

Versetzt man nämlich Chlorsilber mit Natronlauge oder Kalkwasser und Formaldehyd, so scheidet sich in kürzester Zeit aus dem gebildeten, braunschwarzen Silberoxyd Silber als schwarzes lockeres Pulver ab, das beim Reiben metallischen Glanz annimmt.

Bromsilber und Jodsilber werden anscheinend weit schwerer und unvollständig abgeschieden. Zweifelsohne lässt sich diese Methode zur bequemen Verarbeitung der Silberrückstände im Laboratorium verwerthen, und ob genannte Methode nicht in der Technik zur Reindarstellung von Feinsilber aus dem gereinigten Chlorsilber Anwendung finden wird, lasse ich dahingestellt. Bis jetzt führt man diese Reaction sowohl auf trockenem wie nassem Wege aus. Im ersteren Falle trägt man Silberchlorid unter Anderem in schmelzendes Alkali ein oder glüht mit Colophonium und Pottasche. Auf nassem Wege reducirt man Chlorsilber, indem man dasselbe mit Zink und Salzsäure zusammenbringt. Gutzkow stellt Feinsilber dar, indem er Silbersulfat in eine erwärmte Lösung von Eisenvitriol einträgt.

Diese Methoden bieten verschiedene Unregelmässigkeiten. So ist z. B. bei der Zinkmethode das gewonnene Silber stets zinkhaltig, ebenso soll man bei Anwendung von Eisensalz kein ganz reines Silber erhalten. Ich finde nun, dass diese Schwierigkeiten durch Formaldehyd vollkommen beseitigt werden. Die Untersuchungen über die Anwendung alkalischer Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse, welche bis jetzt keine Anwendung gefunden, werden fortgesetzt und besonders auch auf Kupfersalze in verschiedenen Lösungen ausgedehnt.

289. L. Gattermann und W. Berchemann: Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im 8. Hefte dieser Berichte (31, 1149) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in glatter Reaction zu Phenolätheraldehyden gelangen kann. In Verfolg dieser Untersuchung haben wir nun versucht, ob die Reaction nicht auch auf die freien Phenole anwendbar sei. Unsere Hoffnungen in dieser Richtung waren anfangs keine grossen, da die Friedel-Crafts'sche Reaction bei diesen bekanntlich entweder nur schlecht oder garnicht sich vollzieht. Zu unserer Ueberraschung gelang die Synthese von Oxyaldehyden jedoch wider Erwarten recht gut und zwar in manchen Fällen mit fast theoretischer Ausbeute. Im Nachfolgenden mögen einige der bislang untersuchten Fälle beschrieben werden.

Aldehyd aus Phenol.

Eine Mischung von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol wird unter Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz allmählich mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Bildung von Aluminiumphenolat eine lebhaft Salzsäureentwicklung eintritt. Unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflusskühlers erwärmt man dann das Reaktionsgemisch in Wasser von 40°, unter gleichzeitigem Einleiten eines nicht zu lebhaften Stromes von trockner Salzsäure. Nach 4-stündigem Erwärmen lässt man erkalten, giesst das Reaktionsgemisch vorsichtig in Eiswasser, welches man mit etwas Salzsäure versetzt hat, und destillirt schliesslich das Benzol sowie die Hauptmenge des unveränderten Phenols mit Wasserdämpfen über. Die im Destillirkolben zurückbleibende wässrige Lösung wird sodann mit festem Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man dampft schliesslich einen Theil des Aethers ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfidlösung längere Zeit gut durch. Der entstandene Oxyaldehyd wird dann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Abfiltriren sowie Ausäthern des Filtrates gewonnen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt derselbe scharf bei 116° und erweist sich dadurch als *p*-Oxybenzaldehyd.

