

Die Ebene des polarisierten Lichtes wurde nach rechts gedreht. Das spezifische Drehungsvermögen bei 20° war $[\alpha]_D = +65,6$.

Mit Phenylhydrazinacetat erhielten wir nach längerem Erwärmen das Phenylglykosazon vom Schmelzpunkt 204° .

Es ist demnach in der Wurzel von *Rumex alpinus* eine beträchtliche Menge freien Rohrzuckers vorhanden.

Um den Rohrzuckergehalt zu bestimmen, kochten wir 10 g der Wurzel mit Wasser aus bis zur völligen Extraktion, setzten der Lösung Bleiessig zu, bis kein gefärbter Niederschlag mehr entstand. Das überschüssige Blei entfernten wir sodann mit Schwefelsäure und diese mit Baryumkarbonat. Endlich kochten wir diese Lösung mit Tierkohle und polarisierten die nun farblos abfiltrierte Lösung.

Die Polarisation zeigte, daß die getrocknete Wurzel 13% freien Rohrzucker enthält.

Die Wurzel von *Rumex alpinus* gehört demnach zu den zuckerreichsten der bis jetzt untersuchten Wurzeln, doch ist dabei nicht zu vergessen, daß unsere Zuckerbestimmung an der getrockneten Wurzel gemacht wurde.

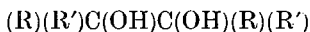
Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Königlichen Universität München.

Zur Kenntnis des Retens. II.

Von A. Heiduschka und H. Grimm.

(Eingegangen den 12. X. 1911.)

Acré¹⁾ fand im Jahre 1904, daß 1.2-Diketone mit Organomagnesiumhalogeniden in Reaktion treten und zu Tetraalkylglykolen (Pinakonen) vom Typus

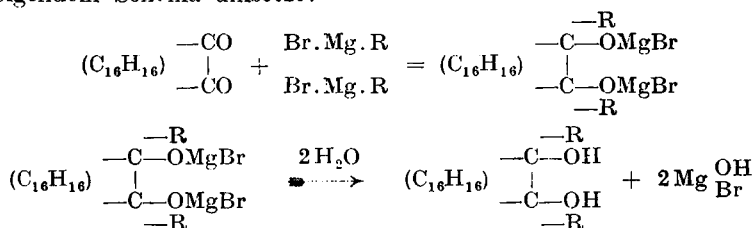


führen. Zu gleicher Zeit verwandten Werner und Grob²⁾ diese Reaktion, um aus Phenanthrenchinon das Pinakon Dioxydiphenyl-dihydrophenanthren zu synthetisieren. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich das in mancher Hinsicht vom Phenanthrenchinon unterscheidende Retenchinon in ähnlicher Weise zu Syn-

¹⁾ Ber. 37, 2753—2764.

²⁾ Ber. 37, 2892.

thesen verwenden ließe. Der Versuch ergab, daß sich das Reten-
chinon in der Tat mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden nach
folgendem Schema umsetzt:



und dabei Pinakone, in diesem Falle Dioxydialkyldihydroretene
und Dioxydiaryldihydroretene liefert.

Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindungen lag darin, die Reaktionsprodukte zu reinigen und zur Krystallisation zu bringen. Am leichtesten gestaltete sich die Darstellung des Dioxydiphenyldihydroretens aus Phenylmagnesiumbromid und Retenchinon. Nicht viel schwieriger war die Gewinnung der entsprechenden p-Tolyl- und Benzylverbindungen, welche nach der Reinigung mit Wasserdampf rotgelbe Öle darstellen, die nach einiger Zeit erstarren. Bei der Herstellung des Dioxydinaphthyldihydroretens gelang es nur mit Hilfe von Toluol, den Stoff krystallinisch zu erhalten. Hingegen gelang es nicht, aus den Reaktionsprodukten zwischen Retenchinon und o-Tolylmagnesiumbromid, p- und m-Xylalmagnesiumbromid, sowie Magnesiumbromkampfer Krystalle zu erhalten. — Bei den Reaktionen mit den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden wurden als Nebenprodukte Diphenyl, Dibenzyl und Naphthalin erhalten. Das Krystallisationsvermögen der entsprechenden Methyl-, Aethyl- und i-Amylverbindungen ist so gering, daß es nicht gelang, die erhaltenen harzigen Massen zur Krystallisation zu führen. Nur das Dioxydimethyldihydroreten konnte schließlich isoliert werden, da beobachtet wurde, daß konzentrierte Salzsäure oder besser ätherische Salzsäure das Reaktionsprodukt in eine stark unreinigte Krystallmasse überzuführen vermag, ohne chemisch verändernd zu wirken. Ein Versuch, das an anderer Stelle¹⁾ beschriebene Tribromretenchinon der Reaktion zugänglich zu machen, scheiterte, da das Reaktionsprodukt nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Das von Ekstrand²⁾, sowie Bamberger

