

Flocken aus 40-procentigem Alkohol um, unter Vermeiden längeren Kochens.

So erhält man die Base in rothgelben Nadeln, die bei 264—265° schmelzen.

0.1728 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.31.

Stuttgart, Technische Hochschule.

526. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das *p*-Oxytriphenylcarbinol.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August 1902.)

Vor Kurzem haben wir berichtet ¹⁾, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).COOH$, beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd in *p*-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).OH$, übergeht. Dasselbe zeigte bei der Acetylrung ein ähnliches Verhalten wie das Triphenylcarbinol, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat überhaupt keine fassbare Acetylverbindung liefert, während mit Acetylchlorid zwar ein Essigsäureester sich zu bilden scheint, der aber seine Acetylgruppe schon bei mehrtägigem Stehen an feuchter Luft wieder abspaltet ²⁾.

Dementsprechend wurden aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol nur (im Phenolhydroxyl acylirte) Monoacylderivate erhalten ³⁾. Hervorgehoben wurde ferner, dass das Oxycarbinol mit höchst auffallender Leichtigkeit Wasser abspaltet unter Bildung eines ätherartigen Anhydrides. Eine derartige directe Aetherbildung aus einem Alkohol war bis dahin nur beim Benzhydrol ⁴⁾, Fluorenalkohol ⁵⁾ und Xanthydrol ⁶⁾ bekannt und ist seitdem auch beim Tetramethyldiamino-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3073 [1901].

²⁾ Genaueres: Hemilian, diese Berichte 7, 1207 [1874]; Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. 22, 612 [1901]; vergl. aber auch Gomberg, diese Berichte 35, 1835 [1902].

³⁾ Auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid gelang es nur, ein Monoacetylproduct zu fassen.

⁴⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 133, 14 [1865]; Nef, ebenda 298, 232 ff. [1897]; Stobbe, diese Berichte 34, 1967, Anm. 1 [1901].

⁵⁾ Barbier, Ann. chim. phys. [5] 7, 507 [1876].

⁶⁾ R. Meyer und Saul, diese Berichte 26, 1278 [1893]. A. Werner, diese Berichte 34, 3302 [1901].

benzhydrol¹⁾ beobachtet worden. Nur beim Xanthydrol scheint sie noch leichter als beim *p*-Oxytriphenylcarbinol zu verlaufen.

Wir haben uns nun weiter bemüht, das *p*-Oxytriphenylcarbinol näher zu charakterisieren, und sind dabei abermals auf ganz überraschende Verhältnisse gestossen.

Zunächst bemerken wir, dass sich das rohe, orangefarbene Oxycarbinol nicht nur durch vielfaches Umkrystallisiren aus Essigsäure + Wasser nahezu farblos erhalten lässt, sondern auch, und zwar mit geringerem Verlust, indem das Rohproduct acetylirt, das umkrystallisirte, farblose Acetylderivat mit Alkali verseift und das wieder abgeschiedene Oxycarbinol einmal aus Essigsäure umkrystallisirt wird.

p-Oxytriphenylcarbinolnatrium, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.ONa).OH$, wird in farblosen, flimmernden Blättchen erhalten, wenn eine Lösung des reinen Oxycarbinols in verdünnter Natronlauge mit überschüssiger, concentrirter Lauge langsam versetzt wird.

0.3190 g Sbst.: 0.0755 g Na_2SO_4 .

$C_{19}H_{15}O_2Na$. Ber. Na 7.73. Gef. Na 7.66.

Ganz analog lässt sich die entsprechende Kaliumverbindung krystallisirt darstellen.

p-Aethoxytriphenylcarbinäthyläther, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OC_2H_5).OC_2H_5$. Um die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Oxycarbinol nachzuweisen, wurde es äthylirt, indem je 2 g desselben (1 Mol.) mit 2.3 g Aethyljodid ($2\frac{1}{4}$ Mol.) und 1 g Aetzkali (2 Mol.) bei Gegenwart von Alkohol in Einschmelzröhren 2—3 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden. Die von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirte alkoholische Lösung wurde eingedampft und die hinterbleibende zähe Masse mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit sehr verdünnter Kalilauge, sodann mit Wasser durchgeschüttelt und hinterliess beim Eindunsten grosse Krystallwarzen, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Farblose, mikroskopische Täfelchen. Sie schmelzen bei 87° nach vorhergehendem Erweichen.

