

Berechnet		
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{für } C_6H_3 \text{---} \text{NH} \text{---} >CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \cdot HCl \end{array}$		Gefunden
Cl	31.98	31.61 pCt.

Da durch Alkalilauge die Base selbst zersetzt wird, suchte ich dieselbe noch durch einige Salze zu charakterisiren:

1. Das Zinndoppelsalz krystallisirt aus der stark salzsauren Lösung in langen, derben, graphitähnlichen, metallisch glänzenden Nadeln.

Berechnet		
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{für } C_6H_3 \text{---} \text{NH} \text{---} >CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \cdot HCl \end{array}$		Gefunden
Zn	28.71	29.04 pCt.

2. Das Platin- und Quecksilberdoppelsalz sind beide sehr zersetzlich.

3. Das pikrinsaure Salz bildet grüngelbe Nadeln, die sich polsterförmig aneinander lagern.

Berechnet		
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{für } C_6H_3 \text{---} \text{NH} \text{---} >CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \cdot C_6H_2 \text{---} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{(NO}_2\text{)}_3 \end{array} \end{array}$		Gefunden
C	41.27	40.96 pCt.
H	2.56	2.68 >
N	22.22	22.25 >
O	33.86	— >

563. Eduard Nordmann: Ueber Paracarvakrotinaldehyd.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXVI.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit hat Hans Kobek¹⁾ die Aldehyde beschrieben, welche mittelst der Chloroformreaction aus dem Thymol zu erhalten sind und die chemische Constitution des Parathymotinaldehyds klar gestellt. Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, einen unter analogen Bedingungen aus dem Carvakrol (Cymophenol), dem bekannten Isomeren des Thymols, entstehenden Aldehyd etwas näher zu charakterisiren.

Wenn man zu einer auf 50—60° erwärmten Auflösung von 50 Theilen Carvakrol und 40 Theilen Natriumhydrat in 3 Liter Wasser all-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2096.

mählich 120 Theile Chloroform fñgt und die Flüssigkeit am Rückflusskühler längere Zeit zum Sieden erhitzt, so fñrbt sie sich anfangs hellgelb, spñter gelbroth und schliesslich dunkelroth. In diesem Stadium wurde die Reaction unterbrochen, da sonst die Ausbeute an Aldehyd durch Bildung harzartiger Producte bedeutend beeinträchtigt wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Aether ausgeschñttelt. Hierbei geht unangegriffenes Carvakrol und eine neutrale Verbindung, wahrscheinlich der dreibasische Ameisensäureäther des Carvakrols, in den Aether über.

Aus der mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung werden die darin noch vorhandenen Reste von Carvakrol durch Destillation im Wasserdampfströme vertrieben.

Es destillirt dabei neben Carvakrol ein rothgelbes allmählich erstarrendes Oel, vielleicht ein dialdehydirtes Carvakrol, das ich aber in zu geringer Menge erhalten habe, um seine chemische Natur näher feststellen zu können.

Die in dem Destillirkolben zurückbleibende Lösung wird behufs Abtrennung ausgeschiedener Harze durch Glaswolle filtrirt, mit einer neuen Menge von Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschñttelt.

Bei dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein rothbraunes Oel, das nach längerem Stehen im luftverdünnten Raume zu Krystallen erstarrte. Die festgewordene Masse ist von anhaftenden harzigen Verunreinigungen am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser zu befreien. Man erhält sie so in seidenglänzenden, weissen, flachen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 96° C. liegt. Die Substanz ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem schwer löslich; leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlicher Farbe, concentrirte zersetzt sie unter Verkohlung. Mit Eisenchlorid giebt sie keine charakteristische Fñrbung.

Aus den bei der Elementar-Analyse erhaltenen Zahlen ergiebt sich, dass der neue Körper durch Austausch eines Wasserstoff-Atoms des Carvakrols gegen die Aldehydgruppe (COH) entstanden ist.

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	74.16	74.06 pCt.
H ₁₄	14	7.86	8.03 »
O ₂	32	17.98	— »
	178	100.00	

Da bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Phenolen immer nur ortho- und parahydroxydirte, resp. ortho- oder parahydroxydirte aromatische Aldehyde entstehen und alle bislang

untersuchten orthohydroxylirten aromatische Aldehyde mit Eisenchlorid intensive Farbenreactionen geben, so darf aus dem Nichteintreten irgend einer Farbenerscheinung bei dem Versetzen von Lösungen der untersuchten Verbindung mit Eisenchlorid geschlossen werden, dass ein Molekül derselben das Phenolhydroxyl in der Parabeziehung zu der Aldehydgruppe steht. Dem neuen Körper kommt in diesem Falle die durch die nachstehende Formel: $C_6H_2(C\overset{1}{H}_3 \cdot O\overset{2}{H} \cdot C\overset{4}{H}_7 \cdot C\overset{5}{O}H)$ veranschaulichte Constitution zu; ich habe ihn daher als Paracarvakrotinaldehyd bezeichnet.

Der Paracarvakrotinaldehyd geht ebenso wenig wie der Parathymotinaldehyd mit den primären Alkalisulfiten Doppelverbindungen ein, documentirt aber seine Aldehydnatur dadurch, dass daraus bei der Einwirkung sowohl von Anilin als zumal auch von Phenylhydrazin mit gleicher Leichtigkeit wie aus anderen Aldehyden schön krystallisirende Derivate zu erhalten sind.

Das Carvakrol ist zur Zeit noch ein ziemlich schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen. Da die Ausbeuten an Carvakrotinaldehyd nicht sehr erhebliche waren und nur wenige Procente von dem Gewichte des angewandten Carvakrols betragen, habe ich darauf Verzicht leisten müssen, von der beschriebenen Verbindung weitere Abkömmlinge darzustellen.

564. K. Buch: Ueberführung von Phenolen in Amine.¹⁾

(Eingegangen am 12. November.)

Das Benzolphenol geht bei anhaltendem und hohem Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak bekanntlich in Anilin, mit Chlorzink-Anilin in Diphenylamin über.

Auf Wunsch der Herren V. Merz und W. Weith habe ich das Verhalten namentlich des *p*-Kresols sowie des *p*-Toluidins unter den gleichen oder doch verwandten Umständen untersucht.

¹⁾ Durch eine sehr langwierige Erkrankung des Herrn Buch sowie andere fatale Umstände ist die obige Untersuchung, über welche schon vor drei Jahren (diese Berichte XIV, 2343) vorläufig berichtet wurde, so sehr verzögert worden, dass es angemessen erscheint, deren Ergebnisse, trotz mancher Lücken, nicht länger zurückzuhalten. Weitere ergänzende Mittheilungen sollen übrigens folgen.

V. Merz.