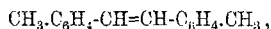


Wird die Eisessiglösung des Körpers mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht durch Wasserabspaltung p-Dimethylstilben,



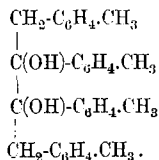
vom Schmelzp. 176—177°.

Die bei der Reduction abgeschiedenen, in Alkohol schwer löslichen Flocken gaben nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol rein weisse Krystalle vom Schmelzp. 226°.

0,1264 g gaben 0,3967 CO₂ und 0,0902 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃₂ H ₃₄ O ₂	
C	85,28	85,61
N	7,61	7,99

Das analytische Ergebniss und der hohe Schmelzpunkt machen es wahrscheinlich, dass der Körper das Pinakon von folgender Formel ist:



Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol;

von *H. Wiechell*.

*Dianisyl*dichloräthan, (CH₃O.C₆H₄)₂=CH-CHCl₂.

Bei der Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol muss die Schwefelsäure mit Eisessig verdünnt werden, weil sie anderenfalls sulfurirend wirkt.

Zu einer Mischung von 90 g Dichloracetal und 120 g Anisol mit 100 g Eisessig lässt man 250 g concentrirte Schwefelsäure tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln zufließen, indem man darauf achtet, dass die Temperatur des

Reaktionsgemisches 50⁰ nicht übersteigt; dasselbe wird darauf zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt; sobald dieselbe eingetreten ist, wird das feste Product durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig 50 procentigem Alkohol gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Ausbeute etwa 80 pC. der theoretischen.

Das Dianisylchloräthan krystallisirt in sternförmig gelagerten Prismen vom Schmelzp. 113⁰; es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Ligroin.

0,188 g gaben 0,1722 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{16}Cl_2O_2$	
Cl	22,8	22,65

Dianisylmonochloräthylen, $(CH_3O.C_6H_4)_2-C=CHCl$.

Dasselbe wird aus dem soeben beschriebenen Körper durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellt; aus Alkohol krystallisirt es in bläulich schimmernden Lamellen vom Schmelzpunkt 76⁰ und ist schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute etwa 94 pC. der Theorie.

0,3166 g gaben 0,1634 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{16}ClO_2$	
Cl	12,91	12,76

p-Dimethoxytolan, $CH_3O.C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4.OCH_3$.

20 g Dianisylmonochloräthylen werden mit einem Ueberschuss an Natriumäthylatlösung etwa sechs Stunden lang im Rohre auf 180—200⁰ erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird das Reactionsproduct zur Entfernung anorganischer Bestandtheile mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält farblose Blättchen vom Schmelzp. 142⁰, schwer löslich in Aether und Ligroin. Ausbeute 55 pC.

0,1159 g gaben 0,3412 CO₂ und 0,0650 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	
C	80,64	80,3
H	5,93	6,28

Das *Dibromid* ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Eisessig in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpt. 197°.

0,1228 g gaben 0,1156 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ Br ₂	
Br	40,16	39,84

Das *Tetrachlorid* entsteht beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Tolans und krystallisirt daraus in Würfeln vom Schmelzpt. 169°, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

0,2054 g gaben 0,3122 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ Cl ₄	
Cl	37,32	37,58

Desoxyanisoin, CH₃O.C₆H₄.CH₂.CO.C₆H₄.OCH₃.

5 g p-Dimethoxytolan werden mit etwa 150 g Eisessig übergossen; hierzu lässt man ein Gemisch von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 5 g Wasser langsam zutropfen und erwärmt darauf einige Stunden auf 40—50°. Wenn vollständige Lösung des Tolans eingetreten ist, wird das violett gefärbte Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Product zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Desoxyanisoin bildet schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin; der Schmelzpunkt liegt bei 108—109°, also 13—14° höher als Rossel¹⁾ angegeben hat. Ausbeute etwa 67 pC.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. **151**, 40 und 42.

I. 0,1100 g gaben 0,3021 CO₂ und 0,0625 H₂O.II. 0,1410 g „ 0,3870 CO₂ „ 0,0822 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	I.	II.
C	74,97	74,91	74,87
H	6,29	6,36	6,52

Das *Oxim* des Desoxyanisoins, dargestellt durch Kochen des letzteren mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 125°.

0,1912 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂	
N	5,17	5,29

Anisilmonoxim, CH₃O.C₆H₄-C(NO₂)-CO-C₆H₄.OCH₃.

Dasselbe wurde aus Desoxyanisoïn nach der Claisen'schen Methode²⁾ dargestellt und durch Krystallisiren aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 138° erhalten. Stierlin³⁾, welcher es aus Anisil und Hydroxylamin gewann, fand den Schmelzp. 130°.

0,2068 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄	
N	4,92	5,25

Dianisyl oxyäthan, CH₃O.C₆H₄-CH₂-CH(OH)-C₆H₄.OCH₃.

Dieser Körper, welchen man auch als *p*-Dimethoxytoluylenhydrat bezeichnen könnte, wurde durch Reduction von Desoxyanisoïn mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt und krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 170°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1872 g gaben 0,5106 CO₂ und 0,1213 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	
C	74,38	74,40
H	7,03	7,25

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 656.³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 379.

p-Dimethoxystilben, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$.

