Die Spaltung der im Vacuum eingedampften Mutterlauge erfolgte wie oben. Das Extrahiren geschah mit Essigester. Der formaldehydfreie Syrup wurde mit soviel Wasser aufgenommen, dass die Krystallisationslösung die etwa 15-fache Menge 75-proc. Alkohol enthielt und mit einer Lösung der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin in absolutem Alkohol versetzt, worauf das Benzylphenylhydrazon aussiel. Die Verarbeitung der Mutterlauge geschah mit Diphenylhydrazin. Das Ausäthern kann hier mit gewöhnlichem Aether geschehen.

München, 8. Mai 1902.

## 299. D. Vorländer: Ueber die Beziehung des Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen und Elementgruppen.

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

In einer Abhandlung über die Condensation von Pyrrolderivaten mit aromatischen Aldehyden<sup>1</sup>) kommt soeben F. Feist zu einem Resultat, welches ihm nach den bisher auf dem Gebiete der Condensationsreactionen gesammelten Erfahrungen unerwartet erscheint. Im besonderen findet Feist auffällig, dass der Ester

$$C_2H_5OOC.C$$
-  $CH(\beta)$   
 $CH_3.C.NH.C.CH_3$ 

weder mit seinen Methylgruppeu noch der Imidogruppe, die sämmtlich »benachbart« zu einer resp. zwei Aethylendoppelbindungen im Ringe sind, mit Aldehyden reagirt, und dass Wasserstoffatome, welche selbst einer Aethylengruppe direct anhaften — in obiger Formel der  $\beta$ -Wasserstoff — labil sind und die Condensation eingehen. Da ich mich vor einiger Zeit bemüht habe, das Wort »benachbart« etwas genauer zu definiren²), so möchte ich darauf hinweisen, dass die Schlussfolgerung Feist's mir nicht zutreffend erscheint. Die Condensationsfähigkeit des  $\beta$ -Wasserstoffs widerspricht nicht der Theorie, sondern sie ist ohne weiteres aus der Formel zu entnehmen, da der  $\beta$ -Wasserstoff, ausser mit der einen Doppelbindung rechts, auch mit der anderen Doppelbindung links in Beziehung steht. Zwischen der links befindlichen Doppelbindung, welche Feist offenbar übersehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1648-1650 [1902].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Berichte 34, 1633 [1901].

hat, und dem  $\beta$ -Wasserstoff ist das stark reactive Verhältniss 3:1 in der Formel ersichtlich,

$$.\overset{\overset{3}{\text{C}}}{\overset{2}{\overset{2}{\overset{1}{\text{C}}}}}.\overset{1}{\text{H}}(\beta)$$

$$.\overset{\overset{3}{\text{C}}}{\overset{2}{\overset{2}{\overset{1}{\overset{1}{\text{C}}}}}}.\overset{1}{\text{H}}(\alpha),$$

$$\overset{\overset{3}{\text{NH}}}{\overset{\overset{3}{\text{C}}}{\overset{2}{\overset{1}{\overset{1}{\text{C}}}}}}.\overset{1}{\text{H}}(\alpha),$$

und in Folge dessen kann der  $\beta$  Wasserstoff zur Condensation befähigt sein. Doch auch der  $\alpha$ -Wasserstoff ist angreifbar, weil zu ihm der ungesättigte Stickstoff 1) die 3-Stellung einnimmt. Im Allgemeinen darf man somit voraussagen, dass die Pyrrolderivate, zumal auch wegen ihrer ringförmigen Structur 2), in der verschiedensten Weise mit Aldehyden reagiren können, was mit den experimentellen Untersuchungen Feist's vollkommen übereinstimmt.

Auch die anderen, von Feist citirten Fälle<sup>3</sup>) (Dithienylarylmethane, Pyrrolazoverbindungen u. a.) widersprechen bei näherer Betrachtung nicht der Theorie, sondern bestätigen dieselbe auf's beste. Wenn ein Maximum der Reactivität sich bei positiven bezw. negativen Elementen zeigt, so befinden sich ungesättigte Elemente in 3-Stellung zu den positiven bezw. in 2-Stellung zu den negativen Elementen.

Die Umkehrung dieses Satzes, wonach alle Verbindungen, welche den genannten Bedingungen genügen, ein Maximum an Reactivität aufweisen müssten, entspricht dagegen nicht der Beobachtung und wird von der Theorie auch nicht gefordert. Viele andere Bedingungen treten mitbestimmend hinzu und beeinflussen den Verlauf der Reactionen.

## 300. Ernst Erdmann: Beitrag zur Kenntniss des Kaffeeöles. (Eingegangen am 9. Mai 1902.)

Unter »Kaffeeöl« wird in der vorliegenden Untersuchung dasjenige flüchtige Oel verstanden, welches bei Behandlung gerösteter Kaffeebohnen mit Wasserdampf in das Destillat übergeht und aus demselben durch Extraction mit Aether gewonnen werden kann.

Es scheint dieses Oel, welches einerseits der Träger des Kaffeearomas ist, andererseits auch für die physiologische Wirkung des Kaffees in Betracht kommt, noch niemals Gegenstand chemischer

<sup>1)</sup> Vergl. Vorländer, diese Berichte 34, 1637 [1901].

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Ueber den Einfluss der ringförmigen Structur und über das Verhältniss von Pyrrol zu Pyridin, welches ungefähr dem Verhältniss von Dihydrobenzol zu Benzol gleicht, vergl. Ann. d. Chem. 320, 117—121 [1902].

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Diese Berichte **35**, 1650 [1902].