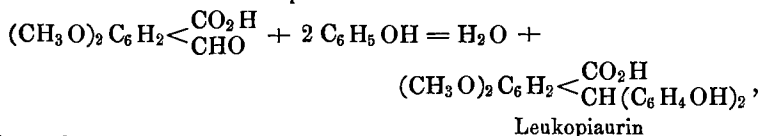


484. A. Bistrzycki und G. J. Oehlert: Ueber Condensationsproducte von *o*-Aldehydsäuren mit Phenolen¹⁾.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juni 1893 von Hrn. Bistrzycki.)

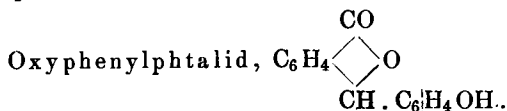
Seitdem Baeyer im Jahre 1872 die ersten Condensationen von Aldehyden mit Phenolen ausgeführt hat, sind zahlreiche Aldehyd-derivate der gleichen Reaction unterworfen worden. Aldehydsäuren sind in dieser Richtung bisher jedoch kaum untersucht worden. Nur eine *o*-Aldehydsäure, die Opiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2CO_2H \cdot CHO$, haben Liebermann und Seidler²⁾ bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit Phenol condensirt und dabei einen Körper erhalten, den sie Opiaurin nennen und als Oxydationsproduct eines in erster Phase entstehenden Leukopiaurins:



betrachten.

In der Absicht, diese Reaction etwas eingehender zu studiren, haben wir sie zunächst auf die einfachste *o*-Aldehydsäure, die Phtalaldehydsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{array}$, übertragen.

In einigen orientirenden Vorversuchen gelang es uns nun festzustellen, dass der Verlauf der Reaction wesentlich bedingt wird durch die Concentration der als Condensationsmittel verwendeten Schwefelsäure. Besitzt letztere die von Liebermann und Seidler benutzte Concentration von 66° B.³⁾, so entstehen aus der Phtalaldehyd- wie aus der Opiansäure gefärbte Verbindungen mit Phenolen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von höchstens 57° B. (73 pCt.), so gelangt man zu farblosen Verbindungen. Diese letzteren sind der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung. Ueber die gefärbten Condensationsproducte aus Phtalaldehydsäure und Phenolen werden wir später berichten.



In 20 g stark (am besten auf etwa -10°) abgekühlte 73 procentige Schwefelsäure wird ein fein zerriebenes Gemisch von 5 g Phtalalde-

¹⁾ Vergl. G. J. Oehlert. Inaug.-Diss. Berlin, 1893.

²⁾ Diese Berichte 20, 873.

³⁾ In der citirten Abhandlung von Liebermann und Seidler ist infolge eines Druckfehlers 60° B. angegeben.

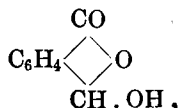
hydsäure und 4 g Phenol in kleinen Portionen, unter Umrühren eingetragen. Die Mischung bleibt im verkorkten Kölbchen 12 Stunden im Eisschrank stehen, wird dann nochmals innig verrieben und unter Umrühren mit $\frac{1}{2}$ L Wasser übergossen. Nach einigen Stunden, in denen die anfangs oft halb feste Masse fest geworden ist, wird sie mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf unglasirtem Porzellan getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der theoretischen. Sie sinkt bei Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure. Auch wenn ein grosser Ueberschuss von Phenol angewendet wird, verläuft die Reaction in der gleichen Weise.

Das erhaltene Rohproduct krystallisirt aus seiner Lösung in heissem Alkohol bei langsamem Zusatz von heissem Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die nach vorherigem Erweichen bei $148-151^{\circ}$ schmelzen. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslich, besonders leicht in Alkohol. Auch concentrirte Schwefelsäure löst den Körper schon in der Kälte.

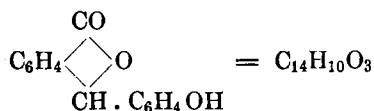
Ueber die Art des Reactionsverlaufes lagen zwei gleich wahrscheinliche Vermuthungen vor. Hatte die Phtalaldehydsäure sich wie ein wahrer Aldehyd verhalten, so war ein Reactionsproduct von der

Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}(C_6H_4OH)_2 \end{matrix} = C_{20}H_{16}O_4$ zu erwarten.

Hatte die Säure aber in ihrer desmotropen Form¹⁾,



reagirt, so war für das Condensationsproduct die Formel



wahrscheinlich.

