

Nitrierung des Hexamethyl-benzols.

Die Reaktion mit der molekularen Menge Benzoylnitrat verlief scheinbar ebenso wie beim Durol; das Produkt war aber sirupös und beim Behandeln mit Methylalkohol krystallisierte nur ein Teil (2 g aus 5 g Kohlenwasserstoff), der zur völligen Reinigung aus Alkohol, Holzgeist und Ligroin umkrystallisiert wurde. In der Substanz, die stickstofffrei und chemisch indifferent war, lag zufolge der Analyse der Äther des Pentamethyl-benzylalkohols vor.

0.1216 g Sbst.: 0.3786 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

C₂₄H₃₄O. Ber. C 85.14, H 10.12.

Gef. » 84.91, » 10.27.

Der Äther krystallisiert in gerade abgeschnittenen Prismen, die bei 166—167° erweichen und bei 168° schmelzen. Er löst sich in den Alkoholen kalt sehr schwer, heiß ziemlich schwer, etwas leichter in Petroläther und sehr leicht in Äther und Benzol.

Bei Anwendung von mehr Benzoylnitrat (4 g Hexamethylbenzol, 9.5 g Nitrat) gab das anfangs ölige Reaktionsprodukt eine bessere Ausbeute an Krystallen (3.5 g), die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 139° schmolzen (kurz vorher erweichend).

0.1897 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 14.4 ccm N (22.5°, 721 mm).

C₁₂H₁₆O₄N₂. Ber. C 57.11, H 6.39, N 11.11.

Gef. » 57.25, » 6.55, » 10.82.

Die Dinitroverbindung krystallisiert in glänzenden, längsgestreiften Prismen, sie besitzt schwachen Geruch. In Alkalien löst sie sich leicht beim Erwärmen. In Alkoholen und Petroläther ist sie in der Kälte sehr schwer, heiß ziemlich leicht löslich, in Äther und Benzol schon kalt leicht.

600. P. Danckwortt: Über Kondensationen von Aldehyden und Oxy-aldehyden mit Phenolen.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1909.)

Beim Studium der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion zur Erkennung des Lignins war es von Wichtigkeit zu erfahren, in welcher Weise sich die Aldehyde mit Phloroglucin und allgemein mit Phenolen mittels Salzsäure als Kondensationsmittel vereinigen lassen, insbesondere wie Vanillin sich verhält, das man früher für das Auftreten der Ligninreaktion allein verantwortlich machte.

Trotz der zahlreichen Literatur über diesen Gegenstand war doch ohne erneute experimentelle Grundlagen nichts vorauszusagen. Von den Versuchen alle die Kondensationen von aromatischen Aldehyden mit Phenolen unter eine allgemein gültige Regel zu bringen, sei erwähnt, daß zuerst v. Baeyer¹⁾ und Michael²⁾ angenommen hatten, daß sich stets 1 Mol. Benzaldehyd nur mit 1 Mol. der Phenole kondensiert. Später war man geneigt anzunehmen, daß sich die Phenole ebenso wie die aromatischen Amine verhalten, d. h. daß sich immer 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phenol verbindet. So schreibt K. Hofmann³⁾, daß »bekanntlich Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole unter Bildung von Triphenylmethan-Derivaten einwirke«. Etwas später zieht Kahl⁴⁾ aus den bis dahin vorliegenden Arbeiten den Schluß, daß Benzaldehyd, ebenso wie der Acetaldehyd, mit einwertigen Phenolen sich stets im Verhältnis von 1:2 Mol. verbindet, mit mehrwertigen Phenolen dagegen auch oder ausschließlich im Verhältnis von 2 Mol. Aldehyd zu 2 Mol. Phenol. Gegen solche Verallgemeinerungen wenden sich schon Liebermann und Lindenbaum⁵⁾, die eine neue Durcharbeitung dieses Kapitels für notwendig erachten. Erwähnt sei zuletzt noch, daß Schorygin⁶⁾ eine eingehende Literaturübersicht zusammengestellt hat, in der besonders die »Ausnahmen von der Regel« hervorgehoben werden.

