

451. O. Manasse: Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole.

Chem. Ber. 2409-2413 (1894)

Bisher war man zur Gewinnung aromatischer Oxyalkohole auf die Reduction der entsprechenden Oxyaldehyde angewiesen, ein Verfahren, das weder hinsichtlich des Ausgangsmateriales noch der Ausbeute ein recht brauchbares und bequemes zu nennen ist. Diesem Mangel einer directen Synthese der Phenolalkohole wird nun durch ein Verfahren abgeholfen, welches gestattet, diese Verbindungen aus leicht zugänglichen Materialien herzustellen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen befähigt ist, sich mit Phenolen unter Bildung von Phenolalkoholen zu vereinigen.

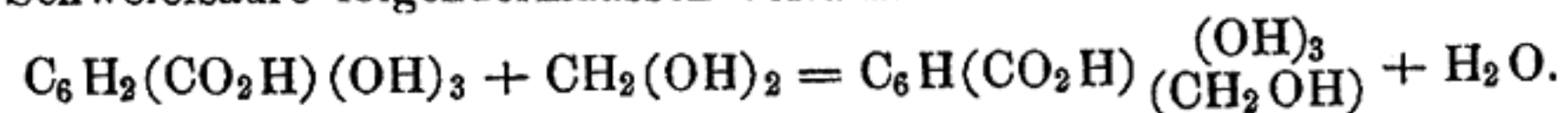
Als Condensationsmittel, welche die Reaction in diesem Sinne leiten, eignen sich eine ganze Reihe anorganischer Basen, wie Kalium- und Natronlauge, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalk, Zinkoxyd, Bleioxyd und andere; auch Zinkstaub, Natriumacetat und Cyankalium sind verwendbar²⁾.

¹⁾ Stobbe, Habilitationsschrift, Seite 55.

²⁾ Die ersten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Hoffmann bis zu dessen Uebertritt in die chemische Praxis ausgeführt. Das Verfahren ist bereits im Januar dieses Jahres zum Patente angemeldet worden. Es ist hinzuzufügen, dass auf dem gleichen Wege wie dem von mir angedeu-

Die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es ist keine neue Beobachtung, dass beide Componenten im Verhältnisse 1:1 zusammentreten.

Schon v. Baeyer hat gezeigt, dass die Reaction zwischen Formaldehyd und Gallussäure unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure folgendermaassen verläuft:



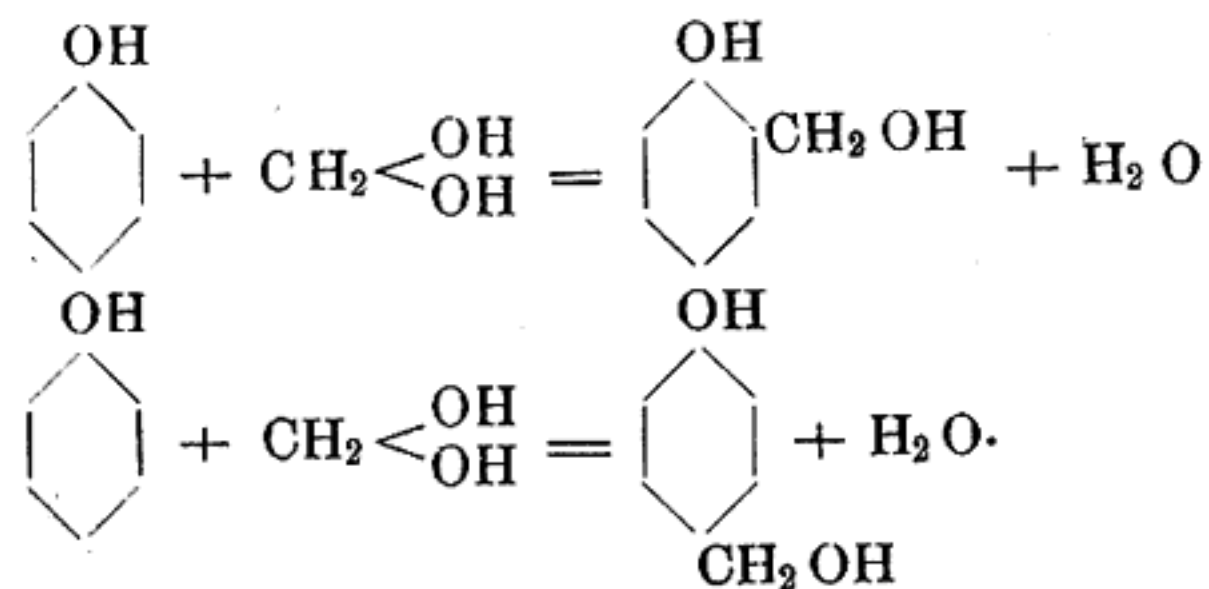
Der entstehende Alkohol spaltet jedoch Wasser ab und geht in ein Anhydrid über. In anderen Fällen wurden Harze erhalten, deren Bildung bei der Empfindlichkeit der aromatischen Oxyalkohole gegen Mineralsäuren erklärlich schien¹⁾.

Es wird so die Bildung des Saligenins durch Erhitzen von Phenol mit Methylchlorid und Natronlauge²⁾ leicht verständlich; es ist eben der entstehende Formaldehyd, welcher in alkalischer Lösung das unter diesen Umständen beständige Saligenin erzeugt.

Der Mechanismus der Reaction, welche zwischen Phenolen und Formaldehyd unter Bildung der Phenolalkohole verläuft, kann von zwei Gesichtspunkten aus erklärt werden.

Entweder reagirt der Formaldehyd in alkalischer Lösung, wie dies beispielsweise von Tollens angenommen wird, als Methylenglycol $CH_2(OH)_2$ und es erfolgt der Austausch je eines Wasserstoffatoms unter Wasserabspaltung an den besonders reaktionsfähigen Stellen des Phenolmoleküls, nämlich an der Ortho- und Parastelle, oder es findet einfach eine aldolartige Anlagerung statt, in der Weise, dass der Formaldehyd mit einem Wasserstoffatom des Phenols die Alkoholgruppe bildet.

Der Prozess verläuft demnach zwischen dem Formaldehyd und dem Phenol selbst, wenn man die erste Auffassung zu Grunde legt, folgendermaassen:



teten, dasselbe Verfahren zur Darstellung aromatischer Oxyalkohole von Hrn. L. Lederer aufgefunden worden ist. Wie ich durch freundliche Privatmittheilung des Hrn. Dr. Lederer erfahren habe, erfolgt die Publication seiner Versuche an anderer Stelle.

¹⁾ Diese Berichte 5, 1094; vgl. ferner Kleeberg, Ann. d. Chem. 263, 283.

²⁾ Greene, Ann. d. Chem. 2, 19.

Wählt man von den obengenannten Condensationsmitteln Natronlauge, so verfährt man in der Weise, dass man das Phenol in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge löst, 1 Mol. der käuflichen (etwa 40 pCt.) Formaldehydlösung hinzufügt und stehen lässt, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann neutralisirt man mit Essigsäure und entzieht der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether das Gemisch der Oxyalkohole und des unangegriffenen Phenols; letzteres lässt sich durch Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen.

Die Oxyalkohole selbst kann man mittels Benzol von einander trennen, welches in der Kälte vorzugsweise die Orthoverbindung aufnimmt. In manchen Fällen, wie beim Thymol und beim *o*-Oxychinolin, genügte es, nach Beendigung der Reaction einfach in der Kälte zu neutralisiren, da hier das Product sich in fester Form abschied. —

Ich habe bereits eine Reihe von Phenolalkoholen dargestellt, von denen nur folgende genannt seien.

Aus dem Phenol selbst entstanden, wie erwähnt, Paraoxybenzylalkohol und Saligenin, ersterer vom Schmp. 111—112°, letzteres vom Schmp. 82°.

Aus Guajakol erhielt ich bis jetzt vorzugsweise Vanillinalkohol, welcher bei 115° schmolz.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Formaldehyd enthielt der Alkohol noch 1 Mol. Formaldehyd gebunden und krystallisirte in dieser Verbindung in glänzenden glasharten Prismen, die bei 110 bis 111° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_3 + CH_2O$.

Procente: C 58.7, H 6.52.

Gef. » » 58.27, » 6.43.

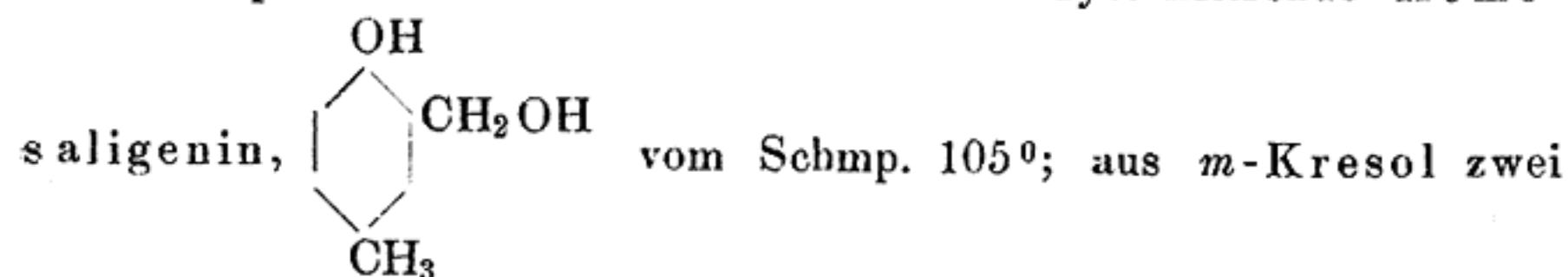
Durch Erhitzen wurde der Formaldehyd wieder abgespalten, auch durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak konnte aus der Verbindung reiner Vanillinalkohol gewonnen werden.

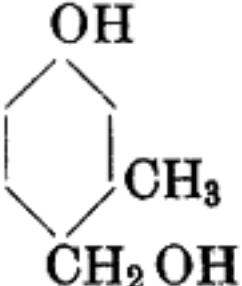
Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_3$.

Procente: C 62.33, H 6.49.

Gef. » » 62.19, » 6.52.

Aus *p*-Kresol entstand das schön krystallisirende Homo-



Alkohole, deren einer offenbar von der Constitution  bei

117—118° und deren anderer bei etwa 105° schmolz. In Spritlösung gab der Paraalkohol eine grünliche, der Orthoalkohol eine blaue Färbung.

Aus Thymol erhielt ich einen prächtig in Nadeln krystallisirenden Alkohol, welcher bei 120—121° schmolz und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine gelbgrüne, in wässriger Lösung eine schwach bläulichgrüne Färbung gab.

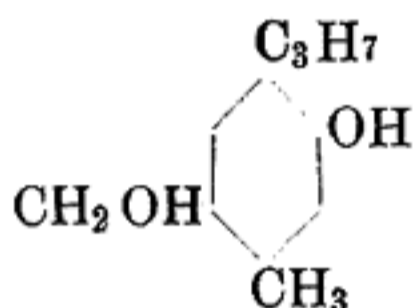
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$.

Procente: C 73.33, » 8.88.

Gef. » » 73.67, » 9.06.

Gegen Mineralsäuren ist dieser Alkohol in der Kälte verhältnissmässig beständig. Beim Erwärmen tritt jedoch Verharzung ein. Beim Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure färbt er sich purpurroth und geht durch Verreiben allmählich mit dieser Farbe in Lösung; beim Verdünnen mit Wasser fällt Harz aus.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier der wirkliche *p*-Thymotin-

alkohol,  vor. Nach Kotek's Angabe¹⁾ entsteht

derselbe bei der Reduction des Thymotinaldehyds und stellt ein hellgraues amorphes Pulver dar, das allmählich zwischen 120 und 130° schmilzt. —

Orthoxychinolin lieferte einen Alkohol, welcher noch 1 Mol. Formaldehyd enthält.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N = C_{10}H_9O_2N + CH_2O$.

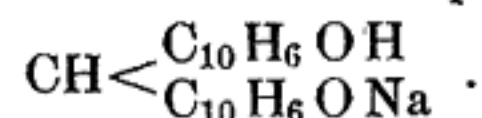
Procente: C 64.4, H 5.36, N 6.83.

Gef. » » 65.04, » 5.42, » 7.06.

Der Alkohol, aus Essigäther in glänzenden Nadeln krystallisirend, schmolz bei 141—142°. Er ist in Wasser löslich und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief dunkelgrüne Färbung.

Die Condensationen von Formaldehyd mit β -Naphtol ergaben bisher nur Dioxydinaphtylmethan.

Wurden gleiche Moleküle β -Naphtol, Natronlauge und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so entstand in reichlichen Mengen das Mononatriumsalz des *p*-Dioxydinaphtylmethans:



Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}O_2Na$.

Procente: Na 7.14.

Gef. » » 7.12.

Die Verbindung schmolz, aus Aether umkrystallisirt, bei 132° und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel-kirschrothe Färbung.

Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Dioxydinaphtylmethans wurde bei 200° gefunden, also um einige Grade höher als bisher angegeben ist¹⁾.

Die Darstellung der Dioxydinaphtylmethane durch Condensation von Naphtolen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ist inzwischen, als ich die eben kurz erwähnten Versuche bereits angestellt hatte, von der Firma Dahl & Co. in Barmen zum Patente angemeldet worden. —

Meine heutige Mittheilung bezweckt nur, in den kürzesten Umrissen das fragliche Gebiet anzudeuten, dessen Bearbeitung ich mir sichern möchte. Die nähere Beschreibung meiner Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin und die ich fortzusetzen gedenke, bleibt einer ausführlichen Mittheilung vorbehalten.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld spreche ich für ihre freundliche Unterstützung mit Material meinen besten Dank aus.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2098.