

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Graz

Die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd

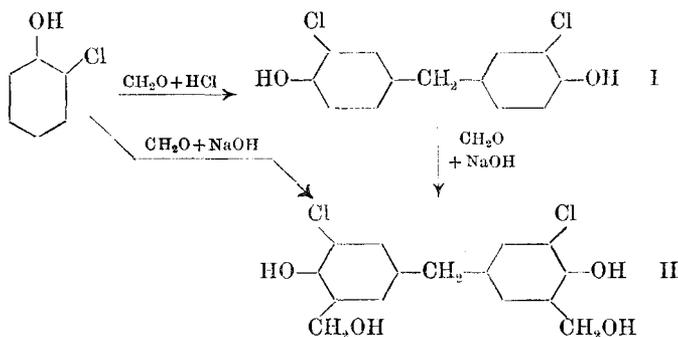
Von Franz Hanus

(Eingegangen am 16. Dezember 1940)

Kondensationsprodukte von o-Chlorphenol und Formaldehyd wurden erstmalig in einer Arbeit von Zinke, Hanus und Ziegler¹⁾ im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen beschrieben. Bei der alkalischen Kondensation erhielten wir damals sowohl bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd und o-Chlorphenol, als auch bei Verdoppelung der Formaldehydmenge ein weißes, krystallisiertes Produkt, von dem wir auf Grund der Analysenergebnisse und des Schmelzpunktes annahmen, daß es mit dem von Reissert und Crämer²⁾ aus dem o-Mercaptan des Benzylalkoholes dargestellten o-Monoalkohol (III) des o-Chlorphenoles identisch sei. Die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Chlorphenol in saurem Medium führte zu dem erwarteten Dichlor-dioxy-diphenyl-methan (I). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei anderen o-subst. Phenolen (o-Kresol und Guajacol) erhielten wir aber auch bei der alkalischen Kondensation ein Diphenyl-methan-derivat, den Dichlor-dioxy-diphenyl-methan-dialkohol (II), dessen Darstellung uns sowohl direkt aus o-Chlorphenol, als auch aus dem oben erwähnten krystallisierten Alkohol und außerdem aus dem durch saure Kondensation gewonnenen Produkt (I) gelang.

¹⁾ Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 127 (1939).

²⁾ Reissert u. Crämer, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2565 (1928).



In späteren Arbeiten^{3, 4)} habe ich den Verlauf der alkalischen Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd eingehend studiert, außerdem einzelne von Goethals⁵⁾ beschriebene Versuche mit Guajacol nachgearbeitet und Versuche mit o-Cyclohexylphenol und Formaldehyd ausgeführt. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß die o-subst. Phenole ähnlich wie die entsprechenden p-Verbindungen bei der alkalischen Kondensation mit 2 Mol. Formaldehyd vorwiegend Dialkohol geben. Erst bei Anwendung von erhöhten Temperaturen und bei längerer Reaktionszeit unterscheidet sich der Reaktionsverlauf wesentlich von dem der p-Verbindungen, da alle o-subst. Phenole unter den angeführten Bedingungen größere oder kleinere Mengen von Dioxy-diphenyl-methan-dialkoholen geben. Aber auch bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Formaldehyd und o-subst. Phenol überwiegt die Menge des entstandenen Dialkohols ganz wesentlich gegenüber der der Monoalkohole, weshalb ja auch deren Isolierung immer mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist. Im erhaltenen Reaktionsgemisch sind aber auch die Monoalkohole ihrerseits nicht in gleichem Maße vertreten. Bei der Kondensation mit o-Kresol konnte ich das Überwiegen des p-Monoalkoholes dadurch nachweisen, daß ich die leicht verharzenden Alkohole in die stabileren Oxyaldehyde überführte und diese mit Hilfe der Wasserdampfdestillation voneinander trennte. Beim Guajacol ist die Neigung zur Bildung

³⁾ Hanus, J. prakt. Chem. [2] 155, 317 (1940).

⁴⁾ Hanus, J. prakt. Chem. [2] 158, 245 (1941).

⁵⁾ Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. 18, 249 (1936); C. 1937, I, 580.

der p-Verbindung so groß, daß der o-Monoalkohol bis jetzt nicht isoliert werden konnte.

