

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.

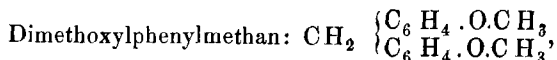
351. Edm. ter Meer: Ueber die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden.

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.

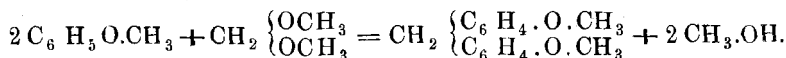
2 bis 3 Moleküle Anisol (60 Grm.) und 1 Molekül Methylal (15 Grm.) wurden mit etwa 280 Grm. Eisessig verdünnt, und hierzu eine abgekühlte Mischung von 2 Molekülen concentrirter Schwefelsäure (36 Grm.) und derselben Quantität Eisessig wie vorher (280 Grm.) hinzugegeben. Die Anfangs farblose Flüssigkeit 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: $C_{15}H_{18}O_2$.



ber. H = 7.01 pCt.; gef. H = 7.11 pCt. und = 7.05 pCt.,
 ber. C = 78.94 pCt.; gef. C = 78.59 pCt. und = 78.73 pCt.

Die Bildung erfolgt also nach folgender Gleichung:



Das Dimethoxyphenylmethan bildet kleine, fettglänzende, rhombische, weisse Blättchen, die beim Krystallisiren prächtig irisiren. Schmelzpunkt 52°; Siedepunkt liegt bei dem des Quecksilbers. In heissem Alkohol ist es in jedem Verhältniss, in kaltem Alkohol, in Eisessig, Aether, Benzol leicht löslich; unlöslich in Wasser. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit schön rother Farbe, zumal bei gelindem Erwärmen auf, Wasser fällt alsdann die Substanz nicht mehr. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und giebt Nitroprodukte.

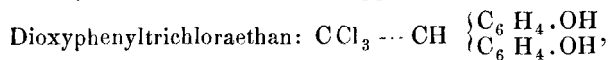
Vorläufig angestellte Versuche, die CH₃-Gruppen durch Jodwasserstoffsäure zu eliminiren und durch H zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Dioxyphenyltrichloraethan.

In Folge der Arbeit von Jäger im hiesigen Laboratorium über Thymol und Chloral¹⁾ versuchte ich auf ähnlichem Wege eine wohl charakterisirte Verbindung von Choral und Phenol zu erhalten.

2 Moleküle Phenol, geschmolzen, und 1 Molekül Chloral werden zusammengossen und mit Eiswasser gut abgekühlt. Hierzu giebt man etwa das nämliche Volum von einem gut abgekühlten Gemisch von 3 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Raumtheil Eisessig, nimmt das Gemisch aus dem Eiswasser heraus und giesst, so bald Erwärmung, starke Röthung und heftige Reaction eintritt sofort das Gemisch unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich auf dem Boden eine zähe, roth oder violett gefärbte Masse aus, die durch Waschen und nach längerem Stehn in Wasser (oft mehrere Tage) fest, flockig, körnig und zuweilen krystallinisch wird. Auf dem Wasserbad wird sie mehrere Tage lang mit Wasser digerirt, und dieses häufig erneuert, bis der Phenolgeruch verschwunden. Die bröckliche, rothe Masse wird getrocknet, gepulvert, in Benzol-Alkohol gelöst und umkrystallisirt, und die ausgeschiedenen kleinen Krystalle mit kaltem Benzol gewaschen.

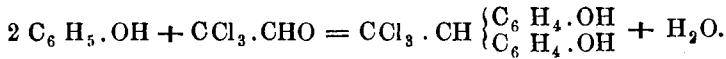
Die Analyse führte zur Formel: C₁₄ H₁₁ Cl₃ O₂.



ber. H = 3.46 pCt.; C = 52.91 pCt.; Cl = 33.54 pCt.,
 gef. H = 3.64 pCt.; C = 52.90 pCt.; Cl = 33.39 pCt.

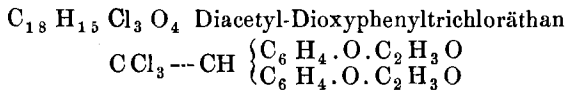
¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1197.

Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



Das Dioxyphenyltrichloräthan bildet kleine, weisse Krystalle; es schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heissem Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Ueberschüssige, siedende alkoholische Kalilauge löst es mit rother Farbe unter Abscheidung von Chloralkalium; Säuren scheiden aus dieser Lösung ein rothes, schmieriges Produkt aus. Schwefelsäure zersetzt das Dioxyphenyltrichloräthan in der Wärme. Trägt man dasselbe in rauchende Salpetersäure ein, so findet heftige Einwirkung statt, es bilden sich verschiedene Nitrokörper, die aus Eisessig gut krystallisiren. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Durch längeres Kochen von 1 Molekül $\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{Cl}_3 \text{O}_2$ mit etwa 5 Molekülen Essigsäure-Anhydrid am aufsteigenden Kühler bildet sich die Diacetylverbindung. Man übergiesst die entstehende Lösung in einer Schale mit Alkohol, dampft dieselbe auf dem Wasserbade ein, wiederholt diese Operation, bis sämmtliche Essigsäure entfernt, und löst den Rückstand in wenig Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich radial gruppirte, kleine Nadeln aus, deren Verbrennung die Formel



ergab.

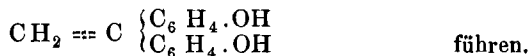
ber. H = 3.74 pCt.; C = 53.80 pCt.,

gef. H = 3.79 pCt.; C = 54.02 pCt.

Schmelzpunkt der Verbindung: 138°.

Dioxyphenyläthylen.

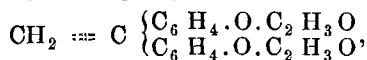
Dioxyphenyltrichloräthan wird in Alkohol gelöst, nach und nach Zinkstaub eingetragen und am aufsteigenden Kühler gekocht, bis die aus der Lösung durch Wasser ausgefällte organische Substanz kein Chlor mehr enthält. Gewöhnlich ist dieses nach 24stündigem Sieden erreicht. Alsdann wird vom Zink abfiltrirt, und dieses solange mit siedendem Alkohol ausgelaugt, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entsteht. Der Alkohol wird zum grossen Theil abdestillirt, und das braune Produkt in Wasser gegossen. Es fällt meist ein flockiger Niederschlag, (zuweilen ein schmieriges Produkt, das jedoch bald fest wird) aus, der abfiltrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird. In reinem Zustand bildet der Körper kleine, weisse Krystalle, die zur Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_2$, Dioxyphenyläthylen:



ber. H = 5.66 pCt.; C = 79.24 pCt.,
 gef. H = 5.66 pCt.; C = 79.22 pCt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt, unter theilweiser Zersetzung, bei 280°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte und hinterlässt beim Eindampfen Krystalle der Kaliverbindung.

Kocht man 1 Theil Dioxyphenyläthylen mit 4 Theilen Essigsäure-Anhydrid, so scheiden sich Krystalle der Acetylverbindung aus. Durch Behandeln mit Alkohol und Umkrystallisiren aus viel Alkohol wurden sie gereinigt, und ergaben bei der Verbrennung die Formel $C_{18}H_{16}O_4$, Diacetyl-Dioxyphenyläthylen:



ber. H = 5.40 pCt.; C = 72.97 pCt.,
 gef. H = 5.37 pCt.; C = 72.70 pCt.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton; fast unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Schmelzpunkt 213°.

Chlor-, Brom-, Nitro-, Sulfo-Derivate liegen zur näheren Untersuchung vor. Die Oxydation hat bis jetzt wenig ergeben, da die Reactionen meistens zu weit gehn.

Ich werde die angeführten Körper und deren Derivate näher untersuchen, sowie andere charakterisirte Verbindungen von Phenolen und Aldehyden zu erhalten suchen und später darüber berichten.

VII.

352. W. Hemilian: Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-Diphenylmethans.

Bei der Einwirkung Wasser entziehender Substanzen auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einigen anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen treten, wie es zuerst Baeyer beobachtete, die Elemente des Wassers zugleich aus beiden angewandten Ingredienzen aus, während die resultirenden Reste sich zu einem complicirten Molekül vereinigen. So wird, nach Baeyer, an den Aldehyden der Fetteihe bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemisch derselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Sauerstoffatom durch zwei einwerthige aromatische Reste ersetzt. Andererseits tauschen aromatische Hydroxyl-haltige Körper bei dieser Reaction ihre OH-Gruppe gegen einen Benzolrest aus. So liefern aromatische Säuren, nach Merz, mit P_2O_5 und Kohlenwasserstoffen erwärmt, Ketone, während aus Benzylalkohol, Benzol und H_2SO_4 , nach Victor Meyer,