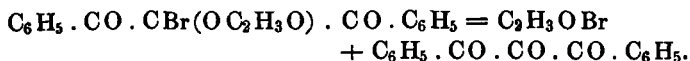


erhält man das Bromacetat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(OC_2H_5O) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Schmp. 101.5°). Dieser Körper entsteht auch durch Einwirkung von 1 Molekül Kaliumacetat auf das oben erwähnte Dibromid. Erhitzt man denselben für sich oder in Lösung über die Temperatur seines Schmelzpunktes, so zerfällt er in Acetylbromid und Diphenyltriketon:



Die neue Verbindung bildet goldgelbe Krystalle, schmilzt bei 69—70° und siedet unzersetzt über 300°. Mit 1 Molekül Wasser bildet sie ein farbloses, schön krystallisirendes Hydrat, welches bei 90° schmilzt und bei höherer Temperatur wieder in das wasserfreie Triketon übergeht. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine königsblaue Färbung. Das Hydrat wird schon von verdünnter Natronlauge gelöst und dabei in einen neuen Körper verwandelt.

Das geschilderte Verfahren zur Umwandlung der Methylene- in die Carbonylgruppe dürfte einer weiteren Anwendung fähig sein.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir die ungestörte Untersuchung dieses Gebietes für einige Zeit sichern.

173. G. Magnanini und A. Angeli: Ueber die Constitution des Lepidens.

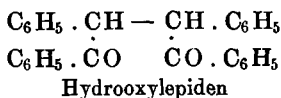
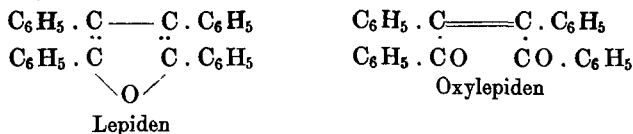
(Eingegangen am 27. März.)

Im Laufe einer Untersuchung über das Lepiden und seine Derivate, in welcher zunächst die in dieser Körpergruppe zahlreich auftretenden isomeren Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode näher studirt werden sollten, hat sich herausgestellt, dass das Hydroxy-lepiden mit dem vor Kurzem von Knövenagel¹⁾ entdeckten Bidesyl identisch ist. Durch diese Thatsache findet die von F. R. Japp und F. Klingemann²⁾ unlängst geäußerte Vermuthung, dass in dem Zinin'schen Lepiden das Tetraphenylfurfuran vorliege, eine wichtige Bestätigung. Wir glauben nämlich, dass zwischen Lepiden, Oxylepiden

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1355.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2934.

und Hydroxylepiden die durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehungen bestehen:



Wir behalten uns vor, an anderem Orte demnächst eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche zu geben und möchten im Folgenden nur diejenigen Resultate kurz erwähnen, welche sich auf die Frage nach der Constitution des Lepidens unmittelbar beziehen.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins auf das nadelförmige Oxylepiden studirt, um dessen Ketonnatur festzustellen, konnten aber dabei weder die Bildung eines Oxims noch eines Hydrazons beobachten. Es entstehen vielmehr complicirte Körper, welche an die Verbindung, die das Bidesyl mit dem Hydroxylamin liefert, erinnern ¹⁾.

Behandelt man in der Wärme eine essigsäure Lösung von Oxylepiden mit einer essigsäuren Phenylhydrazinlösung, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, welche sich beim Versetzen mit Wasser trübt. Die von dem ausgeschiedenen Oele abfiltrirte Lösung liefert beim Sättigen des grössten Theiles der freien Essigsäure mit Kalilauge eine amorphe Fällung, welche nach dem Trocknen mehrere Male aus Eitelalkohol umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper bildet kleine orangegelbe Nadelchen, die bei ca. 308° unter Zersetzung schmelzen.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen wir vor der Hand noch keine bestimmte Formel ableiten möchten.

Gefunden	
C	77.46 pCt.
H	5.18 »
N	8.00 »

Zu ebenso unbestimmten Ergebnissen führte die Untersuchung des Verhaltens des Oxylepidens gegen Hydroxylamin. Kocht man das Oxylepiden mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Kali auf dem Wasserbade, so geht alsbald alles in Lösung und aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ein gelber amorpher Niederschlag aus, welcher in Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1360.

und Aether leicht, in Petroläther fast unlöslich ist. Die Substanz konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden und gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen keine Schlüsse über deren Zusammensetzung mit Sicherheit gezogen werden konnten.