¹⁾ Heiduschka und Scheller, Arch. d. Pharm. 248, 92.

²⁾ Ber. 17, 692.

und H o o k e r¹⁾ beschriebene Retenketon scheint unverändert aus der Reaktion hervorzugehen.

Als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen diene uns das Dioxydiphenyldihydroreten, $C_{30}H_{28}O_2$, das in einer Ausbeute von 55% der Theorie erhalten werden konnte.

Zunächst wurden Reduktionsversuche angestellt, um zu dem, dem Pinakon entsprechenden Kohlenwasserstoff Diphenylreten, $C_{30}H_{26}$, zu gelangen. Ein Versuch mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung führte nur zu einem Stoff $C_{30}H_{26}O$, der also ein Molekül Wasser weniger enthielt, als das Ausgangsmaterial. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr, bei der W e r n e r und G r o b²⁾ das Diphenylphenanthren erhielten, gelangten wir wiederum nicht zum Diphenylreten, sondern es entstand, je nach der Dauer des Erhitzens, ein Hexahydrodiphenylreten, $C_{30}H_{32}$, oder das schon von L i e b e r m a n n und S p i e g e l³⁾ beschriebene Retendodekahydrür, $C_{18}H_{30}$. Das Diphenylreten wurde schließlich in geringer Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation des Dioxydiphenyldihydroretens erhalten. Ebenso lieferte der oben erwähnte Stoff $C_{30}H_{26}O$ das Diphenylreten.

Die Wasserabspaltung aus den Pinakonen geht verhältnismäßig leicht vor sich. Es ist dabei nicht nötig, mit Säuren im Rohr zu erhitzen⁴⁾, oder mit Acetylchlorid⁵⁾ zu kochen; die Wasserabspaltung wird auch durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure oder mit wässriger Jodwasserstoffsäure erreicht. Ebenso wirkt auch einfaches Erwärmen mit Anilinchlorhydrat, wobei aber keine Kondensation eintritt⁶⁾, sowie Einleiten von Salzsäuregas in die Aetherlösung. Das Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens lieferte bei der Zinkstaubdestillation denselben Kohlenwasserstoff wie das Dioxydiphenyldihydroreten selbst, Diphenylreten. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr konnte eine einbasische Säure erhalten werden, die in ihr Kupfersalz übergeführt wurde, da die Säure selbst nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Versuche, das Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid in das Semikarbacid oder Phenylhydrazon überzuführen, gelangen nicht.

¹⁾ A. 229, 136.

²⁾ Ber. 37, 3902.

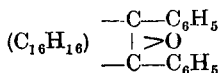
³⁾ Ber. 22, 780.

⁴⁾ W e r n e r und G r o b, Ber. 37, 2903.

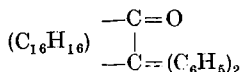
⁵⁾ A c r é e, Amer. Chem. J. 33, 180; C. 05, I, 878.

⁶⁾ U l l m a n n und W u r s t e m b e r g e r, Ber. 37, 73.