Nach all den gewonnenen Erfahrungen erschien es daher sonderbar, daß bei der Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd und Lauge weder der Dialkohol, noch der p-Monoalkohol, sondern ausschließlich der o-Monoalkohol isoliert werden konnte. Da sich andererseits p-Chlorphenol bei der Einwirkung von Formaldehyd analog den übrigen p-subst. Phenolen verhält, wäre dieser abnormale Reaktionsverlauf nur mit der o-Stellung des Chloratoms zum phenolischen Hydroxyl zu erklären gewesen.

Ich habe daher unsere Versuche von damals wieder aufgenommen und mich bemüht, die bisher nicht bekannten Alkohole, vor allem aber den Dialkohol, zu isolieren. Es stellte sich nun heraus, daß bei der alkalischen Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd ebenfalls der Dialkohol (V) das Hauptprodukt der Reaktion ist. Daß wir ihn bei den ersten Versuchen nicht isolieren konnten, hat seine Ursache in seiner leichten Löslichkeit in Wasser. Wenn man das bei der Kondensation nach der Neutralisation erhaltene Reaktionsgemisch mit Wasser schüttelt, geht das ölige Produkt bis auf einen geringen Anteil, der vorwiegend aus o-Chlorphenol besteht, in Lösung. Nach mehrmaligem Ausäthern enthält diese Lösung fast nur Dialkohol (V), der durch öfteres Ausschütteln mit viel Äther isoliert werden kann. Er krystallisiert aus Chloroform in weißen Nadeln vom Schmp. 117,5—119°.

Das aus den ersten ätherischen Auszügen erhaltene Produkt war durch ölige Beimengungen stark verunreinigt, die mit kaltem Chloroform entfernt werden konnten. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich verunreinigten Dialkohol. Aus der Mutterlauge aber gewann ich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Produkt, das bei ähnlichem Schmelzpunkt mit Eisenchlorid eine viel schwächere Färbung gab als der Dialkohol. Nach mehrmaligem Ausziehen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus Benzol gab die Verbindung keine Eisenchloridreaktion mehr und ihr Schmelzpunkt war auf 124° gestiegen. Zum Unterschied vom Dialkohol krystallisiert die neue Verbindung in rautenförmigen Plättchen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den Werten eines Monoalkoholes überein; das Ausbleiben der Eisenchlorid-

reaktion ließ darauf schließen, daß die Verbindung IV vorliege, die die Methylolgruppe in p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe enthält. Diese Annahme konnte dadurch bestätigt werden, daß der neue Körper bei der Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium⁶⁾ den schon bekannten p-Monoaldehyd⁷⁾ (VII) des o-Chlorphenols gab. Auch das von mir daraus dargestellte Semicarbazon zeigte die Eigenschaften des in der Literatur⁷⁾ beschriebenen Produktes.

Da es mir auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelang, einen o-Monoalkohol (III) zu isolieren, habe ich das von uns früher erhaltene, in der oben erwähnten Arbeit als o-Monoalkohol bezeichnete Produkt näher untersucht. Ich konnte feststellen, daß es sich dabei nicht um den angegebenen Alkohol handelt, sondern daß es ein Gemisch von p-Monoalkohol mit wenig Dialkohol, das außerdem noch Spuren Diphenylmethan-dialkohol enthält, darstellt. Die Menge des beigemengten Dialkoholes hat nur einen geringen Einfluß auf die Werte der Elementaranalyse, sie setzt aber den Schmelzpunkt so herab, daß er dem von Reissert u. Crämer²⁾ für den o-Monoalkohol angegebenen entsprach und außerdem verursacht der Dialkohol die Blaufärbung des Produktes mit Eisenchlorid. Daß die Verbindung bei der Weiterkondensation mit Formaldehyd und Lauge den Diphenylmethan-dialkohol gab, ist leicht erklärlich, da auch reiner Dialkohol beim längeren Stehen mit Lauge diesen Körper bildet.

Zur Feststellung, ob der o-Monoalkohol bei der Reaktion überhaupt entsteht, benützte ich die gleiche Methode, nach der ich in meiner Arbeit³⁾ über die alkalische Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd die Existenz der zu erwartenden Alkohole nachweisen konnte. Ich oxydierte also auch hier das erhaltene Rohprodukt nach dem Verfahren des DRP. 580 981⁶⁾ mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium und unterwarf das erhaltene Gemisch der Aldehyde der Wasserdampfdestillation. Der Monoaldehyd des o-Chlorphenoles ist in der Literatur in einem Patent⁸⁾ erwähnt, außer dem Schmelzpunkt (54°) und

⁶⁾ Hoffmann-La Roche u. Co., DRP. 578 037 u. 580 981; C. 1933, I, 3788 1933, II, 1762.