Um einige Aufschlüsse über die Constitution des Oxylepidens zu erhalten, haben wir das von Zinin daraus dargestellte Hydrooxylepiden untersucht. Dasselbe ist, wie oben erwähnt wurde, mit dem Knövenagel'schen Bidesyl identisch. Wir fanden, dass der Zinin'sche Körper, aus Benzol krystallisirt, wie das Bidesyl bei 254—255° schmilzt, während dieser Forscher den Schmelzpunkt 251° angab, und konnten durch Kochen mit viel Alkohol den Schmelzpunkt des Hydrooxylepidens auf 260° bringen, nachdem Fehrlin¹⁾ vor Kurzem gezeigt hatte, dass sich durch diese Behandlung der Schmelzpunkt des Bidesyls auf 260—261° erhöhen lässt.

Das Hydrooxylepiden giebt wie das Bidesyl die grüne Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, die allmählich nach braun umschlägt, diese Reaction tritt übrigens auch mit dem Lepiden ein.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des Hydrooxylepidens mit dem Bidesyl haben wir ersteres in das Tetraphenylpyrrol verwandelt. Die Reaction vollzieht sich in der von Garrett²⁾ beschriebenen Weise, und die aus Eisessig krystallisirte Verbindung, welche mit aus Bidesyl dargestelltem Tetraphenylpyrrol sich identisch erwies, bildet kleine weisse Nadeln, die bei 214.5° schmelzen. Wir haben an beiden Präparaten einen etwas höheren Schmelzpunkt als Garrett (211—212°) beobachtet.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte die folgende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{21}N$
N	3.97	3.77 pCt.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass es leicht gelingt, aus dem Hydrooxylepiden oder Bidesyl zum Lepiden zurück zu gelangen. Erhitzt man diese Körper (die beiden Bidesyle liefern dasselbe Product) mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130—140°, durch 2—3 Stunden, so erhält man eine krystallinische Masse, die sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus Eitelalkohol leicht reinigen lässt. Wir haben aus Hydrooxylepiden und aus den Bidesylen dieselbe Verbindung erhalten, welche alle Eigenschaften des Lepidens besass und bei 172—173° schmolz. Zinin hat für das Lepiden den Schmelzpunkt 175° gefunden.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{20}O$
C	90.22	90.33	90.32 pCt.
H	5.63	5.49	5.37 >

¹⁾ Diese Berichte XXII, 553.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3107.

Aus unseren Versuchen geht somit mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass im Lepiden das Tetraphenylfurfuran vorliegt, und wir glauben ferner, dass das Thionessal oder Thiolepiden ($C_{28}H_{20}S$) als Tetraphenylthiophen aufzufassen sei. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Padua, den 22. März 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

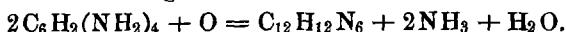
174. E. Müller: Ueber ein Oxydationsproduct
des Triamidobenzols.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung vom 11. März von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit ¹⁾ wurden die Resultate einer Arbeit veröffentlicht, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. R. Nietzki mit dessen gütiger Unterstützung im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausführte und die bezweckte, die noch mangelhafte Kenntniss des vor längerer Zeit ²⁾ von Nietzki und Hagenbach beschriebenen symmetrischen Tetramidobenzols zu erweitern.

In dieser Abhandlung ist nun ein in die Klasse der Eurhodin-farbstoffe gehörender Körper beschrieben, welcher aus dem Tetramidobenzol durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in essigsaurer Lösung entsteht.

Es treten dabei zwei Moleküle Tetramidobenzol zusammen unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak und gleichzeitiger Oxydation nach folgender Gleichung:



Der Körper hat ausgeprägten Farbstoffcharakter, besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mehrere Reihen unbeständiger Salze.

Im Folgenden soll nun ein Körper beschrieben werden, welcher in ganz analoger Weise aus dem unsymmetrischen Triamidobenzol (1,2,4) entsteht und der vollkommen ähnliche Eigenschaften besitzt. Derselbe ist wohl identisch mit dem schon vor längerer Zeit von Witt ³⁾ erwähnten, gefärbten Oxydationsproduct des Triamidobenzols.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 440.

²⁾ Diese Berichte XX, 328.

³⁾ Diese Berichte X, 658.