

deren meist vortrefflich krystallisierende Hydrazide hinsichtlich günstiger Spaltungsbedingungen mit den Alkaloïdsalzen wetteifern können, ja diesen bei schwachen Säuren überlegen sein müssen, da sie sich unzersetzt umkrystallisiren und eindampfen lassen, ohne dass Säure entweicht.

Giebt man zu einer Lösung von 3.0 g racemischer Arabinose in 6 ccm Wasser eine solche von 3.5 g *l*-Menthylhydrazin in 20 ccm Alkohol, kocht auf und lässt im bedeckten Gefäss 24 Stdn. stehen, so scheiden sich farblose Prismen von *d*-Arabinose-*l*-Menthylhydrazon ab. Wenn nach 2—3 Tagen ihre Menge sich nicht weiter vermehrt, werden sie abgesaugt und aus Alkohol von 80 pCt. umkrystallisirt. Durch Zerlegung der bei 131° schmelzenden Verbindung mittels Formaldehyd<sup>1)</sup> etc. und Eindampfen der resultirenden Lösung resultirt reine *d*-Arabinose;  $[\alpha]_{D_{16}} = -100^{\circ} 36'$  statt  $-104^{\circ}$ .

Die nicht krystallisierende Mutterlauge wurde über Schwefelsäure zum Syrup verdunstet und ergab bei der Spaltung eine rechtsdrehende Lösung, die *l*-Arabinose neben unzerlegtem Racemkörper enthielt.

Dieses Beispiel zeigt die principielle Brauchbarkeit des Verfahrens. Aus verschiedenen Gründen sind die Hydrazine der Campherreihe für den gedachten Zweck nicht besonders zu empfehlen, und ich möchte mir diese Hydrazinversuche mit einem geeigneteren Material vorbehalten. Ein solches dürfte das optisch-active Amyl-phenylhydrazin sein, das sich mit dem jetzt nach W. Marckwald's<sup>2)</sup>, sowie Marckwald's und Mc Kenzie's Untersuchungen zugänglichen *d*-2-Methylbutanol-1 darstellen lässt.

## 232. Wilhelm Wislicenus und Anton Endres: Stilben aus Phenylnitromethan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt<sup>3)</sup>, dass Aethylnitrat<sup>4)</sup> sich mit Benzylcyanid in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zu der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils,  $C_6H_5.C(CN):NO.ONa$ , condensirt. Kocht man diese Verbindung mit Natronlauge, so spaltet

<sup>1)</sup> Ruff und Ollendorf, diese Berichte 32, 3234 [1899].

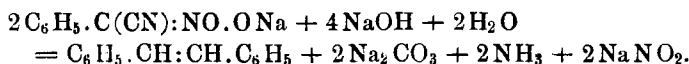
<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 479 und 485 [1901] und 35, 1595 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 773 [1900]; 35, 1755 [1902].

<sup>4)</sup> Aethylnitrat als Nitrirungsmittel hat zuerst Angeli beim Hydroxylamin mit Erfolg angewendet (Chem. Centralbl. 1896, I, 843). J. Thiele hat Cyclopentadiën, Phenylisocrotonester und Dibenzylketon auf dieselbe Weise nitriert (diese Berichte 33, 666 [1900]).

sich die Cyangruppe ab, und man erhält eine alkalische Lösung von Phenylnitromethan, dessen Darstellung auf diese Weise bequem und ausgiebig wird. Hierbei bildet sich indessen noch als Nebenproduct in kleiner Menge Stilben, welches nach einer Beobachtung von E. Bamberger<sup>1)</sup> als weisses Sublimat im Rückflusskühler gefunden wird. Bei einer Wiederholung des Versuches konnten wir zunächst feststellen, dass die Menge des Stilbens sehr klein ist, und etwa 1 pCt. der theoretischen Ausbeute nicht übersteigt. Da es aber einer sehr einfachen Spaltung des Natriumphenylnitromethans entstammen konnte:  $2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{NO}.\text{ONa} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{NaNO}_2$ , so versuchten wir, die Ausbeute zu vergrössern. Dies gelingt in der That leicht; man braucht Phenylnitromethan nur mit der berechneten Menge einer etwa 10-procentigen Natronlauge einige Stunden bis auf  $160^\circ$  zu erhitzen, um 85—95 pCt. des Nitrokörpers in Stilben zu verwandeln. Letzteres fand sich als weisse Krystallmasse in den Röhren vor; die wässrige Lösung enthielt nur Natriumnitrit, nach den Ergebnissen von Titrationsen ebenfalls in nahezu theoretischer Menge.

Diese glatte Synthese des Stilbens kann als Darstellungsmethode dienen und wird sehr einfach, wenn man nicht von dem Phenylnitromethan, sondern von der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils ausgeht, die aus Aethylnitrat und Benzylcyanid sofort rein gewonnen wird<sup>2)</sup>:



Man erhitzt sie mit der dieser Gleichung nicht ganz entsprechenden Menge 10-procentiger Natronlauge 8—10 Stunden auf etwa  $180$ — $200^\circ$ . Das Stilben zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp.  $124$ — $125^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ . Ber. C 93.3, H 6.7.  
Gef. » 93.5, » 6.8.

Wir versuchen, andere Nitroverbindungen derselben Spaltung zu unterwerfen; nach den bisherigen Beobachtungen erfolgt dieselbe jedoch meist nicht oder viel weniger glatt.

<sup>1)</sup> Briefliche Mittheilung. Da wir ohne Rückflusskühler gearbeitet hatten, war uns das Stilben nicht begegnet, und wir sind Hrn. Bamberger für die Mittheilung zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Verfahren s. diese Berichte 35, 1757 [1902].