Das Golddoppelsalz lässt sich nur erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid versetzt. Es fällt dann sofort. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt sogleich Reduction ein. Man krystallisirt das Salz aus concentrirter Salzsäure, worin es in der Wärme leicht löslich ist, um. Beim Erkalten krystallisirte es langsam in kleinen Wärzchen heraus, die jedoch stets durch metallisches Gold verunreinigt waren. Die Goldbestimmungen fielen daher immer zu hoch aus. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich bei 200-201° vollständig.

0.0915 g Aurat lieferte 0.035 g Gold.

Αu

Gefunden Ber. für C₁₂ H₁₂ N₂. HCl. Au Cl₃ 38.29 37.48 pCt.

Versetzt man wässerige Pikrinsäurelösung mit einer Lösung von salzsaurem Dipicolyl, so fällt nach kurzer Zeit ein gelbes Pikrat in kleinen, hübschen, moosähnlichen Gebilden heraus. Das Pikrat ist in heissem Wasser leicht löslich.

Quecksilberchlorid giebt mit dem Dipicolylchlorhydrat ein krystallinisches Pulver. Dasselbe löst sich leicht in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten sofort wieder aus. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 184° und sintert bei 189° zusammen.

Das salzsaure Dipicolyl giebt ferner mit Jodjodkalium ein braunes Periodid;

mit Phosphorwolframsäure eine weisse Fällung; mit Ferrocyankalium einen gelben Niederschlag.

Breslau, im October 1888.

540. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Bildung von Furfuranderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hydroxylirten γ-Diketone von der Formel

 $R \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ $R \cdot CO$

welche durch Aldolcondensation der α -Diketone mit fetten resp. fettaromatischen Ketonen entstehen, sowie die daraus durch Wasserabspaltung zu erhaltenden, ungesättigten γ -Diketone von der Formel

R.C:CH.CO.R

reagiren mit Reductionsmitteln, welche zugleich wasserentziehend wirken, unter Verlust von Wasser und Sauerstoff, resp. von Sauerstoff allein. Zwei Fälle von derartigen Reactionen sind schon beobachtet worden¹), ohne dass jedoch die dabei entstehenden Verbindungen weiter untersucht worden sind.

Ferner reagirt ein ungesättigtes γ -Diketon mit alkoholischer Salzsäure unter Aufnahme von 1 Molekül Salzsäure und Abspaltung von 1 Molekül Wasser²).

Wir glauben nun gefunden zu haben, dass in allen diesen Fällen Furfuranderivate entstehen. Es bilden sich wohl als Zwischenproducte gesättigte γ -Diketone, welche dann durch Umlagerung in die tautomere Form und Wasserabspaltung in Furfurane übergehen, wie von Paal für solche gesättigte γ -Diketone beobachtet worden ist.

Acetonphenanthrenchinon z. B. wurde von Japp und Miller (loc. cit.) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in eine Verbindung C₁₇H₁₂O überführt. Letztere Verbindung möchten wir nun als Diphenylenmethylfurfuran ansprechen und die Reaction, ohne Berücksichtigung der Zwischenstufe, durch folgende Gleichung ausdrücken:

Die Ausbeute, die man nach obiger Methode erhält, ist eine sehr schlechte. Reducirt man aber Acetonphenanthrenchinon durch kurzes Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Furfuranderivat in fast quantitativer Ausbeute. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 123—124°, statt wie früher angegeben zu 121°. Wie alle hier beschriebenen Furfuranderivate reagirt die Verbindung weder mit Phenylhydrazin noch mit Essigsäureanhydrid.

Durch Erwärmen von Anhydroacetophenonbenzil mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhielten Japp und Burton (loc. cit.) eine bei 92-93° schmelzende Verbindung, C₂₂H₁₆O, welche wir jetzt als Triphenylfurfuran betrachten:

$$\begin{array}{c} C_6\,H_5\,.\,C:CH\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5\\ C_6\,H_5\,.\,CO \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} C_6\,H_5\,.\,C - C\,H\\ C_6\,H_5\,.\,C & C\,.\,C_6\,H_5 \end{array} + H_2\,O \\ \\ O \end{array}$$

¹⁾ Japp und Miller, diese Berichte XVII, 2829. Japp und Burton, Chem. Soc. Trans. 1887, 430.

²⁾ Japp und Burton, loc. cit.

Dieselben Autoren haben gefunden, dass Anhydroacetophenosbenzil durch gesättigte alkoholische Salzsäure in die Verbindung $C_{22}H_{15}Cl\ O$ (Schmelzpunkt $115^{\,0}$) verwandelt wird. Es bildet sich jedenfalls hier zuerst ein additionelles Zwischenproduct, welches dann Wasser abspaltet:

$$\begin{array}{c|c} C_6 \, H_5 \, . \, CH \, . \, CH \, Cl \, . \, CO \, . \, C_6 \, H_5 \\ \hline C_6 \, H_5 \, . \, CO \end{array} - H_2 \, O \ = \begin{array}{c|c} C_6 \, H_5 \, . \, C & CCl \\ \hline C_6 \, H_5 \, . \, C & C \, . \, C_6 \, H_5 \\ \hline O \end{array}$$

und die Verbindung ist Triphenylchlorfurfuran. Das Chloratom ist sehr fest gebunden; es gelang uns aber durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf die kochende alkoholische Lösung, die Verbindung in das obige, bei 92—93° schmelzende Triphenylfurfuran überzuführen.

Ueber diese und ähnliche Verbindungen, mit deren Studium wir noch beschäftigt sind, werden wir an anderem Orte ausführlich berichten.

London, den 4. October 1888. Normal School of science.

541. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Eine Bildungsweise des Benzamarons.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der Absicht, das ungesättigte γ-Diketon

darzustellen, liessen wir schwaches, alkoholisches Kali auf ein Gemisch von Benzil und Desoxybenzoïn in der Kälte einwirken. Das γ-Diketon wollten wir dann, durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure, in Tetraphenylfurfuran 1) überführen (vergl. die vorige Notiz).

¹⁾ Wir vermuthen, dass das Tetraphenylfurfuran in dem Zinin'schen Lepiden, C₂₈ H₂₀O, vom Schmelzpunkt 175° (Zeitschr. f. Chem. 1867, 313) bereits vorliegt.

Das Tetraphenylfurfuran wird sich jedenfalls aus einem von den Bidesylen (Knoevenagel, diese Berichte XXI, 1355) durch Wasserabspaltung leicht darstellen lassen. Vielleicht ist der stickstofffreie Körper (Schmelzpunkt 171 bis 172°), welchen Knoevenagel (l. c.) durch Erhitzen von Bidesyl mit salzsaurem Hydroxylamin erhalten hat, schon diese Verbindung.