Die Eigenschaften des Anhydrids des Dioxydiphenyldihydroretens gestatten nun nicht zu entscheiden, ob dieser Verbindung die Konstitution eines α - oder eines β -Pinakolins zukäme. Die Tatsache, daß sie mit Zinkstaub Diphenylreten liefert, spräche für die anhydridartige α -Pinakolinformel



während die Säurebildung mit alkoholischer Kalilauge für die Retenformel eines β -Pinakolins entscheiden könnte,



wenn es gelungen wäre, die Ketonfunktion der Carbonylgruppe durch Hydrazon- oder Karbacidbildung nachzuweisen. Der Stoff $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$ wurde als Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens bezeichnet, weil eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden konnte. Vielleicht liegen auch hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Delacré¹⁾ beim Pinakolin und den Benzpinakolinen annimmt, indem er sie als Verbindungen mit tautomerer Konstitution auffaßt, oder indem er sich später vorstellt²⁾, daß die Benzpinakoline durch beide Formeln zum Ausdruck gebracht werden, mit einem sehr großen Vorwiegen der Oxydformel für das α -Benzpinakolin und einem ebensolchen für das β -Benzpinakolin anzunehmenden Vorherrschen der Ketonformel. Gemäß dieser letzteren Auffassung müßten dann in den Anhydriden des Dioxydiphenyldihydrophenanthrens und des Dioxydiphenyldihydroretens Gemische der beiden isomeren Pinakoline vorliegen.

Die Wasserabspaltung konnte in gleicher Weise wie beim Dioxydiphenyldihydroreten auch bei den entsprechenden p-Tolyl- und Naphthylverbindungen ausgeführt werden und ergab wohl ausgebildete Krystalle. Die entsprechende Benzylverbindung konnte nicht zur Krystallisation geführt werden.

Die erhaltenen Pinakone zu oxydieren gelang ebensowenig, wie die Oxydation des Diphenylretens, krystallisierende Stoffe konnten aus den Reaktionsprodukten nicht gewonnen werden. Eine Acylierung des Dioxydiphenyldihydroretens mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Reaktion war ohne Erfolg. — Schmidlin³⁾ hatte gefunden, daß das Benzpinakon sich nicht

¹⁾ Bull. Soc. Chim. de France (4); 3, 203—212, C. 08, I, 1453.

²⁾ Bull. Soc. Chim. de France (4); 7, 167—171, C. 10, I, 1787.

³⁾ Ber. 39, 4198—4204.

mit Anilin kondensiere; die gleiche Tatsache wurde auch am Dioxydiphenyldihydroreten festgestellt. Halogene wirken auf die Pinakone schon in der Kälte leicht ein und führen zu Substanzen, die sich aus dem Lösungsmittel scheinbar krystallinisch abscheiden, sich aber unter dem Mikroskop als amorph erweisen, ohne jedoch harzig zu sein. Die Substanzen konnten also gereinigt und analysiert werden. Die Analysen zeigten, daß offenbar keine einheitlichen Substanzen gebildet werden, da die Resultate nicht gestatteten, eine Formel aufzustellen, sondern nur ergaben, daß unter ähnlichen Versuchsbedingungen die doppelte bis dreifache Menge Chlor ins Molekül eintritt, als Brom. Es wurden das Dioxydiphenyldihydroreten, sowie die entsprechenden Verbindungen: Dioxydi-p-tolyldihydroreten und Dioxydibenzylidihydroreten der Einwirkung von Chlor und Brom unterworfen und überall ähnlich aussehende amorphe Produkte erhalten.

Die Beobachtung, daß in diese Retenabkömmlinge unter ähnlichen Bedingungen mehr Chlor als Brom eingeführt wird, konnte auch am Reten selber bestätigt werden. Während bis jetzt nur das nicht krystallisierende Dibromretentetabromid¹⁾ und das wohlcharakterisierte Tetrabromreten bekannt sind, erhält man durch Einleiten von Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung des Retens einen Stoff, der neun Atome Chlor im Moleküle enthält. Hierbei wurde im Sonnenlicht unter Zusatz von Jod gearbeitet. Unter anderen Versuchsbedingungen bildete sich ein chlorärmeres Produkt. Dieses Retennonochlorid erweist sich als außerordentlich widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. Chlorierungsversuche mit Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid verliefen erfolglos.

