

schönen Nadeln krystallisirt, die in grossen dünnen Nadeln sublimiren und bei 156° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel:  $C_{15}H_{10}Br_2$ .

## V.

**350. Emil Jäger: Ueber eine Verbindung von Chloral mit Thymol.**

Das Studium der Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe hat ergeben, dass dabei der Sauerstoff des Aldehydes durch zwei Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird.

Da nun die Phenole sich gegen die Aldehyde ganz ähnlich verhalten, war anzunehmen, dass diese Reactionen nach ebenso einfachen Gesetzen verlaufen könnten. Die Verbindungen aus dieser Klasse, die Baeyer beschrieben hat<sup>1)</sup>, wie Pyrogallussäure mit Bittermandelöl, salicyliger Säure, Formaldehyd u. s. w., gehören aber einer complicirteren Reihe an. Ich habe deshalb eine Untersuchung des Thymols in dieser Richtung unternommen, weil zu erwarten war, dass dieser Körper, der so gut krystallisirende Derivate liefert und durch sein einfaches Verhalten ausgezeichnet ist, verhältnissmässig leicht zu dem gesteckten Ziele führen würde.

Dithymyltrichloräthan  $C_{22}H_{27}Cl_3O_2$ .

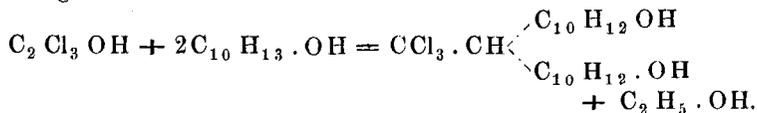
Löst man in einem Molekül Chloral zwei Moleküle Thymol auf, und bringt dann, unter guter Abkühlung und Umrühren, etwa die 4 bis 5fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu, so scheidet sich allmählig eine weisse, harzartige Masse ab, die in Wasser gebracht, bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Produkt kocht man mit Wasser, nöthigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, krystallisirt einige Male aus Alkohol um und erhält so einen, in ziemlich grossen monoklinen Spiessen mit 1 Molekül Alkohol krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung  $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 + 1$  Mol. Alkohol ist. Die Analyse gab:

$$C = 61.43 \text{ pCt.}; H = 6.24 \text{ pCt.}; Cl = 24.91 \text{ pCt.}$$

Die Theorie verlangt:

$$C = 61.44; H = 6.28; Cl = 24.80.$$

Die Umsetzung fand unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte V, SS. 25, 280 und 1094.

Die Reaction ist also gerade wie beim Benzol und Chloral verlaufen.

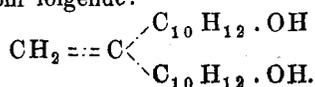
Das entstandene Dithymyltrichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Holzgeist, unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt es eine krystallisirende Nitroverbindung, die sehr schwer zu reinigen ist, und mit deren Darstellung ich noch beschäftigt bin. In dünner Kalilauge ist das Dithymyltrichloräthan in der Kälte nicht löslich, in der Wärme und in concentrirter wird es unter Schwärzung zersetzt. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid geben beim Erhitzen damit wohlcharakterisirte Verbindungen, deren Analysen zeigten, dass 2 Säurereste 2 leicht disponibele Wasserstoffatome vertreten hatten, die Bindung mit dem Fettkörper also im Benzolringe und nicht in der OH-Gruppe stattgefunden. hatte.

Beim Kochen des in Alkohol gelösten Dithymyltrichloräthan mit Zinkstaub wird das Chlor ganz aus demselben herausgenommen, und man erhält, wenn man den Alkohol abdestillirt und den dickflüssigen Rückstand in Wasser giesst, eine weisse, klebrige, jedoch bald fest werdende Masse, die sich an der Luft und am Licht sehr leicht röthet. Mit sehr kaltem Eisessig gewaschen, bleibt ein weisser Rückstand, der einige Male im Vacuum umkrystallisirt, in kleinen Würfeln erhalten wurde. Eine Analyse ergab annähernd die für Dithymyläthan + 1 Mol. Essigsäure passenden Zahlen. Bei 138°—140° längere Zeit und vorsichtig getrocknet, ging alle Essigsäure fort, und die Verbrennung ergab C = 80.73 pCt. und H = 9.33 pCt., während die Theorie C = 80.98 und H = 9.20 verlangt. — Es sind demnach alle 3 Chloratome durch 3 Wasserstoffatome ersetzt worden.

Die Darstellung und Analyse der Acetylverbindung ergab, dass die beiden OH-Gruppen noch intact in dem Körper vorhanden waren.

Aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, besonders aber aus der Essigsäure, mit der das Rohprodukt gewaschen war, wurde durch sehr langes, fractionirtes Umkrystallisiren ein zweites chlorfreies Produkt isolirt, das gegen Licht sehr unbeständig war. Eine Analyse der aus Eisessig erhaltenen, bei 140° getrockneten Krystalle ergab für C = 81.32 pCt. und H = 8.87 pCt. Die Formel C<sub>22</sub> H<sub>28</sub> O<sub>2</sub> verlangt C = 81.48 pCt. und H = 8.64 pCt. — Eine Acetylverbindung zeigte bei der Verbrennung ebenfalls, dass der Körper 2 Atome Wasserstoff weniger enthielt, als der vorher erwähnte.

Durch die Behandlung mit Zinkstaub sind demnach ebenfalls die 3 Chloratome herausgenommen, jedoch statt 3 nur 1 Atom Wasserstoff dafür eingetreten, so dass zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Aldehydrestes eine doppelte Bindung statthaben muss. Die Constitution ist demnach wohl folgende:



Versuche, diese doppelte Bindung durch Brom oder ähnliche Körper zu zersprengen führten zu negativen Resultaten, da bei der ungemein grossen Oxydationsfähigkeit dieses Körpers, die sich bildenden Produkte sofort verharzten, so dass keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten werden konnte.

