

Über den Phenyläther des Glycolaldehyds

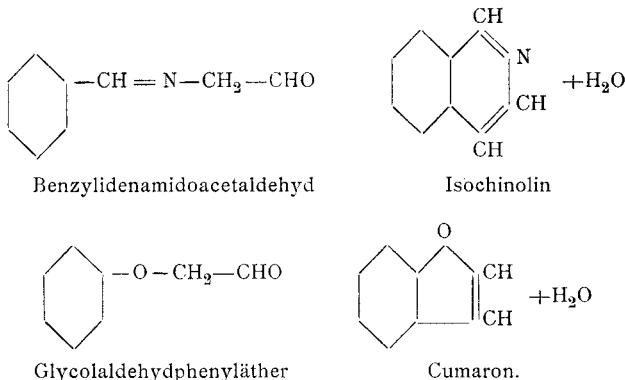
von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. A. Lieben, an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1894.)

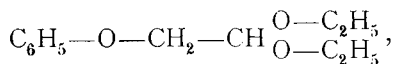
Anschliessend an die vor einiger Zeit veröffentlichte Synthese des Isochinolins aus Amidoacetal und Benzaldehyd habe ich versucht, durch eine ähnliche Ringschliessung, wie sie bei der erwähnten Synthese stattfindet, vom Phenyläther des Glycolaldehyds (Phenoxyacetaldehyd) zum Cumaron zu gelangen.



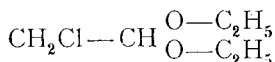
Meine Bemühungen in dieser Richtung hatten jedoch ein negatives Resultat, indem die in Anwendung gebrachten Condensationsmittel auf das entstehende Cumaron, welches durch Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, leicht verharzt wird, polymerisirend einwirken. Ich will mich daher im Nachstehenden auf die Beschreibung des bisher unbekanntem Glycolaldehyd-

phenyläthers und einiger aus demselben gewonnener Verbindungen beschränken.

Den Aldehyd erhielt ich durch Verseifung des entsprechenden Acetals

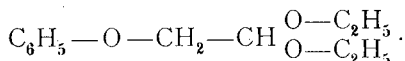


welches durch Einwirkung von Monochloracetal



auf Phenolnatrium dargestellt wurde.

Acetal des Glycolaldehydphenyläthers



Äquimolekulare Mengen von Phenolnatrium und Monochloracetal (dargestellt nach Lieben aus Bichloräther) wurden mit der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol vermischt und das Gemenge in Einschlussröhren 8 Stunden auf 200 Grad erhitzt. Das Reactionsproduct wurde, nach Entfernung des Chlornatriums, mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt war, verdünnt, das abgeschiedene Öl von der wässrigen Schichte getrennt, über Pottasche getrocknet und schliesslich fractionirt.

Ich erhielt auf diese Weise gegen 70% der theoretisch berechneten Menge an Acetal.

Das Acetal stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und bei 257° C. siedet.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0·2270 g Substanz lieferten 0·5719 g CO₂ und 0·1756 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—CH}_2\text{—CH} \begin{array}{l} \text{O—C}_2\text{H}_5 \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	68·67	68·57
H	8·58	8·57

Eine nach der Raoult'schen Gefriermethode in Phenol-lösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte die durch die Strukturformel ausgedrückte Moleculargrösse.

Der Gefrierpunkt einer 1·31 procentigen Lösung lag um 0·42° C. tiefer als der des Phenols

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet
229	210

Aus dem Acetal versuchte ich nun durch Verseifung desselben mit verdünnter Schwefelsäure den Phenyläther des Glycolaldehyds zu gewinnen; statt des erwarteten Aldehyds erhielt ich jedoch merkwürdiger Weise das

**Hydrat des Glycolaldehydphenyläthers (Phenoxyacet-
aldehyds) $C_6H_5-O-CH_2-CHO+H_2O$.**

Die Verseifung des Acetals verläuft sehr glatt, wenn man wie folgt verfährt: Ein Theil Acetal wird mit zehn Theilen Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und hierauf mit Wasserdampf destillirt; man wechselt die Vorlage, sobald im gut gekühlten Destillat weisse Krystalle auftreten. Dieselben stellen das Aldehydhydrat dar und sind nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten analysenrein. Der erste Antheil des Destillats enthält den bei der Verseifung entstandenen Alkohol, geringe Mengen von unverändertem Acetal und Aldehydhydrat. Im Destillationskolben bleibt etwas Harz zurück.