Experimenteller Teil.¹

Dioxydiphenyldihydroreten: $C_{30}H_{28}O_2$.

30 g trockenes, fein pulverisiertes Retenchinon werden in 130 g absolutem Aether suspendiert und innerhalb einer Stunde in kleinen Portionen in eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid eingetragen, die in der üblichen Weise²⁾ aus 11 g Magnesium und 90 g Brombenzol in 165 g Aether bereitet wurde. Die Heftigkeit der Reaktion muß durch Eiskühlung geregelt werden. Beim Eintragen tritt vorübergehende Grünfärbung auf. Wenn alles Reten-

¹⁾ Ekstrand, A., 185, 75.

²⁾ Grignard, C. r. d. l'Acad. des sciences 132, 1182—1184.

chinon in Reaktion gebracht worden ist, erhitzt man noch eine Stunde am Rückflußkühler, um die Umsetzung zu beendigen. Hierauf gießt man die klare dunkelrote Lösung (nur etwas grauer Magnesiumschlamm befindet sich am Boden des Kolbens) langsam in einen großen Scheidetrichter, der zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure und Eisstückchen gefüllt ist und stark geschüttelt wird. Der Aether wird abgehoben und die davon getrennte Schwefelsäure mit Kochsalz gesättigt und nochmals mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung dann abgedunstet und die verbleibenden Krystalle mit Aether und Alkohol gewaschen und aus heißem Aceton umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle sind farblos, schmelzen bei 172° und lösen sich in heißem Alkohol und Aether, ferner in Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit roter, rauchende Salpetersäure mit gelber Farbe. Aus diesen Lösungen fällt Wasser den Stoff unverändert aus. Die Ausbeute beträgt ungefähr 55% der theoretischen.

0,1717 g Substanz: 0,5363 g CO_2 , 0,1056 g H_2O .

0,1558 g Substanz: 0,4879 g CO_2 , 0,0897 g H_2O .

0,1529 g Substanz: 0,4802 g CO_2 , 0,0934 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Berechnet:	C 85,66%	H 6,71%
	Gefunden:	C 85,19%	H 6,88%
	„	C 85,41%	H 6,44%
	„	C 85,65%	H 6,83%

Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens: $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$.

5 g Dioxydiphenyldihydroreten werden am besten sechs Stunden lang mit 80 g Acetylchlorid¹⁾ unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, die sich abscheidenden spröden Massen werden abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Es resultieren weiße, nadelige, häufig sternförmig gruppierte Krystalle, die bei 143 bis 144° schmelzen.

0,1670 g Substanz: 0,5485 g CO_2 , 0,0987 g H_2O .

0,1879 g Substanz: 0,6149 g CO_2 , 0,1109 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$	Berechnet:	C 89,51%	H 6,51%
	Gefunden:	C 89,58%	H 6,61%
	„	C 89,25%	H 6,60%

Die Wasserabspaltung aus dem Dioxydiphenyldihydroreten wurde auch folgendermaßen erreicht:

I. Durch Erhitzen von 2 g Dioxydiphenyldihydroreten mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm

¹⁾ A c r é e, Americ. Chem. Journ. 33, 180—195; C. 05, I, 879.

konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr¹⁾ auf 200° bis 220°.

- II. Durch Erhitzen der Eisessiglösung des Stoffes mit 25% iger Salzsäure am Rückflußkühler.
- III. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,70).
- IV. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die kalte ätherische Lösung.
- V. Durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat²⁾ in Eisessiglösung.

