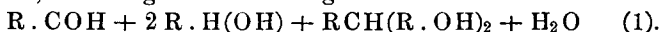


Arabinsäure. Ihre Formel ist allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt, aber ihre Spaltung durch verdünnte Säuren, wobei Arabinose vielleicht neben Arabonsäure oder einer ähnlichen Säure entsteht, erinnert durchaus an die zuvor beschriebene Zerlegung der Maltobionsäure.

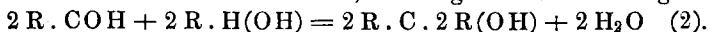
### 371. A. Russanow: Ueber Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol und Thymol.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Untersuchungen im Laboratorium des Prof. Baeyer<sup>1)</sup> hatten ergeben, dass Aldehyde der Fettreihe, Methylaldehyd, Paraldehyd und Chloral unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinnchlorid sich mit Anisol, Phenol und Thymol zu dreifach substituirten Methanen condensiren, nach folgender Gleichung:



Es schien somit, dass ein solcher Verlauf der Reaction allgemein sich zeigen würde; allein Michael erhielt<sup>2)</sup> als Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol, Resorcin und andere Körper offenbar complicirter Natur, woraus er schloss, dass aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd mit Phenolen in der Weise reagiren, dass zwei Moleküle Aldehyd sich mit zwei Molekülen Phenol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser binden, wie folgendes Schema zeigt:



Indess boten die von Michael erhaltenen Körper keine vollständige Garantie dessen, dass sie rein waren, da dieselben amorph oder sehr schwer löslich waren und deshalb nicht genügend rein erhalten werden konnten, so dass die Richtigkeit der Schlussfolgerungen Michael's bezweifelt werden mussten, und in der That hatte Etti<sup>3)</sup> schon früher gezeigt, dass ein so complicirtes Aldehyd, wie Vanillin mit Pyrogallol und Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure nach Gleichung (1) reagire und reine, krystallinische Condensationsproducte gebe. Die Untersuchungen Claisen's<sup>4)</sup> über den Verlauf der Reactionen

<sup>1)</sup> Ter-Meer, vergl. diese Berichte VII, 1200, 1201; Jäger, diese Berichte VII, 1197; Steiner, diese Berichte XI, 287; Fabiny, diese Berichte XI, 283.

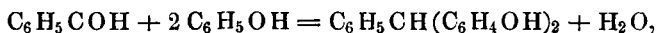
<sup>2)</sup> Michael, Amer. Journ. 5, 338; Michael, Ryder, Amer. Journ. 9, 130.

<sup>3)</sup> Monath. d. Chem. 3, 638.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

von Benzaldehyd und Paraldehyd mit  $\beta$ -Naphthol zeigen ebenfalls, dass beide Aldehyde mit dem Naphthol vollkommen analog unter einander, nach Gleichung (1) reagiren.

Mit Rücksicht auf diese eben erörterten Umstände schlug mir Prof. Beilstein vor, die Frage über die Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Phenolen nochmals einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die von mir erhaltenen Resultate zeigen, dass unter Einwirkung von Schwefelsäure die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phenol oder Thymol nach Gleichung (1) verlaufe, indem mit Phenol der Benzaldehyd sich zu dem schon bekannten *p*-Dioxytriphenylmethan verbindet:



mit Thymol aber ein neues Product, Dithymolphenylmethan giebt:



Daher glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Condensation der Aldehyde mit Phenolen in der Fettreihe und in der aromatischen Reihe dieselbe ist und durch Gleichung (1) ausgedrückt werden kann.

### Benzaldehyd und Phenol.

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phenol geht schon in Gegenwart der geringsten Mengen Schwefelsäure, wenn auch sehr langsam vor sich. Zur Darstellung grösserer Mengen wurde zweckmässig folgendermaassen verfahren:

Je 10 g Benzaldehyd (1 Molekül) und 17.8 g Phenol (2 Moleküle) wurden tropfenweise mit 4—5 ccm Schwefelsäure (4 Volumen Säure mit 1 Volumen Wasser) versetzt, und zwar zunächst 1—2 ccm, wobei sich die Mischung stark erwärmt und roth wird, und dann nach Erkalten unter stetigem Umschütteln das übrige. Nach Verlauf von ein paar Stunden wurde das schmierige, zähe Product in Wasser gegossen, wiederholt mit kaltem und nachher siedendem Wasser gewaschen, event. mit Wasserdampf zum Verjagen der Reste von Benzaldehyd und Phenol abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, von demselben abgeschieden, trocken gelassen und zerkleinert. Die resultirende Masse löst sich in Alkalien unter Färbung, gleich der des Aurins, und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden; löst sich auch in den meisten Lösungsmitteln und krystallisirt nicht. Zur Reinigung wurde es mehrere Male mit Benzol gewaschen, darauf der helle Rückstand aus schwacher Essigsäure umkrystallisirt, mehrere Male aus Alkohol mit Wasser ausgefällt und schliesslich aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug aus 60 g Benzaldehyd 35 g krystallinisches Product.