Wie häufig bei Friedel-Crafts'schen Reactionen die einfachsten Körper (Benzol, Thiophen u. A.) eine weniger gute Ausbeute als die höheren Homologen liefern, so ist dies auch hier der Fall, indem trotz zahlreicher Modificationen die Ausbeute nicht über ca. 30 pCt. der Theorie gesteigert werden konnte. — Die Bildung von Salicylaldehyd konnte bislang mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Aldehyd aus *o*-Kresol.

Die Ausführung der Synthese erfolgte in der gleichen Weise wie oben beschrieben; zur Anwendung gelangten 10 g *o*-Kresol, 10 g Blausäure, 15 g Benzol und 15 g Aluminiumchlorid. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches war ebenfalls die gleiche wie beim Phenol.

Wir erhielten hierbei einen Aldehyd, welcher sich mit dem von Tiemann und Reimer erhaltenen *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd von der Constitution $C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ CH_3(2) \\ CHO(4) \end{cases}$ identisch erwies, sodass auch hier

wie stets die Aldehydgruppe in *p*-Stellung zum Hydroxyl getreten ist. Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir etwas höher, als von Tiemann und Reimer angegeben (115°), nämlich bei 118° liegend.

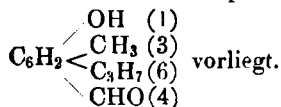
Die Ausbeute betrug in diesem Falle ca. 35–40 pCt. der Theorie.

Aldehyd aus *m*-Kresol.

Derselbe wurde in gleicher Weise wie das soeben beschriebene Isomere gewonnen. Durch seinen Schmelzpunkt von 110° erwies er sich als identisch mit dem *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd von der Constitution $C_6H_3 \begin{cases} \text{OH} (1) \\ \text{CH}_3 (3) \\ \text{CHO} (4) \end{cases}$, sodass auch hier wiederum Substitution an der Parastellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist. Die Ausbeute betrug 45–50 pCt. der Theorie.

Aldehyd aus Thymol.

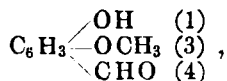
Auch hier gelangten die gleichen Mengen der einzelnen Reactive in Anwendung wie vorher. Die Gewinnung des Aldehydes nach dem Abblasen des Benzols gestaltet sich in diesem Falle einfacher als bisher, da jener in kaltem Wasser fast unlöslich ist und deshalb einfach durch Abfiltriren der erkalteten Flüssigkeit gewonnen werden kann. Eine Reinigung mit Bisulfit ist in diesem Falle einerseits nicht möglich, da der Aldehyd hiermit keine Doppelverbindung bildet, und andererseits auch überflüssig, da das Rohproduct fast vollkommen rein ist. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder verdünntem Alkohol wurden breite Nadeln vom Schmp. 133° erhalten, sodass in dem Körper der *p*-Thymotinaldehyd von der Constitution



Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

Aldehyd aus Resorcinmonomethyläther.

Zur Anwendung gelangten: 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g Blausäure, 40 g Benzol und 30 g Aluminiumchlorid. Die Reinigung des Aldehyds erfolgte über die Bisulfitverbindung. Der erhaltene Körper krystallisirte aus Wasser in Form farbloser, breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 153°, sodass in demselben der *m*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd,

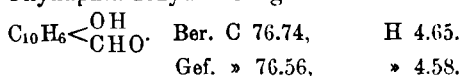


vorliegt. Die Ausbeute betrug mehr als 80 pCt. der Theorie.

Aldehyd aus α -Naphtol.

Eine Lösung von 10 g α -Naphtol in 50 g Benzol wird mit 10 g Blausäure versetzt, worauf man in die Mischung vorsichtig 10 g Aluminiumchlorid einträgt. In diesem Falle erwies es sich als zweckmässig, nur 2–2½ Stunden auf 30–35° unter Einleiten von Salz-

