

kohol krystallisirt erhalten werden konnten. Das Platindoppelsalz,  $\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{PtCl}_6$ , bildet gelbe Krystalle. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und schmilzt bei  $147^\circ$ .

Wir gedenken demnächst an anderen Orten ausführlicher unsere Untersuchungen über die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen zu veröffentlichen und beabsichtigen uns auch weiterhin mit dem Studium derselben zu beschäftigen.

Bonn, den 21. März 1898.

### 113. Julius Hesse:

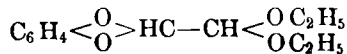
#### Ueber einige Abkömmlinge des Brenzcatechins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

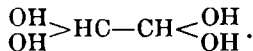
(Eingegangen am 23. März.)

Nachdem durch Einwirkung von Monochloracetal auf Alkaliverbindungen der Phenole bzw. durch Behandlung der dabei entstehenden Producte zahlreiche interessante Körper der Cumaronreihe<sup>1)</sup> zugänglich gemacht waren, lag es nahe, die Einwirkung des zweifach chlorirten Acetals auf Phenole zu untersuchen. Während diese Versuche bei Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Oxyhydrochinon und Pyrogallol erfolglos blieben, gelang es bei Anwendung von Brenzcatechin zu Furanderivaten zu kommen.

Lässt man auf Brenzcatechindinatrium, in Aethylalkohol suspendirt, Dichloracetal unter 16-stündigem Erhitzen auf ca.  $200^\circ$  im geschlossenen Rohr einwirken, so lässt sich aus dem schwarzgrünen Reactionsproduct, ausser unverändertem Ausgangsmaterial und viel Harz, ein alkaliumlösliches Oel gewinnen, welchem die Formel



zukommt. Es ist demnach ein substituirtes Orthoglyoxal,

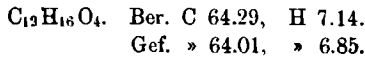


#### 1,2-Phenylen-diäthyl-Orthoglyoxal,

eine wasserhelle dicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1252 bei  $14^\circ$ . Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzlich, siedet dieselbe bei einem Barometerstand von 22 mm bei  $150^\circ$  (unc.); concen-

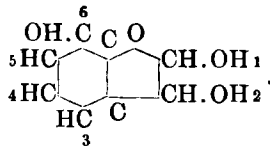
<sup>1)</sup> Hesse, diese Berichte 30, S. 1438. Stoermer, diese Berichte 30, S. 1700 ff.

trirte Schwefelsäure verharzt die Substanz und ruft eine intensive rothviolette Färbung hervor; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure versetzt, giebt die Substanz ein Nitroproduct von gelber Farbe, um 125° unter Zersetzung schmelzend, welches jedoch nicht völlig gereinigt werden konnte und trotz zahlreicher Analysen keine passenden Resultate gab.



### 1.2.6-Trioxyhydrocumaron.

Kochtmann 1.2-Phenylendiäthylorthoglyoxal mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden, so werden die Aethylgruppen abgespalten und es entsteht ein Körper, dem die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  zukommt. Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist derselbe folgendermaassen constituirt:



Die Bezeichnung 1.2.6-Trioxyhydrocumaron ist nach der von Stoermer vorgeschlagenen Nomenclatur<sup>1)</sup> gewählt. Treibt man unverändertes Acetal und den entstandenen Alkohol mit Wasserdämpfen ab, so scheidet sich der Körper je nach der Concentration bei langsamem Erkalten in langen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln oder in kleinen gelblichen Krystallen vom Schmp. 131° ab.

Hr. Zirngiebl hatte die Güte, im hiesigen mineralogischen Institut die Krystalle zu messen. Seiner diesbezüglichen Mittheilung ist Folgendes zu entnehmen:

»Krystallsystem: Monoklin hol.

$$a : b : c = 2.218 : 1 : 3.564$$

$$\beta = 120^\circ 14'$$

Beobachtete Formen:

$$c \{001\}; m \{110\}; s \{\bar{1}01\}; a \{100\}.$$

Die äusserst kleinen, schwach gelblichen Krystalle sind nach der Basis tafelig und zeigen meist nur diese mit dem Prisma. Manche zeigen eine Andeutung des Orthopinacoïds, einige das Hemidoma mit sehr spiegelnden Flächen. Die Messungen wurden mit Ocular  $\delta$  des Fuess-

<sup>1)</sup> Stoermer, Ueber Synthesen in der Cumaroneihe (Habilitationsschrift Rostock) S. 27 ff.

schen Goniometers ausgeführt und zeigten eine starke Störung in der parallelen Ausbildung der Gegenflächen.