Zur Darstellung des Stilbens wird das vorher beschriebene Dianisyloxyäthan in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure versetzt. Das nach kurzer Zeit ausgeschiedene Product wurde aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpt. 212° erhalten. Derselbe Körper wurde vor Kurzem von Kopp⁴⁾ auf anderem Wege gewonnen; er giebt den Schmelzpt. 211° an.

0,1683 g gaben 0,4924 CO_2 und 0,1022 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$	
C	79,96	79,81
H	6,72	6,80

Das *Dibromid* krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in feinen Nadeln vom Schmelzpt. 145° , schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

I. 0,1254 g gaben 0,1182 AgBr.

II. 0,1067 g „ 0,0996 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$	I.	II.
Br	39,97	40,11	39,73

Die Condensation des Dichloracetals mit Phenetol und die Ueberführung des Condensationsproductes in Tolanderivate stimmen hinsichtlich ihrer Darstellung vollkommen überein mit den Gliedern der vorstehend beschriebenen Reihe; es sollen daher die erhaltenen neuen Producte nur kurz charakterisirt werden.

Diphenetyldichloräthan, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4)_2\text{=CH-CHCl}_2$.

Concentrisch gruppirte Nadeln aus einem Gemisch von Alkohol und Aether; schmilzt bei 72° und ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

I. 0,1347 g gaben 0,1135 AgCl.

II. 0,2241 g „ 0,1879 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$	I.	II.
Cl	20,91	20,83	20,73

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 603.

Diphenetylmonochloräthylen, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2=C=CHCl$.

Glänzende Schüppchen vom Schmelzpt. 67° , leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,0757 g gaben 0,0369 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{19}O_2Cl$	
Cl	11,71	12,05

p-Diäthoxytolan, $C_2H_5O.C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4.OC_2H_5$.

Der Körper krystallisirt aus Essigsäure in bis 5 cm langen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpt. 162° , leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln.

0,3425 g gaben 1,0170 CO_2 und 0,2066 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{18}O_2$	
C	81,16	81,00
H	6,82	6,75

Das *Dibromid* krystallisirt aus Eisessig in flachen Nadeln vom Schmelzpt. 210° .

0,1132 g gaben 0,1004 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{18}O_2Br_2$	
Br	37,44	37,74

Das *Tetrachlorid* bildet Krystalle vom Schmelzpt. 172° , ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0,1868 g gaben 0,2638 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{18}O_2Cl_4$	
Cl	34,76	34,92

Desoxyphenetoin, $C_2H_5O.C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_4.OC_2H_5$.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 102° ; schwer löslich in Ligroin.

0,1864 g gaben 0,5185 CO₂ und 0,1161 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₀ O ₃	
C	76,02	75,88
H	7,09	6,97

Das *Oxim* wird durch Krystallisiren aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpt. 119° erhalten; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,2070 g gaben 8,64 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	
N	4,69	4,74

Phenetilmonoxim, C₂H₅O.C₆H₄-C(NO₂)-CO-C₆H₄.OC₂H₅.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpt. 136°; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, weniger in Alkohol und Ligoïn.

0,2113 g gaben 8,58 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	
N	4,48	4,63

Diphenetyloxyäthan, C₂H₅O.C₆H₄-CH₂-CH(OH)-C₆H₄.OC₂H₅.

Feine, weisse Nadeln vom Schmelzpt. 147°, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

0,1998 g gaben 0,5514 CO₂ und 0,1356 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₂ O ₃	
C	75,48	75,28
H	7,75	7,60

p-Diäthoxystilben, C₂H₅O.C₆H₄-CH=CH-C₆H₄.OC₂H₅.

Der Körper bildet feine Nadeln und schmilzt bei 207°; mässig löslich in Benzol, sonst schwer löslich.

0,1217 g gaben 0,3591 CO₂ und 0,0834 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	
C	80,55	80,49
H	7,52	7,67

Das *Dibromid* krystallisirt aus Alkohol in bei 192° schmelzenden Nadeln.

0,1596 g gaben 0,1408 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{20}O_2Br_2$	
Br	37,35	37,54

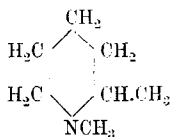
Ueber die Constitution des Dimethylpiperidins und seiner Homologen;

von *A. Ladenburg*, *M. Mugdan* und *O. Brzostowicz*;

mitgetheilt von *A. Ladenburg*.

(Eingelaufen am 22. Mai 1894.)

Bekanntlich hat A. W. v. Hofmann gezeigt, dass die Methylierung des Piperidins den von ihm vordem aufgestellten Regeln zuwiderläuft, indem das Piperidin, welches zweifellos eine secundäre Base ist, zwei Atome Wasserstoff gegen Methyl austauscht und so das unzersetzt flüchtige Dimethylpiperidin $C_8H_{14}N(CH_3)_2$ liefert. Die Erklärung dieser bemerkenswerthen Thatsache glaubte Hofmann dadurch geben zu können, dass er annahm, das zweite Methyl sei in den Kern getreten, d. h. an Kohlenstoff gebunden und er gab daher dem Dimethylpiperidin etwa folgende Formel:



Ich habe dagegen ausgeführt, dass diese Formel unmöglich richtig sein könne, weil sonst das Dimethylpiperidin mit einem methylieren Pipecolin identisch sein müsse, was thatsächlich nicht der Fall ist, und weil auch das ganze Verhalten des Dimethylpiperidins gegen die Hofmann'sche Auffassung spricht. Ich schlug die folgende Formel vor: