

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure spaltet diesen Äther beim Erhitzen (im Rohr bei 125° während 5 Stunden) zum *o*-Xylyljodid vom Schmp. 34° auf. Ausbeute fast quantitativ.

0.0940 g Sbst.: 0.0953 g AgJ.

C_8H_8J . Ber. J 54.74. Gef. J 54.79.

Es wird die Einwirkung des *symm.* Dichloräthyläthers, $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$, auf das Grignardsche Reagens untersucht.

Kiew, Universitätslaboratorium, Organ. Abteilung von Prof. Reformatzky.

148. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[16. Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. März 1910.)

In der nachstehenden Mitteilung beschreiben wir kurz einige Versuche, die wir, schon vor vielen Jahren begonnen, jetzt wieder von neuem aufgenommen haben; sie handeln von der gegenseitigen Einwirkung, die, unter dem Einfluß des Lichts, zwischen Alkoholen und Ketonen statthut und bilden gewissermaßen eine Fortsetzung unserer diesbezüglichen 6. Mitteilung¹⁾.

Aceton und Methylalkohol.

Ein Gemisch beider Körper, im Verhältnis von einem Teil des ersten zu zwei Teilen des letzteren, im ganzen 660 ccm, wurde während längerer Zeit belichtet. Das erhaltene Produkt haben wir zunächst auf dem Wasserbad und dann den hinterbliebenen Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gingen zuerst hauptsächlich die unverändert gebliebenen Substanzen über; bei der Destillation mit Wasserdampf hingegen ein Gemisch verschiedener Körper, die aus ihrer wäßrigen Lösung mittels kohlensaurem Kalium ausgesalzen wurden und zwischen 80° und 100° siedeten; wir haben dieselben bisher noch nicht weiter untersucht.

Hauptsächlich interessierte uns der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Anteil. Die hell rötlichbraune Lösung wurde ebenfalls mit kohlensaurem Kalium ausgesalzen und dann mit Äther behandelt. Der nach Abdunsten des Acetons bleibende Rückstand wurde in vacuo destilliert. Die Hauptmenge siedete unter 11 mm Druck bei 85–90°, zum Schluß stieg die Temperatur bis 110°. Unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert, ging

¹⁾ Diese Berichte 36, 1575 [1903].

die Hauptmenge (12 g) bei 177—180° über. Zur Analyse wurde bei 178° aufgefangen.

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 53.33, H 11.11.

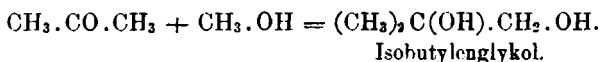
Gef. » 52.96, » 11.29.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel » $C_4H_{10}O_2$ «, d. h. einem Additionsprodukt von Methylalkohol und Aceton. Der Körper ist das von Nevole¹⁾ entdeckte, und von Wagner²⁾ ebenfalls untersuchte Isobutylenglykol, das nach den Angaben der Autoren bei 176—178° siedet.

Um die Identität desselben sicher festzustellen, haben wir, wie Wagner dies angibt, den Körper mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und hierbei Isobutyraldehyd erhalten. Letzterer seinerseits wurde mittels Silberoxyd oxydiert, und das charakteristische isobuttersaure Silber analysiert.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.32.

Wie man sieht, ist die zwischen Aceton und Methylalkohol statt-habende Reaktion zum Teil derselben Art, wie die teilweise zwischen Benzophenon und Benzylalkohol sich vollziehende, wobei, wie wir das schon früher³⁾ nachwiesen, das von Gardeur beschriebene Triphenylglykol entsteht:



Sie gehört dem Typus der gegenseitigen Oxydationen und Reduktionen an, die vom Licht so häufig begünstigt werden; besonders interessant ist sie aber, weil sie den einfachsten und grundlegenden Fall der Reaktion zwischen Alkoholen und Ketonen darstellt.

Aceton und Äthylalkohol.