⁷⁾ Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4031 (1904).

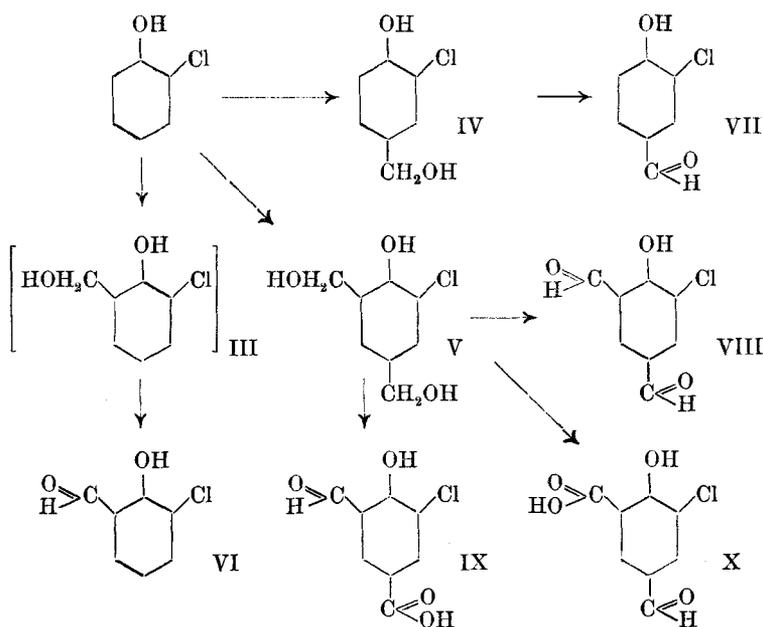
⁸⁾ Bayer u. Co., DRP. 228 838; Frdl. 10, 217.

seiner gelben Lösungsfarbe in Lauge fehlt aber jede Beschreibung. Ich erhielt nun bei der Destillation mit Wasserdampf im ersten Destillat ein bald erstarrendes Produkt, das auf Grund seines Schmelzpunktes von $54,5-55,5^{\circ}$ der angegebene Aldehyd sein konnte. Die tatsächliche Identität des Körpers mit dem o-Monoaldehyd bewies ich aber durch die Ergebnisse der Analyse des gereinigten Produktes, sowie durch Darstellung und Analysen von Abkömmlingen (Oxim und Semicarbazon). Da in der Literatur, wie oben erwähnt, nähere Angaben über die Eigenschaften der Verbindung fehlen, habe ich diese, sowie die Darstellung und Eigenschaften der Abkömmlinge im Versuchsteil beschrieben.

Obwohl ich auf diese Weise die Existenz des o-Monoalkoholes (III) nachweisen konnte, gelang es mir nicht, die Verbindung zu isolieren. Ich erhielt trotz Anwendung verschiedenster Trennungsmethoden immer wieder Gemische. Eine eventuelle Anreicherung des gesuchten Alkoholes in diesen Mischprodukten war aber nicht feststellbar, da die Eigenschaften, die zur Charakterisierung dienen, wie Schmelzpunkt und Lösungsfarben, von denen des Dialkoholes kaum verschieden sind. Wenn die Verbindung tatsächlich den von Reissert und Crämer²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 116° besitzt, kann nur ein ganz reines Präparat durch Mischschmelzpunkt und Analyse vom Dialkohol unterschieden werden. Eine Isolierung wäre vielleicht durch sehr verlustreiche Trennungsmethoden möglich, sie würde aber eine ungewöhnlich große Menge an Ausgangsmaterial erfordern.

Um die Struktur des Dialkoholes (V) beweisen zu können, versuchte ich auch in diesem Falle durch Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium den Dialdehyd darzustellen. Die Reaktion verlief aber nicht nur bis zum erwarteten Produkt, sondern führte auch zu einer zweiten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Verbindung, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse ein Sauerstoffatom mehr im Molekül enthält als der Dialdehyd. Da die Verbindung mit Bisulfit ein Additionsprodukt und mit Semicarbazid-chlorhydrat ein Semicarbazon gibt, muß eine Aldehydgruppe auf jeden Fall vorhanden sein. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die zweite Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe weiter oxydiert wurde. Es kommen

demnach für das zweite Oxydationsprodukt die Formeln IX und X in Frage. Die Tatsache, daß auch das sorgfältig gereinigte Produkt mit Lauge die intensiv gelbe Färbung gibt, die für alle o-Oxyaldehyde charakteristisch ist, spricht für die Formel IX. Aber auch das Verhalten des Semicarbazones gegen Eisenchlorid ist besser mit Formel IX in Einklang zu bringen. Das Semicarbazon des Körpers X müßte die Salicylsäurereaktion geben, das von mir erhaltene Produkt gibt dagegen in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Eine genauere Untersuchung der Verbindung habe ich nicht vorgenommen.