Die auf angegebene Weise gereinigte Substanz bestand aus schönen glänzenden, langen und dünnen Nadeln, unter dem Mikroskop vierkantig mit geraden Winkeln; der Schmelzpunkt lag bei  $160-161^{\circ}$ . Für *p*-Dioxytriphenylmethan giebt O. Fischer denselben Schmelzpunkt und Krystallform an; die übrigen Eigenschaften sind wenig bekannt. Die Krystalle waren gelblicher Farbe, wenn sie nicht aus Weingeist mit Wasser ausgefällt, sondern nur umkrystallisirt waren.

Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben die Krystalle bei der Analyse:

- I. 0.3928 g Substanz gaben 1.1836 g Kohlensäure und 0.2058 g Wasser.  
 II. 0.2719 g Substanz gaben 0.8213 g Kohlensäure und 0.1432 g Wasser.

|   | Berechnet<br>für $C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2$ | Gefunden |            |
|---|---|----------|------------|
|   |   | I.       | II.        |
| C | 82.60 <sup>1)</sup>                     | 82.17    | 82.37 pCt. |
| H | 5.79                                    | 5.82     | 5.84 »     |

Die Substanz ist schon in der Kälte in Alkohol, Essigsäure und Chloroform löslich, schwer löslich in der Kälte in Benzol, leicht beim Erwärmen, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Alkalien lösen die reinen Krystalle farblos, beim Stehen wird die Lösung in Folge eintretender Oxydation roth. Als charakteristisch kann man die Reaction mit Brom bezeichnen: im Proberohre mit Bromwasser schwach erhitzt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, färbt sich die Lösung durch wenige Tropfen Alkali schön blau. Zur weiteren Charakterisirung wurden zwei Ester und ein Nitroproduct dargestellt.

*p*-Dioxytriphenylmethanessigester,  $C_6H_5CH(C_6H_4OC_2H_3O)_2$ .

1 Theil Substanz, 4 Theile Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat wurden 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser und Aetznatron bearbeitet, mit Wasser gewaschen, ein paar Mal aus warmem wässrigem Aceton und schliesslich aus wässrigem Aceton beim freien Verdunsten auskrystallisirt. Die resultirenden Krystallschuppen, bestehend aus rhombischen Täfelchen, schmolzen bei  $109-111^{\circ}$  und gaben bei der Analyse, über Schwefelsäure getrocknet:

- I. 0.3852 g Substanz gaben 1.078 g Kohlensäure und 0.1953 g Wasser.  
 II. 0.3687 g Substanz gaben 1.0306 g Kohlensäure und 0.1618 g Wasser.

|   | Berechnet<br>für $C_6H_5CH(C_6H_4OC_2H_3O)_2$ | Gefunden |            |
|---|---|----------|------------|
|   |   | I.       | II.        |
| C | 76.66   | 76.32    | 76.23 pCt. |
| H | 5.55  | 5.63     | 5.66 »     |

Der Ester ist löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

<sup>1)</sup> Das Product von Michael muss enthalten C = 85.71, H = 5.49.

*p*-Dioxytriphenylmethanbenzoëster,  
 $C_6H_5CH(C_6H_4OC_6H_5CO)_2$ .

3 g Substanz wurden mit 5 g Benzoylchlorid 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt, das überschüssige Benzoylchlorid mit Wasser zersetzt, das Product mit Aetnatron und Wasser gewaschen und mehrmals aus starkem, siedendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die erhaltenen feinen Krystalle, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln, zeigten den Schmelzpunkt  $129-130^\circ$ , erstarrten nach dem Schmelzen zu einer nicht krystallinischen Masse. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

0.3525 g Substanz gaben 1.055 g Kohlensäure und 0.1614 g Wasser.

| Berechnet                         |       | Gefunden   |
|-----------------------------------|-------|------------|
| für $C_6H_5CH(C_6H_4OC_6H_5CO)_2$ |       |            |
| C                                 | 81.81 | 81.62 pCt. |
| H                                 | 4.95  | 5.08 »     |

In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Weingeist, ist der Benzoësäureester leicht löslich.

Dinitrodioxytriphenylmethan,  $C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$ .