Bei all diesen Zusammenstellungen ist aber wenig beachtet worden, daß sich bei einer Änderung des Kondensationsmittels auch der Reaktionsverlauf anders gestalten wird, ja daß man mit demselben Kondensationsmittel je nach der Länge und Temperatur der Einwirkung andere Hauptendprodukte wird erhalten müssen.

In vorliegender Arbeit wurden deshalb außer Vanillin, das für unsere Untersuchung eigentlich allein in Betracht kam, auch noch andere Aldehyde mit Phenolen auf gleichartige Weise kondensiert, und zwar *p*-Nitro-benzaldehyd, Nitro-vanillin, die bromierten *o*-, *m*- und *p*-Oxy-benzaldehyde, Brom-piperonal und Brom-zimt-aldehyd.

Alle unten genauer beschriebenen Kondensationsprodukte wurden auf folgende gemeinsame Weise dargestellt: 5 g des Aldehyds wurden mit der berechneten Menge des Phenols — und zwar immer auf 1 Mol.

¹⁾ Diese Berichte **5**, 25, 280, 1094 [1872].

²⁾ Michael und Ryder, Amer. Chem. Journ. **5**, 338; diese Berichte **17**, Ref. 20 [1884]; diese Berichte **19**, 1388 [1886] u. A.

³⁾ Diese Berichte **26**, 1139 [1893]. ⁴⁾ Diese Berichte **31**, 143 [1898].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 1171 [1904].

⁶⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1094.

Aldehyd 2 Mol. Phenol -- in 50 g Eisessig gelöst und 150 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Entweder bildete sich sofort oder nach einigem Stehen schon in der Kälte ein Niederschlag, der dann ohne ein Verdünnen mit Wasser abgesaugt wurde, oder das Kondensationsprodukt konnte mit Wasser aus der sauren Lösung gefällt werden. Schließlich wurde auch der Niederschlag untersucht, der sich nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gebildet hatte. Die so erhaltenen Produkte wurden mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte, dann mit heißem Wasser und eventuell mit einem Lösungsmittel, Äther, Benzol oder Chloroform, sofern die Ausgangsmaterialien darin löslich waren, gereinigt. Eine umständliche Reinigung, wie sie Siboni ¹⁾ bei seinem *m*-Nitroderivat des Tetraoxytriphenylmethans vornimmt, schien nicht notwendig zu sein, da aus den Brom- und Stickstoffbestimmungen mit genügender Genauigkeit die Molekulargröße hervorging. Die Kondensationsprodukte waren meist halochrom, d. h. sie färbten sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv, und diese Farbe verschwand wieder beim Waschen mit Wasser. Alle Körper waren amorph und konnten auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden, wie das ja hinlänglich bekannt ist. Erst neuerdings hat Lebach ²⁾ in seiner Arbeit »Über Resinit« daran erinnert, daß diese Produkte, die bei der Kondensation von Phenolen mit Aldehyden erhalten werden, mehr oder minder große Ähnlichkeit mit Naturharzen zeigen und in der Regel unter dem Namen »künstliche Harze« zusammengefaßt werden.

Als Resultat aller Kondensationen ergab sich, daß Brom-vanillin mit Phenol selbst sich schon in der Kälte im Verhältnis von 1:2 Mol. verbindet, mit den mehrwertigen Phenolen aber in der Kälte 1:1 Mol., daß bei längerem Erwärmen auch das zweite Mol. Phenol hineingeht und man Triphenylmethan-Derivate erhält.

Aus diesem Beispiel des Bromvanillins wird man allgemein folgern können, daß sich zuerst ein Molekül des Aldehydes mit einem Molekül des Phenols zu einem Diphenylmethan-Derivat verbindet. Erst in zweiter Linie tritt ein weiteres Molekül des Phenols hinein, wodurch ein Triphenylmethan-Derivat entsteht. Es wird nicht so sehr von den Ausgangsprodukten allein als vielmehr von dem Kondensationsmittel, von der Temperatur und von der Zeit abhängen, welche Endprodukte man erhält.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **21**, (2), 341 [1891].

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 1598 [1909].

Bei der Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd und von Nitro-vanillin ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich größer. Es verbindet sich schon in der Kälte im Verhältnis von 1 : 2 Mol., so daß die Diphenylmethan-Derivate nicht gefasst werden konnten.