Während des Sommers und Herbstes wurde ein Gemisch beider Körper, im Verhältnis von 1:2, im ganzen 2 l, belichtet. Die Anarbeitung war dieselbe wie im vorigen Fall; auch hierbei haben wir den mit Wasserdampf flüchtigen Anteil, der zwischen 80—180° überging, vorläufig außer Spiel gelassen. Uns interessierte hauptsächlich wieder der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Anteil. Derselbe, hell rötlich gefärbt, schwach sauer reagierend, wurde mit kohlensaurem Kali ausgesalzen und mit Äther behandelt. Der nach dem Entfernen des Äthers bleibende Rückstand sott unter 11 mm Druck zum größten Teil bei 80—85° (26 g); zum Schluß stieg die Temperatur von 85—110° (7.5 g). Nach mehrmaligem Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge bei 177° über.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 27, 63 [1877]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1232 [1888].

³⁾ Diese Berichte 36, 1577 und 1953 [1903].

Das so erhaltene Produkt stellt eine farb- und geruchlose, glycerinartige Flüssigkeit von süßlichem, zugleich aber bitter-brennendem Geschmack dar und hat die der Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ entsprechende Zusammensetzung.

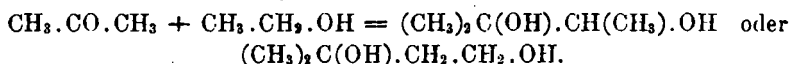
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 57.69, H 11.54.

Gef. » 57.88, » 11.83.

Bestätigt wurde diese Tatsache auch noch durch die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser.

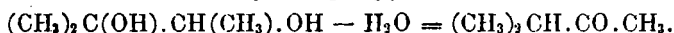
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Gew. 104. Gef. Mol.-Gew. 99, 103.

Auch in diesem Fall hat eine Anlagerung von Alkohol an Aceton statt; die Bildung des Glykols kann indessen in zwei verschiedenen Weisen vor sich gehen:



Unser Produkt war sicher ein Gemisch, trotz seines konstanten Siedepunkts; einen Beweis dafür haben wir in seinem Verhalten bei der Benzoylierung und gegenüber Phenylisocyanat. Die Untersuchung soll daher in größerem Maßstabe wiederholt werden. Es läßt sich jedoch schon jetzt mit Sicherheit behaupten, daß in dem von uns erhaltenen Produkt das Würtzsche Trimethyl-äthylenglykol, das der ersteren der beiden obigen Formeln entspricht und bei 177°) siedet, enthalten war.

Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhielten wir Aceton und Acetaldehyd. Den besten Beweis lieferte uns jedoch sein Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure. Das Trimethyl-äthylenglykol liefert hierbei Methyl-isopropyl-keton:



Indem wir unser Produkt mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) erhitzten und das erhaltene Destillat seinerseits wieder destillierten, um den flüchtigen Anteil in den ersten Teilen anzureichern, erhielten wir schließlich nach dem Aussalzen mit kohlensaurem Kalium ein Keton, welches als Methylisopropylketon angesprochen werden muß, insofern es uns ein Semicarbazon lieferte, das dem von Trasciatti²⁾ beschriebenen entspricht. Als Schmelzpunkt gibt derselbe 110° an; wir fanden 112° , als wir das Produkt aus Petroläther, woraus es sich in Gestalt von weißen, wolligen, fettglänzenden Nadelchen abscheidet, krystallisierten.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. C 50.35, H 9.09.

Gef. » 50.13, » 9.44.

¹⁾ Beilstein I, 264. ²⁾ Gazz. chim. Ital. 20, II, 92 [1899].

Als wir denselben Versuch mit einem aus Trimethyläthylen nach Wagner¹⁾ dargestellten Glykol ausführten, erhielten wir ebenfalls ein bei 112° schmelzendes Semicarbazon; dasselbe, zu gleichen Teilen mit dem obigen gemischt, zeigte genau denselben Schmelzpunkt.

Wir gedenken, wie wir schon sagten, diese Reaktion noch einmal in größerem Maßstabe auszuführen und eingehender zu untersuchen; auch scheint es uns nicht ohne Interesse zu sein, dieselbe auf andere Ketone, sowie auch Aldehyde und Alkohole, auszudehnen und so den allgemeinen Vorgang zu beobachten.

Aceton und Benzylalkohol.

