

Nadeln ab, die bei 172° schmolzen; bei der Hydrolyse entstand 4-Brom-1-naphtylamin vom Schmp. 102°.

0.1763 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

C₁₀H₈ONBr. Ber. Br 31.97. Gef. Br 32.06.

Chem. Laboratorium, St. Bartholomew's Hospital, London.

386. C. Liebermann und C. N. Riiber:

Ueber die Siede- und Sublimations-Punkte einiger Allosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Mit den folgenden Versuchen wurde bezweckt, festzustellen, ob leicht stereomer sich umlagernde und zersetzende Allosäuren, wie es diejenigen der Allozimmtsäurereihe sind, im absoluten Vacuum des Krafft'schen¹⁾ Destillirapparats sich noch unverändert destilliren, bezw. sublimiren und ihre Siede- bezw. Sublimations-Punkte sich ermitteln liessen. Verwendet wurden die 3 Paare:

Zimmtsäure und Allozimmtsäure,
Cinnamylidenessigsäure und Allocinnamylidenessigsäure,
Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure,

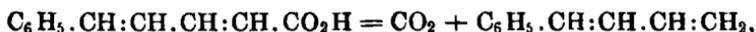
welche in reinem Zustande aus früheren Arbeiten des Einen²⁾ von uns zur Verfügung standen³⁾ und von denen jedesmal ungefähr je 3 g zur Verwendung gelangten. Eine erste Versuchsreihe diente mehr zur Orientirung. Es zeigte sich, dass von diesen Säuren beim Erhitzen im absoluten Vacuum nur die Allozimmtsäure als Flüssigkeit überdestillirte, die Allocinnamylidenessigsäure zwar schmolz, aber dann sublimirte, während die übrigen Säuren vom festen Zustande aus ohne Verflüssigung sublimirten, wobei man im Destillirkölbchen das Leidenfrost'sche Phänomen, worauf schon Krafft¹⁾ aufmerksam gemacht hat, sehr schön beobachten kann. Die Siede-, namentlich aber die Sublimations-Temperaturen lassen sich nur bis auf einige Grade genau angeben, da, trotzdem das Thermometer constante Temperatur zeigt, bei der Langsamkeit der Sublimation — 3 g Substanz brauchten zur Sublimation ungefähr 20 Minuten — die Sublimationstemperatur doch von einigen Nebenumständen, namentlich auch von der Höhe der Tempe-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2588 und 29, 2240.

²⁾ Beiläufig bemerkt, hatten sich die sämmtlichen Säuren, auch die 3 Allosäuren, während 5-jähriger Aufbewahrung unverändert erhalten.

ratur des Bades beeinflusst wird. Auch ist das Kathodenvacuum nicht immer das Gleiche, wenn man auch, wie es uns bei der zweiten Versuchsreihe gelang, überall das Kathodenlicht erhält, und der Druck am Manometer nicht mehr messbar war. Wie weit diese minimalen Druckschwankungen den Sublimationspunkt beeinflussen, ist nicht bekannt. Dagegen dürften die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Zahlen unter sich durchaus vergleichbar sein.

Die sämtlichen 6 Säuren gingen übrigens, wie ihre Schmelzpunkte nach der Sublimation zeigten, unzersetzt über, wobei die sublimirenden ein schönes, schneeweisses, krystallisirtes Sublimat lieferten. Fast die ganze angewandte Substanzmenge wurde nach dem Versuch zurückgewonnen. Das ist aber nur dann der Fall, und namentlich die Allosäuren blieben dabei nur dann unzersetzt, wenn sie völlig rein und vom Lösungsmittel absolut befreit waren. Dies zeigte sich am schönsten an der Allocinnamylidenessigsäure (Schmp. 138°), von der beim ersten Versuch etwa 20 pCt. nach der Gleichung:



in Kohlensäure und Phenylbutadien zerfielen, während der Rest im Steigrohr des Destillirkölbchens ein schönes Sublimat bildete. Da derartige Zersetzungen das Vacuum naturgemäss aufheben, war hinter das Destillirkölbchen ein enges, auf -25° abgekühltes, U-förmiges Rohr eingeschaltet, in welchem sich das Phenylbutadien als farbloses, stark lichtbrechendes Oel sammelte¹⁾. Dieses Kühlrohr wurde dann auch bei unserer ganzen zweiten Versuchsreihe beibehalten.