0.1806 g Sbst.: 0.5515 g CO_2 , 0.1202 g H_2O . — 0.2200 g Sbst.: 0.7045 g CO_2 , 0.1465 g H_2O .

$C_{23}H_{24}O_2$. Ber. C 83.11, H 7.22.

Gef. » 83.23, 83.36, » 7.39, 7.40.

Dasselbe Diäthylproduct wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man eine Lösung des Oxycarbinols in Aethylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals Salzsäuregas einleitet, wobei sich der (in verdünnter Alkalilauge

¹⁾ O. Fischer und K. Weiss, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1, 2 [1902]; Möhlau und Heinze, diese Berichte 35, 361 [1902].

unlösliche) Diäthyläther ausscheidet (Substanz der Analyse II). Es verdient bemerkt zu werden, dass hier auch das Phenolhydroxyl durch Alkohol und Salzsäure äthylirt worden ist ¹⁾.

Versuche zur Darstellung eines Monoäthyläthers (z. B. nach O. Fischer ²⁾) schlugen fehl.

p-Methoxytriphenylcarbinmethyläther,
(C₆H₅)₂C(C₆H₄.OCH₃).OCH₃,

wurde analog dem Diäthyläther vermittelt Methyljodid und Aetzkali dargestellt, krystallisirte jedoch sehr viel schwerer. Es erwies sich vortheilhaft, entsprechend O. Fischer's Rath, ihn nicht über Schwefelsäure, sondern über Natronkalk im Vacuum zu trocknen. Schmp. 74^o. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, in Ligroin schwer löslich.

0.1963 g Sbst.: 0.5970 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.94, » 6.68.

Allen und Kölliker ³⁾ geben an, dass der Methyläther des Triphenylcarbinols beim Kochen mit Acetylchlorid in den Essigsäureester des Carbinols übergehe ⁴⁾. Dieser Ester entsteht auch nach Herzig und Wengraf (l. c. S. 611) aus dem Aethyläther des Carbinols und Essigsäureanhydrid ⁵⁾. Wir mussten daher erwarten, auf den gleichen Wegen unseren obigen Diäthyläther in den Essigsäureester des *p*-Aethoxytriphenylcarbinols bezw. — bei der vorauszusehenden leichten Verseifbarkeit desselben — in das Aethoxycarbinol selbst überführen zu können. Die Reaction verläuft hier aber ganz anders. Kocht man 2 g *p*-Aethoxytriphenylcarbinäthyläther mit 10 g Essigsäureanhydrid ¹/₄ Stunde lang unter Rückfluss und versetzt die erkaltete Lösung mit Wasser, so scheidet sich nach einigem Stehen ein krystallinisches Product aus, das aus Eisessig + Wasser in wohlausgebildeten, länglichen, stark doppelbrechenden Tafeln krystallisirt, die eine gerade Auslöschung zeigen. Sie schmelzen bei 70—71^o, sind in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte, in starkem Alkohol erst beim Erwärmen löslich.

Die gleiche Verbindung wird aus dem Diäthyläther auch beim Kochen mit Eisessig (Analyse III) und mit Acetylchlorid (Analyse IV) erhalten.

¹⁾ Wie bei den Naphtolen.

²⁾ Diese Berichte **33**, 3356 [1900]; vergl. auch Herzig und Wengraf, a. a. O. S. 603. ³⁾ Ann. d. Chem. **227**, 116 [1885].

⁴⁾ Ganz neuerdings giebt Gombert an, dass bei dieser Reaction nicht der Ester, sondern Triphenylchlormethan entsteht. Diese Berichte **35**, 1834 [1902].

⁵⁾ Der Ester wurde im letzteren Falle allerdings nicht in krystallisirtem Zustande erhalten.

