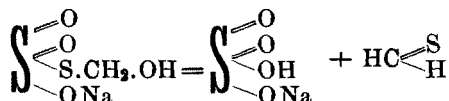


Schmp. 216°. Zur weiteren Identificirung des Körpers versuchte ich die Darstellung von Trimethylentrisulfon, die sich glatt vollzog.

Von Interesse ist die Frage, wie sich im vorliegenden Falle die Bildung des Trithioformaldehyds vollzieht. Naheliegend ist der Gedanke, dass sich bei dieser Reaction, analog dem Bunte'schen Salz, ein Natriumoxymethylenthiosulfat von der Zusammensetzung

$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O Na} \end{array} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  bildet, aus welchem durch Spaltung Trithioformaldehyd

nach folgendem Formelbild:



entsteht. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, das Zwischenproduct zu fassen, doch werden die Untersuchungen nach dieser Richtung hin fortgesetzt und auch auf andere Aldehyde ausgedehnt.

#### 545. W. Feuerstein<sup>1)</sup> und A. Lipp: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Anisol.

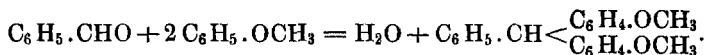
[Vorgetragen von Hrn. W. Feuerstein am 19. Februar 1902 i. d. Sitzung der chem. Gesellsch. Basel-Freiburg-Mülhausen; eingesandt von Hrn. E. Noelting.]

(Eingegangen am 1. August 1902.)

Aus Arbeiten von Baeyer und seinen Schülern ist bekannt, dass Aldehyde der aliphatischen Reihe mit Phenoläthern unter Bildung von Diphenylmethanderivaten reagiren.

Versuche, die aromatischen Aldehyde — speciell den Benzaldehyd — für diese Synthesen heranzuziehen, um zu Aethern der Hydroaurine zu gelangen, liegen bis jetzt nicht vor.

Wie wir uns überzeugten, lässt sich Benzaldehyd thatsächlich leicht mit Anisol und Kresolmethyläthern paaren. Die Reaction vollzieht sich im Falle des Anisols nach der Gleichung:



Die Ausbeuten an den neuen Substanzen sind vorzüglich.

<sup>1)</sup> Hr. W. Feuerstein, ein ausserordentlich talentvoller und tüchtiger Chemiker, ist leider Anfang April ds. Js. im Alter von noch nicht 29 Jahren plötzlich verstorben.

Dianisyl-phenyl-methan<sup>1)</sup>.

Zu einer Mischung aus 10 g Anisol (2 Mol.-Gew.), 5 g Benzaldehyd (1 Mol.-Gew.) und 15 g Eisessig setzt man unter starker Kühlung allmählich ein abgekühltes Gemenge von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Eisessig, wobei die Temperatur möglichst in der Nähe von 0° gehalten wird. Das Ganze lässt man einige Stunden bei 0° stehen und giesst dann auf Eis. Das Dianisylphenylmethan scheidet sich hierbei in krystallinischen Flocken ab, die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure umkrystallisirt werden. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich glänzende, prismatische Krystalle ab. Der Zinkstaub- und Essigsäure-Zusatz hezweckt die Beseitigung einer schwach röthlichen Farbe, die der Substanz hartnäckig anhaftet und sich durch blosses Umkrystallisiren schwer beseitigen lässt.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Schmp. 100—101°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit orangegebor, allmählich nachdunkelnder Färbung auf.

$C_{21}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.89, H 6.58.  
Gef. » 82.77, » 6.68.

Die Annahme war wahrscheinlich, dass der Benzalrest in Parastellung zu den vorhandenen Methoxylen eingegriffen hat. Um jeden Zweifel darüber auszuschliessen, wurde das 4.4'-Dioxytriphenylmethan nach Rusanow's<sup>2)</sup> Vorschrift dargstellt und der Methylyrung unterworfen; der entstandene Dimethyläther wurde mit dem in oben beschriebener Weise dargestellten Präparate identisch gefunden.