Die Nitrirung wurde in Eisessiglösung ausgeführt. Eine Lösung von 3 g Dioxytriphenylmethan in 15 g Eisessig wurde allmählich, unter Vermeidung von starker Erwärmung, mit einer Mischung von 3 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.50) mit dem gleichen Gewicht Eisessig versetzt, sogleich in viel Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag sorgfältig gewaschen und abgesaugt, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt oder in Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt und endlich mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bestand aus feinen, zusammengesetzten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe, welche bei  $133-134^\circ$  schmolzen.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben 0.435 g der Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, 30.75 cem Stickstoff bei 777.5 Barometerhöhe und Temperatur von  $24^\circ$ .

| Ber. für $C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$ |      | Gefunden  |
|------------------------------------|------|-----------|
| N                                  | 7.65 | 8.09 pCt. |

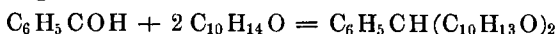
Hinsichtlich der Lage der Nitrogruppen dürfte man die sehr wahrscheinliche Vermuthung aussprechen, dass sie sich in den beiden Benzolkernen in der Orthostellung zu den Hydroxylgruppen befinden.

Dithymolphénylmethan,  $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$ .

Die Reaction zwischen Thymol und Benzaldehyd unterscheidet sich von derjenigen mit Phenol insofern, dass im ersteren Falle sich viele harzigen Nebenproducte bilden, welche hier in viel geringerer Menge auftreten, so dass die Condensation mittels Schwefelsäure sich

als eine gute Darstellungsmethode der zu beschreibenden complicirten Phenole erwiesen hat.

Eine Mischung von 20 g Benzaldehyd (1 Mol.) mit der äquivalenten Menge Thymol (2 Mol.) wurde mit 10 ccm Schwefelsäure (4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) zersetzt, und zwar zuerst tropfenweise 5 ccm und nach einigem Erkalten der sich stark erhitzten und dick gewordenen Masse die übrigen 5 ccm, unter stetigem Umschütteln. Nach mehreren Stunden ist das Gemisch vollständig erkaltet und stellt eine sehr harte braune Masse dar. Aus dem Kolben herausgenommen (wozu letzterer zerschlagen werden musste), wurde dieselbe anfangs mit kaltem, später mit kochendem Wasser gewaschen, der geringe Rest von Thymol mit Wasserdampf abdestillirt, das Product abfiltrirt und zum Trocknen stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 68 g statt 73 g, welche nach der Gleichung:



zu erwarten waren. Bei Condensation von 1 Mol. Aldehyd mit nur 1 Mol. Thymol müsste die Ausbeute nur 45 g betragen und viel unzersetztes Thymol enthalten, was hier nicht der Fall war. Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus 75—80procentigem Alkohol umkrystallisirt, wobei je nach der Dauer der Krystallisation entweder kleine oder grosse dünne rhombische Tafeln entstehen. Die Reinigung kann auch durch Umkrystallisiren aus Benzol geschehen. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 145.5—146.5°. Die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirte Substanz enthält Krystallisations-Alkohol oder -Benzol, wie ich weiter unten zeigen werde.

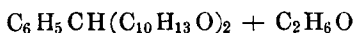
Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100—110° getrockneten Substanz gab:

- I. 0.2492 g Substanz gaben 0.7595 g Kohlensäure und 0.1840 g Wasser.
- II. 0.2510 g Substanz gaben 0.7660 g Kohlensäure und 0.1866 g Wasser.
- III. 0.2018 g Substanz gaben 0.6155 g Kohlensäure und 0.1497 g Wasser.

| Berechnet nach der Formel   | Gefunden |       |        |
|---|----------|-------|--------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O})_2$ | I.       | II.   | III.   |
| C   | 83.50    | 83.12 | 83.26  |
| H   | 8.25     | 8.20  | 8.26   |
|   |          |       | 8.24 » |

Der Körper löst sich farblos in Alkalien; durch Kaliumhypermanganat färbt sich die Lösung grün. Mit Brom wird dieselbe Reaction wie beim Dioxypentaphenylmethan beobachtet; mit Bromwasser unter Erwärmen übergossen, mit Wasser gewaschen, giebt die Lösung des Productes in Alkohol durch Zusatz von Alkali Blaufärbung. In Chloroform, Ligroin, Essigsäure ist der Körper leicht löslich.

Wie ich schon erwähnte, krystallisirt der Körper aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallisations-Alkohol



und verliert diesen Alkohol sehr leicht schon beim Liegen an der Luft, wodurch der Beweis der Formel sehr erschwert wird. Die Gegenwart des Alkohols wurde in folgender Weise nachgewiesen: Die aus Alkohol ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und ein paar Tage an der Luft liegen gelassen, um sicher zu sein, dass dieselben keinen mechanisch mitgerissenen Alkohol enthalten; darauf wurden 15 g der trockenen Krystalle in einem Kölbchen mit Ableitungsröhr und wassergekühlter Vorlage im Luftbade auf  $110-120^{\circ}$  erhitzt, wobei im vorgestellten Proberöhr sich ungefähr 1 ccm Flüssigkeit sammelte; dieselbe hatte den charakteristischen Alkoholgeruch und brannte mit schwach leuchtender Flamme.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung bei  $100-110^{\circ}$  gab:

- I. Die Krystalle hatten mehrere Tage an der Luft gelegen:  
0.5022 g Substanz gaben beim Trocknen einen Verlust von 0.0459 g.
- II. Die Krystalle hatten 24 Stunden an der Luft gelegen:  
1.6729 g Substanz verloren beim Trocknen an Gewicht 0.1529 g.

|   | Berechnet | Gefunden |           |
|---|-----------|----------|-----------|
| für $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2 + C_2H_6O$ |           | I.       | II.       |
| $C_2H_6O$                                 | 10.59     | 9.13     | 9.52 pCt. |

Die gefundenen Zahlen weichen wesentlich von den theoretischen ab; das Minus mochte herrühren von einer theilweisen Verwitterung. Um diesen Fehler in Rechnung bringen zu können, wurde noch ein Versuch angestellt: Von der krystallisirten gut gereinigten Substanz, welche 24 Stunden zwischen Fliesspapier gelegen hatte, wurde ein Theil auf einem Uhrglase abgewogen, an der Luft liegen gelassen und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust bestimmt.

0.5898 g Substanz verloren Gewicht:

|   |          |                        |
|---|----------|------------------------|
| nach 1 Stunde . . . . .                   | 0.0178 g | entsprechend 3.02 pCt. |
| » 2 Stunden . . . . .                     | 0.0008 » | » 0.13 »               |
| » 2 » . . . . .                           | 0.0004 » | » 0.07 »               |
| » 24 » . . . . .                          | 0.0082 » | » 1.39 »               |
| beim Trocknen bei $100^{\circ}$ . . . . . | 0.0510 » | » 8.65 »               |

Summa: 0.0782 g entsprechend 13.26 pCt.

Aus diesen Zahlen ist aber ersichtlich, dass der erste Verlust durch mechanisch beigemengten Alkohol bedingt war, denn die darauf folgenden Wägungen zeigen gleichmässige, nur unbedeutend Verluste. Wenn man die ersten 3.02 pCt. als von mechanisch beigemengtem Alkohol herrührend eliminiert, erhält man durch Vermischung der übrigen Grössen eine der theoretischen Menge sehr nahe liegende Zahl, 10.24 pCt.  $C_2H_6O$  (berechnet nach oben angegebener Formel: 10.59 pCt.  $C_2H_6O$ ).

Aus Benzol krystallisirt das Dithymolphenylmethan ebenfalls in glänzenden Tafeln, unter dem Mikroskop betrachtet länglich und recht-

eckig<sup>1)</sup> und enthält, wie erwähnt, ein halbes Molekül Krystallisationsbenzol, dessen Gegenwart ich analog derjenigen des Alkohols nachwies. Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren aber das Benzol leicht beim Erwärmen. Die Zusammensetzung der Krystalle ergibt sich aus folgenden Bestimmungen:

I. 1.4393 g Krystalle, welche lange Zeit an der Luft gelegen hatten, verloren bei 100—110° 0.13 g.

II. Die Krystalle hatten 24 Stunden an der Luft gelegen; 1.1271 g davon zeigten nach einwöchentlichem Liegen an der Luft keinen Gewichtsverlust (0.0002 g); nach dem Trocknen bei 100—110° verloren dieselben 0.1058 g.

| Berechnet   |      | Gefunden |           |
|---|------|----------|-----------|
| für $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O})_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ |      | I.       | II.       |
| $\text{C}_6\text{H}_6$  | 9.13 | 9.03     | 9.38 pCt. |

Zur Feststellung des phenolartigen Charakters des Dithymoltriphenylmethans wurde dessen Essigsäureester dargestellt.

Dithymolphenylmethanessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ .

2 Theile aus Alkohol umkrystallisiertes Dithymolphenylmethan, 4 Theile Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat wurden 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser, nachher mit Aetznatron bearbeitet, mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Die kleinen glänzenden rhombischen Krystalle hatten einen Schmelzpunkt von 125—126°.

0.1801 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung 0.5178 g Kohlensäure und 0.1245 g Wasser.

| Berechnet  |       | Gefunden   |
|--|-------|------------|
| für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ |       |            |
| C  | 78.80 | 78.47 pCt. |
| H  | 7.62  | 7.68 „     |

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigsäure.

Nachdem ich diese Arbeit fürs Erste abgeschlossen, hoffe ich in nächster Zeit constatiren zu können, dass auch die nitrirten Phenole sich in derselben Weise mit Aldehyden condensiren lassen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Beilstein, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt ist, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

St. Petersburg, den  $\frac{15.}{3.}$  Juli 1889.

Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts.

<sup>1)</sup> Einmal erhielt ich es auch in Form von vierkantigen rechtwinkligen Nadeln, stellte aber die Bedingungen einer solchen Krystallisation nicht fest.