Die Identität der erhaltenen Stoffe wurde durch den Schmelzpunkt der erhaltenen Produkte und ihrer Gemische sowie durch die Analyse festgestellt.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge³⁾ auf dieses Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens im Einschlußrohr wurde ein Stoff erhalten, der sich wie eine Säure verhält, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Kupferoxydammoniak wird die Aetherschicht blau und liefert beim Einengen intensiv blaue nadelige Krystalle vom Schmelzpunkt 142°, die bei längerem Erwärmen auf 125—140° Ammoniak abgeben und dunkelgrün werden. Ihr Kupfergehalt entspricht dann einem Salz der nach A c r é e zu erwartenden Säure $C_{30}H_{28}O_2$, also $(C_{30}H_{27}O_2)_2Cu$.

0,0777 g Substanz: 0,0071 g CuO.

$(C_{30}H_{27}O_2)_2Cu$. Berechnet: Cu 7,05%

Gefunden: Cu 7,30%

Diphenylreten: $C_{30}H_{26}$.

10 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden portionsweise in schwer schmelzbaren Röhren mit der 40 fachen Menge reinen Zinkstaubs vorsichtig erhitzt⁴⁾. Es destillierte ein gelbes Oel heraus, das an dem vorderen Teil des Rohres erstarrte, ohne zu krystallisieren. Diese Masse wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung eingengt und die sich dabei ausscheidenden Krystalle mehrmals aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Die resultierenden Krystalle bestehen aus feinen, glänzenden weißen Nadeln, die bei 200° schmelzen. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial läßt kon-

¹⁾ Werner und Grob, Ber. 37, 2903.

²⁾ Ber. 37, 73.

³⁾ A c r é e, Americ. Chem. Journ. 33, 180—195; C. 05, I, 878.

⁴⁾ Werner und Grob, Ber. 37, 2887.

zentrierte Schwefelsäure den Stoff völlig unverändert. Das Diphenylreten ist nicht löslich in Wasser; es löst sich in Alkohol, Aether und Aceton. Die Ausbeute war sehr gering.

0,1473 g Substanz: 0,5020 g CO_2 , 0,0924 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}$. Berechnet: C 93,22% H 6,78%

Gefunden: C 92,95% H 7,02%

In gleicher Weise konnte auch aus dem Anhydrid des Dioxydiphenyldihydretens das Diphenylreten erhalten werden.

Diphenylhexahydreten: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.

1 g Dioxydiphenyldihydreten wurde mit 5 cem Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,95) und mit 0,5 g rotem Phosphor zwei Stunden lang auf 200—260° erhitzt. Der harzartige Rohrinhalt wurde beim Waschen mit Kalilauge und Wasser wachsig. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unscheinbare weiße Krystalle, die bei 82° schmelzen, jedoch erst bei 118° einen klaren Schmelzfluß geben; mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich der Stoff nicht.

0,1533 g Substanz: 0,5152 g CO_2 , 0,1141 g H_2O .

0,1421 g Substanz: 0,4788 g CO_2 , 0,1014 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}$. Berechnet: C 91,78% H 8,22%

Gefunden: C 91,66% H 8,33%

„ C 91,89% H 7,98%

Durch mehrtägiges Erhitzen von Dioxydiphenyldihydreten mit Jodwasserstoffsäure 1,97 und rotem Phosphor im Bombenrohr auf 260—300° wurde das schon von Lieberman und Spiegel¹⁾ beschriebene Retendodekahydrür erhalten.

Halogenierung von Dioxydiphenyldihydreten.

Bromierung: 5 g Dioxydiphenyldihydreten wurden mit 5 g Brom gelöst in 50 g Schwefelkohlenstoff unter Verschuß einige Zeit stehen gelassen. Das durch Eindampfen und Umlösen aus Alkohol und Aceton erhaltene gelblich-weiße, sandige Pulver schmolz bei 130—140°. Der Zinkstaubdestillation unterworfen lieferte es Diphenylreten.

0,1941 g Substanz: 0,3648 g CO_2 , 0,0601 g H_2O .

0,2558 g Substanz: 0,2494 g AgBr.

0,1860 g Substanz: 0,3517 g CO_2 , 0,0566 g H_2O .

0,1490 g Substanz: 0,1435 g AgBr.

