp. mit dem aus Kodein gewonnenen Präparat zeigt keine Depression. Rohausbeute fast quantitativ.

2.950 mg Sbst. (100°, auf d. Wasserbade getrockn.): 0.297 ccm N (19°, 745 mm). — 2.580 mg Sbst. (luft-trocken): 6.080 mg CO<sub>2</sub>, 1.600 mg H<sub>2</sub>O. — 2.605 mg Sbst.: 6.165 mg CO<sub>2</sub>, 1.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O (365.20). Ber. C 64.25, H 6.68, N 11.51.

Gef. „ 64.29, 64.56, „ 6.94, 6.53, „ 11.54.

### 78. Gunther Lock: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien, III. Mitteil.: Aromatische Alkohole.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 8. Januar 1930.)

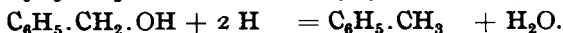
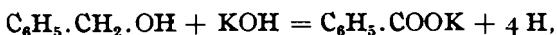
Über die Einwirkung von Ätzkali auf den Benzylalkohol liegt von Cannizzaro nur eine qualitative Angabe vor<sup>1)</sup>, nach welcher neben Benzoessäure auch Toluol-Bildung beobachtet wurde. Im Widerspruch dazu steht eine spätere Angabe von Guerbet<sup>2)</sup>, welcher die Ausbeute an Benzoessäure bei der Kalischmelze des Benzylalkohols mit 100% angibt, da ja die Toluol-Bildung nur aus Benzoessäure oder aus Benzylalkohol erfolgen kann.

Tatsächlich ergaben dahingehende Versuche die Bestätigung der Beobachtung von Cannizzaro. Bei der Kalischmelze des Benzylalkohols, sowohl im Autoklaven als auch im Rundkolben durchgeführt, entsteht immer Toluol. Der Reaktions-Beginn, welcher an einer heftigen Wasserstoff-Entwicklung kenntlich ist, liegt bei ca. 240°. Bei einem Versuche wurden z. B.

<sup>1)</sup> A. 90, 252 [1853].

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1487 [1912]; C. 1912, I 557.

65% d. Th. an Benzoesäure und 13% an Toluol erhalten. Da die Toluol-Bildung, wie schon erwähnt wurde, nur auf Kosten der Benzoesäure-Ausbeute erfolgen kann und nebenher Wasserstoff aus der Schmelze entweicht, ist es naheliegend anzunehmen, daß das Toluol dem nascenten Wasserstoff seine Entstehung verdankt, welcher auf Benzoesäure oder auf Benzylalkohol z. B. nach folgendem Schema einwirkt:



Damit in guter Übereinstimmung stehen die bei den einzelnen Versuchen gemessenen Wasserstoff-Volumina, welche ein der Toluol-Ausbeute beiläufig entsprechendes Manko aufweisen. So wurden aus  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzylalkohol bei zwei Versuchen folgende Resultate in Prozenten der Theorie, auf in Reaktion getretenes Material bezogen, erhalten:

	Toluol	höher siedende Anteile	Wasser- stoff	Benzoe- säure
a)	13	ca. 2	50	65
b)	4.5	ca. 5	67	80.8

Die höher siedenden Anteile wurden als Toluol gerechnet.

Die angegebenen Werte zeigen deutlich wie die Summen aus Toluol, höher siedendem Rückstand und Wasserstoff sich der Ausbeute an Benzoesäure nähern, da ja bei glattem Verlaufe gleich große Ausbeuten an Benzoesäure und an Wasserstoff zu erwarten gewesen wären.

Hierher gehört auch die Kalischmelze des Benzaldehyds. Liebig und Wöhler<sup>3)</sup> waren die ersten, welche die „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien beobachteten, als sie Benzaldehyd mit Ätzkali erhitzten und Benzoesäure und Wasserstoff als Reaktionsprodukte beobachteten. Gleichzeitig untersuchten sie die Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und erhielten Benzoesäure und ein „Öl, welches nicht mehr Benzoesäure ist“. Letzteres wurde erst zwanzig Jahre später von Cannizzaro als Benzylalkohol erkannt<sup>4)</sup>. Seitdem wird diese Reaktion als Cannizzaro-Reaktion bezeichnet.