Das Verhalten des o-Chlorphenol-dialkoholes beim Erhitzen habe ich in der 3. Mitteilung⁴⁾ über den Härtingsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen näher beschrieben.

Dem Direktor des Pharm. chem. Institutes der Universität Graz, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, danke ich für die rege Unterstützung meiner Arbeit.

Beschreibung der Versuche**o-Chlorphenol-dialkohol (V)**

(1,4', 6'-Trioxy-4, 6-dimethyl-2-chlor-benzol)

12,8 g o-Chlorphenol wurden mit 40 g 10⁰/₀-iger Natronlauge und 30 g 40⁰/₀-iger Formaldehydlösung 24 Stunden bei 40⁰ und anschließend 48 Stunden bei 20⁰ stehen gelassen. Nach der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure wurde so viel Wasser zugegeben, daß das ölige Produkt bis auf eine geringe Menge in Lösung ging. Da der Dialkohol in Wasser sehr leicht löslich ist, war die Hauptmenge nach 2-maligem Ausäthern noch in der wäßrigen Lösung. Durch oftcs Ausschütteln mit viel Äther wurde nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers ein krystallisiertes Rohprodukt erhalten, das nach 2-maliger Krystallisation aus Chloroform analysenrein war. Weiße Nadeln, Schmp. 117,5—119⁰.

3,738 mg Subst.: 6,95 mg CO₂, 1,67 mg H₂O. — 6,818 mg Subst.: 5,03 mg AgCl.

C ₈ H ₅ O ₃ Cl	Ber. C 50,92	H 4,81	Cl 18,81
	Gef. „ 50,71	„ 5,00	„ 18,25

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Äther und Wasser, schwerer in Chloroform und Benzol. Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung intensiv blau, konz. Schwefelsäure gibt eine violettrote Färbung.

o-Chlorphenol-dialdehyd (VIII)

(1-Oxy-4', 6'-dioxo-4, 6-dimethyl-2-chlor-benzol)

4 g o-Chlorphenol-dialkohol, 10 g m-Nitrobenzolsulfosaures Natrium und 50 g 10⁰/₀-ige Natronlauge wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, die Oxydationsprodukte in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt. Nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindungen mit verd. Schwefelsäure wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat krystallisierte der Dialdehyd beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Die Verbindung wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 127—128⁰.

4,132 mg Subst.: 7,89 mg CO₂, 1,09 mg H₂O.

C ₈ H ₅ O ₃ Cl	Ber. C 52,08	H 2,73	Gef. C 52,08	H 2,95
---	--------------	--------	--------------	--------

In Lauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Dioxim des o-Chlorphenol-dialdehydes. Zu einer verd. Lösung von 0,5 g o-Chlorphenol-dialdehyd in Alkohol wurden 0,4 g Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben und mit einer konz. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Nach 1-tägigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert. Das erhaltene Oxim wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 203—203,5°.

4,244 mg Subst.: 6,93 mg CO₂, 1,31 mg H₂O. — 5,419 mg Subst.: 0,636 ccm N₂ (19°, 727 mm).

C ₈ H ₇ O ₃ N ₂ Cl	Ber. C 44,75	H 3,29	N 13,06
	Gef. „ 44,53	„ 3,45	„ 13,13

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine blaugrüne Färbung.

Disemicarbazon des o-Chlorphenol-dialdehydes. Eine heiße Lösung vom 0,5 g o-Chlorphenol-dialdehyd in 75 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Semicarbazon in gelben Nadeln aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz ab 185° braun, beginnt ab 210° unter Rotfärbung zu sintern, zeigt aber bis 300° keinen Schmelzpunkt.

3,673 mg Subst.: 5,39 mg CO₂, 1,17 mg H₂O. — 4,702 mg Subst.: 1,229 ccm N₂ (20°, 717 mm).

