

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].

ist. Diese Feststellung erscheint nicht ohne Wert, wenn man bedenkt, wie spärlich das Material an krystallisierten Verbindungen auf diesem Gebiet ist. So waren bei Dankworths Versuchen »alle Körper amorph und konnten auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden, wie das ja hinlänglich bekannt ist«. Liebermann und Lindenbaum¹⁾ betonen die Schwierigkeit der richtigen Formulierung, welche die oftmals amorphe Beschaffenheit der Verbindungen und der Umstand bereiten, daß sehr verschiedene Formeln bei der Analyse nahezu denselben Prozenteu entsprechen, und ihre Erfahrungen mit Benzaldehyd und Pyrogallol, Resorcin und Phloroglucin, sowie mit Salicylaldehyd und Resorcin bestätigen dies. Dagegen haben sie vom Oxyhydrochinon aus eine Reihe schöner Produkte erhalten, welche aber durch Anhydrierung und Oxydation entstandene Fluorone sind. Hiernach ist die Bildung wohl definierter krystallisierter Hydroxy-triphenylmethane aus mehrwertigen Phenolen und aromatischen Aldehyden noch in keinem Fall beobachtet worden, und auch bei den einwertigen Phenolen scheint sie auf sehr wenige Fälle beschränkt zu sein. Hierher gehört die Kondensation von Anis- und Benzaldehyd mit Anisol nach Baeyer²⁾, sowie die von Benzaldehyd mit Kresol-methyläthern und *p*-Kresol³⁾.

Diguajacyl-phenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)]_2$.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Guajacol gelingt am besten nach der Baeyerschen Methode unter Benutzung der Erfahrungen von Feuerstein und Lipp⁴⁾.

5 g Guajacol (2 Mol.) und 2.2 g Benzaldehyd (1 Mol.) wurden in 10 g Eisessig gelöst und mit einer Kältemischung abgekühlt; hierzu wurde eine abgekühlte Mischung von 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Eisessig unter Umrühren allmählich zugesetzt und 5 Stunden in der Kälte (stets unter 0°) stehen gelassen. Die Mischung scheidet nichts ab, färbt sich aber dunkelrot. Beim Aufgießen auf Eis entstand ein rotes Öl, welches nach einigem Stehen zu einer schwach rosa gefärbten Masse erstarrte. Sie wurde mit Eiswasser zerrieben, ausgewaschen und auf Ton getrocknet, darauf in absolutem Alkohol gelöst und mit ein paar Tropfen Eisessig und etwas Zinkstaub versetzt. Nach einigen Tagen waren gelbliche Krystalle entstanden, die nach dem Abpressen auf Ton, mit kleinen Mengen Toluol gewaschen, farblos wurden. Nach abermaligem Zerreiben und Waschen mit Wasser zur Entfernung des Zinkacetats werden sie aus wenig heißem Toluol bis zum kon-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1177, 2728 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 1197 [1902].

³⁾ Feuerstein und Lipp, diese Berichte 35, 3252 [1902]; vergl. auch Claisen, diese Berichte 19, 3316 [1886].

⁴⁾ a. a. O.

stanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Man erhält so harte, völlige weiße Krystalle, Schmp. 148°. Während die Menge des Rohproduktes nahezu der Theorie entspricht, ist die Ausbeute an reiner Substanz wegen der umständlichen Reinigungsoperationen wechselnd; sie beträgt ca. 30% des Rohprodukts.

0.1028 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.0627 g Sbst.: 0.1728 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 0.6751 g CO₂, 0.1288 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 75.00,

H 5.95.

Gef. » 75.00, 75.16, 75.06, » 5.71, 6.11, 5.83.

Mol.-Gew. Sbst.: 0.2521 g, Benzol 11.92 g. Gefrierpunktniedrigung: 0.32°.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. M 336. Gef. M 350.

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung liegt Diguajacylphenylmethan vor. Die Substanz ist in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol und Toluol. Sie hat schwachen guajacol-ähnlichen Geruch. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie wie das Trianisylmethan v. Baeyers intensive Färbung. Diese ist bei völligem Luftausschluß orange, an der Luft wird sie — augenscheinlich durch Oxydation — intensiver rot. Ähnliche Erscheinungen geben die amorphen Kondensationsprodukte des Guajacols und Kreosols mit Salicylaldehyd, Vanillin und anderen aromatischen Aldehyden. Von kalter Natronlauge wird die Substanz gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt; sie enthält also freie Hydroxylgruppen. Mit ein paar Tropfen konzentrierter Natronlauge befeuchtet, werden die Krystalle allmählich blau. Eisenchlorid bewirkt in alkoholischer Lösung einen blaugrünen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Mit Kreosol und Benzaldehyd konnte nach dem gleichen Verfahren ein krystallisierbares Produkt nicht erhalten werden.

150. Fritz Weigert: Über chemische Lichtwirkungen. VI. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1910.)

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über Gasabsorptionen in belichteten Farbstofflösungen¹⁾ machte ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. Saveanu einige Beobachtungen, welche erst später in dessen Dissertation mitgeteilt werden sollen. Mit Rücksicht auf die im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Bemerkungen Gebhards²⁾ möchte

¹⁾ Diese Berichte 43, 164 [1910]. ²⁾ Diese Berichte 43, 751 [1910].