Nef<sup>5)</sup> tropfte Benzaldehyd in geschmolzenes Ätzkali ein, welches auf 180° erhitzt wurde, und erhielt geringe Mengen Wasserstoff (ca.  $\frac{1}{7}$  des theoret. erwarteten) und erklärte dies dahin, daß der nascente Wasserstoff teilweise den Benzaldehyd zu Benzylalkohol reduziert, welchen er auch tatsächlich isolieren konnte.

Die Angaben von Liebig und Wöhler, sowie von Nef wurden überprüft und bestätigt gefunden. Nur ist die Nef'sche Deutung seines Versuchsergebnisses unrichtig. Benzaldehyd reagiert mit Ätzkali unter Wasserstoff-Entwicklung erst bei ca. 240°, und bei kurzer Einwirkungszeit enthält die Schmelze tatsächlich beträchtliche Mengen Benzylalkohol, doch dieser rührt nicht von der Reduktionswirkung des nascenten Wasserstoffs her, sondern von der vorangegangenen Disproportionierung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoesäure. Benzaldehyd reagiert unter allen Umständen mit Ätzkali derart, daß zuerst Cannizzaro-Reaktion eintritt, dann erst

<sup>3)</sup> A. 3, 261 [1832].

<sup>4)</sup> A. 88, 129 [1853].

<sup>5)</sup> A. 298, 202 [1897].

reagiert der gebildete Benzylalkohol bei Erreichung der Reaktions-Temperatur unter Wasserstoff-Entwicklung. Der Parallelversuch 1 Mol. Benzaldehyd + Ätzkali und  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzylalkohol + Ätzkali ergab gleichzeitigen Beginn der Wasserstoff-Entwicklung bei 240–245° und fast theoretisch übereinstimmende Wasserstoff-Mengen, 65 bzw. 67% d. Th., sowie auch annähernd gleiche Mengen Benzoesäure und Toluol. In der nachstehenden Tabelle sind die Reaktionsprodukte in Prozenten der Theorie (wie oben) angegeben:

	Toluol	höher siedend. Rückstand	Wasser- stoff	Benzoe- säure
a) Benzaldehyd ...	3.5	3.5	65	75
b) Benzylalkohol ..	4.5	5	67	80.8

Damit ist ausreichend dargetan, daß der Benzaldehyd-Kalischmelze eine Disproportionierung vorangeht und die Wasserstoff-Entwicklung von der Einwirkung des Ätzkalis auf den dabei gebildeten Benzylalkohol herrührt, ähnlich der Einwirkung des Ätzkalis auf *m*-Oxy-benzaldehyd und Iso-vanillin<sup>6)</sup>.

Im Widerspruch dazu steht aber die Angabe von Nef, daß schon bei 180° Wasserstoff auftritt, während, wie schon oben erwähnt wurde, die Wasserstoff-Entwicklung bei Benzylalkohol erst bei ca. 240° auftritt. Eine annähernde Wiederholung des Nefschen Versuches (Einzelheiten sind nicht angegeben) ergab tatsächlich schon bei 180° geringe Mengen Wasserstoff, aber auch dieser rührt von vorher gebildetem Benzylalkohol her. Jeder einfallende Tropfen zischt auf, denn er wird durch die Reaktionswärme der bei dieser Temperatur momentan einsetzenden Cannizzaro-Reaktion überhitzt, so daß ein Teil des Benzylalkohols zur Reaktion gelangt. Wird die Cannizzaro-Reaktion unter Kühlen vor sich gehen gelassen und dann erst auf höhere Temperatur erhitzt, so findet wieder erst bei ca. 240° die Wasserstoff-Entwicklung statt.