Die (mit Bleichromat ausgeführte) Analyse der Verbindung erlaubte nicht, zwischen beiden Formeln mit Sicherheit zu entscheiden:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

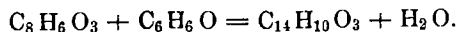
Procente: C 74.34, H 4.42.

Gef. » » 74.06, » 4.97.

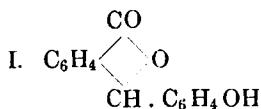
Aus der Zusammensetzung der unten beschriebenen Nitro- und Bromderivate folgt aber mit Sicherheit, dass das Condensationsproduct

¹⁾ Vergl. Liebermann, diese Berichte 19, 2284, Allendorff, ebenda 24, 2351.

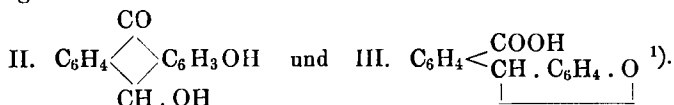
aus Phtalaldehydsäure und Phenol die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ besitzt, also nach folgender Gleichung entstanden ist:



Neben der schon erwähnten wahrscheinlichsten Formel



kommen für die Verbindung noch zwei andere Constitutionsformeln in Frage:



Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde der Körper acetyliert. Dabei entstand ein unten beschriebenes, in Sodalösung unlösliches Monoacetylderivat, $C_{16}H_{12}O_4$, entsprechend der Formel I. Eine Verbindung von der Formel II hätte ein Diacetylderivat liefern müssen. Ueberdies müsste eine nach II constituirte Verbindung (wie auch ihr Acetylderivat) bei der Oxydation (resp. und bei darauf folgender Verseifung) Oxyanthrachinon ergeben. Bei den mit dem fraglichen Körper sowie mit seiner Acetylverbindung vorgenommenen Oxydationsversuchen (mit Chromsäure in Eisessig) trat indessen entweder keine Oxydation ein, oder die angewendete Substanz erlitt eine tiefgreifende Zersetzung; keinesfalls aber entstand ein Oxyanthrachinon (resp. dessen Acetylderivat).

Ein Körper von der Formel III wäre in seiner Acetylierbarkeit mit dem Aurin, $(HO C_6H_4)_2 C \cdot C_6H_4 \cdot O$, zu vergleichen, das nach Herzog und v. Smoluchowski²⁾ beim Acetyliren die Elemente eines Moleküls Wasser aufnimmt und ein Triacetylproduct liefert. Demgemäss hätte eine nach III constituirte Verbindung zwar auch ein Monoacetylderivat liefern können, jedoch nur ein solches von der Formel $C_{16}H_{14}O_5$, was nicht zutrifft. Ferner müsste eine von einem Körper der Formel III sich ableitende Acetylverbindung vermöge ihrer Carboxylgruppe in Sodalösung löslich sein, was auch nicht der Fall ist.

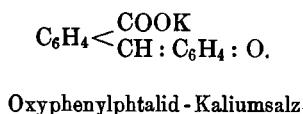
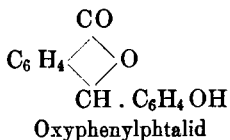
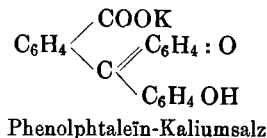
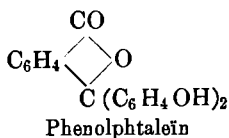
Demnach ist die Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Phenol nach der Formel I constituirte und als Oxyphenylphtalid zu bezeichnen. In seiner Constitution ähnelt das Oxyphenylphtalid dem Phenolphtalein.

1) oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot O \diagup \end{array}$, analog der Nietzki'schen Aurinformel.

2) Monatshefte für Chemie 15, 73.

Beide Körper sind in kaustischen oder kohlensauen Alkalilösungen löslich.

Wahrscheinlich findet dabei auch beim Oxyphenylphtalid eine ähnliche Atomumlagerung statt, wie sie nach Bernthsen ¹⁾, Friedländer ²⁾ und Dehnst ³⁾ beim Phenolphtalein eintritt:



Entsprechend der letzten Formel reagirt das Oxyphenylphtalid in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin unter den von Friedländer angegebenen Bedingungen. Doch gelang es bisher nicht, den entstehenden Körper in reiner, krystallisirter Form zu erhalten.