Die Sublimation im absoluten Vacuum erwies sich übrigens in diesem und in anderen Fällen als die beste Reinigungsmethode. Als das so erhaltene Sublimat der Allocinnamylidenessigsäure von Neuem im absoluten Vacuum erhitzt wurde, sublimirte es, ohne das Kathodenlicht zu beeinträchtigen, völlig unzersetzt.

Als Vacuumapparat diente bei allen Versuchen der Apparat von Krafft. Das Erhitzen im Lothar-Meyer'schen Ofen hatte keinen Vortheil vor dem von Krafft benutzten Bad aus Wood'schem Metall.

Die Resultate unsrer zweiten, maassgebenden Versuchsreihe sind die folgenden:

¹⁾ Letzteres wurde später etwas weiter untersucht. In Schwefelkohlenstofflösung nahm es 2 Mol. Brom auf und ging in das

Phenylbutadiëntetrabromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$, über, das, aus Alkohol umkrystallisirt, nicht ganz scharf bei 142° schmolz. $C_{10}H_{10}Br_4$. Ber. Br 71.11. Gef. Br 71.29.

	Angewandte Menge	Sublimations-, bezw. Destillations- Dauer	Sublimations-, bezw. Destillations- Temperatur	Aussen- Temperatur des Bades
Zimmtsäure . .	3 g	30 Min.	108°	190°
Allozimmtsäure .	3 »	25 »	95°	200—220°
Cinnamyliden- essigsäure . .	3 »	20 »	145°	225°
Allocinnamyliden- essigsäure ¹⁾ (resublimirt)	1 »	10 »	130°	190°
Furfuracrylsäure (resublimirt)	4 »	15 »	112°	195—200°
Allofurfuracryl- säure . . .	4 »	15 »	95°	190°

Es ergibt sich also, dass die Allosäuren, wie sie niedriger schmelzen, so im absoluten Vacuum sämmtlich auch niedriger sieden, bezw. sublimiren, als die zugehörige gleichnamige Säure. Wenn die Allosäuren unter diesen Bedingungen die Sublimation auch gut aushalten, so erweisen sie sich doch auch hier noch immer etwas labiler als ihre Stereoisomeren.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

387. Fr. Michel: Ueber Malonesterderivate des 2.3-Dichlor- α -naphtochinons.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeiten von Hrn. Professor Liebermann²⁾ und auf dessen Veranlassung habe ich die Abkömmlinge des 2.3-Dichlor- α -naphtochinons näher untersucht.

Bei der Darstellung der letzteren Verbindung aus Dinitronaphtolcalcium nach Graebe³⁾ wurde nebenbei auch das von Plagemann⁴⁾ kurz erwähnte, isomere Dichlornaphtochinon (Schmp. 153°) in kleiner Menge erhalten und einigen Versuchen unterworfen. Diese Verbindung bildet, im Gegensatz zu dem gelben Dichlornaphtochinon von Graebe, rothe Nadelchen, für welche gefunden wurde:

0.1883 g Subst.: 0.2387 g AgCl.

$C_{10}H_4Cl_2O_2$. Ber. Cl 31.25. Gef. Cl 31.35.

¹⁾ Kathodenlicht schwach. Der Vorrath an Substanz war durch die Vorversuche verringert worden.

²⁾ Diese Berichte 32, 264, 917, 918; 33, 578.

³⁾ Ann. d. Chem. 149, 3.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 485.