Der Übersichtlichkeit wegen sind in der folgenden Tabelle die angewandten Aldehyde zusammengestellt und das Verhältnis angegeben, in dem sie sich mit den entsprechenden Phenolen verbinden:

Aldehyd	Phenol	Verhältnis des Aldehyds : Phenol
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	ein u. mehrwertige	1 : 2
Brom-vanillin	Phenole	1 : 2
	mehrwertige	{ kalt 1 : 1
		{ heiß 1 : 2
Nitro-vanillin	Resorin	1 : 2
Brom- <i>o</i> -oxybenzaldehyd	»	1 : 1
» - <i>m</i> - »	»	1 : 2
» - <i>p</i> - »	»	1 : 2
Brom-piperonal	»	1 : 1
Brom-zimtaldehyd	»	1 : 2

Experimentelles.

I. Kondensationen mit Brom-vanillin.

Bromvanillin ist von Tiemann und Haarmann¹⁾ dargestellt worden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde statt des bisher angegebenen Schmelzpunktes von 160—161° der Schmelzpunkt von 164° (unkorr.) gefunden. Es löst sich schwerer als Vanillin in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, wenig in Ligroin und heißem Wasser.

0.2802 g Sbst.: 0.2256 g AgBr.

$C_8H_7O_3Br$. Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.26.

1. Brom-vanillin + Phenol. Aus der salzsauren Lösung setzte sich in der Kälte ein rotes Harz ab, das nach dem Reinigen ein rotes Pulver lieferte. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, in Natronlauge mit violetter Farbe; schwer löslich in Benzol und Chloroform.

0.2080 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.

$C_8H_7O_3Br + 2 C_6H_5OH - H_2O$?). Ber. 1 : 2 Br 19.95. Gef. Br 18.25.

2. Brom-vanillin + Brenzcatechin. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schwarzes, bröckliges Harz ab. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, in Natronlauge mit blaugrüner Farbe, die beim Ansäuern in Rot

¹⁾ Diese Berichte 7, 615 [1874].

²⁾ Der Einfachheit wegen wird im Folgenden bei der Berechnung nur das Verhältnis angegeben, in dem sich Aldehyd und Phenol kondensiert haben, so daß 1 : 1 ein Di- und 1 : 2 ein Triphenylmethan-Derivat anzeigt.

übergang. Wenig löslich in kochendem Wasser. Molekulargewicht¹⁾ in gefrierendem Eisessig im Mittel 296 (Ber. 1:1 = 323).

0.4170 g Sbst.: 0.2416 g AgBr.

Ber. 1:1 Br 24.77 Gef. Br 24.65.

Bei längerem Erhitzen ging ein Teil schon in das Triphenylmethan-Derivat über. Da die Körper amorph waren, so ließen sie sich nicht trennen.

0.2328 g Sbst.: 0.1154 g AgBr. — 0.2074 g Sbst.: 0.1034 g AgBr.

Ber. 1:2 Br 18.47. Gef. Br 21.09.

» 1:1 » 24.77. » » 21.21.

3. Brom-vanillin + Resorcin. Aus der rotgefärbten, sauren Lösung setzte sich ein gelblicher Körper ab, der sich an der Luft bald rötete. Zur Reinigung wurde der Körper in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Orangerot, schwer löslich in Alkohol, in Natronlauge mit roter Farbe.

0.5442 g Sbst.: 0.3160 g AgBr. — 0.2258 g Sbst.: 0.1294 g AgBr.

Ber. 1:1 Br 24.77. Gef. Br 24.71, 24.39.

4. Brom-vanillin + Hydrochinon. Nach zweistündigem Erhitzen wurde ein dunkelvioletter Körper erhalten. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton mit roter Farbe, in Natronlauge tiefrot, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Molekulargewicht in gefrierendem Eisessig im Mittel 310 (Ber. 1:1 = 323).

0.1802 g Sbst.: 0.0990 g AgBr.

Ber. 1:1 Br 24.77. Gef. Br 23.37.

5. Brom-vanillin + Pyrogallol. Die schwach rot gefärbte Lösung wurde bei zweistündigem Erhitzen immer dunkler und setzte ein hell rosafarbenes Pulver ab. Löslich in Natronlauge mit gelbroter Farbe, schwer löslich in Alkohol, sonst unlöslich.

0.2086 g Sbst.: 0.1136 g AgBr.

Ber. 1:1 Br 23.60. Gef. Br 23.18.

6. Brom-vanillin + Phloroglucin. Hier wurde die Kondensation genau nach der Vorschrift von Etti²⁾, der Vanillin mit Pyrogallol und Phloroglucin zuerst kondensiert hat, vorgenommen, d. h. aus der rot gefärbten Lösung wurde nach einigem Stehen ein roter Körper ausgefällt, der nach dem Waschen mit Wasser hell rosa aussah und sich an der Luft bräunte. Löslich in Alkohol, Eisessig, in Natronlauge mit roter Farbe; schwer löslich in Äther und Chloroform.

0.2860 g Sbst.: 0.1594 g AgBr.

Ber. 1:1 Br 23.60. Gef. Br 23.71.

¹⁾ Die Molekulargröße wurde bestimmt, weil früher besonders Michael (l. c.) angenommen hatte, daß sich 2 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phenol unter Austritt von 2 Mol. Wasser verbinden. Die Molekulargewichtsbestimmungen hier sowie bei dem Kondensationsprodukt Bromvanillin + Hydrochinon sprechen aber, soweit sich bei diesen amorphen Körpern überhaupt etwas sagen läßt, für die einfache Formel $C_8H_7O_3Br + C_6H_4(OH)_2 - H_2O = 323$.

²⁾ Wiener Monatsh. 3, 637 [1882].

Bei einem anderen Versuch wurde die salzsaure Lösung mehrere Stunden erwärmt, wobei sich aus der dunkelroten Flüssigkeit ein rotes Harz abschied, das wahrscheinlich eine Mischung von Di- und Triphenylmethan-Derivat war (Bromgehalt 21.70%). Nach dem Abfiltrieren des roten Körpers wurde wieder mit Wasser gefällt; in dem sich jetzt absetzenden hell rosafarbenen Körper hatten sich 2 Mol. Phloroglucin mit 1 Mol. Bromvanillin kondensiert. Dies Beispiel zeigt also am besten den Übergang von einem Di- zu einem Triphenylmethan-Derivat.

0.2584 g Sbst.: 0.1014 g AgBr.

Ber. 1:2 Br 17.30. Gef. Br 16.69

II. Kondensationen mit *p*-Nitro-benzaldehyd.

Daß sich *p*-Nitrobenzaldehyd leichter kondensiert als Benzaldehyd, ist schon von Rogow¹⁾ an Hand der Beispiele aus der Literatur betont worden. Trotzdem schon einige der unten erwähnten Körper bekannt sind, mußte die Kondensation mit Salzsäure doch bei allen Phenolen nochmals wiederholt werden. In allen Fällen traten schon in der Kälte 2 Mol. Phenol in den Aldehyd ein, was ja nur die erwähnte leichte Kondensationsfähigkeit bestätigt.

1. *p*-Nitro-benzaldehyd + Phenol. Rotes Harz, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, in Natronlauge mit gelber Farbe. Schwer löslich in Chloroform.

0.2330 g Sbst.: 9.2 ccm N (21.5°, 749.5 mm).

Ber. 1:2 N 4.36. Gef. N 4.39.

2. *p*-Nitro-benzaldehyd + Brenzcatechin. Aus der salzsauren Lösung schied sich ein festes Harz ab, durch Aussalzen konnte noch mehr gewonnen werden. Das Harz wurde mit heißem Wasser ausgekocht, in Eisessig gelöst und mit Wasser in rotbraunen Flocken wieder ausgefällt. Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, in Natronlauge mit braunroter Farbe.

0.2356 g Sbst.: 8.7 ccm N (16.8°, 757 mm).

Ber. 1:2 N 3.97. Gef. N 4.25.

