

in eine mit Krystallen durchsetzte rotgelbe Masse. Durch Behandeln mit Alkohol und Äther wird der größte Teil des gebildeten Harzes entfernt und die Krystalle in ziemlich reinem Zustande isoliert. Durch Umkrystallisieren aus Xylol oder Äthylenbromid wird die Substanz rein erhalten. Flache, bei 212—213° schmelzende Nadeln, die in vielen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.1884 g Sbst.: 0.3240 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 23.56. Gef. S 23.63.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Äthylenbromid: 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 27.71 g, Siedepunktserhöhung 0.1160°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 34.47 g, Siedepunktserhöhung 0.0940°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 38.62 g, Siedepunktserhöhung 0.0860°. — 0.1974 g Sbst.: Äthylenbromid 43.31 g, Siedepunktserhöhung 0.0670°.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 408.3. Gef. 394.9, 391,7, 382,2, 437.4.

### 319. Ed. Lippmann: Über die Kondensation von Chloraceton mit Phenolen.

[Vorläufige Mitteil. aus dem Chem. Labor. des Prof. Jul. Mautner in Wien.]

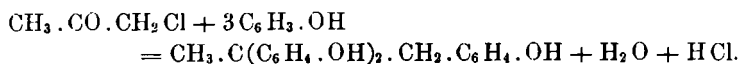
(Eingegangen am 9. August 1912.)

Da bei der Kondensation von Chloraceton mit Phenolen sich das Halogen des Acetons gegenüber dem Phenol als reaktionsfähig erwies, so konnte zunächst die Bildung eines Ketophenols, CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH, in Betracht gezogen werden. Dieses reagiert unter Wasserbildung auf zwei weitere Phenol-Moleküle, so daß schließlich das Endprodukt C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> erhalten wird.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Chloraceton mit Phenol und rauchender Salzsäure am Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit fuchsinrot und wird dickflüssig, um nach ca. 1 Stunde zu einem himbeerroten Kuchen zu erstarren. Dieser löst sich in 10-proz. Kalilauge vollkommen mit rotbrauner Farbe auf. Säuert man mit verdünnter Salzsäure an, so werden rötliche Flocken erhalten, die nur teilweise in Äther löslich erscheinen, während der unlösliche Anteil dunkel gefärbt ist und harzartige Eigenschaften besitzt; er wurde deshalb als wenig einladend zur weiteren Untersuchung beiseite gestellt. Auch die Ausbeute des ätherlöslichen Produkts ist relativ gering.

Seine Elementaranalyse ergab C 76.7, H 6.58, während einer Verbindung CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH nur C 72.0 und H 6.6 entsprechen würden. Da diese Verbindung sich gegen Phenylhydrazin vollkommen inaktiv verhielt, so erscheint schon aus diesem Grunde obige Formel unwahrscheinlich.

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt ließ nun schließen, daß die Reaktion zwischen Chloraceton und mehreren Molekülen Phenol stattfindet, also:



5 g Chloraceton, 15.3 g Phenol (3 Mol.) und 10 ccm rauchende Salzsäure wurden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis der Kolbeninhalt zu einem festen Kuchen erstarrte. Dieser wurde in 10-proz. Kalilauge gelöst, er läßt dann mit Säure einen mauvefarbigen Niederschlag in Flockenform fallen. Beim Ausschütteln mit Äther bleibt nur wenig braune Schmiere zurück. Die rasch getrennte ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter Rühren in viel Petroläther eingetragen, wobei dann die Substanz in schwach rötlichen Flocken gefällt wird.

Die ätherische Lösung ist dichroitisch blutrot im durchfallenden, blauviolett im auffallenden Licht. Die Ausbeute beträgt 9 g vollkommen gereinigter Substanz (50 % der Theorie).

