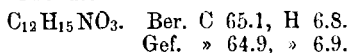


Stunden farblos wird. Die Elektrolyse ist beendet, wenn dann eine herausgenommene Probe mit Ammoniak gefällt eine rein weisse Fällung ergibt, die sich durch ihren Schmp. circa  $55^{\circ}$  als Hydrocotarnin erweist. Bemerkenswerth ist hierbei, dass trotz Anwendung von Rohcotarnin durch die Elektrolyse sofort ein reines Hydrocotarnin erhalten wurde.

Zur Analyse wurde die Base aus Aether umkrystallisirt.



Auch die Ueberführung von Hydrastinin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , in Hydrohydrastinin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , liess sich in analoger Weise und mit demselben Erfolge durchführen.

Organisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

## 261. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Notizen.

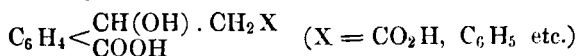
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel am 28. März.)

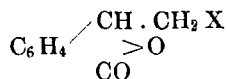
Die folgenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche theilen wir schon jetzt mit, weil der Eine von uns verhindert ist, sich an den Untersuchungen weiter zu betheiligen.

### I. Ueber Tetrahydrofurandibenzoësäure.

Aus den Oxy-o-carbonsäuren der Formel



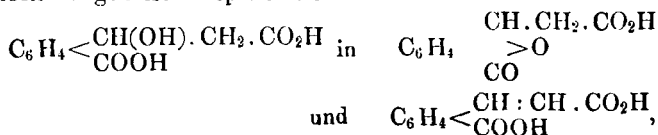
tritt Wasser bekanntlich sehr leicht in der Weise aus, dass Lactone der Formel

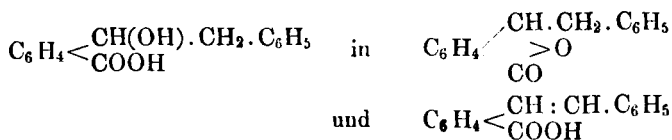


sich bilden, während die Alkalisalze derselben Säuren beim Erhitzen auf geeignete Temperaturen die Elemente des Wassers abgeben unter Bildung von Salzen der ungesättigten Säuren



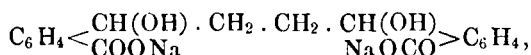
Auf diesen Wegen ist beispielsweise





übergeführt worden<sup>1)</sup>.

Man hätte hiernach erwarten können, dass das Salz der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure,



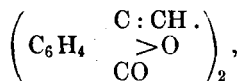
welches aus dem zugehörigen Dilacton,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ <sup>2)</sup>, durch Eindampfen mit Natronlauge entsteht, durch Erhitzen 2 Mol. Wasser unter Bildung des Salzes einer zweifach ungesättigten Säure,



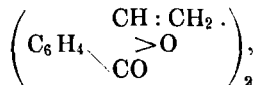
abgeben würde, doch hatten die vor längerer Zeit bei 200° ausgeführten Versuche nicht das gewünschte Resultat ergeben<sup>3)</sup>.

Wir haben nun versucht, ob wir durch Benützung einer höheren Temperatur zum Ziel gelangen würden.

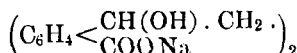
Wir lösten 36 g Aethindiphtalid,



durch Kochen mit einer Lösung von ca. 15 g Kali unter Zusatz von Alkohol auf, bliesen dann den Alkohol ab und schüttelten die ev. filtrirte Lösung der entstandenen Aethylenbenzoylcarbonsäure,  $(\text{HCO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$ , unter Kühlung mit 720 g 2½-procentigem Natriumamalgam. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und die krystallinisch-bröckliche Fällung des Dilactons,



in ca. 43 ccm 5-fach Normalnatron und 50 ccm Alkohol heiss gelöst und völlig eingedampft. Die hinterbliebene Masse ist zähe und erstarrt zu einem spröden Glase, das aus dem rohen Salze



besteht.

Das Salz blieb beim Erhitzen in einem mit Aethylbenzoat (Sdp. 212°) beschickten V. Meyer'schen Tiegeltrockner anscheinend

<sup>1)</sup> S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte 10, 2203; S. Gabriel, ebenda 18, 3480; S. Gabriel und Th. Posner, ebenda 27, 2503, 2505.

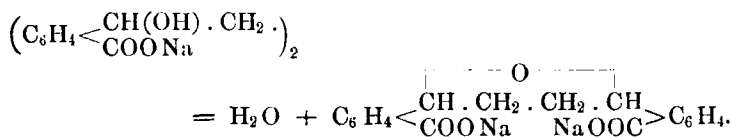
<sup>2)</sup> S. Gabriel und A. Michael, ebenda 10, 2209.

