

Aceton und Toluol.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß auch Aceton unter dem Einfluß des Lichts auf Toluol einwirkt; wir setzten eine Lösung von 58 g Aceton in 92 g Toluol während der Sommer- und Herbstmonate der Belichtung aus. Das Produkt wurde zuerst auf dem Wasserbad und dann unter vermindertem Druck destilliert.

Es bleibt bei dieser Destillation ein Rückstand, der nach dem Erkalten teilweise krystallisierte. Der unter 35 mm übergehende flüssige Anteil besteht hauptsächlich aus Toluol. Die Krystalle, von einem anhaftenden Öl getrennt, wurden aus Alkohol umkrystallisiert. So erhielten wir den Körper in Gestalt von einigen Zentimeter langen, gestreiften Blättern und vom Schmp. 52°. Die Analyse gab Zahlen, die mit der für das Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, berechneten übereinstimmen.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.29, » 7.78.

Hrn. Dr. L. v. Vecchiotti, dessen Unterstützung wir uns bei Ausführung dieser Versuche zu erfreuen hatten, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bologna, 6. Mai 1910.

243. P. Biginelli: Digallussäure oder »künstliches Tannin« von Hugo Schiff. Erwiderung an Hrn. W. Nierenstein.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

In seiner Mitteilung »Zur Konstitutionsfrage des Tannins«¹⁾ widerspricht Hr. Nierenstein meiner Angabe, wonach die Digallussäure von H. Schiff ein Gemisch von arsenhaltigen und arsenfreien Verbindungen, wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure, ist. Er begründet seinen Widerspruch lediglich damit, daß er bei wiederholter Destillation der Digallussäure mit Zinkstaub niemals den Geruch von Arsenwasserstoff beobachtet hat.

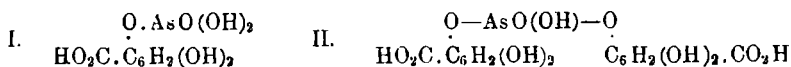
Ich will zunächst bemerken, daß meine Arbeit über das künstliche Tannin nur den Zweck hatte, den Verlauf und die Ausbeute der Loeweschen Reaktion, auf welche sich die Herstellung der Schiff'schen Digallussäure gründet, festzustellen.

Wie sich aus meiner Publikation²⁾ ergibt, sind die Produkte dieser Reaktion verschieden nicht nur nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Körper, sondern auch nach dem Grade des Erhitzens; immer entstehen jedoch nur arsenhaltige Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte 43, 628 [1910].

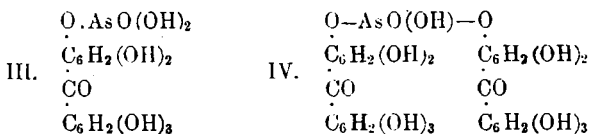
²⁾ Gazz. chim. Ital. 39, II, 268 [1909].

Erhitzt man z. B. 1 Mol.-Gew. Arsensäure mit 1 und 2 Mol.-Gew. Gallussäure auf 90—100°, so kann man die zwei Verbindungen



erhalten.

Läßt man dagegen die Reaktion unter Sieden am Rückflußkühler und zwischen 1 Mol.-Gew. Arsensäure und 2—4 Mol.-Gew. Gallussäure vor sich gehen, so ist die Reaktion von einer Abspaltung von Wasser und von Kohlensäure begleitet, und man kann allein oder zum Teil die folgenden Verbindungen erhalten:



Auch zur Bildung der Verbindung IV sind ca. 20% Arsensäure, bezogen auf die Menge der Gallussäure, erforderlich. Schiff erhitzt die Lösung der Gallussäure mit nur ca. 10% Arsensäure, und diese Menge ist für die Bildung keiner der genannten Verbindungen in glatter Reaktion hinreichend; man kann daher unter diesen Bedingungen nur ein Gemisch arsenhaltiger Verbindungen (eventuell III und IV) mit arsenfreien, wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure, erhalten. Schiff schreibt ferner vor, die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser zu verdünnen und mit einem Strom von Schwefelwasserstoff zu behandeln. Hierdurch wird in dem Gemisch die Menge der arsenhaltigen Verbindung vermindert, und wenn Arsensäure zunächst etwa zu 10% anwesend war, kann ihre Menge je nach der Verdünnung und der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf 3% und weniger sinken.