Über die Einwirkung von Ätzkali auf Oxy-benzylalkohole liegen nur zwei qualitative Angaben vor, eine über Saligenin, die andere über *m*-Oxy-benzylalkohol<sup>7)</sup>. Als Reaktionsprodukte wurden die entsprechenden Oxy-säuren nachgewiesen, außerdem wurde auch Wasserstoff-Entwicklung beobachtet. Da, wie schon oben erwähnt wurde, nach Cannizzaro<sup>1)</sup> Benzylalkohol mit Ätzkali unter Bildung von Benzoesäure und Toluol reagiert, suchte von den Velden unter den Reaktionsprodukten der Einwirkung des Ätzkalis auf *m*-Oxy-benzylalkohol nach *m*-Kresol, allerdings ohne Erfolg. Es scheint die diesbezügliche Literatur-Angabe mißverstanden worden zu sein, da angegeben wird, daß Cannizzaro den Benzylalkohol durch Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoesäure und Toluol zerlegt hätte. Tatsächlich hat aber Cannizzaro den Äthylalkohol abdestilliert und den Rückstand höher erhitzt, erst dann begann der Kohlenwasserstoff überzugehen. Von den Velden hat demzufolge *m*-Oxy-benzylalkohol mit alkoholischem Kali gekocht und gefunden, daß er nicht angegriffen wird. Wie schon in einer früheren Mitteilung, bei der Kalischmelze

<sup>6)</sup> B. 62, 1177 [1929].

<sup>7)</sup> Cannizzaro und Bertagnini, A. 98, 188 [1856]; von den Velden, Journ. prakt. Chem. [2] 15, 168 [1877].

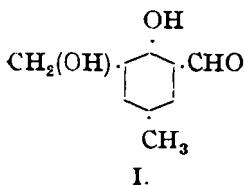
des *m*-Oxy-benzaldehydes, erwähnt wurde<sup>8)</sup>, reagieren *m*-Oxy-benzaldehyd und *m*-Oxy-benzylalkohol unter Wasserstoff-Entwicklung erst gegen 190°.

Die beiden anderen Phenol-alkohole verhalten sich untereinander gleichartig: sie reagieren mit Ätzkali unter Wasserstoff-Entwicklung schon bei ca. 165°<sup>8)</sup>. In quantitativer Hinsicht verhalten sich alle drei Phenol-alkohole analog den drei Phenol-aldehyden: sie geben glatt die entsprechenden Oxy-säuren und Wasserstoff, sie unterscheiden sich aber von ihnen außer durch die höhere Einwirkungs-Temperatur beim *ortho*- und *para*-Derivat durch die Menge des entbundenen Wasserstoffs. Diese ist bei den Phenol-alkoholen doppelt so groß wie bei den Phenol-aldehyden:  $C_6H_4(OK) \cdot CH_2 \cdot OK + 2KOH = C_6H_4(OK) \cdot C(OK)_3 + 2H_2$ <sup>9)</sup>. Bemerkenswert ist der glatte Verlauf der Reaktionen bei dieser relativ hohen Temperatur, da nach den Literatur-Angaben *o*- und *p*-Oxy-benzylalkohol sich beim Erwärmen in ein unlösliches glas-artiges Harz umwandeln sollen<sup>10)</sup>.

Wie Ätzkali wirkt auch Ätznatron auf Saligenin ein, nur liegt die Reaktions-Temperatur erst bei ca. 190°. Bei der Einwirkung von Lithiumhydroxyd konnte selbst beim Erhitzen auf 260° keine Wasserstoff-Entwicklung beobachtet werden<sup>11)</sup>. Bariumhydroxyd wirkt unter 200° nicht merklich ein. Bei einem Versuch bei 225–245° konnte nur spurenweise Bildung von Salicylsäure beobachtet werden.

Interessant erschien das Studium über die Einwirkung von Ätzkali auf Verbindungen, welche mehrere, verschiedene wasserstoff-abgebende Funktionen enthalten, z. B. Aldehyd-alkohole, wie 2-Formyl-4-oxy-methyl-phenol und 2-Formyl-4-methyl-6-oxy-methyl-phenol (I), welche aus den entsprechenden Aldehyden hergestellt wurden. Stoermer und Behn<sup>12)</sup> fanden, daß man die Alkoholgruppe mit Formaldehyd in saurem Medium in Phenol-Derivate einführen kann, falls in *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe noch ein „negativer“ Substituent vorhanden ist. Auf diese Weise wurde von Stoermer und Behn die Alkoholgruppe in den Salicylaldehyd und *o*-Homo-salicylaldehyd eingeführt.

Wie im Versuchsteil näher beschrieben wird, wurde auf gleiche Weise die Alkoholgruppe auch in den *p*-Kresol-aldehyd vom Schmp. 56° eingeführt, unter Bildung von 2-Formyl-4-methyl-6-oxy-methyl-phenol (I), als



Zwischenprodukt wurde das entsprechende Chlor-methyl-Produkt isoliert. Die Konstitution ist durch die Erfahrung, daß die Substitution in *o*- oder *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt, gegeben, da nur noch ein solches Wasserstoff-Atom zur Verfügung steht. Außerdem wurde daraus die 5-Methyl-2-oxy-isophthalsäure vom Schmp. 235° und mit kirschroter Eisenchlorid-Reaktion erhalten.

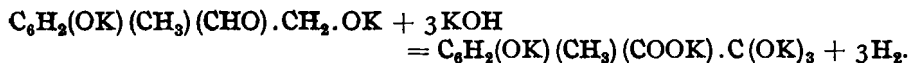
<sup>8)</sup> In der ersten Mitteilung steht als Einwirkungs-Temperatur des Ätzkalis auf Salicylalkohol irrtümlich 145° anstatt 165°.

<sup>9)</sup> Versuche, ob tatsächlich intermediär Orthosäure nachweisbar ist, sind beachtlich; vergl. auch B. 61, 2239 [1928]. <sup>10)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 189262.

<sup>11)</sup> Die in der ersten Mitteilung angegebene Einwirkung von Lithiumhydroxyd auf Salicylaldehyd unter Wasserstoff-Entwicklung beruht auf einem Irrtum: selbst beim Erhitzen auf 260° ist keine Wasserstoff-Bildung zu beobachten.

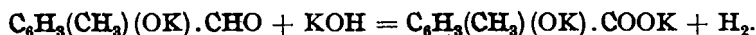
<sup>12)</sup> B. 34, 2456 [1901].

Die Dehydrierungen dieser Oxy-aldehyd-alkohole nahmen den erwarteten Verlauf. Es wurden 3 Mol. Wasserstoff in Freiheit gesetzt, unter Bildung der entsprechenden Oxy-phthalsäuren:



Die Reaktion trat erst bei ca. 165° ein, also im selben Temperatur-Bereich, in dem die Oxy-alkohole reagieren. Eine teilweise Dehydrierung, nämlich die der Aldehydgruppe allein bei niedrigerer Temperatur, gelang nicht.

Da zur Darstellung des Oxy-aldehyd-alkohols (I) von dem entsprechenden Aldehyd ausgegangen werden mußte, wurden der Vollständigkeit halber auch Kresol-aldehyde untersucht. Sie reagieren mit Ätzkali bei ca. 110 bis 120° unter Bildung von 1 Mol. Wasserstoff und der entsprechenden Oxy-toluylsäure, verhalten sich also völlig analog dem früher untersuchten Salicyl- bzw. *p*-Oxy-benzaldehyd:



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die untersuchten Oxy-alkohole und Oxy-aldehyd-alkohole in der Kalischmelze analog den schon früher untersuchten Oxy-aldehyden verhalten. Als Reaktionsprodukte treten die entsprechenden Carbonsäuren auf, neben Wasserstoff, und zwar wird auf ein typisches Wasserstoffatom 1 Mol. Wasserstoff in Freiheit gesetzt<sup>13)</sup>. Die Reaktions-Temperatur liegt bei allen untersuchten Oxy-Verbindungen, welche die wasserstoff-abgebende Funktion in *o*- oder *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe besitzen, bei ca. 160–170°, während *m*-Oxy-benzylalkohol erst gegen 190° Wasserstoff zu entwickeln beginnt.

