

die gebildeten Phenole erschöpfend ausgeäthert, alsdann die Flüssigkeit zur Abscheidung des unveränderten Ausgangsmaterials mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, und schliesslich durch Ansäuern und Behandeln mit Soda auf Amidophenole untersucht.

Als Beispiel führe ich die Umwandlung von *m*-Phenylendiamin an. 6 g desselben wurden mit 30 g 10-procentiger Salzsäure 8 Stunden auf 180° erhitzt. Aus dem in obiger Weise verarbeiteten Rohrinhalt erhielt ich 2 g Resorcin, 1 g unverändertes *m*-Phenylendiamin, etwas Diresorcin und Spuren von *m*-Amidophenol. Ebenso ergab Tetramethyl-*m*-phenylendiamin bis zu 30 pCt. Resorcin und Spuren von Dimethyl-*m*-amidophenol.

*p*-Phenylendiamin lieferte bis zu 20 pCt. Hydrochinon, Spuren von Phenol, Anilin, *p*-Amidophenol und bei Anwendung von Chlorzioklösung einen blauen, nicht näher untersuchten Farbstoff.

Aus *o*-Amidophenol liessen sich ca. 15 pCt. Brenzkatechin gewinnen.

Alkalisch reagirende Salzlösungen, z. B. von Natriumsulfit, blieben ohne Einwirkung auf die Basen.

Aus Obigem geht hervor, dass die lange bekannte Ueberführung von Phenolen in die entsprechenden Amine durch Ammoniak, z. B. von Resorcin in *m*-Amidophenol und *m*-Phenylendiamin, unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Umkehrung erfährt.

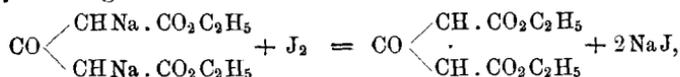
Berlin, I. Chem. Universitätslaboratorium.

#### 456. H. v. Pechmann und Ludwig Wolmann: Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester.

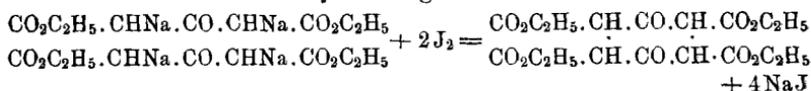
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Nachdem Natriumacetessigester durch Jod zu Diacetylbernsteinsäureester condensirt wird, war zu erwarten, dass Dinatriumacetondicarbonsäureester durch Behandlung mit Jod eine analoge Veränderung erfahre. Die Reaction konnte entweder zu einem Trimethylenring:



oder zu einem Hexamethylenring:



führen.

Der Versuch ergab, dass der Process nach der zweiten Gleichung verläuft. Der erwartete *p*-Diketoexamethylentetracarbonsäureester von Nef<sup>1)</sup> tritt aber nur intermediär auf und wird durch das Jod unmittelbar zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt<sup>2)</sup>, welcher das Endproduct der Reaction bildet.

Wenn die Ausbeute auch weit hinter der Theorie zurückbleibt — sie beträgt 10—15 pCt. — so dürfte jene Verbindung durch das neue Verfahren doch zugänglicher, als bisher geworden sein.

Wendet man statt Di- den Mono-Natriumacetondicarbonsäureester, oder die entsprechenden reinen Kaliumverbindungen an, so gelangt man im Wesentlichen zu demselben Ergebniss. Aus den als Nebenproduct auftretenden Syrupen konnte bisher nichts isolirt werden. Anhaltspunkte für die Entstehung eines Trimethylderivates wurden nicht gefunden.

Ein Versuch, aus dem Dimethylacetondicarbonsäureester mittels Natrium und Jod den *p*-Diketotetramethylhexamethylentetracarbonsäureester zu erhalten, verlief bis jetzt resultatlos.

In 100 g im Vacuum rectificirten Acetondicarbonsäureesters, welche mit einem Liter absolutem Aether verdünnt werden, trägt man 23 g Natriumdraht unter Abkühlung ein und erwärmt schliesslich bis zur vollständigen Lösung. In die bewegte, wieder abgekühlte Flüssigkeit lässt man dann eine ätherische Lösung von 127 g Jod fliessen, die sofort entfärbt wird, während Jodmetall ausfällt. Schliesslich filtrirt man ab, wäscht mit Aether nach, entfärbt durch Schütteln mit Thiosulfatlösung, trocknet und verdampft. Es hinterbleibt ein braunrothes, in der Kälte theilweise erstarrendes Oel, das man auf Thon streicht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe, schwach blau fluorescirende Nadeln vom Schmp. 133—133.5<sup>o</sup>3).

Auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften steht ihre Identität mit Hydrochinontetracarbonsäureester ausser Zweifel.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}O_{10}$ .

Procente: C 54.3, H 5.5.

Gef. » » 54.0, 54.0, » 5.6, 5.6.

Molekulargew. Ber. 398,

» Gef. 368; 369 in erstarrendem Benzol.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 35.

<sup>2)</sup> Wir haben uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass Diketoexamethylendicarbonsäureester durch Jod, namentlich in Gegenwart von Alkali, glatt zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt wird.

<sup>3)</sup> Muthmann und Nef, Journ. Chem. Soc. 53, 449.

Zeigt die beiden von Muthmann und Nef erwähnten Formen. Die Lösungen besitzen prächtige blaue Fluorescenz. - Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün. Die nach der Vorschrift von Nef gewonnene Säure besitzt die verlangten Eigenschaften.

Durch Oxydation mittels concentrirter Salpetersäure entsteht, wie schon von Nef beobachtet wurde, Chinontetracarbonsäureester vom Schmp. 149—150°, welcher durch Zinkstaub wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt wird.

Durch Reduction mit Salzsäure und Zinkstaub nach den Angaben Nef's entsteht *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäureester vom Schmp. 142°.

#### 457. H. von Feilitzen und B. Tollens: Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder furfurolgebenden Stoffen und an anderen Kohlenhydraten.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Wie zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, gehören zu den allgemein in der Pflanzenwelt verbreiteten Stoffen die Pentosane, d. h. die Stoffe der Zusammensetzung  $C_5H_8O_4$ , aus welchen durch Hydrolyse mittelst kochender verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure Pentosen,  $C_5H_{10}O_5$  (Arabinose, Xylose und vielleicht noch andere Pentosen) entstehen.<sup>2)</sup>

Aus vielen Pflanzenstoffen sind Arabinose oder Xylose in Substanz hergestellt worden, und auf die Existenz von Pentosanen in anderen Materialien ist geschlossen worden, weil die betreffenden Pflanzenstoffe beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht Furfurol liefern.

Da aber ausser den Pentosanen und Pentosen (für welche die Furfurolbildung äusserst charakteristisch ist) aber auch andere Stoffe, z. B. die Glucuronsäure und ihre Derivate, sowie einige beim Oxydiren von Cellulose (Oxycellulose) und anderen

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. von Feilitzen, Göttingen 1897, und einer ausführlicheren, im Heft I 1898 erscheinenden Abhandlung im Journal für Landwirtschaft.

<sup>2)</sup> Eine Uebersicht der bis zum Sommer 1896 über die Pentosane und Pentosen ausgeführten Forschungen findet sich im Journal f. Landwirthsch. 1896, 171. Siehe weitere neue Untersuchungen von König, Tollens und Glaubitz, Düring, Stift, Storer u. A., z. Th. in dem oben genannten Journal. Siehe über die Bestimmung nach der Phloroglucin-Methode Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 33, 194.