<sup>3)</sup> Ebenda 10, 2210.

unverändert. Dagegen verwandelte es sich, als Diphenylamin (Sdp. 310°) als Heizmittel benutzt wurde, unter starkem Aufschäumen und Wasserabgabe in eine dickflüssige, nach dem Erkalten spröde Schmelze. Das Product wurde in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig zunächst nur so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als bräunliche, sich zusammenballende Partikel ausfielen. Dann filtrirte man, übersättigte heiss mit Salzsäure und kochte das Ganze auf. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen krystallinischen Brocken aus siedendem Alkohol, Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisirt, wobei spitze Nadelchen resp. feine, zu Ballen vereinigte Spiesse anschossen. Die Substanz schmolz bei 208—210°. Zur Analyse musste sie, da sie sehr hartnäckig Lösungsmittel zurückhielt, Stunden lang im Xylolbade erhitzt werden, ehe Gewichtsconstanz eintrat. Sie löst sich in fixem und kohlen saurem Alkali sowie in Ammoniak.

- I. 0.1556 g Sbst.: 0.3943 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.1540 g Sbst.: 0.3897 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.1561 g Sbst.: 0.3948 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.  
     C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.47, H 4.76.  
     C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. » » 69.23, » 5.13.  
               » » 69.11, 69.01, 68.98, » 5.36, 5.54, 5.41.

Hiernach hat die Substanz die Formel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, ist also aus dem Natriumsalz, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, durch Austritt nicht von zwei, sondern von nur einem Molekül Wasser entstanden, und zwar kann sich, da die Substanz eine zweibasische Säure ist, die Carboxyle mithin intact geblieben sind, die Wassererspaltung nur wie folgt vollzogen haben:



Die Säure ist demnach eine

#### Tetrahydrofurandibenzoësäure.

Zur Feststellung der Basicität wurde die bei 140° getrocknete Säure in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingengt; dabei schied sich schon in der Wärme das Barytsalz in wasserklaren flachen Prismen und kurzen Säulen ab, welche lufttrocken 3 Mol. Wasser enthielten, das sie bei 130° verloren.

0.4499 g Salz: 0.0455 H<sub>2</sub>O, 0.2110 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BaO<sub>5</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 10.78, Ba<sup>1)</sup> 30.67.

Gef. » 10.11, » 30.68.

<sup>1)</sup> Auf wasserfreies Salz bezogen.

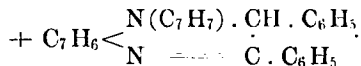
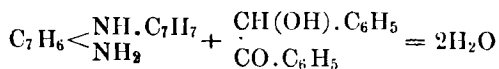
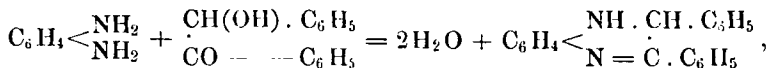
Das Silbersalz fällt aus einer heissen wässrigen Lösung des Barytsalzes durch Silbernitrat als pulveriger, mikrokristallischer, schneeweisser Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

0.4185 g Subst.: 0.1697 Ag.

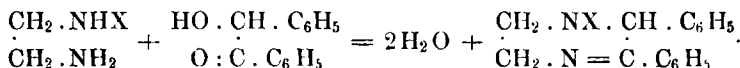
$C_{18}H_{14}Ag_2O_5$ . Ber. Ag 41.06. Gef. Ag 40.55.

## II. Benzoïn und Aethylenphenyldiamin.

Nach Otto Fischer's<sup>1)</sup> Untersuchungen reagiren *o*-Diamine resp. Alkyl-*o* diamine mit Benzoïn unter Austritt von 2 Mol. Wasser und Bildung von Dihydrochinoxalinen, z. B.



Wir haben versucht, ob sich statt der Alkyl-*o*-diamine alkylierte Aethyldiamine verwenden lassen; dann waren bei analogem Reactionsverlauf Derivate des Tetrahydropyrazins zu erwarten:



In dieser Richtung haben wir zunächst das Aethylenphenyldiamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ , geprüft.

Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1.5 g Benzoïn und 1 g Aethylenphenyldiamin<sup>2)</sup> im Schwefelsäurebade erwärmt; bei 140° bereits machte sich eine Wasserabspaltung durch Aufperlen bemerkbar; nachdem die Mischung  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf 145—155° erhalten worden war, hatte sich eine gelbrothe zähe Masse gebildet. Sie wurde in 6 ccm 96-procentigem heissem Alkohol gelöst und mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wobei die Lösung sich dunkel färbte und zu einem Brei farbloser, breiter, zu Drusen vereinigter Nadeln gestand. Sie liessen sich aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure umkrystallisiren und schmolzen alsdann bei 224°. Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

1. 0.1884 g Subst.: 0.4499  $\text{CO}_2$ , 0.1071  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. 0.1977 g Subst.: 0.4710 „ 0.1108 „

3. 0.1872 g Subst.: 10.7 ccm N, 762.5 mm, 18°.

4. 0.1822 g Subst.: 0.1311 AgCl.

$C_{22}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ . Ber. C 65.51, H 5.96, N 6.95, Cl 17.62.  
Gef. „ 65.13, 64.97, „ 6.32, 6.23, „ 6.56, „ 17.80.

<sup>1)</sup> O. Fischer, diese Berichte **24**, 720.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, ebenda **22**, 2225.

Kocht man das Salz mit Wasser, so verwandelt es sich unter Abgabe der Salzsäure in gelbe, anfangs harzige, dann krystallinische Körner, die sich schwer in Alkohol lösen und aus heissem Amylalkohol in feinen gelben Nadeln anschiessen. Da sie beim Verweilen auf dem Wasserbade zähe und klümprig werden, wurden sie zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie sintern von ca. 110° an zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die gegen 150° völlig klar wird. Die Analysen:

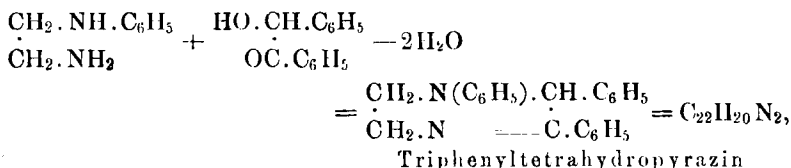
1. 0.1772 g Sbst.: 0.5508 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O.

2. 0.1644 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 770 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 84.62, H 6.41, N 8.97.

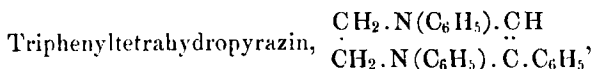
Gef. » 84.77, » 6.90, » 9.30.

lassen vermuthen, dass die Reaction im erwarteten Sinne:



verlaufen ist.

Ein mit dem vorliegenden isomeres



hat L. Garzini<sup>1)</sup> aus Aethylendiphenyldiamin, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, und ω-Bromacetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>Br, in weissen Schuppen vom Schmp. 130–131° erhalten.

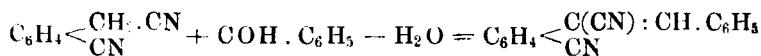
Die neue Base soll weiter untersucht werden.

### III. o-Cyanbenzylcyanid und Benzaldehyd.

Man erhitzt 1.4 o-Cyanbenzylcyanid und 1.3 g Benzaldehyd unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin — das von Knövenagel bekanntlich so erfolgreich zu Condensationen verwendet worden ist — im Schwefelsäurebade. Die Mischung kocht von etwa 145° an lebhaft auf; nachdem man sie etwa 25 Minuten lang auf 150° erhalten hat, löst man das Product in heissem Alkohol, der alsdann beim Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei gesteht. Der neue Körper (1.1 g) bildet schneeweisse verfilzte Nadelchen, schmilzt bei 125.5°, löst sich schwer in Ligroin und Aether, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Xylol, warmem Essigester und Eisessig.

<sup>1)</sup> L. Garzini, diese Berichte 24, Ref. 956; 26, Ref. 93.

Den Analysen zu Folge hat er die Formel  $C_{16}H_{10}N_2$ . ist also nach der Gleichung:



entstanden und besteht demnach aus

*o*- $\alpha$ -Dicyanstilben.  $CN . C_6H_4 . C(CN) : CH . C_6H_5$ .

1. 0.1858 g Sbst.: 0.5698 g  $CO_2$ , 0.0815 g  $H_2O$ .

2. 0.1770 g Sbst.: 0.5375 g  $CO_2$ , 0.0731 g  $H_2O$ .

3. 0.1865 g Sbst.: 0.5674 g  $CO_2$ , 0.0771 g  $H_2O$ .

4. 0.1786 g Sbst.: 18.9 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$ . Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.18.

Geft. » 83.64, 82.82, 82.97, : 4.87, 4.60, 4.60, » 12.25.

Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.47$ ) schmilzt die Substanz zusammen und zersetzt sich langsam unter Abspaltung von Benzaldehyd.