

Dissociation verhindert war, bestimmte. Ohne die genaue Beschreibung der Versuche darzulegen, welche der Leser in der im Jahre 1881 veröffentlichten Abhandlung finden wird, will ich nur erwähnen, dass, als ich ein mit durchlaufendem Wasserstrom gekühltes Kupferrohr mit vergoldeter Aussenfläche in ein auf über 400° erhitztes Gemisch von Quecksilberchlorür- und Chloriddampf einführte, das Gold nicht amalgamirt wurde, und die gelbe Farbe unverändert blieb, was offenbar zeigt, dass Quecksilberchlorid die Dissociation des Calomels hindert. Dann bestimmte ich die Dampfdichte des Calomels nach der Meyer'schen Methode bei der Siedetemperatur des Quecksilbers und in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf (unter welchen Bedingungen keine Dissociation stattfindet), und fand 8,01 und 8,30, während die Formel HgCl 8,14 verlangt.

Turin, Universitätslaboratorium, 7. Juli 1894.

Eine neue Synthese von Phenolalkoholen;

von

L. Lederer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von den Phenolalkoholen (im engeren Sinne) ist bisher nur ein kleiner Theil bekannt. Während von den einfachsten Gliedern dieser Reihe, den Oxybenzylalkoholen, sämtliche der Theorie nach möglichen Isomeren dargestellt sind, ist die Kenntniss der Homologen eine sehr lückenhafte. In der Natur finden sich einige im gebundenen Zustande als Glykoside z. B. Salicin, Populin und Coniferin, und werden aus denselben durch Spaltung mittelst Fermenten (Emulsin, Speichel) erhalten.

In Folge ihres Vorkommens in der Natur wie durch ihre Eigenschaften beanspruchen die Phenolalkohole allgemeineres Interesse. Durch ihre nahen Beziehungen zu aromatischen Oxycarbonsäuren (z. B. Salicylsäure) und Oxyaldehyden (z. B. Oxybenzaldehyd), welche sowohl in der Farbentechnik als auch

in der medicinischen Praxis sowie als Riechstoffe eine hervorragende Rolle spielen, besitzen diese Verbindungen auch hohe technische¹⁾ Bedeutung. Als Salicin²⁾ findet übrigens der o-Oxybenzylalkohol, das Saligenin, schon seit Jahrzehnten vielseitige therapeutische Verwendung (u. A. bei Rheumatismus, Typhus, Neuralgien, Malaria, Influenza etc.) besonders in England, Amerika, Italien und Spanien.

Synthetisch wurden Phenolalkohole durch Reduction der entsprechenden Aldehyde, Säuren und Säureamide³⁾ (mittelst Natriumamalgam) erhalten. Vor einiger Zeit gewann Greene⁴⁾ den o-Oxybenzylalkohol durch Condensation von Phenol und Methylenchlorid bei Gegenwart von Natronlauge. Diese Methoden hatten jedoch zufolge ihrer Umständlichkeit bezw. ihrer geringen Ergebnisse kein praktisches Interesse.

In letzter Zeit wurde von verschiedenen Seiten⁵⁾ versucht, an Stelle des Methylenchlorids den leicht zugänglichen und ungleich reactionsfähigeren Formaldehyd zu verwenden; diese Bestrebungen scheiterten jedoch durchwegs: fast stets wurden bei denselben „unerquickliche Harze“ gewonnen. Die Ursache dieser Fehlversuche lag zweifellos darin, dass die grosse Veränderlichkeit der Phenolalkohole zu wenig Berücksichtigung fand. Diese Verbindungen verharzen bei Gegenwart von Säuren und anderen reactionsfähigen Substanzen ungemein rasch. Bei Beachtung dieser Eigenschaft gelingt es leicht, Phenolalkohole durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenole⁶⁾ zu gewinnen.

¹⁾ Die Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden hat die fabrikmässige Herstellung von Phenolalkoholen nach meinem Verfahren, welches in den meisten grösseren Staaten patentirt ist, aufgenommen.

²⁾ Gay-Lussac u. Magendie (1830) bezeichneten das Salicin hinsichtlich seiner antipyretischen Wirkungen als dem Chininsulfat nahestehend.