Die Ausbeute an Hydrat ist eine sehr gute; namentlich wenn man dafür Sorge trägt, dass das Destillat nicht zu sehr verdünnt wird.

Der Körper ist dem Chloralhydrat ähnlich, in Wasser ziemlich leicht löslich und riecht durchdringend aromatisch. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 38°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2349 g Substanz lieferten 0·5372 g Kohlensäure und 0·1385 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5O-CH_2-CHO+H_2O$
C	62·37	62·33
H	6·55	6·49

Die Bestimmung der Moleculargrösse nach der kryoskopischen Methode ergab, dass der Körper sowohl in Phenol, als auch in Eisessiglösung nahezu vollständig in H_2O und Aldehyd dissociirt ist; er zeigt also ein dem Chloralhydrat analoges Verhalten.

0·1159 g Substanz in 18·2 Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt desselben um $0·90^\circ C$.

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_5-O-CH_2-CHO+H_2O$
88·6	154

- I. 0·1280 g Substanz in 21·86 g Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von $0·25^\circ C$.
- II. 0·2233 g Substanz in 21·86 g Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von $0·44^\circ C$.
- III. 0·3753 g Substanz in 21·86 g Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von $0·74^\circ C$.
- IV. 0·5597 g Substanz in 21·86 g Eisessig gelöst bewirkten eine Schmelzpunkts-Depression von $1·04^\circ C$.

Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
I	91·3	154
II	90·5	
III	90·5	
IV	96·0	

Die wässrige Lösung des Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung und gibt mit der Fischer'schen Phenylhydrazinsalzlösung einen gelblichen, in Wasser unlöslichen

Niederschlag. Alkalien scheiden aus der Lösung, namentlich beim Erwärmen, ein weisses geruchloses Harz ab. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich, so dass man auf diese Weise noch Spuren des Aldehyds nachweisen kann.

Durch Oxydation mit Silberoxyd geht die Verbindung quantitativ in die entsprechende einbasische Säure, die Phenoxylelessigsäure, über, die von Heintz¹ durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Monochloressigsäure erhalten worden ist. 1·5 g des Hydrats wurden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Silberoxyd $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb die Säure in langen Nadeln zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt von $96\cdot5^{\circ}$ C. zeigten.

Die Verbrennungsanalyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

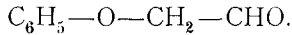
0·2016 g Substanz gaben 0·4654 g Kohlensäure und 0·0951 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5-O-CH_2-COOH$
C	62·96	63·15
H	5·28	5·26

Erhitzt man das Hydrat unter Atmosphärendruck, dann destillirt zuerst ein Theil des Hydratwassers, bald darauf beginnt sich jedoch der Inhalt des Destillationskölbchens zu bräunen und verwandelt sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erwärmen zersetzt.

Es gelingt daher nicht auf diese Weise den wasserfreien Aldehyd zu gewinnen. Auch das Trocknen der Verbindung im Kohlensäurestrom und die Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Chlorcalcium und entwässertes Kupfersulfat, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Erst durch fractionirte Destillation des Aldehydhydrats im luftverdünnten Raume erhielt ich schliesslich den gesuchten Aldehyd.

¹ Jahresberichte, Über Fortschritte in der Chemie, 1859, 361.

Glycolaldehydphenyläther (Phenoxyacetaldehyd)

Bei 30 *mm* Druck geht beim Erhitzen des Hydrats zuerst das ganze Hydratwasser fort, hierauf destillirt der Aldehyd zwischen 118—119°.

