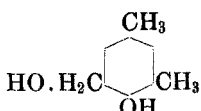


627. O. Manasse: Zur Synthese aromatischer Oxyalkohole.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Bezugnehmend auf meine frühere Arbeit über die Synthese von Phenolalkoholen durch Anlagerung von Formaldehyd an Phenole¹⁾ möchte ich nachträglich von der Darstellung einiger Phenolalkohole Mittheilung machen, die vielleicht einem oder dem anderen Fachgenossen erwünscht ist.

m-Xylenol-(1.3.4.)-alkohol-5. Wahrscheinlich 

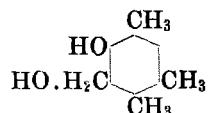
3.6 g Xylenol werden mit 2.5 g Formaldehyd²⁾ und 1.5 g frisch gelöschten Kalkes, der mit Wasser aufgeschlämmt ist, vermischt und 3 Stunden bei etwa 50° erwärmt, dann mit Essigsäure neutralisirt, ausgeäthert, mit Bicarbonat geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Rückstand des Aetherausuges wird durch Verreiben mit Petroläther fest. In den Petroläther gehen nur geringe Mengen des Alkohols, die durch Eindunsten wiedergewonnen werden können, über.

Aus Benzol unter Zusatz von Petroläther erhält man lange Nadeln, die bei 57—58° schmelzen. In heissem Petroläther ziemlich leicht löslich. Aus Wasser fällt der Alkohol ölig aus und wird erst nach einiger Zeit wieder fest. Mit Eisenchlorid giebt er eine königsblaue Färbung, die bald missfarbig wird.

0.1878 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.1381 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 71.14, » 8.14.

Pseudocumenol-alkohol. Wahrscheinlich 

4 g Pseudocumenol (dargestellt nach Reuter, diese Berichte 11, 29 [1878]), 2.5 g Formaldehyd und 1.5 g aufgeschlämmt Kalk werden 3 Stunden bei 50° erwärmt. Die Verarbeitung geschieht wie bei *m*-Xylenol. Der Aetherrückstand erstarrt beim Stehen mit Petrol-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2409 [1894].

²⁾ Bei allen Condensationen wurde der Formaldehyd als 40-procentige Lösung (Mol.-Gew. 74.6) angewandt.

äther allmählich zu lanzettförmigen Krystallen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Abdunsten weitere Mengen gewinnen.

Der Alkohol löst sich in viel Wasser. In Benzol leicht, in kaltem Petroläther schwer, in heissem ziemlich leicht löslich.

Aus Petroläther glänzende Nadeln vom Schmp. 91—92°. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau, die absolut-alkoholische blaugrün gefärbt.

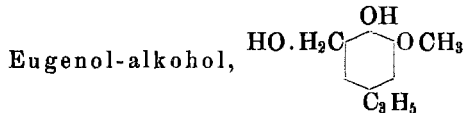
0.1518 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. > 72.39, > 8.56.

Kreosolalkohol.

Oel, das auch im Vacuum nach monatelangem Stehen nicht erstarrt. Löst sich in Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, die bald in braungelb umschlägt. Mit concentrirter Schwefelsäure dunkelkirschrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.



16.4 g Eugenol werden mit 21 g 20-procentiger Natronlauge und 20 ccm Wasser in Lösung gebracht, mit 10 g Formaldehyd versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbade bei etwa 60° erwärmt.

Nach einiger Zeit erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei des Natriumsalzes des Alkohols. Es wird abgesaugt und mit Sprit ausgewaschen, bis derselbe farblos durchläuft. Die Ausbeute an trockenem Salz beträgt etwa die Menge des angewandten Eugenols. Auf dem Wasserbade getrocknet, riecht es noch eine Spur nach Eugenol und Formaldehyd. Das Salz ist rein weiss und besteht aus seideglänzenden, flachen, vierseitigen Blättchen.

Zur Darstellung des Alkohols wird das Salz mit der berechneten Menge Essigsäure zerlegt und ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung der anhaftenden Spuren von Essigsäure mit etwas Bicarbonat geschüttelt, getrocknet und abgedunstet. Der Rückstand, mit Petroläther angewärmt, erstarrt beim Abkühlen im Kältegemisch durch Reiben sogleich; er wird abgesaugt und mit etwas eiskaltem Petroläther ausgewaschen. Aus 2 g Natriumsalz erhält man auf diese Weise 1.7 g Alkohol (berechnet 1.78 g, also ist das Natriumsalz so gut wie rein gewesen).