C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N ₆ Cl	Ber. C 40,19	H 3,71	N 28,15
	Gef. „ 40,02	„ 3,56	„ 28,73

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure (IX oder X)

Diese Verbindung erhielt ich als zweites Produkt bei der Oxydation des o-Chlorphenol-dialkoholes mit m-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium. Die Aldehyd-carbonsäure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und krystallisierte nach der Destillation beim Erkalten der im Destillationskolben befindlichen Flüssigkeit aus. Das Produkt war aber auch nach langer Dauer der Destillation noch mit Dialdehyd verunreinigt, der auch durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser nicht entfernt werden konnte. Die Trennung gelang durch 2-malige fraktionierte Vakuumsublimation. Das mehrmals aus Wasser umkrystallisierte Produkt wurde mehrere Stunden i. V. im CO₂-Strom auf 150

bis 160° erhitzt. Aus dem Rückstand sublimiert die Aldehyd-carbonsäure bei höherer Temperatur in weißen Nadeln. Nach der Wiederholung der fraktionierten Sublimation war die Verbindung rein und hatte einen Schmelzpunkt von 227° bis 228,5°.

4,134 mg Subst.: 7,21 mg CO₂, 0,92 mg H₂O. — 4,870 mg Subst.: 3,44 mg AgCl.

C ₈ H ₅ O ₄ Cl	Ber.	C 47,88	H 2,51	Cl 17,69
	Gef.	„ 47,57	„ 2,49	„ 17,47

Die Verbindung löst sich gelb in Lauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Semicarbazon der o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure. 0,5 g o-Chlorphenol-aldehyd-carbonsäure wurden in 100 cem Eisessig gelöst und zur heißen Lösung 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der auch beim 20 Minuten dauernden Kochen nicht mehr in Lösung ging. Das nach dem Erkalten abgetrennte Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln, Schmp. 260—263°.

4,065 mg Subst.: 6,30 mg CO₂, 1,12 mg H₂O. — 3,194 mg Subst.: 0,452 cem N₂ (20°, 738 mm).

C ₉ H ₅ O ₄ N ₃ Cl	Ber.	C 41,93	H 3,13	N 16,32
	Gef.	„ 42,27	„ 3,08	„ 16,01

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung.

o-Chlorphenol-p-monoalkohol (IV)

(1,4¹-Dioxy-4-methyl-2-chlor-benzol)

12,8 g o-Chlorphenol wurden mit 40 g 10⁰/₀-iger Natronlauge und 17 g 40⁰/₀-iger Formaldehydlösung 12 Stunden bei 40° und 36 Stunden bei 20° stehen gelassen. (Längere Reaktionszeit fördert die Bildung des Diphenyl-methan-derivates, das vom p-Monoalkohol schwer getrennt werden kann.) Zur neutralisierten Flüssigkeit wurde ziemlich viel Wasser zugegeben und die vom ungelösten Öl abgetrennte wäßrige Lösung mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die beim nochmaligen Ausschütteln erhaltene ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Durch Anrühren mit kaltem Chloroform wurden die erhaltenen Krystalle vom beigemengten Öl abgetrennt. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich verunreinigten Dialkohol und aus der Mutterlauge nach dem

Abdampfen des Lösungsmittels den p-Monoalkohol, der noch mit Dialkohol verunreinigt war. Das fein pulverisierte Gemisch wurde längere Zeit mit kaltem Wasser stehen gelassen und das nicht in Lösung gegangene Produkt aus Benzol umkrystallisiert. Nach einmaliger Wiederholung des Reinigungsverfahrens erhielt ich den p-Monoalkohol in weißen, rautenförmigen Plättchen. Schmp. 123,5—124°.

3,605 mg Subst.: 7,02 mg CO₂, 1,47 H₂O.

C₇H₇O₂Cl Ber. C 52,99 H 4,45 Gef. C 53,11 H 4,56

Die Verbindung löst sich in Wasser schwerer, in den meisten organischen Lösungsmitteln leichter als der Dialkohol. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

o-Chlorphenol-p-monoaldehyd (VII)

(1-Oxy-4¹-oxo-4-methyl-2-chlor-benzol)

Diese in der Literatur schon mehrfach beschriebene Verbindung habe ich aus dem p-Monoalkohol nach folgender Vorschrift dargestellt: 1 g p-Monoalkohol, 3 g m-Nitrobenzolsulfosaures Natrium und 10 g 10%-ige Natronlauge wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt, der entstandene Aldehyd nach der Neutralisation in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt. Beim Zersetzen der Additionsverbindung wurde der Aldehyd in weißen Nadeln erhalten. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 127—128°. [Biltz⁷): 129°.]