Benzylalkohol und Benzaldehyd verhalten sich ähnlich, Benzaldehyd geht bei der Einwirkung der Alkalien vorerst zur Hälfte in Benzylalkohol über. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt erst bei viel höherer Temperatur als bei den Oxy-benzylalkoholen, nämlich bei ca. 240°, außerdem wird ein Teil des Wasserstoffs zur Toluol-Bildung verbraucht. Diese reduzierende Wirkung wurde eigentümlicherweise bei Oxy-Derivaten des Benzylalkohols, wie auch des Benzaldehydes nie beobachtet, es wurden immer 90–95% der berechneten Wasserstoff-Mengen erhalten.

## Beschreibung der Versuche.

### Benzylalkohol.

54 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Benzylalkohol (Kahlbaum) wurden mit ca. 150 g Ätzkali im Stahl-Autoklaven von  $\frac{1}{2}$  l Inhalt erhitzt. Der Reaktions-Beginn liegt bei ca. 240°. Es wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. zwischen 240° und 252° gehalten. (Maximaldruck: 53 Atm.) Nach dem Erkalten wurde der Wasserstoff in einem Gasometer gesammelt, nachdem er eine Tiefkühlung mit fester Kohlensäure (–80°) passiert hatte. Die Wasserstoff-Menge wurde zu 11.5 l bei 20° und 750 mm bestimmt.

Ber. 22.4 l (0°, 760 mm) für  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOK} + 2\text{H}_2$ .

Gef. 10.3 l (0°, 760 mm).

Der Autoklaven-Inhalt zeigte neben dem Toluol-Geruch immer noch einen eigenartigen, kohlenwasserstoff-ähnlichen Geruch, welcher manchmal

<sup>13)</sup> B. 61, 2238, 2239 [1928]; vergl. auch Anm. 23.

auch an den des Diphenyl-methans erinnerte. Dasselbe wurde bei späteren Versuchen im Rundkolben sowohl unter Verwendung von Benzylalkohol als auch von Benzaldehyd beobachtet. In keinem Falle gelang es aber z. B. durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Äther oder Benzol eine nennenswerte Menge eines derartigen Stoffes zu isolieren.

Der Autoklaven-Inhalt wurde in Wasser gelöst, das oben schwimmende Öl abgetrennt und mit dem Kondensat der Tiefkühlung vereinigt. Die wäßrige Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Äther-Rückstand wurde mit der oben abgetrennten öligen Schicht vereinigt und fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten 5.5 g Toluol, 6 g Benzylalkohol und 0.9 g höhersiedende Anteile. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde filtriert und angesäuert. Die ausgefallene Benzoesäure wurde getrocknet und aus Äther umgelöst: 35 g.

#### Parallelversuch: Benzylalkohol/Benzaldehyd.

Die Apparatur bestand aus einem Jenaer Rundkolben von 1000 ccm Inhalt mit einem Rückflußkühler, durch den die Verbindung mit dem Gasometer über zwei Ausfriergefäße ( $-80^{\circ}$ ) hergestellt war.

54 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Benzylalkohol bzw. 106 g (1 Mol.) Benzaldehyd wurden mit 110 bzw. 140 g Ätzkali im Ölbad erhitzt. Bei der Alkohol-Schmelze trat gegen  $200^{\circ}$  langsam vollständige Lösung und bei  $240-245^{\circ}$  unter Gasentwicklung allmähliche Trübung der klaren Schmelze ein, die immer mehr zunahm, bis schließlich die ganze Schmelze zu einem Brei von Kaliumbenzoat erstarrte. Bei der Aldehyd-Schmelze trat, abweichend davon, beim beginnenden Erweichen des Ätzkalis bei ca.  $160^{\circ}$  eine überaus stürmische Reaktion ein, welche eine Gasentwicklung von ca. 3 l zur Folge hatte. Als diese Einwirkung, die Disproportionierung des Benzaldehyds, vorüber war, kam die Gasentwicklung völlig zum Stillstand, trotzdem die Badtemperatur fortwährend gesteigert wurde. Erst bei  $240-245^{\circ}$  setzte neuerdings die Wasserstoff-Entwicklung wieder ein. In beiden Fällen wurde bis zum beiläufigen Stillstand der Wasserstoff-Entwicklung auf Temperaturen über  $240^{\circ}$  erhitzt, im ersten Falle  $\frac{1}{2}$  Stde., im zweiten wegen der großen Benzoat-Menge  $\frac{3}{4}$  Stdn.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Lösen der Schmelze in  $\frac{1}{2}$  l Wasser und Ausäthern. Die ätherische Lösung wurde wie oben mit dem Kondensat der Tiefkühlung vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden erhalten:

