308. B. Fischer und B. Grützner: Zur Kenntniss der homologen Phenole.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Reihe der homologen Phenole mit einer Fettseitenkette zeigt noch manche Lücke. Allerdings hat A. Liebmann¹⁾ vor mehreren Jahren gezeigt, dass es gelingt, durch Condensation von Phenol und gewissen Alkoholen mit Hülfe von Chlorzink ziemlich glatt zu homologen Phenolen zu gelangen, indessen blieben seine Mittheilungen auf das Isobutylphenol und das Isoamylphenol beschränkt.

Seit etwa 5 Jahren ist nun ein früher nur schwierig zu beschaffender Alkohol, das »Dimethyläthylcarbinol« oder »Amylenhydrat« im Zustande vollkommener Reinheit im Handel zu haben (von C. A. F. Kahlbaum-Berlin dargestellt). Unsere Versuche, von diesem tertiären Amylalkohol ausgehend nach dem von Liebmann angegebenen Verfahren das »tertiäre Amylphenol« darzustellen, haben ein günstiges Resultat ergeben.

Tertiäres Amylphenol, $C_6H_4 \cdot OH (C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)$.

Zur Darstellung wurden 100 Th. Phenol in 90 Th. tertiärem Amylalkohol gelöst und unter Zusatz von 240 Th. geschmolzenem Chlorzink am Rückflusskühler im Paraffinbade auf $180^{\circ} C$. erhitzt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute empfiehlt es sich, nicht zu allmählich mit dem Erhitzen vorzugehen. Nach beendigter Reaction scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine concentrirte Chlorzinklösung darstellt. Man versetzt mit Wasser, hebt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Krystallkuchen ab und löst ihn nach öfterem Abwaschen mit Wasser in Natronlauge. Diese alkalische Lösung wird nunmehr der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Man erhält hierbei im Destillat ein angenehm aromatisch riechendes Oel, welches noch nicht näher untersucht worden ist, voraussichtlich aber aus ätherartigen Verbindungen besteht. Aus der im Destillationsrückstand hinterbleibenden alkalischen Lösung scheidet man das Phenol durch Zusatz von Salzsäure ab. Die nach dem Erkalten resultirende Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen und schliesslich der Destillation unterworfen. Man erhält so etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute von dem erwarteten Amylphenol.

Dasselbe ist noch nicht völlig rein. Zur Reindarstellung empfiehlt es sich, die Verbindung aus heissem Petroleumäther umzukrystallisiren. Beim Erkalten scheidet es sich in Form langer, verfilzter, glänzend weisser Krystallnadeln aus. Ueberlässt man die Mutterlauge

¹⁾ Diese Berichte 14, 1842; 15, 150.

der freiwilligen Verdunstung, so lassen sich spiessige Krystalle bis zu 10 cm Länge gewinnen.

In reinem Zustande schmilzt das tertiäre Amylphenol bei $93-94^{\circ}\text{C}$. und siedet (Thermometer ganz in Dampf!) bei $265-267^{\circ}\text{C}$. Es ist in Wasser ausserordentlich wenig löslich, dagegen mit Wasserdämpfen flüchtig; in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Der besonders beim Erwärmen zu Tage tretende Geruch ist angenehm weihrauch- und thymolartig. Durch Eisenchlorid wird weder die wässrige noch die alkoholische Lösung gefärbt. Die Analyse ergab nachfolgende Werthe:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$.

Procente: C 80.49, H 9.75.

Gef. » » 80.26, 80.31, 80.70, » 10.13, 9.98, 9.96.

Diese Zahlen, sowie die Darstellung der nachfolgenden Derivate beweisen, dass in der That ein Phenol der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ vorliegt.

Amylphenol-Natrium, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\cdot\text{ONa}$. Dieses Salz bildet sich leicht, wenn man das Phenol in 10procentiger Natroulauge unter Erwärmen löst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Magma reinweisser, schuppenförmiger Krystalle.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONa}$.

Procente: Na 12.36.

Gef. » » 10.07, 11.84, 8.20.

Dieses Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, durch Einwirkung von viel Wasser scheint es zum Theil zersetzt zu werden. Aus der Luft zieht es ungemein leicht Kohlensäure an. Auf diese Complicationen dürften die Differenzen bei den Bestimmungen III und I zurückzuführen sein.

Aus einer stark verdünnten Lösung wurde einmal zufällig ein Natriumsalz in derben prismatischen Krystallen erhalten, welche sich nicht klar in Wasser lösten. Gefunden wurden in diesem Salze 7.72 pCt. Na. Es ist daher nicht unmöglich, dass eine Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONa}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ vorliegt, für welche sich 6.57 pCt. Na berechnen.

Acetylamylphenol, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$, entsteht durch mehrstündiges Kochen des Phenols mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, später mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, schliesslich destillirt. Ein klares, farbloses Oel, welches bei $264-266^{\circ}$ siedet und einen schwach wanzentartigen Geruch besitzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Procente: C 75.72, H 8.73.

Gef. » » 75.58, 75.64, » 8.91, 8.82.

