

Von ausgeglühtem Asbest langsam angezogene Feuchtigkeit kann nur durch langes Glühen wieder bis zum früheren Grad der Trockenheit ausgetrieben werden. Das im Gang der Verbrennung auftretende Wasser wird durch Asbest bei Glühtemperatur nur wenig, bei mäßiger Erwärmung, wie bei der Temperatur des Bleisuperoxyds (bis 200°), aber sehr merklich durch Adsorption zurückgehalten.

Innsbruck, April 1931.

241. J. W. Pette: Kondensationen von mehrwertigen Alkoholen, Zuckerarten und Oxy-säuren mit Aldehyden und Ketonen mittels Phosphorpentoxyds.

(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

In einer Mitteilung „Aceton-Kondensation mit Phosphorpentoxyd“ im März-Heft dieser Zeitschrift beschreiben Lennart Smith und Johann Lindberg¹⁾ die Darstellung einer Reihe von Produkten aus Zuckerarten, Polyalkoholen und Mandelsäure mit Aceton, wobei sie als Kondensationsmittel das Phosphorpentoxyd verwenden. Dieses Verfahren ist nicht ganz neu, denn es wurde schon 1906, wenn auch in etwas anderer Form, von Alberda van Ekenstein und Blanksma²⁾ benutzt. Diese kondensierten damals eine Reihe von Zuckerarten, Glucosiden und Oxy-säuren mit Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd, indem sie die Komponenten in einem Mörser mit P₂O₅ zusammenrieben und das so entstandene Produkt mit Eiswasser verdünnten. Im allgemeinen lieferte die Methode sehr gute Resultate und vielfach bessere, als sie bei Verwendung von konz. wäßriger Salzsäure oder von etwas verdünnter Schwefelsäure von Meunier³⁾ und später von E. Fischer⁴⁾ erzielt wurden.

Schon seit längerer Zeit bin ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Blanksma damit beschäftigt, näher zu untersuchen, ob das Phosphorpentoxyd wirklich immer der Salz- oder Schwefelsäure überlegen ist, wenn man Aldehyde und Ketone mit Polyhydroxyverbindungen kondensieren will. Es zeigte sich dabei, daß dies oft der Fall ist.

Als Beispiel wähle ich die Darstellung des Tribenzal-mannits. Meunier³⁾ erhielt diese Verbindung, als er eine Lösung von Mannit in konz. wäßriger Salzsäure mit Benzaldehyd schüttelte. Der Schmelzpunkt des sich bald absetzenden weißen Produktes lag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207°.

Die Elementaranalysen von Meunier hatten ergeben:

Gef. C 72.21, 72.03, 72.03, 72.06, 71.96, H 5.31, 5.77, 5.58, 6.05, 6.18; ber. für Tribenzal-mannit: C 72.65, H 5.80.

Der Kohlenstoff-Gehalt wurde mithin immer ca. 1/2% zu niedrig gefunden, worauf übrigens schon Meunier selbst hinwies; sein Tribenzal-mannit enthielt also wahrscheinlich immer noch etwas Dibenzal-mannit. Es gelang

¹⁾ B. 64, 505 [1931].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 153, 162 [1906]; C. 1906, II 22, 23.

³⁾ B. 23, Ref. 566 [1890]; Ann. Chim. Phys. [6] 22, 412 [1891].

⁴⁾ s. z. B. B. 27, 1524 [1894].

ihm aber nicht, ein reineres Produkt zu erhalten. 1899 stellten dann C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein⁵⁾ den Tribenzal-mannit auf dieselbe Weise wie Meunier dar. Die von ihnen gewonnene Verbindung zeigte ein Schmelzintervall von 213–218°. Ich wendete hier nun, statt der Salzsäure, zum ersten Male das Phosphor-pentoxyd als Kondensationsmittel an: Eine Mischung von 3 g Mannit und 5.5 g frisch destilliertem Benzaldehyd versetzte ich unter ständigem Reiben mit 3 g P₂O₅ in kleinen Portionen. Anfangs trat eine hellorange Farbe auf, die aber allmählich in dunkelbraun überging; dabei verwandelte sich die Masse in eine homogene Paste, deren Farbe plötzlich immer heller zu werden begann. Schließlich bildete sich nunmehr rasch der Tribenzal-mannit als weiße Verbindung. Die sehr hart gewordene Paste versetzte ich mit Wasser, um die gebildete Phosphorsäure zu entfernen, worauf sich ein ganz weißes Produkt abschied, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 224° schmolz. Ausbeute 50%.

0.1738 g Sbst.: 0.4618 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

Tribenzal-mannit. Ber. C 72.65, H 5.80. Gef. C 72.47, 72.86, H 5.86, 5.95.

Wenn man also Mannit und Benzaldehyd mittels Phosphor-pentoxyds kondensiert, erhält man das Tribenzal-Derivat sofort in reinem Zustande, was mit konz. Salzsäure als Kondensationsmittel offenbar nicht der Fall ist. Dies geht auch aus dem zu niedrigen Schmelzpunkt (207°) und zu geringen Kohlenstoff-Gehalt bei der Elementaranalyse hervor.

Ich habe dann den Tribenzal-mannit auch nach den Angaben Meuniers mit konz. Salzsäure dargestellt. Die Ausbeute war 50%, Schmp. 214°.

0.1654 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — Gef. C 71.23, H 5.98.

Ganz im Einklang mit den Erfahrungen Meuniers war also auch hier der Kohlenstoff-Gehalt zu niedrig.

Meine weiteren Untersuchungen über Kondensationen mittels Phosphor-pentoxyds hoffe ich später in meiner Dissertation zu veröffentlichen, sobald die experimentelle Arbeit beendet ist.

Leiden, 30. April 1931; Organ.-chem. Laborat. d. Universität.

242. Edward de Barry Barnett, John Alexander Low und Frank Carlisle Marrison: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (V. Mitteil.).

[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 10. April 1931.)

Es wurde bereits gezeigt¹⁾, daß 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron (I) in seinem Verhalten gegen organische Basen vom Brom-anthron verschieden ist. Um festzustellen, welche der beiden Methylgruppen für diese Verschiedenheit im Verhalten verantwortlich ist, wurden einige Versuche mit 2- und 3-Methyl-10-brom-anthron (II und III) ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß, obwohl beide Brom-anthrone bei Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin [Dimethyl-amino]-phenyl-Derivate (IV) liefern, nur die

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 305 [1899]; C. 1899, I 1210.

¹⁾ Barnett u. Marrison, B. 64, 535 [1931].