Hr. Nierenstein würde also die Bildung von Arsenwasserstoff aus einem solchen Gemisch aromatischer Sauerstoffverbindungen mit etwa 3% Arsensäure und bei einfacher Destillation mit Zinkstaub haben bemerken wollen.

Ich stimme mit Hrn. Nierenstein nicht dahin überein, daß sich unter diesen Bedingungen Arsenwasserstoff bilden müsse, und noch weniger, daß er bemerkt werden müsse, insbesondere, wenn der Experimentator ihn nicht erwartet. Auch mit einer Verbindung, welche 10-mal mehr Arsen enthält, z. B. mit der 25.5% Arsen enthaltenden Verbindung von der Formel I, habe ich bei der Zinkstaub-Destillation keinen anderen Geruch als denjenigen des Diphenyl beobachten können.

Da der von Hrn. Nierenstein geäußerte Zweifel sich nur auf die oben genannte Reaktion gründet, so möchte ich noch hervorheben, daß es im experimentellen Teil meiner Mitteilung¹⁾ heißt: »Wenn man in geringer Menge anwesendes Arsen erkennen will, muß man die organische Substanz zerstören.« Hr. Nierenstein gibt nicht an, dies getan zu haben.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 39, II, 273 [1909].

Wenn sich Hr. Nierenstein von der Richtigkeit meiner Angabe überzeugt haben wird, so wird er, wie ich hoffe, in seiner angekündigten 8. Mitteilung wohl auch die Entstehung des Diphenylmethans durch Zinkstaubdestillation der Verbindungen III und IV und des freien Hexaoxybenzophenons, welche alle in der sogenannten Digallussäure von Schiff anwesend sein können, als erklärlich anerkennen.

Rom, Laboratorio della Sanità.

244. C. Liebermann: Über Distyrol.

(Eingegangen am 2. Mai 1910.)

Als Distyrol habe ich seinerzeit einen krystallisierten Kohlenwasserstoff bezeichnet, den ich vor längerer Zeit¹⁾ bei der trockenen Destillation der β -Truxillsäure in kleiner Menge erhalten hatte. Vorher hatten schon Engler und Leist²⁾, sowie v. Miller³⁾ offenbar denselben Kohlenwasserstoff in sehr kleinen Mengen aus Zimtsäure-Destillaten gewonnen und als Poly- bzw. Distyrol angesprochen; und ich hatte meinen Kohlenwasserstoff mit einem solchen identifiziert, welchen Dr. R. Knietsch beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester im Rohr auf 300° erhalten und mir infolge meiner Veröffentlichung zum Vergleich zugesandt hatte. E. Erlenmeyer hat nun neuerdings⁴⁾ denselben Kohlenwasserstoff bei 10—20-stündigem Erhitzen von Zimtsäureestern unter den Zersetzungsprodukten aufgefunden und ihn als Stilben erkannt, dessen Eigenschaften in der Tat mit meinem damaligen Distyrol wie die des Stilbendibromids mit denen des »Distyrolbromids« zusammenfallen. Ich habe infolgedessen meine damalige Arbeit revidiert und muß danach Erlenmeyers Befund als durchaus richtig anerkennen. Meine damals für das Distyrol gefundenen Zahlen (92.80% C und 7.45% H) liegen in der Mitte zwischen den für Stilben (93.33% C und 6.67% H) und Distyrol (92.30% C und 7.69% H) berechneten und also noch etwas günstiger für Stilben als für Distyrol. Auf letzteres hatte ich aber seinerzeit aus einem schön krystallisierten Brom-Additionsprodukt geschlossen, welches mir bei der Analyse 43.36% Br, die für Distyrolbromid geforderte Zahl (ber. 43.47% Br) ergeben hatte, die auch bei in der Bromierung angewandtem überschüssigem Brom sich nicht geändert hatte. Allerdings wollten damals die Kohlenwasserstoffbestimmungen für die angenommene Formel nicht recht stimmen, was ich aber der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuschrieb, und in der Abhandlung mit den Worten mitteilte: »Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gab die Verbindung, offenbar aber nur ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen, stets etwas zu niedrige Zahlen«. Ich führe jetzt diese Zahlen nach meinem Analysenbuch hier an:

¹⁾ Diese Berichte 22, 2255 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 6, 256 [1873].

³⁾ Ann. d. Chem. 189, 340 [1877]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 372, 247 [1910].