Kanten	Mittel	Zahl der Kanten	Berechnet
$mc = \{110\} \{001\}$	$= 76^\circ 32'$	(12)	—
$mm = \{110\} : \{\bar{1}10\}$	$= 55^\circ 4'$	(8)	—
$cs = \{001\} \{\bar{1}01\}$	$= 82^\circ 10'$	(4)	—
$ms = \{\bar{1}10\} : \{\bar{1}01\}$	$= 68^\circ 34'$	(8)	$68^\circ 38'$

Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  undeutlich. Die Krystalle sind sehr spröde. Ehene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Auf der Basis tritt eine Axe aus, nach vorn geneigt. Dispersion stark, Doppelbrechung sehr stark.«

Der Körper ist in Alkalien, sowie in heissem Wasser und Toluol, ferner in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr schwer in Eisessig und Benzol. Sowohl die wässrige wie die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, ähnlich der Salicylsäure. Concentrirte Schwefelsäure verharzt nicht; ein Pikrat wurde nicht erhalten.

$C_8H_8O_4$ . Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. I. » 57.11, » 5.24.

» II. » 57.07, » 5.15.

Die Molekulargewichtsbestimmung, mittels der Beckmann'schen Siedemethode mit Aether ausgeführt, ergab M 166, berechnet M 168.

Es gelang auf keine Weise, die Zwischenproducte bei obiger

OH

Reaction, die Aldehyde,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle CH.CHO$  und  $OH.C_6H_4.O \underset{(1)}{CH}.CHO$

nachzuweisen oder gar zu isoliren. Um etwa vorhandenen oder durch Aufspaltung des Furanrings sich zurückbildenden Aldehyd in das Hydrazone überzuführen, wurde das 1.2.6-Trioxyhydrocumaron mit Phenylhydrazin im Rohr auf  $100^\circ$  12 Stunden lang erhitzt und sodann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung enthielt reines Furan-derivat und unverändertes Phenylhydrazin, während ein in Aether und Wasser unlöslicher stickstofffreier Körper gebildet war, der aus Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisirte; Schmp.  $189^\circ$ . Derselbe zeigt in alkoholischer Lösung keine Reaction mit Eisenchlorid, woraus eigentlich zu entnehmen wäre, dass das Phenolhydroxyl nicht mehr existirt.

Doch zeigt auch der von Einhorn und Lindenberg<sup>1)</sup> dargestellte Brenzkatechinmonokohlensäureäthyläther mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Demnach kann diese Reaction nicht entscheidend sein. Da im Rohr Wasser nachzuweisen war, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Hydroxylgruppen des Furanrings ein Molekül Wasser abgespalten haben. Doch konnte weder diese Frage noch die Molekulargröße aufgeklärt werden, da die Substanz sich nur in geringer Ausbeute gebildet hatte. Es wurde versucht, das Phenylhydrazin durch andere Substanzen zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg.

$C_8H_6O_3$ . Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 64.51, » 4.68.

Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, Hrn. Prof. Wilhelm Königs für die liebenswürdigen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, auf's Wärmste zu danken.

#### 114. Robert Schiff: Ueber die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen.

(Eingegangen am 25. März.)

Vor wenigen Wochen<sup>2)</sup> theilte ich die Ueberlegungen mit, welche mir den Weg zeigten, um zur Trennung der tautomeren Formen des Acetessigesters zu gelangen.

Ob jene Ueberlegungen und Voraussetzungen sich in der Zukunft als stichhaltige erweisen werden, wage ich nicht zu entscheiden, auf jeden Fall aber haben sie mir gute Dienste geleistet.

In der damals beschriebenen Weise konnte ich durch Einwirkung von Benzalanilin auf, von de Haën in Hannover bezogenen, Acetessigestern, welcher sich als ein Gemisch von Keto- und Enol-Formen er-

<sup>1)</sup> E. Lindenberg, Ueber die Carbonate der drei Dioxybenzole. Inaug.-Dissert. München 1898. Anmerkung. Es sei hier auf einige Irrthümer und Druckfehler hingewiesen, welche sich in die diese Berichte 30, S. 1438 ff. erschienene Abhandlung eingeschlichen haben. So ist in Folge einer Verwechselung des Ausgangsmaterials der als  $\alpha$ -Naphtofuran beschriebene Körper nichts anderes als etwas unreines  $\beta$ -Naphtofuran. Doch bildet sich, wie Versuche ergaben, auch  $\alpha$ -Naphtofuran auf dem von mir angegebenen Weg in guter Ausbeute. Den Schmelzpunkt des  $p$ -Kresoxylaloxims habe ich zu 98° (nicht 68°) gefunden. Für das  $p$ -Kresoxylaldehydhydrazon lautet die Analyse N ber. Proc. 11.66, gef. 11.87. Der Grund für die Verschiedenheit der Siedepunkte in den Abhandlungen von Störmer (loc. cit.) und dem Verf. dürfte wohl in dem Unterschied des Luftdrucks in Rostock und München liegen.  
D. Verf.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 205.