Während bekanntlich die alkalischen Phtalein-Lösungen gefärbt sind, sind die gleichen Lösungen des Oxyphenylphtalids farblos.

Das Oxyphenylphtalid ist ein Derivat des Diphenylmethans. In der Hoffnung, zu diesem Kohlenwasserstoff zu gelangen, wurde Oxyphenylphtalid über glühendem Zinkstaub destillirt. Der in einer Ausbeute von 25 pCt. der theoretischen Menge erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich indessen als Anthracen, das, aus Toluol umkrystallisirt, durch seinen Schmelzpunkt und eine Analyse identificirt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

Procente: C 94,38, H 5,62.
Gef. » » 94,14, » 5,90.

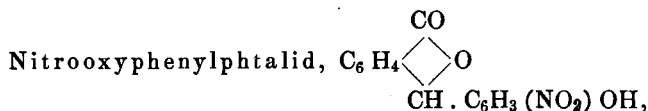
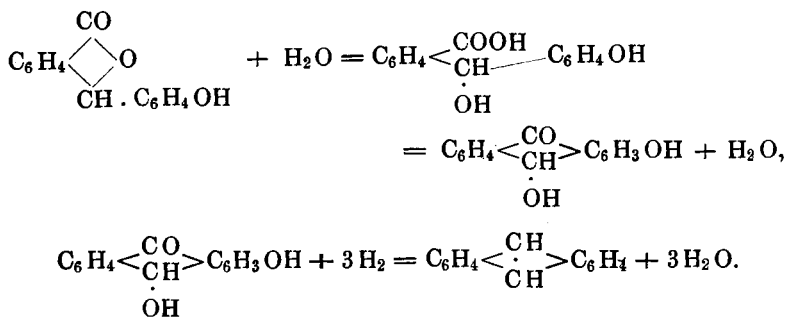
Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs wurde durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydirt, welches den richtigen Schmelzpunkt besass und die charakteristische Oxanthranolreaction ⁴⁾ zeigte.

Die Bildung von Anthracen aus Oxyphenylphtalid ist im Sinne folgender Gleichungen leicht verständlich:

¹⁾ Chemiker-Zeitung 16 (1892), 1957. ²⁾ Diese Berichte 26, 172.

³⁾ Chemiker-Zeitung 17 (1893), 654.

⁴⁾ Graebe u. Liebermann, Ann. d. Chem. 160, 127.

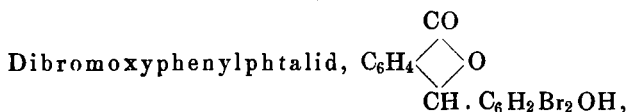


wird erhalten, wenn man eine stark abgekühlte, concentrirte Lösung von Oxyphenylphtalid in Eisessig mit der bimolecularen Menge abgeblasener Salpetersäure (1.45) allmählich versetzt und das Gemisch nach halbstündigem Stehen auf zerstoßenes Eis gießt. Das sich dabei ausscheidende Nitroproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen, welche nach vorherigem Erweichen bei 152° bis 153° schmelzen und in der Hitze in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_5$.

Procente: C 62.00, H 3.32, N 5.17.

Gef. » » 61.98, » 3.59, » 4.94.



entsteht beim Bromiren einer warmen, concentrirten Lösung von Oxyphenylphtalid in Eisessig und fällt beim Erkalten des Gemisches krystallinisch aus. Es kann durch Verdunsten seiner absolut-alkoholischen Lösung in derben Blättchen erhalten werden. Es schmilzt bei 223° bis 224° und ist in Alkohol, Eisessig, Benzol schwer löslich.

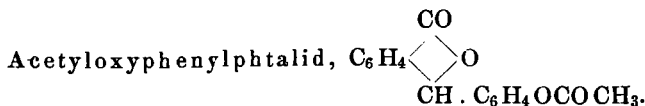
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_3$.

Procente: C 43.75, H 2.08, Br 41.67.

Gef. » » 43.84, » 2.25, » 41.64.

Da die Wasserstoffatome des Phtalidkerns sehr schwer, die des Phenolkerns sehr leicht substituierbar sind, befinden sich die Bromatome (wie auch die Nitrogruppe der vorigen Verbindung) höchst wahrscheinlich im Phenolrest.

Ein reines Monobromproduct herzustellen, gelang nicht.