Gefunden: C 51,26% H 3,46% Br 41,49%

„ C 51,57% H 3,40% Br 40,99%

¹⁾ Ber. 22, 780

Diese Analysen ergaben also im Mittel 51,41% C, 3,43% H und 41,24% Br. Mit diesen Zahlen gelang es aber nicht zu irgend einer brauchbaren Formel zu kommen. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wurde ein etwas geringerer Bromgehalt gefunden.

Chlorierung: 2 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden in 30 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht längere Zeit Chlorgas eingeleitet. Es resultierte eine gelbliche Flüssigkeit, deren Verdampfungsrückstand nach dem Umlösen aus Aceton und Methylalkohol ein gelblich-weißes, amorphes Pulver ergab.

0,1356 g Substanz: 0,2588 g CO_2 , 0,0417 g H_2O .

0,1662 g Substanz: 0,2660 g AgCl.

0,1415 g Substanz: 0,2695 g CO_2 , 0,0445 g H_2O .

Gefunden: C 52,05% H 3,44% Cl 39,57%

„ C 51,94% H 3,52%

Das ist im Mittel 51,99% C, 3,48% H, 39,57% Cl.

Dioxydi-p-tolyldihydroreten: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

10 g Retenchinon (1 Mol.) wurden unter Eiskühlung portionsweise eingetragen in eine ätherische Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid, die aus 32,39 g p-Bromtoluol (5 Mol.), 3,69 g Magnesium (4 Mol.) und 60 g absolutem Aether hergestellt war. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der Aether abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der gelbrote, aromatisch riechende Rückstand erstarrte allmählich krystallinisch und ergab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton glänzende, weiße, tafelige Kryställchen vom Schmelzpunkt 203° . Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Stoffes sind nahezu die gleichen wie beim Dioxydiphenyldihydroreten. Ebenso tritt die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure auf, die mit Wasser wieder verschwindet.

0,1121 g Substanz: 0,3514 g CO_2 , 0,0740 g H_2O .

0,1528 g Substanz: 0,4809 g CO_2 , 0,1010 g H_2O .

0,1408 g Substanz: 0,4442 g CO_2 , 0,0934 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Berechnet: C 85,67% H 7,19%

Gefunden: C 85,49% H 7,38%

„ C 85,83% H 7,39%

„ C 86,04% H 7,42%

Anhydrid des Dioxydi-p-tolyldihydroretens: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$.

1 g Dioxydi-p-tolyldihydroreten wurde mit 20 g Acetylchlorid¹⁾ fünf Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die

¹⁾ A c r é e, Americ. Chem. Journ. 33. 180—195; C. 05, I, 878.

schwach gelbliche Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen und die sich ausscheidende schneeweiße Masse abgesaugt, gewaschen, getrocknet und zweimal aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Es bildeten sich scharfbegrenzte Täfelchen, die völlig farblos und durchsichtig sind und bei 152° bis 154° schmelzen. Die Substanz ist löslich in Aceton, Aether, Eisessig, heißem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit roter Farbe, Wasser ruft in dieser Lösung eine Fällung hervor.

0,1395 g Substanz: 0,4543 g CO_2 , 0,0868 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}$.	Berechnet:	C 89,25%	H 7,03%
	Gefunden:	C 88,82%	H 6,96%

In gleicher Weise wie beim Dioxydiphenyldihydreteten wurde aus dem Dioxydi-p-tolyldihydreteten ein bromiertes und ein chloriertes Produkt erhalten. Beide Produkte stellen gelblich-weiße, einheitlich aussehende Pulver dar. Ihr Schmelzpunkt ist sehr unscharf und liegt zwischen 120 und 180° .

Bromprodukt: 0,1677 g Substanz: 0,2825 g CO_2 , 0,0444 g H_2O .
Gefunden: C 45,94% H 2,96%

Chlorprodukt: 0,1763 g Substanz: 0,2737 g CO_2 , 0,0459 g H_2O .
0,1467 g Substanz: 0,2834 g AgCl .