Aus 54 g Benzylalkohol: 1 g Toluol, 25.5 g Benzylalkohol, 1.6 g höher siedend. Rückstand.

Aus 106 g Benzaldehyd: 0.7 g Toluol, 30.5 g Benzylalkohol, 0.7 g höher siedend. Rückstand.

Die wäßrige Lösung wurde wieder angesäuert und die Benzoesäure aus Äther zur Befreiung vom Chlorkalium und namentlich von den relativ großen Mengen Kieselsäure umgelöst. Es wurden erhalten: 27 g bzw. 81 g Benzoesäure.

Von allen Reaktionsprodukten ist der Wasserstoff am genauesten zu bestimmen, da seine Ermittlung keinerlei verlust-reicher Aufarbeitung bedarf. Nach völligem Erkalten der Apparatur wurde auf Atmosphären-Druck

eingestellt und die aus dem Gasometer verdrängte Wasser-Menge bestimmt. Die Genauigkeit dieser Ablesung beträgt ca.  $\pm 10$  ccm.

Aus 54 g Benzylalkohol: 8660 ccm bei 759.5 mm u. 18°, d. s. 7930 ccm (0°, 760 mm) = 67 % d. Th.

Aus 106 g Benzaldehyd: 6960 ccm bei 751.5 mm u. 18°, d. s. 6310 ccm (0°, 760 mm) = 65 % d. Th.

Die Toluol-Fractionen beider Versuche wurden nach Ullmann und Uzbachian<sup>14)</sup> mit Kaliumpermanganat zu Benzoesäure oxydiert. Ausbeute: 0.7 bzw. 0.4 g vom Schmp. 121°.

### Oxy-alkohole.

Rohes Saligenin wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Benzol bis zum konstant bleibenden Schmp. 86° gereinigt. Die von Hart und Hirschfelder<sup>15)</sup> empfohlene Reindarstellung von Saligenin über das Kaliumsalz unter Verwendung von Aceton hatte nicht den gewünschten Erfolg und bietet auch sonst vor dem einfacheren Umkrystallisieren aus kochendem Benzol keinerlei Vorteile. *m*-Oxy-benzylalkohol wurde durch Disproportionierung von *m*-Oxy-benzaldehyd dargestellt und durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, Schmp. 73°<sup>16)</sup>. *p*-Oxy-benzylalkohol wurde durch elektrolytische Reduktion von *p*-Oxy-benzoesäure nach Mettler hergestellt<sup>17)</sup>, er wurde aber nur in verschwindender Ausbeute (ca. 5 % d. Th.) erhalten. Besser und bequemer war die direkte Einführung der Oxymethylgruppe in Phenol<sup>18)</sup>.

Dehydrierung der Oxy-alkohole: Die Apparatur war ähnlich der in den beiden früheren Arbeiten verwendeten. Es wurden je 0.62 g (0.02 Mol.) Oxy-benzylalkohol mit ca. 12 g Ätzkali versetzt und auf Temperaturen von 200–240° erhitzt, bis zum Stillstand der Wasserstoff-Entwicklung, das sind ca. 1½ Stdn. Beim *o*- und *p*-Oxy-benzylalkohol beginnt die Wasserstoff-Entwicklung bei ca. 165–170°, beim *m*-Oxy-benzylalkohol erst bei ca. 190°. In der nachstehenden Tabelle sind die dabei erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Oxy-benzyl- alkohol	abgeles.	bei		reduz.	%	Ausbeute		
	Gas- vol. ccm	mm	t°	Gas- vol. ccm	d. Th.	an Oxy- säure in g	Schmp. t°	% d. Th.
<i>ortho</i> .....	229	742	15	208	93	0.61	156	88
<i>meta</i> .....	233	750	17	212	94.6	0.64	202	92
<i>para</i> .....	232	742	13	212	94.6	0.62	210	89