I. 0.2000 g Sbst.: 0.6412 g CO₂, 0.1298 g H₂O. — II. 0.1620 g Sbst.: 0.5195 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — III. 0.1666 g Sbst.: 0.5345 g CO₂, 0.1056 g H₂O. — IV. 0.1900 g Sbst.: 0.6100 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

Gef. C I. 87.42, II. 87.46, III. 87.50, IV. 87.56.

» H 7.21, 7.20, 7.04, 7.30.

Die Analysen I und II rühren von zwei verschiedenen Darstellungen (mit Essigsäureanhydrid) her. Das erwartete Aethoxycarbinol, C₂₁H₂₀O₂, müsste 82.89 pCt. C und 6.58 pCt. H enthalten.

Die obigen Analysen stimmen also keineswegs darauf, wohl aber merkwürdiger Weise auf ein Aethoxytriphenylmethan,



das 87.50 pCt. C und 6.94 pCt. H verlangt.

Es war also anscheinend eine Aethoxygruppe beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig oder Acetylchlorid durch Wasserstoff ersetzt worden, eine Reaction, für die uns kein Analogon aus der Literatur bekannt ist. Wir haben uns daher bemüht, diesen exceptionellen Vorgang ganz sicherzustellen, und haben zu diesem Zwecke das Oxycarbinol reducirt (siehe unten) und das dabei entstandene *p*-Oxytriphenylmethan äthylirt. Das so erhaltene *p*-Aethoxytriphenylmethan erwies sich in allen physikalischen Eigenschaften als identisch mit dem obigen Product, ebenso auch in der Zusammensetzung:

0.2002 g Sbst.: 0.6430 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₂₁H₂₀O. Ber. C 87.50, H 6.94.

Gef. » 87.60, » 7.22.

Um den Einwurf auszuschliessen, dass das auf dem letzteren Wege hergestellte *p*-Aethoxytriphenylmethan dem obigen Product vielleicht zufällig überaus ähnlich, nicht aber wirklich identisch mit ihm sei, wurde die gleiche Reaction auch bei dem Aethyläther des dibromirten *p*-Aethoxytriphenylcarbinols studirt und das mit Essigsäureanhydrid erhaltene Product mit dem Dibrom-*p*-Aethoxytriphenylmethan verglichen, welches aus dem entsprechenden Dibrom-*p*-Oxytriphenylcarbinol durch Reduction und Aethylirung dargestellt worden war. Auch hier zeigte sich vollständige Identität beider Körper (vergl. später).

Näheres über den Verlauf dieser sonderbaren Reaction können wir bisher noch nicht angeben. Sie erinnert an die von G. Errera¹⁾ beobachtete Spaltung von Aethern in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe; z. B. zerfällt *p*-Chlorbenzyläthyläther unter dem Einfluss der Wärme in *p*-Chlorbenzaldehyd und Aethan. Möglicherweise wird analog in den von uns beobachteten Fällen die Aethoxygruppe als Acetaldehyd abgespalten.

¹⁾ Diese Berichte 21 R., 85 [1888].

Hervorzuheben ist, dass der Aethyläther des Triphenylcarbinols selbst diese Umwandlung nicht erfährt. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, geht er, wie erwähnt, in den Essigester des Carbinols, bezw. (d. h. durch Verseifung des Letzteren) in das Carbinol über, wie Herzig und Wengraf angegeben und wir durch den Versuch bestätigt haben¹⁾. Wie der Triphenylcarbinäthyläther verhält sich auch der Dimethyläther des *p*-Oxytriphenylcarbinols (s. oben) gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Er liefert das *p*-Methoxytriphenylcarbinol, das sich aus Eisessig auf Zusatz von Wasser bei mehrtäggem Stehen in Form mikroskopischer Prismen vom Schmp. 84⁰ abscheidet.

0.1932 g Sbst.: 0.5878 g CO₂, 0.1110 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.75, H 6.20.

Gef. » 82.98, » 6.38.

Ein *p*-Methoxytriphenylmethan, C₂₀H₁₈O, müsste 87.59 pCt. Kohlenstoff und 6.56 pCt. Wasserstoff enthalten.

p-Oxytriphenylmethan, (C₆H₅)₂C(C₆H₄.OH).H.

