

240° unscharf schmelzen. Siedender Alkohol und kochendes Benzol nehmen dieselben sehr wenig auf, die Lösungen fluoresciren blauviolett. Englische Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe.

0.1555 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 720 mm)

$C_{27}H_{19}N$. Ber. N 3.92. Gef. N 3.88.

Die Oxydation zur Acridinbase gelingt auch in diesem Falle am besten mittels Brom, und zwar in essigsaurer Lösung. Das aus dem Bromhydrat gewonnene 9-Phenyl-1.2.2'.1'-dinaphtylacridin wird aus viel siedendem Toluol oder Xylol umkrystallisirt, worin es auch in der Wärme recht schwer mit schwach gelber Farbe löslich ist. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle sind schwach gelb gefärbt und schmelzen bei 254°. Siedender Alkohol nimmt dieselben sehr schwer auf, und die Lösung fluorescirt blau. Sowohl die essigsaurer, als auch die schwefelsaurer Lösung ist gelb und fluorescirt grün.

0.1680 g Sbst.: 0.5644 g CO_2 , 0.0744 g H_2O .

$C_{27}H_{17}N$. Ber. C 91.26, H 4.78.

Gef. » 91.54, » 4.89.

Das Bromhydrat wurde gelegentlich der Oxydation der Leukoverbindung erhalten. Es bildet kleine orangegelbe Kryställchen, die unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol und leicht in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind.

0.2843 g Sbst.: 0.1238 g AgBr.

$C_{27}H_{18}NBr$. Ber. Br 18.34. Gef. Br 18.50.

Das Nitrat krystallisirt in Form kleiner orangefarbener Blättchen und ähnelt in seinem Verhalten völlig dem Bromhydrat.

0.1752 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{27}H_{18}N_2O_3$. Ber. N 6.70. Gef. N 7.10.

Genf, März 1903. Universitätslaboratorium.

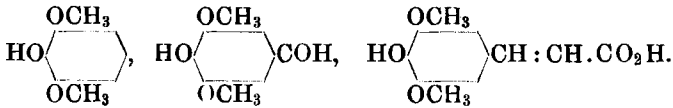
200. C. Graebe und E. Martz: Ueber Synthese der Sinapinsäure.

(Eingeg. am 16. März 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Im Anschluss an unsere Arbeit über Syringasäure¹⁾ haben wir auch den Syringaaldehyd und die Sinapinsäure synthetisch dargestellt. Als Ausgangsmaterial haben wir den Pyrogalloldimethyläther gewählt, welcher die beiden Methoxyle in der Stellung 1—3 enthält. Mit Zugrundelegung der durch Gadamer²⁾ festgestellten Constitution der

¹⁾ Diese Berichte 36, 215 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 30, 2330 [1897].

Sinapinsäure, drücken folgende Formeln die Beziehungen der drei genannten Verbindungen aus:



Den zu unseren Versuchen benutzten Pyrogalloldimethyläther verdanken wir in vorzüglicher Reinheit der Güte des Vereins für chemische Industrie in Frankfurt a. Main. Schmelzpunkt und Siedepunkt desselben liegen etwas höher als bisher angegeben. Der Aether schmilzt bei 55° und siedet corrigirt bei 262.5° (23.5° niedriger als Phtalsäureanhydrid; 286° nach Crafts).

Nach der Reimer'schen Aldehydsynthese haben wir durch Erwärmen des Pyrogalloldimethyläthers mit Chloroform und Aetznatron den Syringaaldehyd erhalten. Derselbe wurde mittelst Natriumbisulfit von dem unveränderten Dimethylpyrogallol getrennt. Die wässrige Lösung der Bisulfitverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit zum Verjagen des Schwefeldioxyds erwärmt. Aus der erkalteten Lösung schied sich nach längerem Stehen der Syringaaldehyd in etwas bräunlich gefärbten Krystallen aus. Dieselben schmelzen bei 113° (corrigirt); Körner giebt für seinen Syringaaldehyd den Schmp. 111.5°. In Wasser ist er schwer, in Alkohol leicht löslich. Seine Bisulfitverbindung ist, wie auch Körner angiebt, in Wasser leicht löslich.

0.1727 g Sbst.: 0.3766 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.53, » 5.47,

Bei unseren Darstellungen blieb der grösste Theil des Pyrogalloldimethyläthers unverändert; doch wurde derselbe fast quantitativ zurückgewonnen und nach dem Ueberdestilliren ganz rein erhalten.

Versuche, den Syringaaldehyd aus dem Pyrogalloldimethyläther nach der Methode von Gattermann mittelst Blausäure, Chlorwasserstoff und Chloraluminium oder Chlorzink zu erhalten, haben uns bisher kein günstiges Resultat gegeben.

Beim Erhitzen des Syringaaldehyds mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium wurde dem Schmelzpunkt nach ein Gemenge von Sinapinsäure und Acetylsinapinsäure erhalten. Dasselbe wurde kurze Zeit mit Natriumcarbonat erwärmt, wobei freilich ein Theil unter Gelbfärbung zersetzt wurde. Die ausgefällte Säure wurde aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Sie entspricht ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung nach vollkommen der Sinapinsäure. Sie schmilzt bei 192°, ist in Wasser schwer und leicht in heissem Alkohol

löslich. Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft entsprechend den Angaben von v. Babo und Hirschbrunn, erst gelb, dann roth und braun. Eisenchlorid bewirkt eine rothe Färbung und dann Fällung. Das Mittel zweier Analysen gab folgende Zahlen.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.35.
Gef. » 58.75, » 5.40.

Ob diese Synthese als Gewinnungsmethode der Sinapinsäure sich eignen wird, soll durch weitere Versuche ermittelt werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

201. F. W. Semmler: Ueber Reduction in der Terpenreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März 1903 vom Verfasser.)

Bei allen Untersuchungen, welche ich über Constitutionsfragen in der Terpenreihe anstellte, war mein erster Leitsatz, stets nur zu solchen Reactionen zu greifen, welche Umlagerung ausschliessen, resp. den Umlagerungsverlauf klar und deutlich erkennen lassen. Um in die Constitution eines Moleküls einzudringen, sind besonders Oxydations- und Reductions-Reactionen anwendbar; von diesen wiederum schloss ich alle diejenigen aus, welche Umlagerungen hervorzurufen schienen. Deshalb zog ich es stets vor, in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren; bei den Reductionsmethoden schloss ich das Arbeiten in saurer Lösung gleichfalls so viel als möglich aus. So kam es, dass ich als Reductionsmittel äusserst selten die Jodwasserstoffsäure wählte, wenn Letztere auch im Stande ist, sowohl Alkohole wie Ketone, resp. Aldehyde und Säuren, ebenso ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu reduciren. Man bereichert wohl die Chemie um eine grosse Zahl von Verbindungen, aber zu Constitutionsaufschlüssen sind sie niemals zu gebrauchen; man kann aus den Endproducten keinen Schluss auf das Ausgangsmaterial ziehen. Ebenfalls verwarf ich für Constitutionsfragen die Reduction durch Entwicklung von nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung.

Besonders wichtig erschien mir die Reduction in alkalischer Lösung, indem man hierbei metallisches Natrium und Aethylalkohol oder in Fällen, wo man eine höhere Reactionstemperatur nöthig hat, Amylalkohol anwendet. Durch diese Reactionsmethode ist man im Stande, aus den Ketonen resp. Aldehyden in der Terpenreihe zu den wirklich entsprechenden secundären resp. primären Alkoholen zu gelangen. Die Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe lassen sich, wenn sie ungesättigt