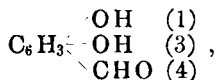
säure zu erwärmen. Nach dem Zersetzen durch Eiswasser und Abblasen des Benzols wurde der in kaltem Wasser fast unlösliche Aldehyd abfiltrirt und unter Einleiten von Wasserdampf mit verdünnter Bisulfatlösung erwärmt. Die wässrige Lösung der Doppelverbindung wurde sodann von einer geringen Menge Harz abgessen und der Aldehyd durch Schwefelsäure daraus in Freiheit gesetzt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe in Form schwach gelb gefärbter Nadeln, welche beim Abfiltriren sich filzig zusammenballen und einen Schmelzpunkt von 181° besitzen. Die Ausbeute beträgt mehr als 90 pCt. der Theorie. Eine Constitutionsbestimmung haben wir zur Zeit noch nicht ausgeführt; allein ohne Zweifel dürfte der Analogie nach der 1.4 Oxynaphtaldehyd vorliegen.



Aldehyd aus Resorcin.

Angewendet wurden 10 g Resorcin, 10 g Blausäure, 40 g Benzol, 15 g Aluminiumchlorid. Erhitzt wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 35° . Die Reinigung erfolgt über die Bisulfatverbindung.

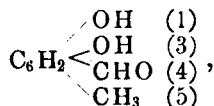
Der erhaltene Aldehyd krystallisirt aus Wasser in Form fast farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$, sodass der Resorcylaldehyd,



vorliegt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Aldehyd aus Orcin.

Derselbe wurde genau wie der soeben beschriebene Resorcin-aldehyd dargestellt. Das Rohproduct wurde direct aus Wasser umkrystallisirt und schmolz sofort bei $179-180^{\circ}$; es liegt mithin der Orcylaldehyd,



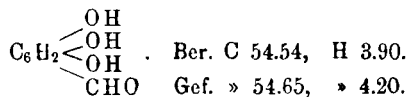
vor. Die Reaction verläuft mit quantitativer Ausbeute.

Aldehyd aus Pyrogallol.

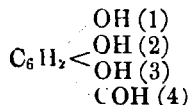
(Nach Versuchen des Hrn. M. Köbner.)

Eine Mischung von 15 g Pyrogallol, 15 g Blausäure und 80 g Benzol wird unter Kühlung mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit Salzsäure gesättigt und darauf vorsichtig mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Unter weiterem Durchleiten eines schwachen Salzsäurestromes erwärmt man sodann 2-3 Stunden auf 40° , zersetzt mit Eiswasser und bläst das Benzol mit Wasserdämpfen ab. Die

tiefroth gefärbte Flüssigkeit wird sodann mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung der Aldehyd mit concentrirter Bisulfidlösung entzogen. Auf Zusatz einer Mischung gleicher Volumentheile von Wasser und concentrirter Schwefelsäure scheidet sich der Aldehyd in Form farbloser Nadeln ab, welche, aus wenig Wasser umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 157—158° zeigen.



Da der Aldehyd auf metallischen Beizen zieht, so sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu der Aldehydgruppe zwei in Ortho- und Meta-Stellung befindliche Hydroxylgruppen in demselben enthalten, sodass ihm die folgende Constitution zukommt:



Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass unsere Synthese¹⁾ der Tiemann-Reimer'schen gegenüber gewisse Vorzüge bietet, indem 1. die Ausbeuten bei weitem bessere sind; 2. nur ein einziges der möglichen Isomeren sich bildet; 3. stets nur eine Aldehydgruppe eingeführt wird, sodass eine Trennung von den Dialdehyden wie bei der Darstellung des Resorcyl- und Orcyl-Aldehydes nach Tiemann und Reimer bei uns nicht erforderlich ist; 4. eine Condensation der Oxyaldehyde mit unveränderten Phenolen, wie sie bei Tiemann und Reimer häufig unter Bildung von nur schwierig zu entfernenden gefärbten Nebenproducten eintritt, sich bei unserer Synthese nicht vollzieht, und schliesslich 5. die Reaction auch mit Phenolen wie z. B. α -Naphtol und Pyrogallol gelingt, welche nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction keinen Oxyaldehyd liefern.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

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