

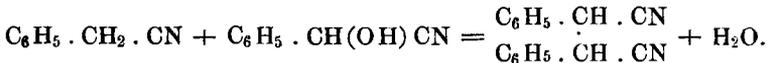
das Magnesium, dass dasselbe nicht zum Brennen gelangt, sondern nur verglimmt. Man erhält so einen ruhigen, gleichmässigen Wasserstoffstrom und die Röhre wird dabei nicht schadhaf. Will man jedoch die blendende Lichterscheinung zeigen, mit welcher das Magnesium im Wasserdampfe verbrennt, so leitet man über das durch eine Flamme erwärmte Metall einen raschen Wasserdampfstrom. Obgleich in diesem Falle die Röhre an der Stelle, wo das Magnesium verbrennt, springt, so geschieht dies jedoch immer erst in einem Zeitpunkte, in welchem sich bereits in dem mit der Gasentwicklungsröhre in Verbindung stehenden Cylinder eine für die Versuchszwecke genügende Menge Wasserstoff angesammelt hat. Zur Schonung des Glasrohres kann übrigens auch die Verbrennung des Magnesiumpulvers im Porzellanschiffchen vorgenommen werden, in welchem Falle ebenfalls zur Erhitzung des Metalles bei der Ausführung des Versuches die Wärme einer einzigen Gasflamme mehr als hinreicht.

Teschén, Laboratorium der K. K. Staatsrealschule, Januar 1893.

11. Alexander Smith: Ueber Condensation mittelst Cyankalium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Vor einigen Monaten haben Chalanay und Knoevenagel eine Mittheilung »Ueber raumisomere Diphenylbernsteinsäurenitrile« veröffentlicht¹⁾, worin sie die condensirende Wirkung des Cyankaliums besprechen. Diese Forscher haben nämlich gefunden, dass Benzylcyanid und Mandelsäurenitril sich bei Anwesenheit von Cyankalium zu Diphenylbernsteinsäurenitril vereinigen nach der Gleichung



In einer Fussnote erwähnt Knoevenagel weiter eine ähnliche Einwirkung von Cyankalium auf eine Mischung von Benzylcyanid und Benzoin, wobei eine bei 180—182° schmelzende Verbindung entsteht. Er verspricht eine eingehende Untersuchung der Richtungen, nach welchen sich die condensirende Wirkung des Cyankaliums verallgemeinert. Da ich mich seit drei Jahren mit demselben Gegenstand beschäftigte, so sehe ich mich veranlasst, um unnötige Wiederholungen

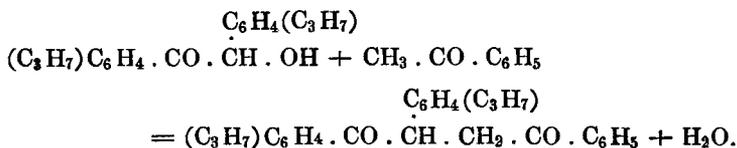
¹⁾ Diese Berichte 25, 289. Ihre Berührung mit meiner Untersuchung ist mir leider erst jetzt (December) durch ein Citat in einer Mittheilung von Claisen im 16. Heft dieser Berichte zur Kenntniss gekommen.

selbst in kochendem Eisessig, bis jetzt nicht rein dargestellt worden ist. Portionen derselben, die zu verschiedenen Zeiten dargestellt wurden, sahen ganz rein aus und schmolzen sehr scharf, jedoch bei sehr verschiedenen, zwischen 229 und 255⁰ liegenden Temperaturen. Sie besteht wohl aus zwei oder mehr verschiedenen Verbindungen bezw. Isomeren. Da sie Brom aufnimmt, kann sie eine ungesättigte Verbindung enthalten. Bei den später beschriebenen Versuchen mit Cuminoïn bezw. Piperonoïn tauchten immer ähnliche Verbindungen auf. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

Da es nun vorauszusehen war, dass die Einwirkung auf der einen Seite durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Benzoïn und vermuthlich auch einer benachbarten Carboxylgruppe, auf der anderen Seite durch die Condensationsfähigkeit der Methylwasserstoffe des Ketons bedingt war, lag es auf der Hand, ähnliche Versuche mit Cuminoïn, Furoïn, Anisoïn, Piperonoïn und Ketol anzustellen.

Condensation von Cuminoïn und Piperonoïn mit Acetophenon.