3. *p*-Nitro-benzaldehyd + Resorcin. Hell ziegelroter Körper, der schwer löslich in Alkohol und Eisessig und sonst in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Er war in seinen Eigenschaften identisch mit dem Produkt, das Siboni²⁾ durch Erhitzen von Resorcin und *p*-Nitrobenzaldehyd auf 150° erhalten hat. Die Lösung in Alkohol fluorescierte nicht; wurde der Körper aber mit Chlorzink geschmolzen, so trat in Alkohol die Fluoreszenz auf. Die Anhydrierung der *ortho*-ständigen Hydroxylgruppen war also vorher noch nicht eingetreten.

0.2100 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 754 mm).

Ber. 1:2 N 3.97. Gef. N 4.36.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1961 [1902].) l. c.

4. *p*-Nitro-benzaldehyd + Hydrochinon. Grünlichgrauer Körper, leicht löslich in Alkohol und Äther, die Lösung in Natronlauge bräunt sich allmählich ähnlich wie eine alkalische Lösung von reinem Hydrochinon. Der Konstitution nach kann sich der Körper auch nicht zum Farbstoff oxydieren, da der Aldehyd sich in *o*-Stellung zu den Hydroxylgruppen kondensiert haben wird. Das Kondensationsprodukt scheint identisch zu sein mit dem Körper, den Bertoni und Zenoni¹⁾ durch Schmelzen des Aldehyds und des Phenols und Zufügen von verdünnter Schwefelsäure erhalten haben.

0.3856 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 752 mm).

Ber. 1:2 N 3.97. Gef. N 4.19.

5. *p*-Nitro-benzaldehyd + Pyrogallol. Gelbbrauner Körper, der in Natronlauge mit braunroter Farbe löslich, sonst aber unlöslich war.

0.2450 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 754 mm).

Ber. 1:2 N 3.64. Gef. N 4.05.

6. *p*-Nitro-benzaldehyd + Phloroglucin. Hell gelblich, an der Luft bald grünlich werdend. Löslich in Alkohol, Eisessig, in Natronlauge gelbrot, beim Erwärmen tiefrot. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform.

0.3290 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 755.5 mm).

Ber. 1:2 N 3.64. Gef. N 4.14.

III. Nitro-vanillin + Resorcin.

5-Nitrovanillin²⁾ und Resorcin lieferten bei der Kondensation in der Kälte einen kanariengelben Körper, der in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol löslich war, in Natronlauge mit tieferer Farbe.

0.2074 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 749.5 mm).

Ber. 1:2 N 3.51. Gef. N 3.16.

IV. Brom-*o*-oxybenzaldehyd + Resorcin.

Brom-*o*-oxybenzaldehyd (5-Bromsalicylaldehyd) ist von Piria³⁾ zuerst beschrieben worden. Er wurde dargestellt durch Zugießen von Brom (2 At.) zu einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd. Auf Zusatz von Wasser fielen gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 105° (unkorr.).

Bei der Kondensation mit Resorcin setzte sich in der Kälte ein orangegelbes Pulver ab, das in Alkohol, Eisessig, in Natronlauge mit roter Farbe löslich war. Es hatten sich je ein Molekül vom Aldehyd und Phenol verbunden. Weidel und Wenzel⁴⁾ haben Salicylaldehyd mit Dimethylphloroglucin kondensiert und finden auch ein Verhältnis von 1:1 Mol.

0.1984 g Sbst.: 0.1244 g Ag Br.

Ber. 1:1 Br 27.30. Gef. Ber. 26.68.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. [2] **21**, 331 [1891].

²⁾ Dargestellt nach Vogl, Wiener Monatsh. **20**, 384 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. **30**, 171 [1839]. ⁴⁾ Wiener Monatsh. **21**, 62 [1900].

V. Brom-*m*-oxybenzaldehyd + Resorcin.

Brom-*m*-oxybenzaldehyd ist bisher nur in der Patentliteratur von Baum¹⁾ flüchtig beschrieben worden, und zwar als »langsam erstarrendes Öl, das erstarrt bei 40—45° wieder flüssig wird.« Statt dieses Rohprodukts wurde der Aldehyd auf folgende Weise rein dargestellt: 20 g *m*-Oxybenzaldehyd wurden in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom (2 At.) in Chloroform gelöst, allmählich zugegeben. Der Bromwasserstoff entwich, und bei kurzem, gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich nach einigen Stunden eine reichliche Menge von grünlichen Krystallen ab. Durch Abdampfen der Chloroformlösung erhält man noch weitere Ausbeute der neuen Verbindung. Die Krystalle wurden auf dem Tonteller vom anhängenden Chloroform und Bromwasserstoff befreit und dann aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Ungelöst blieb ein grünes Öl.