Mit Eisenchlorid gibt die Verbindung keine Färbung.

Das nach den Angaben in der Literatur dargestellte Semicarbazon wurde aus 2%-iger Essigsäure umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 212°. [Biltz⁷): 210°.]

5,153 mg Subst.: 0,898 ccm N₂ (20°, 727 mm).

C₈H₈N₃O₂Cl Ber. N 19,67 Gef. N 19,42

o-Chlorphenol-o-monoaldehyd (VI)

(1-Oxy-6¹-oxo-6-methyl-2-chlor-benzol)

Aus dem bei der Darstellung des p-Monoalkohols abgetrennten ersten ätherischen Extrakt erhielt ich nach dem Verdampfen des Äthers ein noch ziemlich viel o-Chlorphenol enthaltendes Öl, das ich nach dem oben beschriebenen Verfahren

mit *m*-Nitrobenzolsulfosaurem-Natrium und Lauge oxydierte. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei der Darstellung des *p*-Monoalkohols, doch mußte wegen der geringen Löslichkeit der Additionsverbindung sehr verdünnte Bisulfitlösung verwendet werden. Nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das zuerst übergehende bald erstarrende Produkt wurde durch nochmalige Wasserdampfdestillation gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 54,5—55,5°. [Bayer & Co.⁹⁾: 54°.]

3,358 mg Subst.: 6,59 mg CO₂, 0,97 mg H₂O.

C₇H₅O₂Cl Ber. C 53,68 H 3,22 Gef. C 53,51 H 3,31

Die Verbindung gibt die im erwähnten Patent angegebene gelbe Lösungsfarbe in Lauge, Eisenchlorid färbt ihre wäßrige Lösung violettrot.

Oxim des *o*-Chlorphenol-*o*-monoaldehydes. 0,5 g *o*-Monoaldehyd wurden in 50 cem Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,25 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und hierauf mit der berechneten Menge Natriumcarbonat neutralisiert. Nach eintägigem Stehen wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert. Beim Erkalten fällt das Oxim krystallisiert aus. Für die Analyse wurde es aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Plättchen, Schmp. 167—168°.

3,819 mg Subst.: 6,91 mg CO₂, 1,19 mg H₂O. — 4,747 mg Subst.: 0,347 cem N₂ (18°, 737 mm).

C₇H₅O₂NCl Ber. C 48,98 H 3,53 N 8,17
Gef. „ 49,35 „ 3,49 „ 8,32

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine violettbraune Färbung.

Semicarbazon des *o*-Chlorphenol-*o*-monoaldehydes. Zu einer heißen Lösung von 0,25 g *o*-Monoaldehyd in 20 cem Eisessig wurden 0,25 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst zugegeben. Nach kurzem Kochen wurde mit wenig Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten das Semicarbazon in gelblichweißen Nadeln ausfiel. Die Verbindung wurde aus 50%-iger Essigsäure umkrystallisiert und bei 140° i. V. getrocknet. Schmp. 240—243°.

3,971 mg Subst.: 6,52 mg CO₂, 1,26 mg H₂O.

C₈H₅N₃O₂Cl Ber. C 44,96 H 3,77 Gef. C 44,78 H 3,55

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung.

Zur Darstellung der *o*-Chlorphenole

Das für die beschriebenen Versuche verwendete Ausgangsmaterial mußte durch mehrmalige fraktionierte Destillation des

von der Firma Heyl & Co. Berlin, als o-Chlorphenol gelieferten Produktes gewonnen werden, da dieses beträchtliche Mengen p-Chlorphenol enthielt. Bei Verwendung des nicht destillierten Produktes erhielt ich bei der Oxydation des Rohproduktes der Kondensation mit Formaldehyd ziemliche Mengen eines isomeren Monoaldehydes, dessen Identität mit dem in der Literatur beschriebenen p-Chlorphenol-o-monoaldehyd ich durch Schmp. [99,5°, Biltz⁹⁾: 99,5°], Eigenschaften und Oxydation zur p-Oxy-m-chlor-benzoesäure nachweisen konnte.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dipl.-Ing. Karl Lerchner ausgeführt.

⁹⁾ Biltz u. Stepf, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4022 (1904).