Kocht man eine Lösung von *p*-Oxytriphenylcarbinol in Eisessig mit geraspeltem Zink ein bis zwei Stunden bis zur völligen Entfärbung, filtrirt und fügt Wasser hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der aus verdünnter Essigsäure in mikroskopischen Blättchen krystallisirt²⁾. Schmp. 110⁰ nach vorhergehendem Erweichen. In den meisten Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich, in 50-procentiger Essigsäure erst beim Kochen, noch weniger in Ligroin; wird von verdünnten Alkalien bei schwachem Anwärmen gelöst.

0.1951 g Sbst.: 0.6270 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.69, H 6.15.

Gef. » 87.65, » 6.26.

Dieses Oxytriphenylmethan giebt bei der Aethylirung mit Aethyljodid und Aetzkali das oben besprochene *p*-Aethoxytriphenylmethan, (C₆H₅)₂CH.(C₆H₄.OC₂H₅), vom Schmp. 70—71⁰ in fast quantitativer Ausbeute.

p-Methoxytriphenylmethan, (C₆H₅)₂C(C₆H₄.OCH₃).H, in analoger Weise dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in flachen Prismen, die in den meisten Lösungsmitteln, ausser in Wasser, schon in der Kälte löslich sind. Schmp. 61⁰.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des von uns erhaltenen Triphenylcarbinols lag bei 162.5⁰, entsprechend der Angabe von Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [6] 1, 500 [1884]); gewöhnlich wird er zu 159⁰ angegeben.

²⁾ Leichter gelangt man zur gleichen Verbindung durch Condensation von Benzhydrol mit Phenol vermitteltst Zinntetrachlorid in Benzollösung, wie ich mit Hrn. Viekke festgestellt habe. Wir werden über diese und analoge Condensationen später ausführlich berichten.

0.2062 g Sbst.: 0.6605 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.59, H 6.56.

Gef. » 87.36, » 6.73.

p-Acetoxytriphenylmethan, (C₆H₅)₂C(C₆H₄.O.COCH₃).H, durch Acetylieren des Oxytriphenylmethans mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, krystallisirt aus Eisessig auf Zusatz von wenig Wasser in mikroskopischen, flachen, meist büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 84°. Selbst in kaltem Ligroin löslich.

0.1721 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.0952 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.44, H 5.96.

Gef. » 83.61, » 6.14.

Diäthyläther des Dibrom-*p*-Oxytriphenylcarbinols,
(C₆H₅)₂C(C₆H₂Br₂.OC₂H₅).OC₂H₅.

Die Aethylirung des Dibrom-*p*-Oxytriphenylcarbinols¹⁾ erfolgte wieder mit Hilfe von Aethyljodid, Aetzkali und Alkohol im Rohr. Das Product krystallisirt aus wässrigem Alkohol in gut ausgebildeten Tafeln vom Schmp. 105°. In Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich.

0.3116 g Sbst.: 0.6428 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₂Br₂. Ber. C 56.32, H 4.48.

Gef. » 56.26, » 4.74.

Bei 1/4-stündigem Kochen dieses Diäthyläthers mit Essigsäureanhydrid entsteht das unten beschriebene Dibrom-*p*-äthoxytriphenylmethan vom Schmp. 132°. Analysen des auf diesem Wege erhaltenen Methankörpers:

0.1881 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₂₁H₁₈OBr₂. Ber. C 56.50, H 4.03.

Gef. » 56.30, 56.31, » 4.28, 4.18.

Der analog dargestellte Dimethyläther des Dibrom-*p*-Oxytriphenylcarbinols, (C₆H₅)₂C(C₆H₂Br₂.OCH₃).OCH₃, krystallisirt in mikroskopischen Prismen vom Schmp. 98°, die in Methylalkohol selbst beim Erhitzen sehr schwer löslich, jedoch daraus umkrystallisirbar sind.

0.2151 g Sbst.: 0.4295 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂Br₂. Ber. C 54.54, H 3.89.

Gef. » 54.48, » 4.16.