Die farblosen Schmelzen wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden ca. 0.7 g Äther-Rückstand

<sup>14)</sup> B. 36, 1798 [1903].

<sup>15)</sup> Journ. Americ. chem. Soc. 43, 1688 [1921]; C. 1922, I 1286.

<sup>16)</sup> B. 62, 1183 [1929].

<sup>17)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 177 490.

<sup>18)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 50, 225 [1894]; B. 27, 2411 [1894].

erhalten, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

### Oxy-aldehyd-alkohole.

4 - Oxy - 3 - formyl - benzylalkohol wurde nach Stoermer und Behn<sup>12)</sup> hergestellt. Auf ähnliche Weise wurde die Oxymethylgruppe in *p*-Kresol-aldehyd eingeführt.

2-Oxymethyl-4-methyl-6-formyl-phenol (I): 5.5 g (0.04 Mol.) *p*-Kresol-aldehyd vom Schmp. 56° wurden mit 7 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 25 g Salzsäure ( $d = 1.19$ ) versetzt und  $\frac{1}{4}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrt das am Boden liegende Öl völlig zu einem harten Krystallkuchen, welcher zerdrückt und auf der Nutsche scharf abgesaugt wird. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurden 4.6 g Substanz erhalten. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 0.7 g gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt insgesamt 70% d. Th.

0.1388 g Subst.: 0.1082 g AgCl (Carius).

$C_9H_8O_3Cl$ . Ber. Cl 19.24. Gef. Cl 19.28.

2-Chlormethyl - 4 - methyl - 6 - formyl - phenol bildet farblose Krystalle vom Schmp. 96° (korr.), welche beim Kochen mit Wasser leicht verseifbar sind: 3.7 g (0.02 Mol.) der Verbindung wurden mit ca. 300 ccm Wasser gekocht und die heiße Lösung durch ein Filter gegossen. Beim Erkalten scheidet sich der Alkohol völlig rein aus. Weiteres Umkrystallisieren aus Ligroin hat keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr zur Folge. Die Ausbeute beträgt ca. 1.7 g. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 0.85 g erhalten, insgesamt 2.55 g = 71% d. Th.

3.746 mg Subst.: 8.895 mg  $CO_2$ , 2.115 mg  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_3$ . Ber. C 65.06, H 6.02. Gef. C 64.76, H 6.32.

Das 2-Oxymethyl-4-methyl-6-formyl-phenol bildet fast farblose, schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Ligroin) vom Schmp. 77.5° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, ebenso in heißem Benzol, Toluol, Ligroin und Wasser, schwerer in der Kälte. Die wäßrige Lösung ist schwach grüngelb gefärbt, wird aber auf Zusatz von geringen Säure-Mengen (verd. Salzsäure, Benzoesäure) farblos. Mit Eisen(III)-chlorid tritt eine blaue Färbung auf. Bromwasser, ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, neutrales und basisches Bleiacetat geben keine Niederschläge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Dehydrierung der Oxy-aldehyd-alkohole: In der früher angegebenen Apparatur wurde der Oxy-aldehyd-alkohol mit ca. 10 g zerkleinertem Ätzkali erhitzt. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt bei ca. 170°. Bei Kresol-Derivaten ist die Anwesenheit der Methylgruppe zu berücksichtigen, welche bei allzu hoher Temperatur auch in Reaktion treten kann. Besonders bei Derivaten des *o*-Kresols scheint es zweckmäßig zu sein, Temperaturen unter 220° anzuwenden. Die Resultate der auf analoge Art durchgeführten Dehydrierungen der als Ausgangsprodukte benötigten Kresol-aldehyde werden hier angegeben. Bei diesen beginnt die Wasserstoff-Entwicklung wie bei Salicylaldehyd und *p*-Oxy-benzaldehyd schon bei 110—120°. Die Schmelzdauer beträgt in allen Fällen  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.



