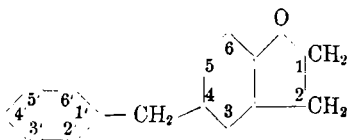


Daß diese Verbindung als das *para*-Benzyl-*o*-äthylanisol (Formel IV) aufzufassen ist, darüber kann kein Zweifel herrschen, da die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, daß bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenoläther der Säurerest stets in die *para*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintritt. Da nun dasselbe Benzyl-*o*-äthylanisol aus dem Benzyl-cumaran entsteht, so ist damit der Beweis erbracht, daß bei der Paarung von aromatischen Säurechloriden mit Cumaran der Säurerest in die *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintritt. Somit sind die von Kostanecki, Lampe und mir beschriebenen Cumaranketone richtig als *para*-Cumaranketone formuliert worden.

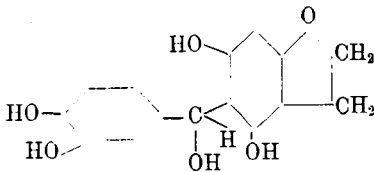
Ich gedenke nun, andere Cumaranketone resp. ihre Diphenylmethanderivate auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure zu untersuchen; auch an Oxycumaranen soll die Reaktion studiert werden.

v. Kostanecki hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, das *p*-Benzyl-cumaran (Formel VII) Depsan zu nennen (*δῆψο*, gerben). Die Namengebung in der Catechingruppe würde sich dadurch sehr einfach gestalten:

Die Muttersubstanz des Catechins, das Leuko-*p*-Benzoyl-cumaran wäre das Depsanol, für das *p*-Benzoyl-cumaran würde sich die Bezeichnung Depsanon ergeben; das Catechin selbst wäre also nach der Auffassung Kostaneckis das 3.5.3'.4'-Tetraoxy-depsanol (Formel VIII).



VII.



VIII.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern.

261. Charles Marschalk und Fanny Nicolajewsky: Reduktionen mit metallischem Calcium und absolutem Alkohol.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

Vor kurzem hat der Eine von uns¹⁾ eine Reduktionsmethode beschrieben, welche auf der Anwendung von metallischem Calcium und absolutem Alkohol beruht. Wir beschäftigen uns nun weiter mit dem Studium dieser Methode und beabsichtigen, erst nach Abschluß längerer Untersuchungen im Zusammenhang und ausführlich über die erhaltenen Resultate zu referieren.

¹⁾ Ch. Marschalk, diese Berichte **43**, 641 [1910].

Um uns jedoch ein ungestörtes Weiterarbeiten zu ermöglichen, möchten wir die bisherigen Ergebnisse unserer Versuche im kurzen Auszug an dieser Stelle mitteilen.

Nachdem in der ersten Mitteilung gezeigt worden ist, daß das Benzophenon mittels Calcium und Alkohol glatt in Benzhydrol übergeführt wird, haben wir einige substituierte aromatische Ketone in gleicher Weise behandelt. In allen untersuchten Fällen konnte eine glatte Überführung in das entsprechende Benzhydrolderivat konstatiert werden.

Das Benzo-veratrol, das Veratroyl-veratrol und der Veratroyl-hydrochinon-dimethyläther werden reduziert zu Leukobenzo-veratrol resp. Leuko-veratroyl-veratrol resp. Leuko-veratroyl-hydrochinon-dimethyl-äther. Sowohl die erwähnten Ketone, als auch die zugehörigen Leukoverbindungen sind bereits von Kostanecki und König beschrieben worden¹⁾.

Das Tetramethyl-*p*-diamido-benzophenon wird von Calcium und Alkohol ganz analog in das Tetramethyl-*p*-diamidobenzhydrol übergeführt.

Wir haben ferner orientierende Versuche über das Hydrierungsvermögen von Calcium + Alkohol ausgeführt.

Nachdem es uns nicht gelungen war, das Cumaron zu Cumaran zu reduzieren, haben wir das Naphthalin, das Anthracen, das Chinolin und das Pyridin in ihrem Verhalten gegen Calcium + Alkohol untersucht.

Das Naphthalin läßt sich glatt in Dihydro-naphthalin überführen, ebenso das Anthracen in Dihydro-anthracen. Aus Chinolin erhielten wir Tetrahydro-chinolin neben einem alkohollöslichen amorphen Produkt, das wir nicht näher untersucht haben.

Das Pyridin, dessen Ring bekanntlich durch reduzierende Mittel kaum gesprengt werden kann, zeigt gegen Calcium und absoluten Alkohol ein sehr interessantes Verhalten. Bei der Reduktion von reinem Pyridin (Pyridin »Kahlbaum«) mit Calcium und Alkohol und darauffolgendem Durchleiten von Wasserdampf erhielten wir im Destillat regelmäßig viel Ammoniak neben sehr geringen Mengen einer piperidinähnlich riechenden Base, die noch nicht in genügender Menge erhalten werden konnte; unverändertes Pyridin konnte höchstens spurenweise vorhanden sein.

Daß das gebildete Ammoniak tatsächlich aus dem Pyridinkern stammt und nicht etwa aus Verunreinigungen des Reduktionsmittels geht daraus hervor, daß ein blinder Versuch mit Calcium und Alkohol allein keine Spur von Ammoniak ergab.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4027 [1906].

Durch Behandlung der gleichen Menge Pyridin »Kahlbaum« mit Natrium und Alkohol unter sonst gleichen Verhältnissen erhielten wir reines Piperidin und kein Ammoniak, was für die Reinheit des verwendeten Pyridins spricht. Da das Piperidin unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen mit Calcium und Alkohol kein Ammoniak abspaltet, erscheint uns eine Entstehung von Ammoniak aus primär gebildetem Piperidin unwahrscheinlich. Erst die Untersuchung der übrigen Reaktionsprodukte wird Aufschluß geben können über den Mechanismus dieser Reaktion; jedoch erinnert die Bildung von Ammoniak aus Pyridin mittels Calcium und absolutem Alkohol lebhaft an die analog verlaufende Spaltung von Pyridin-carbonsäuren mittels Natriumamalgam in wäßrig-alkalischer Lösung¹⁾.

Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern.

262. E. Erdmann und H. Stoltzenberg:
Gasanalyse durch Kondensation.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von Gasgemischen läßt sich außer den Prinzipien, welche den klassischen gasometrischen Methoden Bunsens und den diesen nachgebildeten modernen gasanalytischen Methoden zugrunde liegen — nämlich der Absorption für die absorbierbaren, der Verbrennung für die brennbaren Gase — noch ein anderes Prinzip verwerten. Es ist dies die Kondensation durch Abkühlung.

Zwei Gase, deren Siedepunkte weit auseinander liegen, müssen sich dadurch, daß das höher siedende durch ein geeignetes Kühlmittel in die flüssige oder feste Phase übergeführt wird, glatt von einander scheiden lassen. Die fortgeschrittene Entwicklung der Kältetechnik, welche sehr niedrige Temperaturen ohne viel Umstände zu erzeugen gestattet, gab uns den Anreiz, Versuche über die praktische Anwendbarkeit dieses für die quantitative Gasanalyse bisher nicht benutzten Prinzips anzustellen.

Dabei war von vornherein klar, daß die Analysen über Quecksilber ausgeführt werden mußten. Wasser war als Absperrflüssigkeit ausgeschlossen, da sich — abgesehen von den Fehlern, die durch die Lösungsfähigkeit des Wassers für viele Gase entstehen —, bei der

¹⁾ H. Weidel, Monatsh. f. Chem. 11, 501 [1890].