Der Glycolaldehydphenyläther ist eine farblose, süßlich-aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser zusammengebracht gibt er das charakteristische, oben beschriebene Hydrat. Unter Atmosphärendruck destillirt nur ein kleiner Theil bei 215°, während der Rest verharzt. Er ist sehr unbeständig und verwandelt sich schon nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur (im Sommer) in eine gallertartige Masse.

Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung bestätigen die der Verbindung beigelegte Formel.

0·1470 *g* Substanz lieferten 0·3798 *g* CO₂ und 0·0805 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CHO}$
C	70·47	70·58
H	6·08	5·88

0·2680 *g* Substanz in 16·69 *g* Phenol gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt des letzteren um 1·01° C.

Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet
118	136

Das Hydrazon

erhält man durch Fällen einer wässrigen Lösung des Aldehydhydrats mit Phenylhydrazinacetat. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es hellgelbe Prismen dar, die bei 86° schmelzen.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die von der Theorie geforderten Zahlen.

0·2748 *g* Substanz lieferten 32·5 *cm*³ N bei B = 745 *mm* und 28° C.

	Gefunden	Berechnet $C_{14}H_{14}N_{20}$
N	12·71 ⁰ / ₀	12·38 ⁰ / ₀

Das Oxim

wurde durch längeres Stehenlassen der wässerigen Aldehydhydratlösung mit Hydroxylaminlösung dargestellt. Die Lösungen dürfen kein freies Alkali erhalten, da sonst, wie ich schon früher erwähnt habe, der Aldehyd verharzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Hauptmenge des Oxims in Form kleiner Nadeln ab; der Rest desselben kann durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther gewonnen werden.

Es krystallisirt aus Petroleumäther in schön ausgebildeten Prismen, die bei 95° C. schmelzen. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0·2082 g Substanz lieferten 0·4850 g Kohlensäure und 0·1120 g Wasser.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2274 g Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte $7\cdot5\text{ cm}^3\text{ }^2/_{10}$ Norm. Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_2N$
C	63·53	63·57
H	5·87	5·96
N	9·28	9·27

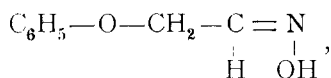
Die nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die durch die Formel ausgedrückte Moleculargrösse.

- I. 0·2394 g Substanz gelöst in 15·69 g Benzol bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0·23° C.
- II. 0·375 g Substanz in derselben Benzolmenge gelöst erhöhten den Siedepunkt um 0·345° C.

Moleculargewicht:

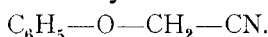
	Gefunden	Berechnet
I	177	
II	184·9	151

Dem Oxim kommt die Synform zu



denn es geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in das

Phenoxyacetonitril



über. Man erhitzt zum Zwecke der Gewinnung dieser Verbindung die Lösung des Oxims in überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit Natriumcarbonat. Das sich abscheidende schwere Öl wird über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Nitril stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die zwischen 239—240° siedet und einen schwachen aromatischen Geruch besitzt. Durch Digestion mit rauchender Salzsäure wird das Nitril in Phenoxylessigsäure, (Schmelzpunkt 96°) übergeführt.

Die Analyse des Nitrils ergab folgende Werthe:

0·1520 g Substanz lieferten 0·4026 g Kohlensäure und 0·0737 g Wasser.

Zur Neutralisation des Ammoniaks aus 0·2817 g Substanz (nach Kjeldahl erhalten) wurden 6·1 *cm*³ Chlorwasserstofflösung vom Titre 0·012406 verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ ON
C	72·23	72·18
H	5·38	5·26
N	10·33	10·52

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Glycolaldehydphenyläther, mit Ausnahme einiger Zuckerarten, der einzige bisher bekannte halogenfreie Aldehyd ist, der ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat liefert. Wahrscheinlich bildet auch die Stammsubstanz des besprochenen Aldehyds, der Glycolaldehyd, ein analoges Hydrat. Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass sich Glycolaldehyd aus wässriger Lösung durch Äther nicht ausschütteln lässt.