Trioxy-triphenyl-propan. Bisher wurde diese Verbindung nur in kolloidalem Zustand erhalten; sie ist in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Essigäther leicht löslich, wird von siedendem Benzol, seinen Homologen und von Chloroform nur wenig aufgenommen. In eisessigsaurer Lösung fällt Bromwasser reichlich ein gelbes Substitutionsprodukt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung deutlich gelb. Die alkalische Lösung wird durch Ferricyankalium charakteristisch bordeauxrot gefärbt. Bei 175° zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen. Zwei Proben gaben bei der Analyse:

0.2015 g Sbst.: 0.5801 g CO<sub>2</sub>, 0.1238 g H<sub>2</sub>O. — 0.2532 g Sbst.: 0.7302 g CO<sub>2</sub>, 0.1505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.75, H 6.25.  
Gef. » 78.51, 78.62, » 6.80, 6.60.

Acetylderivat. Das Phenol wird in Eisessig gelöst und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht, dann mit Wasser geschüttelt und mit Äther extrahiert, der ebenfalls mit Wasser behandelt wird. Weiße, glänzende Masse, die sich bei 155° zersetzt, ohne flüssig zu werden.

Die Acetylierung soll noch weiter studiert werden.

0.1332 g Sbst.: 0.3720 g CO<sub>2</sub>, 0.075 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)O<sub>3</sub>. Ber. C 76.24, H 6.07.  
Gef. » 76.14, » 6.25.

Hexaoxy-triphenyl-propan, CH<sub>3</sub> · C[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, wird ganz analog der vorigen Verbindung hergestellt, jedoch in der Kälte. Man löst das Resorcin in kalter, rauchender Salzsäure, kühlt mit Eiswasser ab und trägt Chloraceton ein. Man kann

auch die Salzsäure durch Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, ersetzen. Durch Ausäthern der Lösung, Trocknen und Fällern mit Petroläther erhält man das Resorcinderivat, welches in seinem flockigen Habitus große Ähnlichkeit mit dem vorher beschriebenen Phenolderivat zeigt. Es ist weiß oder schwach rot gefärbt, zersetzt sich nicht und schmilzt bei 180°. Die weingeistige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid blutrot gefärbt. Dieselbe Färbung entsteht, wenn man das Resorcinderivat mit wäßriger Eisenchloridlösung und Salzsäure kocht. Eine besonders charakteristische Fuchsinfärbung tritt ein, wenn man die alkalische Lösung der Substanz mit wenig Kupfervitriollösung versetzt und erhitzt. Mit dieser Reaktion gelingt es, Spuren der Substanz nachzuweisen.

In Weingeist, Äther, Aceton, Essigsäure, Essigäther ist die Substanz leicht löslich, dagegen wird von Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform nur wenig gelöst.

Diese Untersuchung soll fortgeführt werden, und ich richte an die Herren Kollegen die Bitte, mir die weitere Bearbeitung noch längere Zeit zu überlassen, da die Einwirkung gechlorter Ketone zunächst auf verschiedene homologe Phenole, auf aromatische Aldehyde und Ketone ausgedehnt werden soll.

### 320. K. Dziewoński und G. Rapalski: Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. I.)

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Die polymerisierende Einwirkung des Sonnenlichts auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde zuerst im Jahre 1866 von J. Fritzsche<sup>2)</sup> bei der Umwandlung des Anthracens in das sogenannte *p*-Anthracen (Dianthracen) beobachtet und später von Ornsdorff und Cameron<sup>3)</sup> näher untersucht. R. Luther und F. Weigert<sup>4)</sup>, die sich mit quantitativer Erforschung des genannten Vorganges befaßten, stellten fest, daß man es mit einem klassischen Beispiel der umkehrbaren photochemischen Reaktion zu tun hat. Was die Literatur der Lichteinwirkung auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe anbelangt, so sind außer den Abhandlungen von G. Ciamician und P. Silber<sup>5)</sup> über die Umwandlung von Stilben und Distilben, und von G. Lemoine<sup>6)</sup>

1) Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 1. Juli 1912.

2) J. pr. [1] 101, 337; 106, 274.

3) Am. 17, 658 [1893].

4) Ph. Ch. 1905, 297.

5) B. 35, 4129 [1902].

6) C. r. 129, 719–722 [1889].