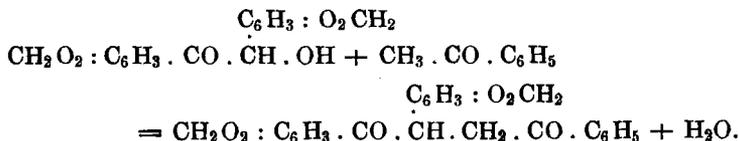
Bei dem Cuminoïn verläuft die Reaction, wie mein Assistent, Hr. J. H. Rausom, gefunden hat, sehr glatt.



Ueber diese aus Cuminoïn und Acetophenon entstehende Verbindung wird weiter unten berichtet.

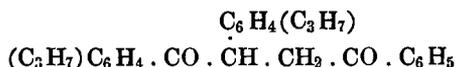
Es ist schwer eine bequeme Benennung dieser und der später zu erwähnenden Verbindung aus Piperonal zu wählen. Das Präfix Desyl-, welches das Radical des Desoxybenzoïns bezeichnet, kann nämlich mit gleichem Rechte für die entsprechenden Radicale des Desoxycuminoïns und Desoxypiperonoïns benutzt werden. Die Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Phenacyls, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ mit Benzoïn, Cuminoïn u. s. w. nach Verlust von Hydroxyl entstehen, dürften sämmtlich Desylacetophenon heissen. Der Name Diisopropyl-desylacetophenon ist für die Constitution nicht ganz bezeichnend, während eine genauere Ausführung dieses Principis, oder gar eine Ableitung der Constitution von dem Stilben, zu ungeheuer langen Namen führen würde, weil das Präfix Desyl- schon vielfach für Derivate des Desoxybenzoïns, wie Desylphenol, Desylessigsäure u. s. w. gebraucht worden ist, so darf man auch den Namen Desylacetophenon stehen lassen. Für das aus Cuminoïn entstandene Derivat aber schlage ich den Namen Phenacyl-desoxycuminoïn vor.

Die Versuche mit den vier anderen Ketolen sind vorläufig unterbrochen, um später nach Beendigung der in anderen Richtungen angestellten Untersuchungen, wieder aufgenommen zu werden. Es ist aber klar, dass die Reaction, wenigstens in dieser Richtung, ganz allgemein ist. Das Piperonoïn liefert z. B. mit Acetophenon sehr leicht eine bei 155° schmelzende Verbindung. Dieselbe ist wohl das erwünschte Condensationsproduct, deren Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird.



Nach der oben besprochenen Nomenclatur käme ihm der Name Phenacyldesoxy-piperonoïn zu.

Phenacyldesoxy-cuminoïn,



Da die zur Bereitung des Cuminoïns von Rösler¹⁾ angegebene Vorschrift gewöhnlich zu sehr schlechten, sehr oft auch zu gar keinen Ausbeuten führte, habe ich es zweckmässig gefunden, dieselbe in der Weise abzuändern, dass bloss 5 g Cuminol statt 10 g auf einmal verarbeitet werden; auch darf das Kochen nicht länger als eine Stunde dauern.

Zur Darstellung des Phenacyldesylcuminoïns werden 3 g Cuminoïn mit 1.3 g Acetophenon und 0.5 g Cyankalium in einer Mischung von 12 g Alkohol mit 6 g Wasser 3—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und schliesslich scheidet sich ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sehr dicht wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus Alkohol bildet derselbe federartige Büscheln von weissen Nadeln, die bei 145° schmelzen.

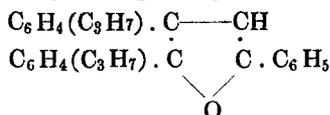
Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$ Proc.: C 84.42, H 7.53; gef. Proc.: C 84.57, H 7.40.

Es ist in kaltem Benzol und Aether ziemlich löslich. In kochendem Eisessig ist es leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in weissen Nadeln ab.

Um die Constitution des Phenacyldesoxy-cuminoïns festzustellen, wurde dasselbe in das entsprechende Furfuranderivat übergeführt. Dies geschieht, wie bei allen 1:4-Diketonen, sehr leicht.

¹⁾ Diese Berichte 14, 323.

α - β -Dicumyl- α' -phenylfurfuran,



Etwas Phenacyldesoxy-cuminoïn wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Mischung einige Stunden stehen gelassen. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schied sich eine weisse Masse aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dünne, weisse Tafeln bildete, welche bei 85° schmolzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}$ Proc.: C 88.42, H 7.36; gef. Proc.: C 88.76, H 7.31.