Kocht man diesen Dimethyläther mit Essigsäureanhydrid und versetzt die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Product aus, das aus Eisessig + Wasser umkrystallisirt, in wohlausgebildeten, mikro-

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3078 [1901].

skopischen Prismen erhalten wird, die den Schmp. 133° besitzen. Die Analysen ergaben Zahlen, die darauf hindeuten, dass nicht nur, wie bei dem analogen, nicht bromirten Dimethyläther, eine Methoxygruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden ist, sondern dass auch noch eine Anhydrisirung zwischen zwei Molekülen des entstandenen Carbinols stattgefunden hat, indem eine ätherartige Verbindung $O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_2Br_2 \cdot OCH_3)_2$ gebildet worden ist, ganz wie bei der Acetylirung des Dibrom-*p*-Oxytriphenylcarbinols¹⁾.

0.1072 g Sbst.: 0.2152 g CO_2 , 0.0370 g H_2O . — 0.2165 g Sbst.: 0.1855 g AgBr.

$C_{40}H_{30}O_3Br_4$. Ber. C 54.66, H 3.41, Br 36.44.
Gef. » 54.75, » 3.83, » 36.26.

Wir werden übrigens auf diese Verbindung noch zurückkommen, um ihre Natur, die aus der Analyse allein nicht mit voller Bestimmtheit erschlossen werden kann, sicherer festzustellen.

Dibrom-*p*-Oxytriphenylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2 \cdot OH) \cdot H$.

Das dibromirte Carbinol lässt sich mit geraspelttem Zink und Eisessig ebenso leicht reduciren wie das nichtbromirte Carbinol (siehe oben). Das Product krystallisirt aus Eisessig in kleinen Prismen, die bei 131° nach vorhergehendem Erweichen schmelzen. In Benzol, Aether, Chloroform schon in der Kälte löslich, in absolutem Alkohol beim Anwärmen, in Eisessig erst beim Kochen, in siedendem Ligroin sehr schwer löslich. Auch in schwach erwärmten, verdünnten Alkalilaugen löslich.

0.1921 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0630 g H_2O . — 0.2540 g Sbst.: 0.2271 g AgBr.

$C_{19}H_{14}OBr_2$. Ber. C 54.54, H 3.34, Br 38.27.
Gef. » 54.66, » 3.64, » 38.05.

Dibrom-*p*-äthoxytriphenylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2 \cdot OC_2H_5) \cdot H$.

Die Aethylirung des vorstehenden Phenolkörpers mit Aethyljodid, Kali und Alkohol lieferte ein bei 132° schmelzendes Monoäthylproduct. Es krystallisirt aus starkem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in dünnen, glänzenden, meist sechsseitigen Blättchen.

0.1926 g Sbst.: 0.4000 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$C_{21}H_{18}OBr_2$. Ber. C 56.50, H 4.03.
Gef. » 56.64, » 4.21.

Weitere Analysen siehe oben.

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, l. c. S. 3078.

Dibrom-*p*-Acetoxyltriphenylmethan,
 $(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2.O.COCH_3).H.$

Dargestellt wie die obigen Acetylproducte. Zu Warzen vereinigte Prismen (aus Eisessig + Wasser). Schmp. 112—113°. In Eisessig beim Anwärmen löslich, in Alkohol beim Kochen.

0.2659 g Sbst.: 0.2151 g AgBr.

$C_{21}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.58.

Wir haben mit mehreren der vorstehend beschriebenen Aethyl- und Methyl-Aether nach der Methode von Zeisel Aethoxyl-, bezw. Methoxyl-Bestimmungen vorgenommen, dabei aber durchaus unbefriedigende Zahlen erhalten, die auch bei einem und demselben Producte starke Schwankungen aufwiesen. Der neuerdings von Baeyer und Villiger¹⁾ bei der Methoxylbestimmung im Trianisylcarbinol bewährte Zusatz von Eisessig hatte in unseren Fällen keinen Erfolg. Da wir mit demselben Apparate bei anderen Substanzen (Opiansäure) ganz scharf stimmende Zahlen erhielten, können wir unseren Misserfolg nicht auf unsere Apparate²⁾ oder unsere Arbeitsweise zurückführen. Wir vermuthen vielmehr, dass unsere Substanzen mit Jodwasserstoffsäure nicht Alkyljodid abspalten, sondern einer anderen, anormalen Reaction unterliegen. Die hier obwaltenden Verhältnisse müssen noch weiter untersucht werden.

