

Starke Salpetersäure greift den Körper leicht an und verwandelt die aus dem Acetessigäther herrührende Methylgruppe in Carboxyl, während gleichzeitig ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe substituirt wird. Die so erhaltene Substanz stellt eine starke zweibasische Säure dar, deren saures Kalisalz $C_5H_2N_3O_6K + H_2O$ bei geeigneter Behandlung Kohlensäure abspaltet und in das Kalisalz einer neuen Nitroverbindung von der Formel $C_4H_3N_3O_4$ übergeht.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrogruppe reducirt und die entstehende Basis vereinigt sich mit Cyansäure zu einem Körper $C_5H_6N_4O_3$. Diese Formel unterscheidet sich von der des Xanthins durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser. Wie jenes giebt der Körper leicht und intensiv die Murexidreaktion. Ob die Verbindung in näherer Beziehung zum Xanthin steht, müssen weitere Versuche entscheiden. Wegen der Schwierigkeit jedoch, welche die Erlangung der nöthigen Menge Materials der Untersuchung in den Weg legt, dürfte sich der Abschluss derselben noch um einige Zeit verzögern, und ich veröffentliche deshalb bereits heute die erhaltenen Resultate mit der Bitte, mir das Gebiet vorläufig zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Laboratorium, 4. December 1884.

609. Karl Elbs und Einar Larsen: Ueber Paraxylylphenylketon.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium, Abtheilung Claus.]
(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den 22 der Theorie nach vorauszusehenden Ketonen der Formel $C_{15}H_{14}O$ sind bisher erst 5 bekannt. Damit beschäftigt, aus den 3 Xylole mittels Benzoylchlorid und Chloraluminium die verschiedenen isomeren Xylylphenylketone darzustellen, haben wir zuerst das *p*-Xylylphenylketon in reinem Zustande gewonnen.

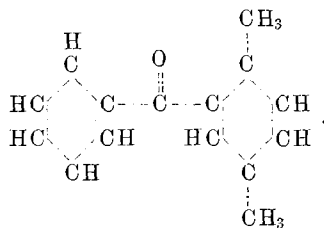
Setzt man zu einem Gemische von 36 g *p*-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80—100 g Schwefelkohlenstoff¹⁾ in kleinen Gaben 50 g Chloraluminium, lässt einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur und $\frac{1}{2}$ Tag auf dem Wasserbade stehen, giebt dann durch den Rückflusskühler vorsichtig Wasser zu und destillirt mit Dampf, so erhält

¹⁾ Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumsynthese wurde zuerst von Anschütz und Klein empfohlen.

man im Destillationsrückstande das rohe Keton als butterartige, gelbliche Masse. Dieselbe wird zuerst mit Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen, möglichst getrocknet und destillirt. Der grösste Theil geht constant bei 303° C. (uncorr.) als farbloses Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Substanz hat einen schwachen, aromatischen Geruch, destillirt nur äusserst langsam mit Wasserdämpfen über, löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Eisessig, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther und Benzol. Am schönsten krystallisirt sie aus Alkohol in gut ausgebildeten, grossen, wasserhellen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 36° C. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{15}H_{14}O$ stimmende Werthe:

	Ber. für $C_{15}H_{14}O$	Gefunden
C	85.3	85.4 pCt.
H	7.1	7.3 »

Dem Keton muss, gemäss seiner Darstellung aus Benzoylchlorid und *p*-Xylol, folgende Struktur zukommen:

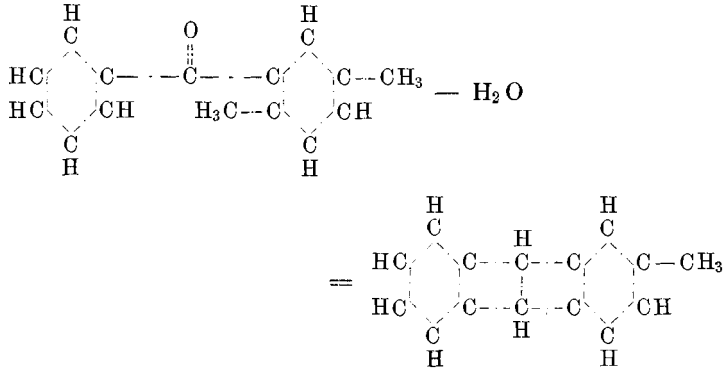


Isomere können bei der Reaktion nicht entstehen. Man erhält 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem *p*-Xylolphenylketon.

Gegen Oxydationsmittel ist der Körper auffallend beständig. Eine Lösung desselben in Eisessig wird selbst bei Siedhitze durch Chromsäure nicht angegriffen. Trägt man das Keton in kalte, concentrirte Schwefelsäure ein, so löst es sich darin mit dunkelgrüner Farbe auf ohne sulfonirt zu werden. Wenn man nun hierzu eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat zutropfen lässt, so tritt Oxydation ein, welche man durch mehrstündiges Kochen auf freiem Feuer vervollständigt. Ein kleiner Theil der Substanz bleibt hierbei unverändert, ein anderer verbrennt zu Wasser und Kohlensäure, der grösste Theil aber geht in eine krystallisirte Säure über, welche nach dem Barytgehalt ihres Baryumsalzes als eine der beiden Benzoyl-*p*-toluylsäuren anzusprechen ist. Die freie Säure haben wir noch nicht in unzweifelhaft reinem Zustande erhalten und können darum vorerst noch keine sicheren Angaben über ihre Eigenschaften machen. Merklliche Mengen der Benzoösäure und Terephtalsäure entstehen bei der Oxydation des Ketons nicht.

Wenn man das Keton mehrere Tage am Rückflusskühler kocht, so findet unter Wasseraustritt Condensation statt zu Methylanthracen.

Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



Vorstehende Struktur wird dem einzigen bis jetzt bekannten Methylanthracen zugeschrieben und wirklich erwies sich das von uns erhaltene durch seine Löslichkeitsverhältnisse, seinen Schmelzpunkt (200° C.) und seine Pikrinsäureverbindung als mit jenem identisch. Wir hoffen über das *p*-Xylylphenylketon und seine Isomeren bald weitere Mittheilungen machen zu können.

610. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich bei der Oxydation des Brucins mittelst Kaliumhyper-manganats nur Oxalsäure als einzig fassbares Produkt erhalten konnte, versuchte ich durch Behandlung des Brucins mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze Produkte zu erzielen, die vielleicht zur Aufklärung der Constitution des betreffenden Alkaloids dienen könnten.

Die Oxydation ging auf diese Weise sehr gut von Statten, und wurde nach erfolgter Reaktion die heisse Flüssigkeit unter Umrühren in heisses Barytwasser gegossen, heiss von dem Niederschlag, der noch mehrmals ausgekocht wurde, abfiltrirt und das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeeengt. Die eingeengte Flüssigkeit, welche das Ba-