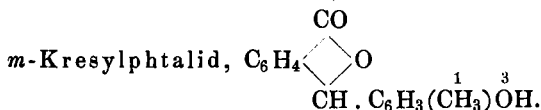


Gleiche Theile Oxyphenylphthalid und entwässertes Natriumacetat werden mit nur soviel Essigsäureanhydrid, als zum Kochen nöthig ist, einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reactionsproduct wird mit Wasser übergossen und die ausgeschiedene Acetylverbindung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 125 bis 126 $\frac{1}{2}$ °. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist sie ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₂O₄.

Procente: C 71.64, H 4.48.
Gef. » » 71.31, » 4.63.

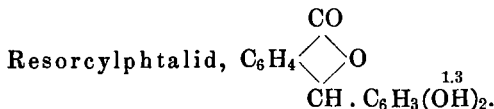
Die Versuche, *o*-Nitro-, α -Dinitro- und *o*-Amidophenol, ferner Phenetol unter denselben Bedingungen wie das Phenol mit Phtalaldehydsäure zu condensiren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die Phtalaldehydsäure ging dabei in ein Anhydrid über, das gelegentlich noch näher untersucht werden soll. Eine Condensation mit den Phenolderivaten trat nicht ein. Dagegen liessen sich andere Phenole, das *m*-Kresol, Resorcin, Orcin und Pyrogallol, leicht mit Phtalaldehydsäure condensiren.



Die Condensation von Phtalaldehydsäure mit *m*-Kresol wird wie diejenige mit Phenol ausgeführt. Das *m*-Kresylphthalid wurde in mikrokrySTALLINISCHER Form erhalten. Vor dem Schmelzen, das bei 169—170° erfolgt, erweicht es. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₂O₃.

Procente: C 75.00, H 5.00.
Gef. » » 74.68, » 5.33.



Verwendet man bei der Condensation von Phtalaldehydsäure mit Resorcin eine 73procentige Schwefelsäure, so erhält man leicht ein gefärbtes Product. Dagegen gelangt man zu einer rein weissen Verbindung, wenn man mit einer nur 58procentigen Schwefelsäure arbeitet und sonst ganz so verfährt, wie es für das Oxyphenylphthalid ange-

geben wurde. Aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden, krystallisiert die Substanz in feinen, weissen Nadelchen mit einem Molekül Wasser. Die Ausbeute an Resorcyplhtalid (Rohproduct) ist fast gleich der theoretisch möglichen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: C 64.62, H 4.62.

Gef. » » 64.94 und 65.09, » 4.91 und 4.71.

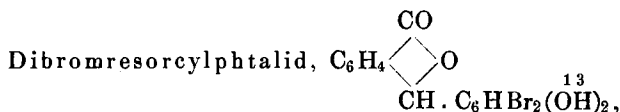
Bei 120° verliert die Substanz das Krystallwasser.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. » » 7.24.

Das wasserhaltige Resorcyplhtalid schmilzt im Capillarrohr nach vorherigem Erweichen bei etwa 130° . Es ist in den üblichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, ausser in Wasser. Gleich den vorigen und den folgenden Verbindungen löst es sich farblos in Sodalösung und wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt.

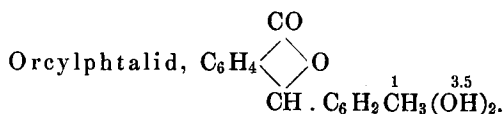


lässt sich wie das Dibromoxyphenylphthalid darstellen. Kleine, weisse Nadelchen, welche zwischen $197\frac{1}{2}$ und $199\frac{1}{2}^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$.

Procente: Br 40.00.

Gef. » » 40.03.

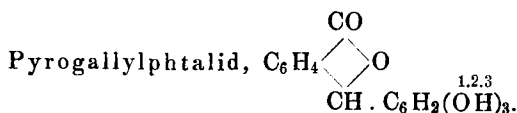


Die Darstellung erfolgte genau wie die des entsprechenden Phenolderivates. Kleine, weisse Blättchen, die bei $241-242^\circ$ unter Bräunung schmelzen, vorher schon erweichen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 69.88, » 4.74.



Darstellung wie die des Oxyphenylphthalids. Kleine, weisse Blättchen, die bei $175-177^\circ$ schmelzen, nachdem sie schon von 100°

an durch Wasserabspaltung erweicht sind. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$.

Procente: C 60.87, H 4.35.

Gef. » » 60.71 und 61.17, » 4.44 und 4.73.

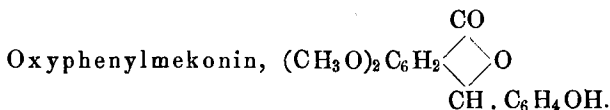
Wasserverlust bei 120° : Ber. für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.52.

Gef. » » 6.68.

Die entwässerte Substanz kann aus Benzol, in dem sie sehr schwer löslich ist, durch Fällen mit Ligroïn in kleinen Nadelchen erhalten werden, die in Eisessig ziemlich leicht löslich sind.

Gleich der Phtalaldehydsäure liefert auch die Opiansäure mit Phenolen farblose Producte, wenn man sich einer höchstens 73 procentigen Schwefelsäure als Condensationsmittels bedient. Dieselben sind schwerer rein zu erhalten und schwerer krystallisirbar als die bisher beschriebenen Oxyphenylphtalide, besitzen aber die gleichen chemischen Eigenschaften wie diese, also unzweifelhaft eine analoge Constitution. Sie sind demnach als Mekoninderivate zu bezeichnen. Wie die Verbindungen selbst, sind auch ihre alkalischen Lösungen farblos. Auf Zusatz von Säuren fallen die gelösten Verbindungen unverändert wieder aus.



Aus 5 g Opiansäure, 3.3 g Phenol und 20 g 73 procentiger Schwefelsäure wurden in der beim Oxyphenylphtalid geschilderten Weise 4 g Oxyphenylmekonin, d. i. 60 pCt. der theoretisch möglichen Menge erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen Nadelchen, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind und nach vorherigem starken Erweichen zwischen 160 und 170° schmelzen. Das Oxyphenylmekonin ist in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$.

Procente: C 67.13, H 4.90.

Gef. » » 66.74, » 4.97.

Nitrooxyphenylmekonin, $C_{16}H_{13}O_5 \cdot NO_2$, wurde wie das entsprechende Phtalidderivat erhalten. Das Rohproduct scheidet sich beim Verdunsten seiner gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol mikrokrystallinisch aus. Wenn etwa $\frac{1}{3}$ des Alkohols verdunstet ist, wird abfiltrirt; dann bleiben in den Mutterlaugen andere, als Nebenproducte entstandene Verbindungen zurück. Schmilzt bei $177\frac{1}{2}$ bis 179° ; sehr leicht in Alkohol und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO_7$.

Procente: N 4.23.

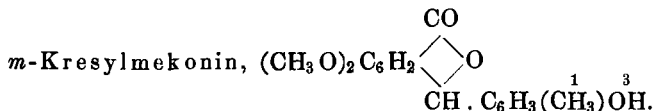
Gef. » » 4.41.

Dibromoxyphenylmekonin, $C_{16}H_{12}Br_2O_5$, wurde wie da Dibromoxyphenylphthalid dargestellt. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen, farblosen, zu Warzen vereinigten Nadelchen. Schmilzt bei $195\frac{1}{2}$ — $196\frac{1}{2}^0$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5$.

Procente: Br 36.04.

Gef. » » 36.30.



Darstellung wie die des Oxyphenylderivats. Aus Alkohol durch Wasserzusatz in mikrokrystallinischer Form erhalten; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse (mit Bleichromat): Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$.

Procente: C 68.00, H 5.33.

Gef. » » 67.88, » 5.98.

Nitro- und Bromopiansäure lassen sich mit Phenolen unter den für die Opiansäure angegebenen Bedingungen nicht condensiren. Das erscheint nicht auffällig, da bei diesen Säuren oft Reactionen ausbleiben, welche die Opiansäure in ihrer desmotropen Form eingeht¹⁾.

Versuche, *o*-Aldehydsäuren mit tertiären aromatischen Aminen zu condensiren, sind im Gange.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

485. V. Gernhardt: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Juli.)

In dem Heft 7 (S. 964) dieser Berichte habe ich über eine neue Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges Mittheilung gemacht, die darin besteht, dass bei der Beckmann'schen Vorrichtung der Platinstift in Fortfall kommt und das rothe Einschmelzglas für sich allein Verwendung findet. Einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann verdanke ich nun die Kenntniss, dass in dem Wortlaute des ihm seiner Zeit

¹⁾ Vergl. Bistrzycki, Inaug.-Diss. Berlin, S. 20; K. Tust, diese Berichte 25, 2002.