Die Umwandlung war also unter Wasserverlust regelmässig verlaufen.

Das Dicumylphenylfurfuran ist in warmem Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich.

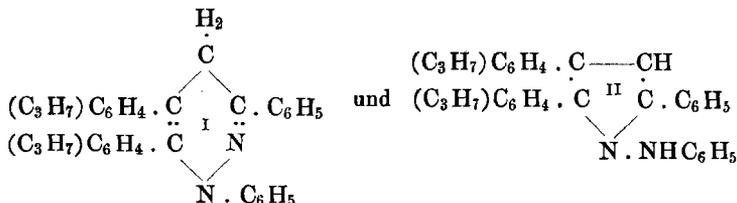
Einwirkung von Phenylhydrazin.

Etwas Phenacyldesoxy-cuminoïn wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig gelöst und das Ganze 2—3 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Beim Abkühlen fielen kleine Nadeln in reichlicher Menge aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildeten sie Büschel von feinen Nadeln, die bei 162—163° schmolzen. Die Reaction scheint wie beim Desylacetophenon unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zu verlaufen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2$ Proc.: N 5.96; gef. Proc.: N 6.11.

Das Phenylhydrazon ist in kaltem Benzol und Aether sowie in siedendem Eisessig löslich.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so sind zwei verschiedene Formeln denkbar.



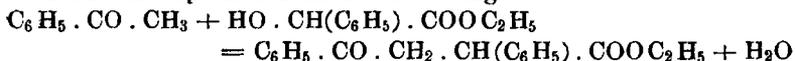
Nach I hätte man es mit einem Orthodiazin zu thun, während II vom Pyrrol abgeleitet ist. Das Hydrazon des Desylacetophenons halte ich für ein Orthodiazinderivat, weil Phenylamidoderivate so gut wie unbekannt waren. Knorr¹⁾ schlägt diese Constitution für ein Phenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters vor. In der letzten

¹⁾ Diese Berichte 17, 2058; 18, 304; Ann. d. Chem. 236, 294.

Zeit hat Klingemann¹⁾ eine ähnliche Constitution für einige andere Verbindungen beansprucht. Wie er bemerkt, gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit durch die von mir constatirte Zersetzung des Hydrazons des Desylacetophenons durch längeres Kochen mit Essigsäure in 1, 2, 4, 5-Tetraphenylpyrrol. Doch muss man ihm zugeben, dass die Constitution in keinem einzigen Falle auch nur mit einiger Gewissheit nachgewiesen ist. Ich bin damit beschäftigt, die Producte der trockenen Destillation dieser Hydrazone zu untersuchen, in der Hoffnung, dass dadurch etwas Licht auf das Problem geworfen werden wird.

Was nun die Verallgemeinerung der Wirkung des Cyankaliums betrifft, so wurden Versuche in sehr vielen Richtungen angestellt, und haben die Resultate in mehreren Fällen Gründe zu einer Fortsetzung derselben geliefert. Bei dem Aceton ist die Untersuchung abgeschlossen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Mittheilung beschrieben. Ueber die anderen hoffe ich bald mittheilen zu können.

Einige negative Resultate sind auch bemerkenswerth ausgefallen. Ein Versuch z. B., Phenacylphenylessigsäureester aus Mandelsäureester und Acetophenon nach der Gleichung



zu erhalten, ist gescheitert, wahrscheinlich, weil das Cyankalium zur Verseifung des Esters verbraucht wurde. Ueberhaupt scheinen die Säureester für diese Reaction unverwendbar zu sein. Ein Versuch von Knoevenagel macht es aber wahrscheinlich, dass dieselbe mit den entsprechenden Nitrilen gelingen würde.

Crawfordsville, Ind. Laboratorium des Wabash College.

12. Alexander Smith: Ueber die Condensation von Aceton mit Benzoin mittels Cyankalium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

In der vorangehenden Mittheilung wurde die condensirende Einwirkung von Spuren von Cyankalium auf Mischungen von Acetophenon mit verschiedenen Ketolen besprochen. Da eine ähnliche Einwirkung bei Ketonen der Fettreihe auch zu erwarten war, wurde das Verhalten von Benzoin mit Aceton untersucht. Es konnte ohne Schwierigkeit eine Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ dargestellt werden. Im folgenden wird über die Bildungsweise und Eigenschaften dieses Körpers berichtet. Derselbe schien ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 105.