Weiß, seidenglänzende, feine Nadeln in Büschelform, die getrocknet leicht zerstäuben und heftig zum Niesen reizen. Schmp. 133° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, in Natronlauge mit gelber Farbe; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

0.2220 g Sbst.: 0.2064 g AgBr.

$C_7H_5O_2Br$. Ber. Br 39.81. Gef. Br 39.59.

Kondensation mit Resorcin. Beim Ausäuern der Eisessiglösung trat zuerst eine Rotfärbung auf, die auf Zusatz von mehr Salzsäure wieder verschwand und bald durch eine milchige Trübung ersetzt wurde. Grünlichweißer Körper, an der Luft sich bräunend. Löslich in Alkohol, in Natronlauge mit rötlicher Farbe. Unlöslich in Wasser, Eisessig und Äther.

0.1900 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.

Ber. 1:2 Br 19.86. Gef. Br 19.97.

VI. Brom-*p*-oxybenzaldehyd + Resorcin.

3-Brom-*p*-oxybenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Paal²⁾ dargestellt. Bei der Kondensation mit Resorcin wurde ein fleischfarbener Körper erhalten, der in heißem Wasser und Natronlauge mit gelber, allmählich rot werdender Farbe löslich war. Unlöslich in Wasser, Äther, Eisessig.

0.2096 g Sbst.: 0.1012 g AgBr.

Ber. 1:2 Br 19.86. Gef. Br 20.06.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 82078, Friedländer IV, 134.

²⁾ Diese Berichte 28, 2409 [1895].

VII. Brom-piperonal + Resorcin.

Bei der Kondensation von Brompiperonal¹⁾ mit Resorcin bildete sich sofort in der Kälte ein violetter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser rosafarben wurde. In Natronlauge löslich mit roter Farbe, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

0.1573 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.

Ber. 1 : 1 Br 24.92. Gef. Br 24.13.

VIII. Brom-zimtaldehyd + Resorcin.

Der gewöhnliche Zimtaldehyd ist mit Hydrochinon schon von v. Baeyer²⁾ kondensiert worden. Er erhielt gelbliche Krystalle, deren Molekularverhältnis 2 Zimtaldehyd : 1 Hydrochinon war.

Bei der Kondensation von Monobromzimtaldehyd³⁾, $C_6H_5.CBr:CH.CHO$, mittels Salzsäure schied sich ein harzartiger Körper von rötlich violetter Farbe ab, der an der Luft dunkelbraun wurde. Löslich in Alkohol und Eisessig, in Natronlauge schwach gelb. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Nach dem Schmelzen mit Chlorzink trat in der alkoholischen Lösung Fluorescenz auf, durch Anhydrierung der *ortho*-ständigen Hydroxylgruppen.

0.2246 g Sbst.: 0.1066 g AgBr.

Ber. 1 : 2 Br 19.36. Gef. Br 20.19.

601. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen, $C_{10}H_{16}$, und über „Terpinen“.)

(Eingegangen am 21. Oktober 1909.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung über Carvenen⁴⁾ sind zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand erschienen und zwar von Auwers⁵⁾ und Wallach⁶⁾. — Auwers spricht einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ als Carvenen (α -Terpinen) an, den er durch mehrere Operationen hindurch aus dem *o*-Kresol gewinnt; dieser Kohlenwasserstoff zeigt u. a. folgende physikalische Daten: $d_4^{20} = 0.834$, $n_D = 1.478$,

¹⁾ Dargestellt nach Oelker, diese Berichte **24**, 2593 [1891].

²⁾ Diese Berichte **33**, 1210 [1902].

³⁾ Dargestellt nach Zincke und v. Hagen, diese Berichte **17**, 1814 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 4474 [1908].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 2417, 2424 [1909].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **368**, 13 [1909].