Die Methylyrung des 4.4'-Dioxytriphenylmethans wurde mit Jodmethyl in der üblichen Weise ausgeführt. Das mit Natronlauge gewaschene Product stellte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Krystalle dar, die bei 100—101° schmolzen und von concentrirter Schwefelsäure mit orangegeborer Färbung aufgenommen werden.

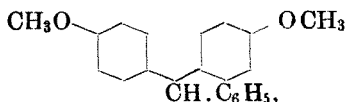
Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

$C_{21}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.89, H 6.58.  
Gef. » 82.41, » 6.63.

<sup>1)</sup> Ueber diese Verbindung ist von Hrn. Feuerstein am 19. Februar in der Chemischen Gesellschaft von Mülhausen eine vorläufige Mittheilung gemacht worden. Die Hrn. Baeyer und Villiger haben denselben Körper im Laufe ihrer Untersuchungen über die Farbtheorie erhalten und in diesen Berichten 35, 1200 [1902] beschrieben. Ihre Angaben stimmen mit den unsrigen überein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1944 [1889].

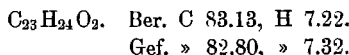
Somit wirkt Benzaldehyd auf Anisol — unter den oben angeführten Bedingungen — unter Erzeugung der Verbindung



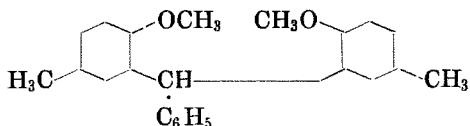
ein.

#### Benzaldehyd und Para-Kresolmethyläther.

Die Ausführung der Reaction ist die gleiche wie im Falle des Anisols. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 107—109° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Färbung aufgenommen werden.



Dem Körper kommt die Formel:



zu, wie dies aus den unten folgenden Thatsachen zu ersehen ist.

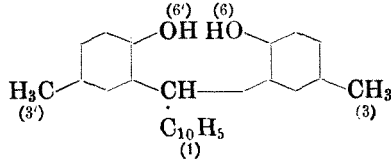
#### Benzaldehyd und Parakresol.

Auch hier bewährte sich das Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch als Condensationsmittel. Starke Kühlung ist zur Erzielung leidlicher Ausbeuten durchaus nothwendig.

10 g Parakresol (2 Mol.-Gew.), 5 g Benzaldehyd (1 Mol.-Gew.) werden in 15 g Eisessig gelöst und mit einem Gemisch aus 50 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Eisessig unter fleissigem Rühren allmählich versetzt, wobei die Temperatur unter 0° zu halten ist. Dann lässt man das Gemenge eine Zeit lang in der Kälte stehen, versetzt den zum Theil erstarrten Stutzeninhalt mit Eis, wäscht die abgeschiedene Substanz mehrere Male mit Wasser und zieht sie wiederholt mit warmer verdünnter Natronlauge aus, wobei eine vollständige Lösung erfolgt. Durch Ausfällen der eiskalten, alkalischen Flüssigkeit mit abgekühlter Salzsäure erhält man sie in Form eines gelblichen Pulvers. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin stellt sie kleine, weisse Prismen dar, die bei 158—160° schmelzen. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Wasser und Ligroin, leicht löslich und werden von concentrirter Schwefelsäure allmählich mit rother Farbe aufgenommen. Die alkoholischen Lösungen sind farblos und färben sich nicht an der Luft.

$C_{21}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.89, H 6.58.  
Gef. » 82.59, » 6.72.

Der Substanz muss die Formel:



beigelegt werden, da sie sich in das nachher zu beschreibende Xanthenderivat überführen lässt.

Die Diacetylverbindung entsteht durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat und stellt in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 121—122° dar.

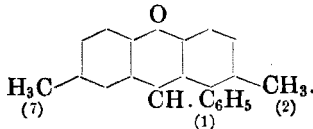
$C_{25}H_{24}O_4$ . Ber. C 77.32, H 6.34.  
Gef. » 77.60, » 6.19.