³⁾ Beilstein, Reinecke, Ann. Chem. 128, 179; Tiemann, Ber. 8, 1125, 9, 415; 19, 359; Schotten, das. 11, 784; Biedermann, das. 19, 2373; Belden, dies. Journ. [2] 15, 165; Hutchinson, Ber. 24, 173.

⁴⁾ Compt. rend. 90, 40.

⁵⁾ Kleeberg, Ann. Chem. 263, 283; Hosaeus, Ber. 24, 3213; Abel, das. S. 3484.

⁶⁾ Wie mir Hr. Dr. O. Manasse privatim mittheilte, gelang es ihm ebenfalls, Phenolalkohole durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenol zu gewinnen.

Die Alkoholgruppe fasst dabei vorzugsweise in der Ortho- und Para-Stellung¹⁾ Fuss, wie dies auch nach der Tiemann-Reimer'schen Aldehydsynthese und der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese zu erwarten war. Die Reaction kann jedoch so geführt werden, dass fast ausschliesslich die o-Verbindung neben wenig p-Phenolalkohol entsteht, oder auch, dass von dem letzteren grössere Mengen sich bilden. Es hängt dies lediglich von der Wahl des Condensationsmittels ab.

An einer grossen Anzahl von Phenolen (z. B. Phenol, Kresolen, Xylenolen, Cumenol, Thymol, Carvakrol, Guajakol, Engenol u. A.) wurde die neue Reaction bereits mit Erfolg erprobt. Mit der Prüfung über die ausgedehnteste Anwendbarkeit derselben beschäftigt, werde ich über die Ergebnisse meiner Untersuchung, sowie über die Darstellungsweise der Phenolalkohole später eingehender berichten und beschränke mich gegenwärtig auf die Beschreibung der Eigenschaften einiger Phenolalkohole.

Oxybenzylalkohole.

1. o-Oxybenzylalkohol, Saligenin, krystallisirt in Blättern oder langen flachen Nadeln. Er schmilzt bei 86°, sublimirt leicht (in prächtig irisirenden Blättchen) und ist in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich löslich. Von kaltem Wasser wird er reichlich aufgenommen. In Alkohol und heissem Wasser ist er sehr leicht löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

2. p-Oxybenzylalkohol, Schmelzp. 110°, bildet Nadeln oder Blätter. In kaltem Chloroform ist er fast unlöslich und wird auch von heissem Chloroform nur schwer aufgenommen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht.

¹⁾ Auch Wolf (Ber. 26, 84) hat festgestellt, dass in dem aus β -Naphthol und Formaldehyd erhaltenen Dioxydinaphthylmethan, dessen Entstehung aus intermediär gebildetem Naphtolalkohol angenommen werden kann, die Methylengruppe die o-Stellung einnimmt.

Beim p-Kresol scheint merkwürdiger Weise das Formaldehydmolekül auch in die m-Stellung zur OH-Gruppe einzurücken, da bei der Condensation zwei Alkohole erhalten wurden. Die Bestätigung hierfür muss die weitere Untersuchung ergeben.

Oxymethylbenzylalkohole.

1. Oxymethyl-(1, 2)-benzylalkohol krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 40° und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung tiefblau.

2. Oxymethyl-(1,3)-benzylalkohol bildet farrenkraut-ähnliche, in Benzol sehr schwer lösliche Krystalle, welche bei 110° schmelzen. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett.

3. a) Oxymethyl-(1,4)-benzylalkohol. Blätter; er schmilzt bei 107° und ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol. In seiner Lösung in Alkohol erzeugt Eisenchlorid eine blaugrüne Farbenreaction.

b) Oxymethyl-(1,4)-benzylalkohol krystallisirt in gut ausgebildeten Tafeln und schmilzt bei 133° . Von kaltem Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. In heissem Alkohol und Aceton ist er leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine tiefblaue Färbung.

Oxymethylpropylbenzylalkohol.

Der (1,5,2)-Oxymethylpropylbenzylalkohol schmilzt bei 86° . Er bildet kleine Nadeln und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung.

Oxymethoxyallylbenzylalkohol.

Der (1,2,4)-Oxymethoxyallylbenzylalkohol krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 37° und ist in Aether und Benzol leicht löslich. Seine alkoholische Lösung liefert mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Farbenreaction.
