

zogenen Reaction Protocatechusäure und Essigsäure liefern, Abkömmlinge der Dioxyzimmtsäure, bezw. — wenn an Stelle der Protocatechusäure eine andere, dieser verwandte aromatische Säure entsteht — allgemein Abkömmlinge der Zimmtsäurereihe vorliegen.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Juni 1897.

291. L. Gattermann und J. A. Koch: Eine Synthese aromatischer Aldehyde.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Eine directe Synthese aromatischer Aldehyde mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction ist bislang noch nicht ausgeführt worden, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorides hat, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:



Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle des unbeständigen Chlorides dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther etc. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Gewiss ist dieser naheliegende Versuch schon häufig ausgeführt, allein ohne Erfolg. Auch wir erhielten unter diesen Umständen weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus Toluol jedoch bildete sich eine wenn auch nur äusserst geringe Menge eines Aldehydes.

Dieser Fingerzeig, welcher uns die Durchführbarkeit der Reaction erwies, war für uns die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos erscheinenden Versuche so lange fortzusetzen, bis es uns schliesslich nach zahlreichen Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu erhalten. Nachdem wir mit den verschiedensten Condensationsmitteln wie Platinmohr, Platinasbest, Thierkohle, Kieselguhr etc. vergebliche Versuche ausgeführt hatten, kamen wir auf den Gedanken, ob die Reaction nicht etwa bei Gegenwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, und wir wollen im Nachfolgenden beschreiben, wie man aus Toluol in guter Ausbeute *p*-Tolylaldehyd gewinnen kann.

p-Tolylaldehyd aus Toluol.

In eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisirtem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür leitet man bei einer Temperatur von 20–25° unter gutem Umrühren einen Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Wir entnehmen das Kohlenoxyd einem zehn Liter fassenden Gasometer, dessen Inhalt im Laufe von ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geschickt wird, wobei ca. 3 Liter Kohlenoxyd absorbiert werden. Das entweichende Gas wird in einem zweiten Gasometer aufgefangen und nochmals im Laufe von ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geleitet, wobei noch ca. 1–2 Liter aufgenommen werden. Den Salzsäurestrom (Kipp'scher Apparat, mit geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickt) regulirt man so, dass er etwa die Hälfte der Intensität des Kohlenoxydstromes besitzt. Die Reaction führt man zweckmässig in einer weithalsigen Fleischextractbüchse aus, welche mit einem dreifach durchbohrten Korke versehen ist. Durch die mittlere Bohrung führt der Rührer (Schaufelrad aus Glas), während in den seitlichen Oeffnungen Einleitungs- und Ableitungs-Rohr sich befinden. Das zähflüssige dunkle Reactionsproduct wird dann in einen geräumigen Kolben auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen zersetzt werden und eine leichtbewegliche Oelschicht sich abscheidet; darauf treibt man den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über. Im Destillationskolben darf bei gut geleiteter Reaction nur eine sehr kleine Menge eines harzigen Zersetzungsproductes zurückbleiben. Das Destillat — Oel und wässrige Flüssigkeit — wird dann längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Sollte sich die Bisulfitverbindung des Aldehydes in fester Form abscheiden, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis dieselbe gelöst ist. Die zuvor filtrirte wässrige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, worauf man den reinen Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliesslich mit Aether auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des Letzteren ca. 20–22 g vollkommen reinen Toluylaldehyd, welcher sich als die Para-Verbindung erwies, da bei der Oxydation ausschliesslich *p*-Toluylsäure erhalten wurde.

In ähnlicher Weise haben wir aus *o*-, *m*- und *p*-Xylol, Aethylbenzol, Mesitylen und anderen Körpern in guter Ausbeute Aldehyde erhalten, deren Beschreibung einer späteren ausführlichen Publication vorbehalten bleiben soll. Mit einer eingehenden Untersuchung der be-

schriebenen Reaction¹⁾ sind wir z. Z. beschäftigt. Bei der Ausführung unserer Versuche hätten wir uns der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Strübe zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle hierfür bestens danken.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

292. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Azophenolen.

[III. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azokörper.]

(Eingegangen am 30. Juni).

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat, sind die Orthochlor-, Metachlor- und Metabrom-Derivate des Benzolazophenols leicht in Verbindung mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten²⁾. Dieses Wasser wird durch Erhitzen, wie auch bei kurzem Verweilen über Schwefelsäure, leicht abgegeben; die wasserfreien Substanzen sind ebenso leicht durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wieder in die wasserhaltigen Modificationen überzuführen. Diese Aufnahme des Wassers scheint mit der Einwirkung der Säure verknüpft zu sein, wir haben daher die Chlorhydrate verschiedener Paraoxyazoverbindungen näher untersucht.

Solche Additionsproducte sind ziemlich oft in der chemischen Litteratur erwähnt, aber meist nicht in reinem Zustande erhalten³⁾ worden; wir haben jedoch eine Methode angewandt, welche die fraglichen Substanzen gleich in analysenreinem Zustande liefert. Die Azophenole werden in Benzol gelöst und mit einem Strome von trockener Chlorwasserstoffsäure behandelt; die auf diese Weise ausgefällten Salze werden nun abgesaugt, mit Ligroin nachgewaschen und im Vacuum-Exsiccator, welcher ausser Schwefelsäure noch mit Kali und Paraffin beschickt wird, getrocknet. Wie Hr. Professor Jacobson uns freundlichst mitgetheilt hat, ist diese Methode übrigens nicht neu, sondern schon von verschiedenen seiner Schüler seit einigen Jahren gebraucht⁴⁾ worden.

¹⁾ Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zum Patent angemeldet worden.

²⁾ Diese Berichte 28, 799.

³⁾ Man vergleiche z. B. Typke, diese Berichte 10, 1581, Liebermann, ebend. 16, 2858; Zincke u. Bindewald, ebend. 17, 3028; Spiegel, ebend. 18, 1480; Lagodzinski u. Mateescu, ebend. 27, 961.

⁴⁾ W. Fischer, Dissertation, Heidelberg 1892, 10—11; F. Marsden, Dissertation, Heidelberg 1892, 20; J. Klein, Dissertation, Heidelberg 1892, 37; Fr. Dusterbehn, Dissertation, Heidelberg, 1893, 10; C. Schwarz, Dissertation, Heidelberg, 1893, 30; P. Piepenbrink, Dissertation, Heidelberg 1895, 44—46.