

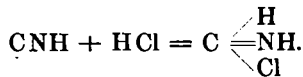
195. Ludwig Gattermann: Zur Synthese aromatischer Aldehyde.

(Eingeg. am 28. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

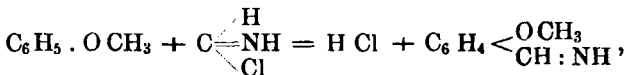
Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit J. Koch in diesen Berichten (30, 1622) eine Methode beschrieben, welche eine glatte Einführung der Aldehydgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe ermöglicht und in allen bislang untersuchten Fällen zum Ziele geführt hat. Da nun bekanntlich Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction leichter, als Kohlenwasserstoffe eingehen, so erwarteten wir, dass die Reaction ebenfalls bei jenen gelingen würde. Zu unserer Ueberraschung war dies jedoch nicht der Fall. Das Versagen der Reaction ist in diesem Falle darauf zurückzuführen, dass das zur Synthese erforderliche Kupferchlorür sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in dem Phenoläther nicht auflöst.

Da uns an der Darstellung von Aldehyden, die sich von Phenoläthern ableiten, viel gelegen war, so haben wir uns bemüht, eine weitere Synthese aufzufinden, welche auch bei diesen ausführbar ist, was uns ohne Schwierigkeit in der folgenden Weise gelungen ist:

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die Blausäure bezw. gewisse Derivate derselben in der tautomeren Form $C = NH$ auftreten können, erschien es uns nicht unmöglich, dass wie Kohlenoxyd so auch die Blausäure sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindungen anlagern könne. Diese Reaction erschien uns um so aussichtsvoller, da thatsächlich eine Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure bereits beschrieben ist, welcher, wie aus der neuen Synthese folgt, die folgende Constitutionsformel zukommen muss:



Dieselbe wird darnach als Chlorid der Imidoameisensäure aufzufassen sein. Bei der Einwirkung auf aromatische Verbindungen, z. B. auf Phenoläther, würden allerdings nicht direct Aldehyde, sondern die Imide derselben entstehen, z. B.:



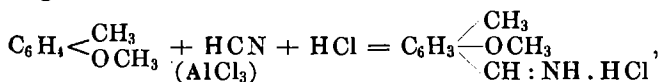
aus denen jedoch leicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien die Aldehyde zu erhalten sein müssten. Die Versuche bestätigten die Richtigkeit unserer Voraussetzung, indem wir aus Anisol, Phenetol, Kresoläthern etc. fast quantitative Ausbeuten an Aldehyden erhielten. Im Nachfolgenden sei nur ein Beispiel angeführt; die Beschreibung der zahlreichen, schon angestellten Versuche, welche von den HHrn.

Berchermann, Frenzel, Löwy und von Winkler ausgeführt wurden, sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung beschrieben werden.

Aldehyd aus *o*-Kresolmethyläther.

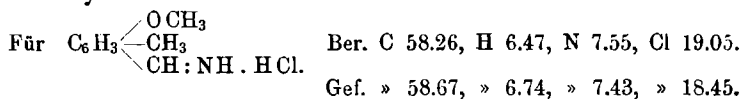
(Nach Versuchen von C. Frenzel.)

In eine Mischung von 25 g condensirter wasserfreier Blausäure und 30 g Kresoläther, welche sich in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, leitet man unter guter Kühlung mit Eis etwa eine halbe Stunde lang gasförmige Salzsäure ein und versetzt darauf allmählich mit 30 g frisch bereitetem Aluminiumchlorid. Unter weiterem langsamem Einleiten von Salzsäure steigert man dann im Laufe einer Stunde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad die Temperatur auf ca. 40° und lässt die Reaction während 4—5 Stunden bei dieser Temperatur sich vollenden. Das erkalte zähflüssige Reaktionsgemisch wird sodann vorsichtig auf Eis, welchem man etwas concentrirte Salzsäure zugefügt hat, gegossen, wobei sich eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Niederschlages, welcher aus dem in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Salz des Aldims besteht, abscheidet. Derselbe wurde schnell abfiltrirt und nach einander mit Salzsäure, Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen. Um das Aldim analysenrein zu erhalten, wurde dasselbe in absolutem Aether suspendirt und einige Zeit mit Bleioxyd geschüttelt, wobei das freie Aldim in Lösung geht. Nach dem Abfiltriren wurde sodann in die ätherische Lösung unter guter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei sich das salzsaure Aldim in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abscheidet, welcher schnell abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Das salzsaure Aldim, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



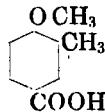
ist in kaltem Wasser etwas löslich, jedoch äusserst unbeständig. Erwärmt man die klare Lösung, so tritt sehr bald eine Trübung ein, indem unter Bildung von Salmiak sich der freie Aldehyd ausscheidet. Noch viel leichter erfolgt die Zersetzung, wenn man der wässrigen Lösung etwas Säure oder Alkali hinzufügt, von welcher Eigenschaft man bei der Darstellung der freien Aldehyde zweckmässig Gebrauch macht.