Mit Rücksicht darauf, dass der Siedepunkt der Acetylverbindung demjenigen des Phenols sehr nahe liegt, wurde dieselbe starken Kältemischungen ausgesetzt. Indessen trat keine Abscheidung einer krystallisirten Verbindung ein; selbst in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrte das Acetylproduct nicht krystallinisch, sondern es wurde nur gelatinös. Durch Natronlauge wird die Acetylverbindung übrigens schon in der Kälte leicht zerlegt. Mit Rücksicht darauf wurde versucht, den Essigsäuregehalt der Verbindung durch Verseifen mit Normal-Kalilauge zu bestimmen.

Analyse: Ber. für $C_2H_4O_2$.

Procente: 29.12.

Gef. » 29.33.

Mithin kann es einem Zweifel nicht unterliegen, dass wir die gesuchte Acetylverbindung unter den Händen hatten, und zwar — nach dem übereinstimmenden Ergebniss mehrerer Darstellungen — in analysenreinem Zustande.

Amylanisol, $C_6H_4 \cdot C_5H_{11} \cdot OCH_3$. Der Methyläther des Amylphenols wurde in der üblichen Weise dargestellt durch Erhitzen von Amylphenol mit berechneten Mengen Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° . Das Reactionsproduct wurde mit Natriumsulfit entfärbt, alsdann mit Wasserdampf destillirt. Zur Trennung von unverändertem Phenol wurde das übergegangene Oel wiederholt mit dünner Natronlauge geschüttelt, alsdann mit Wasser gewaschen und destillirt. In reinem Zustande bildet das Amylanisol ein schwach anisolartig riechendes Oel, welches bei $240-241^\circ$ siedet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O$.

Procente: C 80.9, H 10.1.

Gef. » » 80.42, 80.57, 80.71, » 10.26, 10.32, 10.27.

Auch dieser Aether wird durch concentrirte Natronlauge leicht wieder in seine Bestandtheile zerlegt.

Es wurde nun versucht, zu entscheiden, in welcher Stellung die eingetretene Amylgruppe, C_5H_{11} , vorhanden ist. Wahrscheinlich ist es ja, dass sich dieselbe, nach Analogie des Isobutyl- und Isoamylphenols, in der Para-Stellung befindet. Indessen könnte der Beweis hierfür zunächst nur durch ein Studium der Oxydationsproducte erbracht werden.

Die Versuche, das freie Phenol zu oxydiren, schlugen, wie vorauszusehen, fehl. Dasselbe wurde zwar in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat sehr schnell oxydirt, aber die Oxydationsproducte liessen sich bisher nicht in krystallisirtem Zustande gewinnen. — Das Amylanisol dagegen erwies sich bisher als eine gegen Oxydationsmittel ausserordentlich resistente Verbindung.

Wir gedenken die Untersuchung des tertiären Amylphenols weiter fortzusetzen und die Einführung der tertiären Amylgruppe auch bei anderen Phenolen bezw. deren Derivaten zu versuchen.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau.

Pharmaceutisches Institut der Universität Breslau.

309. H. Kiliani und H. Sanda: Ueber die Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der eigenthümliche Umwandlungsprocess, welchen die Glycosen unter dem Einflusse von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, ist trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch nicht genügend aufgeklärt. Denn dass die als Glucinsäure, Melassinsäure, Saccharinsäure u. s. w. beschriebenen Substanzen nach unseren heutigen Begriffen keine chemischen Individuen vorstellen, dürfte wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, und so bleiben denn als bestimmt charakterisirte Producte jenes Processes nur die Milchsäure und die verschiedenen Saccharine übrig. Die Ausbeute an letzteren beträgt aber im günstigsten Falle (beim Isosaccharin) nur 14 pCt. des Ausgangsmaterials, ist jedoch zu meist weit geringer; da ferner das Maximum der Milchsäurebildung von Nencki und Sieber¹⁾ zu 41 pCt. des betreffenden Zuckers ermittelt wurde, kann man behaupten, dass selbst im günstigsten Falle nur 50 pCt. der Zersetzungsproducte ihrer Natur nach erkannt wurden und dass in Folge dessen immer noch zu erforschen bleibt, was aus der übrigen Hälfte des Zuckers wird.

Wir haben nun versucht, diese Lücke wenigstens für eine Zuckerart, die Galactose, auszufüllen. Die gestellte Aufgabe konnte zwar wegen der grossen Schwierigkeit, krystallisirende Producte zu gewinnen, nicht im vollem Umfange gelöst werden; immerhin wurden aber zwei bemerkenswerthe Resultate erhalten, indem es einerseits gelang, eine Darstellungsmethode für das Metasaccharin aufzufinden, andererseits aber, indem die Isolirung eines bisher unbekannten Saccharins glückte.

Darstellung von Metasaccharin.

Die Metasaccharinsäure konnte bisher nur aus dem Milchzucker gewonnen werden. Nach Kiliani²⁾ erhält man aus 1 kg Milchzucker regelmässig 30 g (3 pCt.) metasaccharinsaures Calcium. Nach

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 498.

²⁾ Diese Berichte 16, 2629.