

setzungsflüssigkeit durch Aether entzogene Keton bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbe, krystallinische Masse zurück und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, dagegen schwer in Wasser. Sie ist völlig geruchlos.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₁	132	68.75	68.97
H ₁₂	12	6.25	6.36
O ₃	48	25.00	
	192	100.00	

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Alfred Kees zu erfreuen gehabt, dem ich dafür an dieser Stelle verbindlich danke.

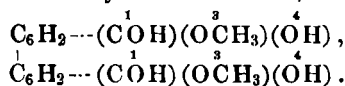
685. Ferd. Tiemann: Ueber eine charakteristische Reaction des Vanillins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCXIX.]

(Eingegangen am 31. December.)

Es ist bekannt, dass wässrige Lösungen reinen Vanillins, ähnlich wie Lösungen des Paroxybenzaldehyds, durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt werden. Eine bislang nicht beachtete, sehr eigenartige Erscheinung tritt ein, wenn man mit Eisenchlorid versetzte Lösungen des Vanillins erhitzt. Es scheidet sich dabei sofort eine Substanz in schönen, weissen Nadeln aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich ist und nur von Alkalilauge leicht aufgenommen wird.

Dehydrodivanillin,



Die betreffende Verbindung lässt sich durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen aus dieser Lösung mit Kohlensäure leicht reinigen; sie schmilzt im reinen Zustande bei 303—304°. Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass sie aus zwei Molekülen Vanillin durch

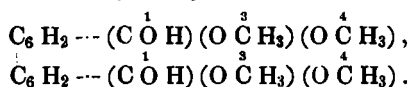
Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstanden ist; ich habe sie daher Dehydrodivanillin genannt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₆	192	63.57	63.94	63.60
H ₁₄	14	4.63	4.94	4.80
C ₆	96	31.80	—	—
	302	100.00.		

In genau analoger Weise werden zwei Moleküle Thymol durch Eisenchlorid zu sogenanntem Dithymol¹⁾ condensirt. Auch bei der unter der Einwirkung von Eisenchlorid erfolgenden Bildung des Cedrrets aus dem Dimethylpyrogallussäureäther²⁾, sowie des Indigos aus dem Indoxyl finden ähnliche Condensationen statt. Andere aromatische Oxyaldehyde, wie z. B. Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd u. s. f. werden dagegen unter gleichen Bedingungen durch Eisenchlorid nicht condensirt; die beschriebene Reaction darf daher als eine für das Vanillin charakteristische bezeichnet werden.

Dimethyldehydrodivanillin,



Das Dehydrodivanillin enthält freie Phenolhydroxyle, worauf bereits die Löslichkeit der Verbindung in Alkalilauge hindeutet. Die Anwesenheit von zwei Phenolhydroxyle im Molekül des Dehydrodivanillins lässt sich leicht durch Methylierung desselben nachweisen. Man löst zu dem Ende Dehydrodivanillin in einer Auflösung von 2 Molekülen Natriumalkoholat in absolutem Alkohol, fügt überschüssiges Jodmethyl hinzu und digerirt das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Der beim Abdampfen des Alkohols erhaltene Rückstand wird behufs Abtrennung des gebildeten Jodnatriums und unverändert gebliebenen Dehydrodivanillins mit verdünnter Alkalilauge digerirt und die darin unlösliche Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt das Dimethyldehydrodivanillin so in weissen Nadeln, welche bei 137—138° schmelzen, in Wasser sowie Alkalilauge unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber leichter als das Dehydrodivanillin aufgenommen werden.

¹⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 1. Aufl., 1356.

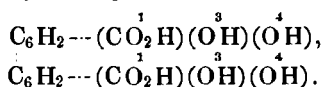
²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 335 und 797.

³⁾ E. Baumann und F. Tiemann, diese Berichte XII, 1098 und 1192.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₈	216	65.45	65.14	65.83	65.44
H ₁₈	18	5.46	5.70	6.32	5.84
O ₆	96	29.10	—	—	—
	330	100.00.			

Dehydrodiprotocatechusäure,



Die Aldehydgruppen des Dimethyldehydrodivanillins und des Dehydrodivanillins sind schwierig oxydirbar. Ich habe, um dieselben in Carboxylgruppen umzuwandeln, auf die Kalischmelze zurückgreifen müssen. Dabei werden die vorhandenen Methoxygruppen natürlich zu Hydroxylgruppen verseift, indem aus dem einen oder anderen Ausgangsmaterial Dehydrodiprotocatechusäure entsteht. Behufs Darstellung derselben trägt man Dehydrodivanillin (1 Theil) in kleinen Portionen in geschmolzenes Kalihydrat (10 Theile) ein, fährt mit dem Erhitzen noch etwa fünf Minuten fort, nachdem die Schmelze klar fließt, und lässt erkalten. Aus der Auflösung der Schmelze in Wasser wird die Dehydrodiprotocatechusäure durch Salzsäure als braune, voluminöse Masse gefällt. Man reinigt die Säure, indem man sie wiederholt durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz überführt und aus der Lösung desselben mit Salzsäure fällt. Man gewinnt die Dehydrodiprotocatechusäure so in hellen, anscheinend nicht krystallinischen Flocken, welche sich beim Trocknen zu einer hellbraunen, harten, über 300° schmelzenden Masse zusammenballen. Die Dehydrodiprotocatechusäure löst sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol und kaum in Aether. Eisenchlorid ruft in den Auflösungen der freien Säure die bekannten Farbenreactionen der Protocatechusäure hervor. Die Lösungen färben sich zuerst grün und auf Zusatz sehr verdünnten Ammoniaks blau und schliesslich rothviolett.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
	C ₁₄	168	54.90
H ₁₀	10	3.27	3.27
O ₈	128	41.84	—
	306	100.00.	

In mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösungen der Dehydrodiprotocatechusäure ruft Kupfersulfat einen braunrothen, Silbernitrat

einen braunen, Bleiacetat einen voluminösen weissen und Zinksulfat einen weissen Niederschlag hervor. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Dehydrodiprotocatechusäure sind in Wasser löslich.

Aus den aufgeführten Beobachtungen und besonders aus der angegebenen Bildung der Dehydrodiprotocatechusäure ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen Derivate des Diphenyls sind.

Auch bei Anstellung dieser Versuche bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. Alfred Kees unterstützt worden.

686. J. U. Nef: Ueber Benzochinoncarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

In meiner Mittheilung über »Einige Derivate des Durols¹⁾, habe ich einige Versuche beschrieben, die zu dem Zweck angestellt worden waren das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen. Da sich hierbei Schwierigkeiten zeigten, die im ersten Anlauf nicht beseitigt werden konnten, habe ich es unternommen zunächst die Dinitrodurylsäure einer entsprechenden Behandlung zu unterwerfen und bin in der That auch im Stande gewesen diese Säure in das Chinon der Durylsäure überzuführen, das erste Beispiel einer Benzochinoncarbonsäure.

Diamidodurylsäure.

Zur Reduction der Dinitrodurylsäure wird zu der heissen Lösung der Substanz in Eisessig, verdünnt mit dem zweifachen Volumen Wasser Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugesetzt. Eine heftige Reaction tritt ein und endlich wird die Lösung farblos. Nun setzt man das zweifache Volumen heisses Wasser hinzu und filtrirt heiss vom überschüssigen Zinkstaub.

Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Diamidodurylsäure beinahe vollständig aus in farblosen, seidenglänzenden, filzigen Nadeln. Die übrige in Lösung bleibende Substanz gewinnt man nach Fällung des Zinks und Eindampfen der ammoniakalischen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2801