Der chemische Vorgang bei der Reduction besteht in Anlagerung zweier Wasserstoffatome und Abspaltung einer Molekel Ammoniak:

Das Ammoniak fand sich in der wässrigen Schicht des Röhreninhaltes an die gebildeten Säuren des Phosphors gebunden; durch Destillation mit Natriumhydroxyd wurde es in Freiheit gesetzt und im Destillate in üblicher Weise nachgewiesen.

Vor der Hand ist es noch nicht gelungen, ein Diphenyltetrahydrooxytriazin zu isoliren. Diesbezügliche und sonstige an diese Arbeit anschliessende Versuche sollen noch angestellt werden.

II. Notiz über die Darstellung von Cuminoïn und Cuminil;

von *Heinrich Biltz* und *Carl Stellbaum*.

Während die Darstellung von Benzoin ein sicheres Schulpräparat bildet, hat es von jeher Schwierigkeiten gemacht, Cuminoïn zu gewinnen. Fast Jeder, der Cuminoïn brauchte, hat wohl diese Unbequemlichkeiten empfunden und an den Vorschriften¹⁾ zu bessern gesucht. Auch uns ist es so gegangen; wir waren eine Zeit lang sogar in der unangenehmen Lage, bei zahlreichen Darstellungsversuchen überhaupt kein Cuminoïn mehr zu erhalten, trotzdem wir vorher aus einem anderen älteren inzwischen verbrauchten Präparate von Cuminaldehyd, das aus

¹⁾ M. Bösler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 323 (1881); O. Widmann, ebenda **14**, 609 (1881); E. Hoffmann, ebenda **23**, 2064 (1890); A. Smith, ebenda **26**, 63 (1893).

der Fabrik von Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig stammte, regelmässig Cuminoïn in befriedigender Ausbeute bekommen hatten. Wir probirten Cuminaldehyd und Kaliumcyanid verschiedener Firmen; aber ohne jeden Erfolg. Auch eine Fractionirung des Aldehyds im Vacuum unmittelbar vor dem Versuche half nichts. Schliesslich stellten wir fest, dass eine Reinigung des Cuminaldehyds über die Kaliumhydrosulfitverbindung ein Cuminaldehydpräparat lieferte, das sich wieder in Cuminoïn überführen liess. Die Cuminoïnsynthese ist also ein äusserst empfindlicher Vorgang, bei dem die minimalen, ihrem Wesen nach uns unbekannten Verunreinigungen, die durch die genannte Reinigungsmethode sich entfernen lassen, vollkommen die Umsetzung stören können. Vielleicht ist dieselbe Schwierigkeit, die die Verwendung der neueren Cuminaldehydpräparate zu bieten scheint, auch anderweitig beobachtet worden, so dass die Mittheilung unserer Erfahrungen erwünscht sein mag. Der käufliche Cuminaldehyd wurde in der Weise gereinigt, dass je 50 g in einer starkwandigen Flasche mit je 250 g Kaliumhydrosulfitlösung (200 g Kaliumhydroxyd, 800 g Wasser, mit Schwefeldioxyd gesättigt) andauernd geschüttelt wurden, wobei die Masse bald zu einem weissen Brei kleiner Krystallblättchen erstarrte. Der Krystallbrei wurde nach 24 Stunden abgesaugt, zuerst mit Kaliumhydrosulfitlösung und dann reichlich mit Alkohol und Aether gewaschen; dies machte keine Schwierigkeiten, da die gebildeten Kryställchen genügend grobkörnig waren. Je 50 g der lufttrocknen Verbindung wurden mit 20 g wasserfreiem Natriumcarbonat der Wasserdampfdestillation unterworfen; das wässrige Destillat wurde mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Der Rückstand des Aetherauszuges wurde im Vacuum destillirt. Wiedergewonnen wurden 95 pC. des angewandten Aldehyds.

Zur Ueberführung in Cuminoïn wurden je 20 g des so gereinigten Cuminaldehyds mit 40 g Alkohol verdünnt und mit einer Lösung von 4 g reinem Kaliumcyanid in 8 g Wasser versetzt. Die Mischung wurde in einem dicht über einer Asbestplatte schwebenden Kölbchen $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss in

gelindem Sieden erhalten. Dann wurde sie in einem Bechergläschen unter beständigem Rühren und Ankratzen der Wände mit Wasser gekühlt, wobei sie zu einem Brei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt und die Lauge nochmals mit 5 g Kaliumcyanid gekocht, worauf beim Abkühlen eine zweite, geringere Krystallabscheidung erfolgte.

Aus den Mutterlaugen liessen sich durch Wasserdampfdestillation etwa 10 pC. des angewandten Aldehyds wieder gewinnen. Das Cuminoïn war nach zweimaligem Krystallisiren aus Alkohol rein und schmolz bei 101°. Die Ausbeute betrug 30—35 pC., stieg aber, wenn kleinere Portionen angesetzt wurden.

Zur Oxydation zu Cuminil wurden je 2,2 g Cuminoïn, 0,5 g Chromsäureanhydrid, 5 ccm wasserfreie Essigsäure eben aufgekocht, wobei sofort Grünfärbung der Lösung eintrat. Beim Abkühlen krystallisirte die Hauptmenge Cuminil aus; der Rest wurde aus der Mutterlauge mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gefällt. Nach zweimaligem Krystallisiren wurden etwa 80 bis 85 pC. reines Cuminil erhalten. Das Verfahren ist im Wesentlichen das bekannte.