Ausgangs- menge in g Molen			ccm abgeles. Gas- Vol.	bei mm	°	ccm reduz. Gas- Vol.	% d. Th.	Ausbeute an Oxy- säure Schmp. % in g ° d. Th.		
0.28	0.06	2-Oxymethyl-4- methyl-6-formyl- phenol (I) . . . . .	120	746	18	108	96.4	0.3	286	92
0.51	0.03	2-Formyl-5-oxy- methyl-phenol . . . . .	220	743	13	202	90.1	0.45	310	75
0.68	0.02	4-Methyl-2-formyl- phenol . . . . .	122	735	20	107	95.6	0.65	151	85.5
0.68	0.02	2-Methyl-4-formyl- phenol . . . . .	112	747	18	101	90.0	0.65	172	85.5
0.68	0.02	2-Methyl-6-formyl- phenol . . . . .	110	743.5	21	97.2	86.8	0.6	163	79

## 79. Albert Wassermann: Molvolumen und Kohäsionskräfte einiger geometrisch- und stellungs-isomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Januar 1930.)

Man hat mit Erfolg versucht, außer aus dem chemischen Verhalten auch aus einem Vergleich physikalischer Konstanten die relativen Abstände von Substituenten in isomeren Verbindungen zu ermitteln<sup>1)</sup>. So wurden unter anderem auch die Dichten bestimmt, wobei es nahelag zu erwarten, daß einer dichteren Packung der Atome oder Atomgruppen ein kleineres Molvolumen entsprechen würde. Da aber mit einer Änderung der Dichte jeweils auch eine Änderung der Siedepunkte (Verdampfungswärmen) verbunden ist und diese eine Funktion der zwischen-molekularen Entfernungen sind, deutet das darauf hin<sup>2)</sup>, daß bei einem Vergleich der Molvolumina isomerer Verbindungen zwischen-atomare und zwischen-molekulare Abstände gleicherweise berücksichtigt werden müssen. In dieser Mitteilung soll das an wenigen typischen Beispielen dargelegt werden.

Für einen qualitativen Vergleich der zwischen-molekularen Abstände bedienen wir uns der verschiedenen Kohäsionskräfte, wobei wir, gestützt auf die Arbeiten einer Anzahl von Autoren<sup>3)</sup>, annehmen wollen, daß höheren Kohäsionskräften kürzere zwischen-molekulare Abstände entsprechen. An Stelle eines exakten Maßes der Kohäsionskräfte (Sublimationswärme bei tiefer Temperatur bzw. Temperatur-Abhängigkeit der Verdampfungswärme) begnügen wir uns für diese Notiz, bei festen Körpern mit einem Vergleich

<sup>1)</sup> vergl. z. B. K. v. Auwers, A. **410**, 287 [1915], **419**, 84 [1919]; K. v. Auwers und B. Ottens, B. **57**, 437 [1924]; K. v. Auwers, Sitzungsber. Fortschr. ges. Naturw. Marburg **62**, Nr. 4, 113 [1927]; A. Skita, B. **53**, 1792 [1920], **55**, 144 [1922], **56**, 1014 [1923]; A. **427**, 255 [1922], **481**, 1 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **34**, 230 [1921].

<sup>2)</sup> vergl. K. v. Auwers und L. Harres, Ztschr. physikal. Chem. **143**, 1 [1929], und zwar S. 7.

<sup>3)</sup> z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes [1923]; W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1926**, 51; F. Ephraim, Helv. chim. Acta **7**, 298 [1924]; V. M. Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. **34**, 453 [1928], Transact. Faraday Soc. **25**, 253 [1929]; T. W. Richards, Transact. Faraday Soc. **24**, 111 [1928]; Journ. Chim. Phys. **25**, 83 [1928].