

Alkohol von 95 pCt. ausgekocht. Der Rückstand wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 220—220.5° bildende Verbindung ist ihrer Entstehung und der Analyse nach *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Procente: C 81.66, H 4.91, Cl 13.42.

Gef. » » 81.81, » 5.13, » 13.68.

Da die im Alkohol von 95 pCt. gelöste Substanz im Wesentlichen die Eigenschaften der die Fraction 1 bildenden besass, so wurden beide vereinigt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene, in Prismen vom Schmp. 148° krystallisirende Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus Diphenyl, aus Chlorbenzol, aus Benzidin und aus  $\gamma$ -Diphenol darstellbaren *p*-Dichlor-diphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . Cl.

Procente: C 64.57, H 3.58.

Gef. » » 64.88, » 3.90.

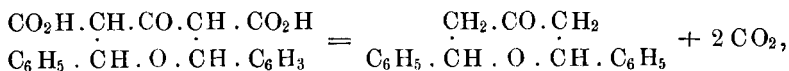
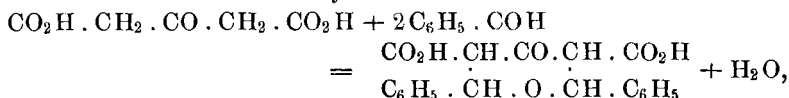
Durch Oxydation mit Chromsäure verwandelt sie sich in *p*-Chlorbenzoësäure vom Schmp. 236°.

Biphenyldiphenyl war in dem Einwirkungsproduct von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol trotz aller Bemühung nicht aufzufinden.

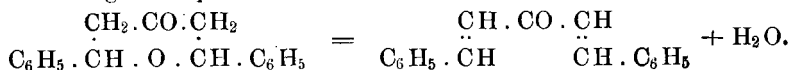
#### 489. P. Petrenko-Kritschenko und D. Plotnikoff: Eine Umwandlung der Tetrahydropyronderivate.

(Eingegangen am 22. November.)

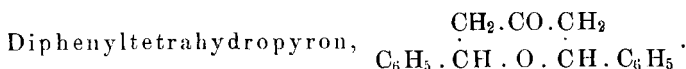
Bei den Untersuchungen einiger Eigenschaften der Tetrahydropyronderivate<sup>1)</sup> sind wir auf eine interessante Reaction gestossen. Diphenyltetrahydropyron, welches, wie unten gezeigt wird, aus Acetondicarbonensäure und Benzaldehyd entsteht:



verwandelt sich glatt in Dibenzalaceton, wenn es in Alkohollösung mit wenigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 994 u. 2051.



Um diese Verbindung zu gewinnen, übergiesst man Acetondicarbonsäure mit der dreifachen Menge Benzaldehyd und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in das Gemisch ein, welches fortwährend durch Wasser abgekühlt wird. Die Reaction verläuft unter geringer Erwärmung und Wasserausscheidung. Kurze Zeit nach Beendigung der Reaction schüttelten wir die Reactionsmasse mit wässriger Sodalösung, schieden dann den überschüssigen Benzaldehyd durch mehrmaliges Waschen mit Aether ab und säuerten die so vom Benzaldehyd befreite Sodalösung an. Man erhält nun zunächst die Diphenyltetrahydropyrondicarbonensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}}{\underset{\cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_6\text{H}_5}}$ , als halb-

flüssige Masse. Dieselbe giebt als  $\beta$ -Ketosäure in einer Alkohollösung mit Eisentrichlorid eine blutrothe Färbung; doch ist sie höchst unbeständig und beginnt, sobald sie ausfällt, Kohlensäure zu verlieren. Als Abspaltungsproduct entsteht ein dickes Oel, welches nach 24-stündigem Stehen einen harten Kuchen giebt und dann aus Aethylalkohol krystallisirt erhalten werden kann.

Das Diphenyltetrahydropyron bildet nadelförmige Krystalle vom Schmp. 131°. In Wasser sowie in Ligroin und in kaltem Aethylalkohol schwer löslich, in heissem Aethylalkohol aber, wie auch in Benzol und Chloroform, leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 80.9, H 6.3.

Gef. » » 80.9, » 6.7.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung ergab Folgendes:

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 252. Gef. 245.

Die nach dem Auskrystallisiren des Hydropyrons bleibende Mutterlauge bildet ein Oel, welches nach langdauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade zu einer fast harten Krystallmasse von Dibenzalacetone erstarrt. Claisen's Untersuchungen gemäss<sup>1)</sup> schmilzt dieses Dibenzalacetone bei 112°; in Schwefelsäure löst es sich mit tief-orangerother Farbe auf, und mit Brom giebt es ein Bromid vom Schmp. 208°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Procente: C 87.2, H 5.9.

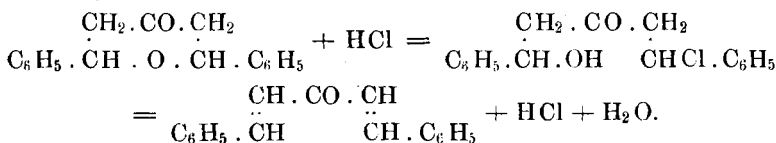
Gef. » » 87.4, » 6.1.

Wir sehen das Dibenzalacetone als ein Umwandlungsproduct des Diphenyltetrahydropyrons an. Um unsere Annahme zu bestätigen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 141.

haben wir folgende Experimente gemacht. Zu einer Alkohollösung des Diphenyltetrahydropyrons fügten wir wenige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzen die Mischung in einem Wasserbade etwa 20 Minuten. Diese kurze Zeit genügt, um nach dem Auskrystallisiren des Reactionsproductes Dibenzalaceton mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen. Die Ausbeute an Dibenzalaceton ist fast quantitativ. Im Gegensatz zu dieser raschen Verwandlung durch Salzsäure ist das Diphenyltetrahydropyron für sich beständig und bleibt nach dem Erhitzen bis 180° vollkommen unverändert.

Die letztere Thatsache erklärt uns den Verwandlungsmechanismus; man kann sich die Reaction so verlaufend vorstellen, dass sich anfangs Salzsäure anlagert, nachher aber sowohl Salzsäure wie auch Wasser sich abspaltet:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

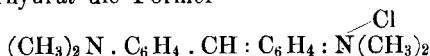
Odessa. Universität.

#### 490. O. Hinsberg: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. II.

(Eingegangen am 18. November.)

Vor etwa Jahresfrist<sup>1)</sup> theilte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Himmelschein die Beobachtung mit, dass sich Benzolsulfinsäure nicht allein mit den Ortho- und Para-Chinonen, sondern allgemein mit Verbindungen, welche Chinon-Structur haben — mit Chinoïden — unter Bildung von aromatischen Sulfonen vereinigt<sup>2)</sup>. Ich habe zur weiteren Prüfung dieses Satzes zunächst das Verhalten des Tetramethyldiaminobenzhydrols zur Benzolsulfinsäure studirt und erlaube mir einige vorläufige Resultate kurz mitzutheilen.

Bekanntlich nimmt man an, dass dem Tetramethyldiaminobenzhydrol in saurer Lösung die chinoïde Form zukommt, dass beispielsweise das Chlorhydrat die Formel



hat. Dieser Auffassung entsprechend verbindet sich das substituïrte Benzhydrol bei Gegenwart von Mineralsäuren mit der äquivalenten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2019.

<sup>2)</sup> Natürlich mit Ausnahmen, wie bei jeder allgemeinen Reaction.