Die Methylierung des Dikresylphenylmethans wurde mit Jodmethyl in der üblichen Weise ausgeführt. Lange, seidenglänzende Nadeln von dem oben angegebenen Schmelzpunkte bei 107—109°.

$C_{23}H_{24}O_2$ . Ber. C 83.13, H 7.22.  
Gef. » 82.71, 82.61, » 7.02, 7.03.

Das 1.7-Dimethylphenylxanthen konnte durch Destillation des Paradikresylphenylmethans unter gewöhnlichem Druck am besten und am schnellsten rein erhalten werden. Dabei verkohlt zwar ein ziemlich grosser Theil, was aber durch Arbeiten im Vacuum nicht verhindert werden kann, da in diesem Falle der grösste Theil des Ausgangsmaterials unzersetzt übergehen würde. Das Destillat wird zu wiederholten Malen mit warmer, verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei ein hellgelbes, krystallinisches Product zurückbleibt. Man lässt dasselbe gut trocknen und krystallisirt dann mehrere Male aus Chloroform und Ligroin um.

Das so erhaltene Product besteht aus weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 191—191.5° schmelzen. In Alkalien ist es nicht, in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe mit grüner Fluorescenz löslich. Es kommt ihm also folgende Formel zu.



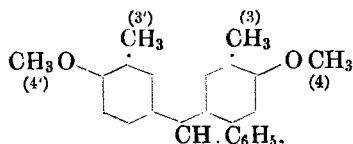
Die Analysenresultate bestätigen diese Zusammensetzung.

$C_{21}H_{16}O$ . Ber. C 88.11, H 6.29.  
Gef. » 87.76, » 6.17.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung wird Letztere orangegelb gefärbt, wobei dieses Xanthen zum entsprechenden Xanthrydrol oxydirt wird. Nach Salzsäurezusatz wird die Färbung viel intensiver. Dabei bildet sich wahrscheinlich das betreffende Salz. Auf tannirte Baumwolle zieht dieses Oxydationsproduct mit orangerother Farbe.

#### Benzaldehyd und Orthokresolmethyläther

vereinigen sich zu einer Substanz, deren Formel aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Schema:



vernünftigt werden kann. Sie stellt weisse Blättchen vom Schmp. 101—102° dar, die in Alkohol schwer löslich sind.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 83.13, H 7.22.

Gef. » 83.21, » 7.17.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine orangegelbe Lösung.

Mülhausen i./E. Chemieschule.

#### 546. C. Harries: »Zur Chemie des Parakautschuks«.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. August 1902.)

Soviel man bisher weiss, ist der Parakautschuk ein Kohlenwasserstoff  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$  von sehr hoher, unbekannter Molekulargrösse. Nach den Untersuchungen von C. O. Weber<sup>1)</sup> scheint er auf ein Molekül  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  mindestens zwei doppelte Bindungen zu enthalten, da es diesem Forscher gelungen ist, Tetrahalogenide, z. B. ein Tetra-bromid  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4)_x$ , zu gewinnen. Ferner ist bekannt, dass der Parakautschuk bei der trocknen Destillation<sup>2)</sup> in Isopren, Trimethyläthylen<sup>3)</sup>, Dipenten und höher siedende Producte zerfällt. Isopren wird durch Erhitzen unter Druck auf 300° in Dipenten übergeführt<sup>3)</sup>, ausserdem soll es sich beim längerem Stehen von selbst zu Kautschuk polymerisiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 779 [1900].

<sup>2)</sup> G. Bouchardat, Bull. soc. chim. [2] 24, 112 [1875]; Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 410 [1884]; Wallach, Ann. d. Chem. 227, 295 [1885].

<sup>3)</sup> Ipatiew, Journ. für prakt. Chem. [2], 55, 4 [1897].