Man sollte erwarten, dass das *p*-Oxytriphenylcarbinol geneigt sein würde, intramolekular Wasser abzuspalten und in den chinoiden Körper $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ überzugehen, der ein ganz besonderes Interesse beanspruchen dürfte, da er im Sinne der herrschenden Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als Chromogen der Auringruppe zu betrachten wäre. Die Darstellung dieses Chromogens wäre für jene Auffassung eine starke und erwünschte Stütze. Leider sind bisher alle Versuche, beim Oxycarbinol diese Wasserabspaltung herbeizuführen, negativ verlaufen³⁾. In der Absicht, indirect zu dem chinoiden Körper zu gelangen, suchten wir zunächst das Oxycarbinol, in Aether⁴⁾ oder in Toluol⁵⁾ gelöst, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das *p*-Oxytriphenylchlormethan zu verwandeln und diesem nachträglich die Elemente des Chlorwasserstoffes intramoleku-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1199 [1902].

²⁾ Wir benutzten sowohl den ursprünglichen Zeisel'schen Apparat (Monatsh. für Chem. 6, 990 [188] wie auch den von Benedikt und Grüssner (Chem.-Ztg. 13, 872 [1889]).

³⁾ Vielleicht wegen der vorher eintretenden Aetherbildung (diese Berichte 34, 3075 [1901]).

⁴⁾ Vergl. Kehrman und Wentzel, diese Berichte 34, 3815 [1901].

⁵⁾ Vergl. Gomberg, diese Berichte 35, 2401 [1902].

lar zu entziehen. Das Salzsäuregas wirkt zwar auf das Oxycarbinol sofort ein, indem eine bräunlichroth gefärbte Lösung entsteht. Aus dieser lässt sich durch Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein chlorhaltiger Körper gewinnen, der sich aber bisher weder durch Krystallisation noch durch Destillation im Vacuum reinigen liess, und mit dessen weiterem Studium wir noch beschäftigt sind.

Homologe des *p*-Oxytriphenylcarbinols, nämlich das *o*- und das *m*-Kresyldiphenylcarbinol, sind im unterzeichneten Laboratorium von Hrn. Zurbriggen untersucht worden. Es wird später darüber berichtet werden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

**527. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:
Darstellung der Osone aus den Osazonen der Zucker.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Bekanntlich werden die Phenyllosazone der Zuckerarten durch kalte, concentrirte Salzsäure¹⁾ in Phenylhydrazin und Osone gespalten. Aber die Trennung der Letzteren von der grossen Menge Salzsäure ist sehr unbequem, und wenn es sich um die Osone der Disaccharide handelt, so ist auch die Gefahr einer hydrolytischen Spaltung durch die Säure gegeben. Diese Schwierigkeit wurde uns besonders fühlbar bei den in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Synthesen von Disacchariden, die nur in Form der Osazone isolirt werden konnten. Wir haben deshalb ein neues Verfahren für die Spaltung jener Osazone aufgesucht und in der Wirkung des Benzaldehyds gefunden. Dieser wird bekanntlich schon längst nach dem Vorgange von Herzfeld²⁾ an Stelle der Salzsäure für die Spaltung der Hydrazone benutzt. Für die Osazone der gewöhnlichen Monosaccharide ist das Verfahren aber nicht brauchbar, weil sie in Wasser zu wenig löslich sind. Dieses Hinderniss fällt nun weg bei den Derivaten der Disaccharide, und hier genügt, wie wir gefunden haben, kurzes Kochen der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd, um eine totale Abspaltung des Phenylhydrazins zu erreichen. Die Methode ist auch anwendbar bei den in heissem Wasser löslichen Osazonen der Arabinose und Xylose, und man kann allgemein voraussagen, dass die Löslichkeit

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 21, 2631 [1888]; 22, 87 [1889].

²⁾ Herzfeld, diese Berichte 28, 442 [1895]; s. auch E. Fischer, Ann. d. Chem. 288, 144.