	0,1438 g Substanz:	0,2259 g CO_2 ,	0,0362 g H_2O .
Gefunden:	C 42,34%	H 2,91%	Cl 47,76%
„	C 42,84%	H 2,82%	

Die Analysenergebnisse gestatteten eine einleuchtende Formulierung nicht.

Dioxydibenzylidihydreteten: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

Die erforderliche Lösung von Benzylmagnesiumchlorid wurde aus 23,9 g Benzylchlorid (5 Mol.) in 50 g Aether und 3,69 g Magnesium (4 Mol.) bereitet. Hierzu wurden unter Eiskühlung 10 g Retenchinon (1 Mol.), die in 40 g Aether suspendiert waren, gegeben. Nach Beendigung der anfangs heftigen Reaktion wurde eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt; hierauf mit Schwefelsäure zersetzt, der Aether abgehoben, getrocknet und verdunstet. Die entstehenden, noch gelblichen Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Acetonalkohol krystallisierte das entstandene Dioxydibenzylidihydreteten in stark glänzenden Nadelchen, die bisweilen sternförmig gruppiert waren und bei 200 — 201° schmolzen. Sie sind löslich in heißem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Stoff mit roter Farbe. In den Mutterlaugen konnte Dibenzyl nachgewiesen werden.

0,1847 g Substanz: 0,5810 g CO₂, 0,1197 g H₂O.

0,2291 g Substanz: 0,7182 g CO₂, 0,1472 g H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Berechnet: C 85,67% H 7,19%

Gefunden: C 85,79% H 7,25%

„ C 85,50% H 7,19%

Dioxydinaphthyldihydroreten: C₃₈H₃₂O₂.

Aus 39,2 g (5 Mol.) α -Bromnaphthalin, gelöst in 80 g Aether, und 3,69 g Magnesium (4 Mol.) wird die Lösung von Naphthylmagnesiumbromid bereitet und hierzu unter Kühlung 10 g Retenchinon (1 Mol.), suspendiert in 40 g Aether, hinzugefügt. Während des allmählichen Eintragens mußte bisweilen die Kühlung unterbrochen werden, da die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflußkühler wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die weinrote Aetherschicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Zur Entfernung von Naphthalin wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es blieb dann eine dunkelrote, zähe Masse übrig, die durch keines der üblichen Mittel zur Krystallisation zu bringen war. Als diese Masse nach zweimonatigem Stehen in warmem Toluol gelöst und im Vakuum eingedunstet wurde, bildeten sich reichlich Krystallkrusten, die aus Toluol umgelöst wurden. Das Dioxydinaphthyldihydroreten löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Aether und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es undeutlich bräunlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 217—218°.

0,1320 g Substanz: 0,4231 g CO₂, 0,0719 g H₂O.

0,1302 g Substanz: 0,4181 g CO₂, 0,0745 g H₂O.

C₃₈H₃₂O₂. Berechnet: C 87,65% H 6,20%

Gefunden: C 87,42% H 6,09%

„ C 87,58% H 6,40%

Anhydrid des Dioxydinaphthyldihydroretens: C₃₈H₃₀O.

1 g Dioxydinaphthyldihydroreten wurde in 40 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm Salzsäure (25% ig) versetzt und sechs Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen, glänzenden, weißen Kryställchen lösen sich in heißem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie keine Färbung.

0,1664 g Substanz: 0,5548 g CO₂, 0,0929 g H₂O.

C₃₈H₃₀O. Berechnet: C 90,79% H 6,02%

Gefunden: C 90,93% H 6,25%

Dioxydimethyldihydroreten: $C_{20}H_{24}O_2$.