Analyse des salzsauren Aldims:



Ferner wurde eine gewogene Menge Substanz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben und im Rückstand das Ammoniak durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und quantitativ bestimmt. Es wurde hierbei die theoretisch erforderliche Menge von Ammoniak gefunden.

Handelt es sich um die directe Darstellung des Aldehydes, so kocht man das durch Eis zersetzte Reactionsproduct einige Zeit unter Zusatz von Salzsäure am Rückflusskühler, wobei Spaltung eintritt, und destillirt dann den Aldehyd mit Wasserdämpfen über. Zur Entfernung des unveränderten Kresoläthers behandelt man mit Bisulfit, filtrirt den ungelöst bleibenden Phenoläther ab und setzt den Aldehyd durch Soda wieder in Freiheit. Der so erhaltene Körper bildet ein farbloses Oel, welches bei 251° siedet und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bekannte Säure von folgender Constitution liefert:



Schmp. 192° (Schall, diese Berichte 12, 825).

Es hat sich also auch hier wieder die schon früher beobachtete Gesetzmässigkeit als gültig erwiesen, dass die Phenoläthergruppe für den Eintritt des eingeführten Restes, in unserem Falle der Aldehydgruppe, bestimmend ist. Die Ausbeute ist eine fast quantitative.

In gleicher Weise wurden folgende Aldehyde, deren nähere Beschreibung einer späteren, ausführlichen Publication vorbehalten bleiben soll, in einer Ausbeute von mindestens 80 pCt. der Theorie erhalten:

aus Anisol: Anisaldehyd = $p \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{COH} \end{array}$,

aus Phenetol: p -Aethoxybenzaldehyd vom Sdp. 248—249°,

aus *o*-Kresoläthyläther: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ (1)} \\ \text{CH}_3 \text{ (2)} \\ \text{CHO} \text{ (4)} \end{array}$, Sdp. 258—260°,

aus *m*-Kresolmethyläther: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \text{ (1)} \\ \text{CH}_3 \text{ (3)} \\ \text{CHO} \text{ (4)} \end{array}$, Sdp. 257°,

aus *p*-Kresolmethyläther: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \text{ (1)} \\ \text{CH}_3 \text{ (4)} \\ \text{CHO} \text{ (2)} \end{array}$, Sdp. 250°,

aus *o*-Chloranisol: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \text{ (1)} \\ \text{Cl} \text{ (2)} \\ \text{CHO} \text{ (4)} \end{array}$, Schmp. 53°,

aus Brenzkatechindimethyläther: Methylvanillin,

aus Resorcindimethyläther: C_6H_3 $\begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ CHO & (4) \end{cases}$, Schmp. 71°.

u. s. w.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

196. Julius Tafel:

Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, erscheint mir eine Untersuchung darüber wünschenswerth, ob und in wie weit die Reactionsfähigkeit von Atomgruppen, welche im Molekül von Nichtelectrolyten besonders hervortretende Reactionen zeigen, beeinträchtigt wird, wenn jene Gruppen einem ionisirbaren Molekül angehören, ohne aber direct an der Bildung der Ionen theiligt zu sein. Für eine solche Untersuchung sind die quarternären organischen Ammoniumsalze besonders geeignet, weil sie sehr vollkommene Electrolyte sind und, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht unter Bildung von Nichtelectrolyten zu dissociiren vermögen. Ich habe daher Hrn. cand. chem. Wolfgang Brendler veranlasst, zunächst das Verhalten der Phenylgruppe in den Salzen des Phenyltrimethylammoniums gegen Halogen und Salpetersäure einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. A. Hantzsch¹⁾ hat gelegentlich der Charakterisirung des Diazobenzolperbromids als Phenyl Diazoniumtribromid darauf hingewiesen, dass ebenso wenig wie die Phenyl Diazoniumsalze auch die Phenyltrialkylammoniumsalze durch überschüssiges Bromwasser im Benzolkern bromirt werden. Wir haben die Bedingungen der Einwirkung von Brom und Chlor auf die entsprechenden Salze des Phenyltrimethylammoniums in weiten Grenzen variirt²⁾ und bisher in der That eine vollkommene Indifferenz dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet. Dagegen wird das Phenyltrimethylammoniumnitrat durch reine Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°, glatt in Nitrokörper und zwar zum weitaus grössten Theil in ein Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2762.

²⁾ Die Versuchsbedingungen sollen später an anderer Stelle veröffentlicht werden.