

92. Edv. Hjelt: Oxydation des Phtalalkohols.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung über *o*-Xylenylchlorid¹⁾ habe ich erwähnt, dass dieses durch Erhitzen mit Wasser ein aldehydartiges Oel giebt und dass dieselbe Verbindung bei Oxydation des Phtalalkohols entsteht.

Dieses Oel, welches wahrscheinlich *o*-Phtalaldehyd ist, giebt mit Ammoniak eine intensiv blaugefärbte Verbindung. Die Reaction ist äusserst scharf und ermöglicht den Nachweis der geringsten Spuren des Aldehyds. Sie tritt am besten hervor, wenn man einige Tropfen der ätherischen Lösung des Oeles in einer Porcellanschale verdunsten lässt oder Fliesspapier damit betupft und dann der Einwirkung von Ammoniakdampf aussetzt. Es ist nur nöthig, dass eine Ammoniakflasche in der Nähe offen steht, um die Reaction schnell hervorzubringen. Der Farbstoff löst sich in Chloroform mit grünlichblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Er zeigt kein deutliches Absorptionsspectrum.

Ich habe zuerst in Professor A. v. Baeyer's Laboratorium und später hier eine Menge Versuche gemacht, den Aldehyd zu fassen, aber sie waren alle vergebens. Zur Darstellung des Rohaldehydes wird der Phtalalkohol mit der berechneten Menge Chromsäure und Schwefelsäure, in der etwa fünffachen Menge Wasser gelöst, kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um geringe Mengen vorhandener Säure zu entfernen, und verdunstet. Es bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches nach einiger Zeit theilweise erstarrt. Es enthält Aldehyd, Phtalid und unangegriffenen Phtalalkohol. Von diesem Rohproduct habe ich nach und nach ziemlich beträchtliche Quantitäten dargestellt, es ist mir aber nicht gelungen, den Aldehyd rein zu erhalten. Schüttelt man mit Natriumbisulfitlösung, so verschwindet der Aldehyd nach und nach, aber aus der Bisulfitlösung können keine oder nur äusserst geringe Mengen Aldehyd isolirt werden. Wie es scheint, geht der Aldehyd hierbei in Phtalid über. Von Phenylhydrazin wird er gefällt, aber verharzt sofort, auch wenn man mit grösster Sorgfalt arbeitet. Auch von Hydroxylamin wird er fixirt. Die entstandene Verbindung kann aber vom beigemengten Phtalid und namentlich Phtalalkohol nicht getrennt werden.

Was die sonstigen Eigenschaften des Aldehydes betrifft, so ist er mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. In Wasser ist er schwer löslich. In reinem Wasser oder Sodalösung gelöst, hält sich der Aldehyd sehr

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2879.

lange unverändert. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt er sofort reducierend.

Ausser aus Phtalalkohol und dem entsprechenden Chlorid habe ich versucht den Aldehyd durch Einwirkung von Chlor auf Phtaläthyläther darzustellen, aber mit negativem Erfolge.

Nach einer mündlichen Mittheilung von Prof. A. v. Baeyer entstehen bei Behandlung von *o*-Xylylenbromid mit Bleinitrat stickstoffhaltige Producte.

Dass der Aldehyd unter gewissen Umständen in Phtalid übergeht, ist nicht zu bezweifeln, wie ich schon früher hervorgehoben habe¹⁾. Die unsymmetrischen *o*-Phtalverbindungen (sowie Succinyl- und analoge Verbindungen) scheinen überhaupt beständiger zu sein als die symmetrischen (vergl. Phtalylchlorid u. a.). Phtalaldehyd und Phtalid stehen ganz in derselben Beziehung zu einander wie symmetrisches und unsymmetrisches Phtalylchlorid.

Phtalaldehyd und Phtalid sind indessen keine »tautomeren Verbindungen«, wie Laar²⁾ behauptet, sondern durchaus verschiedene Körper.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

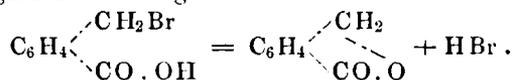
93. Edv. Hjelt: Phtalid aus *o*-Toluylsäure.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine directe Ueberführung der *o*-Toluylsäure in Phtalid war bis jetzt nicht durchgeführt. Es gelingt aber dieses sehr leicht bei Einwirkung von Brom bei hoher Temperatur.

In die auf 140° erhitzte Säure wurde Bromdampf eingeleitet. Die Reaction verlief heftig unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct erstarrte beim Abkühlen und besass Phtalidgeruch. Es wurde in der That mit Leichtigkeit daraus ein neutraler Körper, der bei 73° schmolz und alle Eigenschaften des Phtalids besass, erhalten.

Die zuerst gebildete gebromte Säure spaltet also Bromwasserstoff ab nach folgender Gleichung:



Helsingfors, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 656.