Oxydirt man das Gemisch der beiden chlorfreien Körper, wie man es beim Behandeln mit Zinkstaub erhält, mit Ferridcyankalium in neutraler Lösung (bei Gegenwart von Alkalien verharzt Alles), so scheiden sich unter Blausäure-Entwicklung aus dem verdünnten Alkohol nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen, eine Menge sehr feiner, stark glänzender, grüner Nadelchen ab, die in ganz dünner Schicht das Licht roth durchlassen.

Durch längeres Auskochen mit Wasser werden alle Verunreinigungen von unorganischen Körpern entfernt, und die Kryställchen verbrennen dann ohne Rückstand auf dem Platinbleche. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich, blos aus siedendem Aceton lassen sie sich, aber auch nur mit grossen Verlusten, umkrystallisiren.

Beim langen Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid lösen sie sich zuletzt farblos auf, und aus den Lösungen scheidet sich beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes Harz ab; offenbar die entsprechende Alkohol- resp. Acetylverbindung. Leider konnten diese Körper noch nicht im analysirbaren Zustande erhalten werden, da das Harz hartnäckig anhaftet, und ausserdem aus der Alkoholverbindung an der Luft die ursprüngliche Substanz regenerirt wird.

Die Analysen der grünen Krystalle ergaben im Mittel  $C = 79.61$  und  $H = 8.73$ , Zahlen, die mit der Formel  $C_{44}H_{56}O_5$ , die für  $C = 79.52$  und  $H = 8.44$  verlangt, ziemlich gut übereinstimmen. Mit einer gewissen Sicherheit kann man daher annehmen, dass dieselben ein intermediäres Oxydationsprodukt sind, wie das Chinhydron etwa, mit dem sie auch die auffallende Farbenercheinung gemein haben. Welche Constitution ihnen jedoch zukommt, und ob sie sich vom Aethan- oder Aethylenkörper ableiten, muss einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Aus der, von den grünen Krystallen abfiltrirten, ursprünglichen Lösung, scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der ausgewaschen und in Alkohol gelöst schöne, weisse, 6seitige Tafeln absetzt. Dieselben geben mit Essigsäure gewaschen und nochmals umkrystallisirt bei der Analyse im Mittel 77.50 pCt. für C und 8.91 pCt. für H. Diese Zahlen stimmen lediglich für die Formel  $C_{22}H_{30}O_3$ , die  $C = 77.20$  pCt. und  $H = 8.77$  fordert, doch liegen sie auch wieder so nahe an der Formel  $C_{22}H_{28}O_3$  die für  $C = 77.65$  pCt. und für  $H = 8.24$  pCt. verlangt, dass sie allenfalls auch darauf bezogen werden können, umso mehr da die Acetylverbindung bessere Ziffern für  $C_{22}H_{28}O_3$  giebt.

Nach alledem scheinen die beiden Oxydationsprodukte, wie auch nicht anders zu erwarten, Gemische zu sein, deren Trennung so schwierig ist, dass bis jetzt noch kein genügendes Resultat erzielt werden konnte, umsomehr da alle Operationen mit verhältnissmässig nur sehr geringen Mengen ausgeführt werden mussten.

Aus demselben Grunde, und besonders wegen der damit verbundenen grossen Verluste, konnte auch eine Trennung der Rohprodukte einstweilen noch nicht ausgeführt werden.

Zu dieser vorläufigen Mittheilung hoffe ich, die noch fehlenden Resultate binnen Kurzem noch hinzufügen zu können.

## VI.

### 351. Edm. ter Meer: Ueber die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden.

#### Dimethoxyphenylmethan.

Versuche die Verbindung von Phenol mit Methylal auf directem Wege zu erhalten, haben bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; stets entstanden harzartige, nicht krystallisirende, nicht destillirbare Produkte, und ich versuchte in Folge dessen, zunächst die Verbindung von Anisol und Methylal zu erhalten, welche aller Voraussetzung nach der Destillation unterworfen werden konnte.

2 bis 3 Moleküle Anisol (60 Grm.) und 1 Molekül Methylal (15 Grm.) wurden mit etwa 280 Grm. Eisessig verdünnt, und hierzu eine abgekühlte Mischung von 2 Molekülen concentrirter Schwefelsäure (36 Grm.) und derselben Quantität Eisessig wie vorher (280 Grm.) hinzugegeben. Die Anfangs farblose Flüssigkeit erwärmt sich etwas, färbt sich bald röthlich und wird schliesslich schön blau-violett. Nach etwa 24stündigem Stehen wird mit Natronlauge neutralisirt, und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine dicke braune Masse, welche der fractionirten Destillation unterworfen wird. Bis 200° gehen Aether, Methylalkohol, Methylal, Anisol und Phenol über; alsdann steigt das Thermometer rasch bis 360°; man wechselt die Vorlage und destillirt ohne Thermometer weiter. Es geht ein farbloses Oel über, das gegen Ende der Destillation mehr und mehr durch Verunreinigungen gelblich gefärbt ist und dann gesondert aufgefangen werden kann. Durch starkes Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt das Destillat zu Krystallen, die mit einem Oel durchtränkt sind, welches jedoch bei weiterer Reinigung wieder Krystalle liefert. Das Gesamtdestillat wird in wenig Alkohol gelöst, gut abgekühlt und durch einen Krystall zum Krystallisiren gebracht.

Der reine Körper führte zur Formel:  $C_{15}H_{18}O_2$ .