In diesem Fall gelang es uns nicht, ein Anlagerungsprodukt der beiden Körper zu erhalten; es scheint hingegen, als ob nur die Oxydation des Benzylalkohols auf Kosten des Acetons statthabe, denn es bilden sich nur die beiden Hydrobenzoine:



Diese Reaktion entspricht gewissermaßen der, die sich unter dem Einfluß des Lichtes zwischen Benzaldehyd und Äthylalkohol abspielt, wobei bekanntlich aus dem Alkohol Acetaldehyd entsteht und aus dem Benzaldehyd unter Reduktion die Hydrobenzoine²⁾ sich bilden.

Auf das Reduktionsprodukt des Acetons, das in diesem Falle wahrscheinlich Isopropylalkohol gewesen sein wird, haben wir nicht weiter gefahndet.

Eine Lösung von 92 g Benzylalkohol in 185 g Aceton wurde während der Sommer- und Herbstmonate belichtet. Die erhaltene farblose Lösung, die zuerst auf dem Wasserbade vom Aceton, soviel wie möglich, getrennt wurde, haben wir dann unter vermindertem Druck (13 mm) destilliert, um den unverändert gebliebenen Benzylalkohol zu entfernen. Das hierbei übergegangene Produkt hatte den Sdp. 204—206°, und war reiner Benzylalkohol.

Der Rückstand von der Destillation im Vakuum, der sehr bald völlig krystallinisch erstarrte, wurde, nachdem er noch rasch mit Wasserdampf destilliert worden war, über Schwefelsäure getrocknet (31.6 g) und dann wiederholt in der Wärme mit Petroläther ausgezogen. Der weitaus größte Teil ist hierin unlöslich und besteht aus Hydrobenzoin, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in glänzenden, bei 137—138° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Für Hydrobenzoin wird der Schmp. 138° angegeben³⁾.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.47, » 6.88.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1234 [1888]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 1538 [1901].

³⁾ Beilstein II, 1100.

Der in heißem Petroläther lösliche Anteil bestand aus Isohydrobenzoin; anfangs aus Alkohol, dann weiter aus Benzol gereinigt, erhielten wir dasselbe in farblosen, bei 121° schmelzenden Tafeln. In der Literatur findet sich für diesen Körper der Schmp. 119—120° angegeben¹⁾.

Auch mit Äther und Aceton haben wir schon vor längerer Zeit Versuche angestellt, die wir jetzt wieder aufzunehmen gedenken. Es entsteht hierbei hauptsächlich eine bei 139—140° siedende Verbindung, über deren Zusammensetzung wir uns aber heute noch nicht mit völliger Sicherheit äußern können.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, der tatkräftigen Hilfe, die uns Hr. Dr. Hugo v. Pestalozza bei der jüngsten Wiederaufnahme dieser Studien angedeihen ließ, hier zu gedenken.

Bologna, 23. März 1910.

149. W. Manchot:

Über die Kondensation von Benzaldehyd mit Guajacol.

(Eingegangen am 21. März 1910.)

Die vor kurzem erschienene Arbeit von P. Danckworrt²⁾ über Kondensationen von Aldehyden mit Phenolen gibt mir Veranlassung, über einige Versuche auf dem gleichen Gebiet zu berichten. Nachdem Doebner³⁾ bereits versucht hat, die wegen ihres merkwürdigen, aber nur amorph erhältlichen Superoxydes interessante Guajaconsäure durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajacol und Kreosol zu synthetisieren, wobei er aber nur Harze erhalten konnte, sollte versucht werden, ob sich handlichere Körper mit ähnlichen Eigenschaften durch Kondensation von Guajacol und Kreosol mit aromatischen Aldehyden erhalten lassen. In der Tat konnte Reaktion der genannten Phenole mit einer Reihe von aromatischen Aldehyden leicht erzielt werden, jedoch waren in den meisten Fällen die Produkte trotz vielfach variierten Versuchsbedingungen ebenfalls von harziger Beschaffenheit, welche zu näherer Beschäftigung nicht einlud. Dagegen konnte in einem Falle, nämlich durch Kondensation von Benzaldehyd mit Guajacol ein schön krystallisiertes, wohl definiertes Produkt gewonnen werden, bei dem die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Guajacol zusammengetreten

¹⁾ Beilstein II, 1102. ²⁾ Diese Berichte 42, 4163 [1909].

³⁾ Arch. d. Pharm. 234, 610 [1896].