In eine Lösung von Methylmagnesiumjodid, die aus 26,9 g (5 Mol.) Methyljodid, gelöst in 60 g Aether und 3,69 g Magnesium (4 Mol.) bereitet worden war, wurde eine Suspension von 10 g Retenchinon (1 Mol.) in 40 g Aether nach und nach eingetropft. Nach beendeter Reaktion erhitzen wir eine Stunde lang, zersetzten dann mit Eis und Schwefelsäure, wobei vorübergehende Grünfärbung auftrat. Die Aetherlösung wurde abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand bestand in einer zähen, dunkelroten Masse, die allmählich hart und glasartig wurde, jedoch mit den üblichen Mitteln nicht zur Krystallisation zu bringen war. Als nun aber die Masse mit ätherischer Salzsäure behandelt wurde, trat an den Rändern sofort eine Krystallbildung ein, die allmählich die ganze Masse durchsetzte. Die ätherische Salzsäure wurde im Vakuum entfernt und die bröckelige, durch braune Substanzen stark verunreinigte Masse mehrfach mit Alkohol und Aether gewaschen, wobei der größere Teil wieder in Lösung ging. Durch mehrfaches Umkrystallisieren der grauweißen Krystalle wurden geringe Mengen kleiner, weißer Krystalle vom Schmelzpunkt 166—167° erhalten. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Benzol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit braunvioletter Farbe.

0,1201 g Substanz: 0,3572 g CO_2 , 0,0806 g H_2O .

0,0958 g Substanz: 0,2842 g CO_2 , 0,0672 g H_2O .

$C_{20}H_{24}O_2$.	Berechnet:	C 81,03%	H 8,16%
	Gefunden:	C 81,11%	H 7,51%
	„	C 80,90%	H 7,85%

Chlorierung von Reten.

10 g Reten wurden in 50 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht so lange trockenes Chlorgas in die Lösung eingeleitet, als noch eine Gewichtszunahme festzustellen war. Der Lösung war etwas Jod als Ueberträger hinzugefügt worden. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieb eine klebrige, farblose Masse zurück, die allmählich glasartig wurde. Diese wurde in heißem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit Kalilauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen stellte die Substanz ein rein weißes amorphes Pulver dar, das sich in Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Ligroin, Aether und Eisessig löste. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei 98—100°.

0,2712 g Substanz: 0,6403 g AgCl.

0,1785 g Substanz: 0,4200 g AgCl.

0,2174 g Substanz: 0,5154 g AgCl.

	1.	2.	3.
Gefunden Cl	58,37	58,18	58,61%

Diese Resultate entsprechen am besten folgender Formel: $C_{18}H_{14}Cl_9$ (Cl = 58,1%). Das Retennonochlorid erwies sich als äußerst widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. Es wurde von Chromsäure in Eisessig, sowie von Eisessig und rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Ebenso resultatlos verliefen Dehalogenierungsversuche.

Pharmakologisches Institut in Kiel.

Ueber die Simarubarinde.

Von Professor Dr. Falck.

Mit Tafel.

Im Handbuch der Arzneimittellehre teilt F. L. Strumpf¹⁾ mit, daß die in Cayenne gegen Ruhr gebrauchte Simarubarinde 1713 in Paris eingeführt wurde. Schon 1748 wurde die Droge in den Codex Parisiensis und später in die Pharmakopöen anderer Länder aufgenommen. Nach der Pharmacopoea universalis²⁾ war die Ruhrinde damals in allen europäischen Staaten, mit Ausnahme von Oesterreich, officinell; erst die fünfte Ausgabe der Pharmacopoea Austriaca führte sie 1855 in den Arzneischatz ein.

Auch in den Lehrbüchern der Pharmakognosie wurde damals Cortex Simarubae genauer besprochen.

Obwohl in den heißen Ländern die Simaruba als wertvolle Arznei geachtet war, so wurde sie in Europa sehr wenig gebraucht und bei Neubearbeitung der Pharmakopöen nicht wieder aufgenommen. So fehlt sie in der in deutscher³⁾ Sprache geschriebenen Pharmakopöe für das Königreich Bayern (München 1856), sowie in der Pharm. Hassiae electoralis (ed. II. Cassellis 1860). Obwohl

¹⁾ Bd. 1, S. 234, 1848.

²⁾ Vierte Ausgabe. Weimar. 1846. Bd. 2, S. 712.

³⁾ In deutscher Sprache erschien auch die Pharmakopöe für das Königreich Württemberg (1847), sowie für das Königreich Hannover (1861).