Durch Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung scheidet sich der Alkohol als ein Gewirr feiner Nadeln aus, die bei 37—38°

schmelzen. Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung giebt er eine bläulichgrüne, in Spirit eine smaragdgrüne Färbung.

0.1812 g Sbst.: 0.4524 g CO₂, 0.1207 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 68.04, » 7.39.

Thymolalkohol.

15 g Thymol werden in 50 g 10-proc. Natronlauge und 100 ccm Wasser gelöst und mit 8.5 g Formaldehyd vermischt. Nach eintägigem Stehen wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung neutralisirt.

Es entsteht ein dicker Brei, der aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Ueber die Eigenschaften des Alkohols vgl. l. c. S. 2412.



15 g Carvacrol werden in 20 g 10-procentiger Natronlauge und 80 ccm Wasser gelöst, mit 8 g Formaldehyd versetzt und einen Tag stehen gelassen. Man neutralisirt mit Essigsäure, setzt etwas Bicarbonat und dann Kochsalz hinzu, äthert aus und trocknet. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Rückstand mit Petroläther geschüttelt. Nach einiger Zeit krystallisirt der Alkohol in Büscheln aus. Er wird abgesaugt, mit etwas Petroläther gewaschen und wiegt trocken etwa 12.5 g. Aus Benzol scheidet er sich gewöhnlich zuerst ölig ab, erstarrt aber bald zu warzenförmigen Krystallen. Mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt er bei 96 – 97°.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid bläulichgrün, die Spiritlösung kaum gefärbt.

0.1822 g Sbst.: 0.4909 g CO₂, 0.1455 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.33, H 8.88.

Gef. » 73.43, » 8.88¹⁾.

o-Oxychinolinalkohol.

Die Versuche, aus dem 1 Mol. Formaldehyd enthaltenden *o*-Oxychinolinalkohol durch Abspaltung des Formaldehyds zu dem einfachen Alkohol zu gelangen, ergaben Producte von wechselnder Zusammensetzung.

¹⁾ Die etwas zu hohen Kohlenstoffzahlen bei den Alkoholen des *m*-Xylenols, Pseudocumenols und Carvacrols scheinen mir darauf hinzudeuten, dass diese Alkohole doch noch ganz geringe Mengen Formaldehyd enthalten.

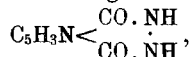
Nur durch Auflösen der Verbindung in einem grossen Ueberschuss (der 100-fachen Menge) Wasser bei etwa 60° und kurzes Kochen der filtrirten, klaren Lösung erhielt ich einen bei 146—148° schmelzenden Körper, dessen Stickstoffgehalt mit dem des Alkohols übereinstimmte. Die klare Lösung trübte sich beim Kochen und schied den Körper als feines Pulver ab. Die Verbindung war schwer löslich in heissem Alkohol und gab mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines schmutziggrünen Niederschlages.

0.188 g Subst.: 13.25 ccm N (23°, 738.6 mm).
 $C_{11}H_9O_2N$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.04.

628. S. Gabriel und J. Colman: Zur Geschichte des Cinchomeronazids.

(Eingegangen am 21. October 1902.)

Zu unserem Nachweis, dass das sogenannte Cinchomeronazid,



identisch ist mit Dioxycopazolin, $C_5H_3N \begin{array}{l} \leftarrow CO \cdot NH \\ \leftarrow NH \cdot CO \end{array}$, welches wir durch Erhitzen von 3-Amidopyridin-4-carbonsäure und Harnstoff auf 170° bereitet haben (S. 2836, 2844), sei ergänzend bemerkt, dass bereits H. Weidel und E. Roithner¹⁾ in dem sogenannten Azid ein Harnstoffderivat vermuthet²⁾ und es darzustellen versucht haben — allerdings erfolglos — auf demselben Wege, der uns zum Ziel geführt hat: diese Autoren haben aber das Gemisch entweder zu hoch (180—200°) erhitzt, oder, was wahrscheinlicher, keine genügend reine Amidopyridincarbonensäure angewandt, da sie eine intensiv grüne Schmelze erhielten während bei unseren Versuchen eine graue poröse Masse resultirte.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 189 [1896].

²⁾ Die gleiche Vermuthung ist von W. van Dam (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 101 [1896], Fussnote) geäussert worden.