

$C_{11}H_9N_5$. Ber. C 62.55, H 4.50, N 33.17.
Gef. » 62.16, » 4.72, » 33.23.

Das 2-Phenyladenin ist in Wasser beträchtlich löslicher als das entsprechende Hypoxanthinderivat. Es krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in farblosen, haarfeinen Nadeln aus. Seine wässrige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Durch Silbernitrat wird es wie das Adenin sowohl aus ammoniakalischer wie aus salpetersaurer Lösung gefällt.

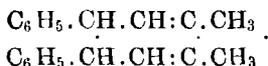
341. C. N. Riiber:

Ueber die Constitution des Bisdiphenylbutadiëns.

(Eingegangen am 30. Mai 1904.)

[Vorgetr. v. Verf. in d. Sitz. d. Wissenschaftges. zu Christiania d. 27. Mai d. J.]

Vor einiger Zeit¹⁾ theilten C. Liebermann und der Verfasser mit, dass das Phenylbutadiën, $C_{10}H_{10}$, sich in der Hitze zu einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, welchen wir »Bisdiphenylbutadiën« nannten, polymerisirt, und dass dieser Körper sich gegen Kaliumpermanganat und Brom sich als ungesättigt verhält. Neuerdings haben Doebner und Staudinger²⁾, welche dieselbe Substanz durch trockne Destillation der Allocinnamylidenessigsäure mit Chinolin erhielten (wodurch sich primär Phenylbutadiën bildet), folgende Constitutionsformel als die für den genannten Körper wahrscheinlichste aufgestellt:

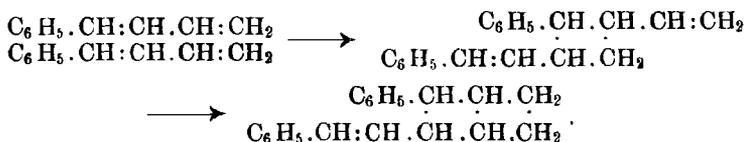


Da Hr. Prof. Dr. Liebermann mir die weitere Untersuchung des genannten Körpers freundlichst überlassen hat, war es meine ursprüngliche Absicht, erst später in anderem Zusammenhang näher darüber zu berichten; die Publication der HHrn. Doebner und Staudinger veranlasst mich aber, schon jetzt etwas über die Constitution dieses Polymerisationsproductes mitzutheilen.

Wäre die oben genannte Formel richtig, so müsste durch die Spaltung bei der Oxydation u. a. Diphenylbernsteinsäure entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, und die Formel von Doebner und Staudinger ist demnach nicht zutreffend. Vielmehr entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung glatt zwei Säuren als Hauptproducte, nämlich Benzoësäure und eine neue Säure von der Formel $C_{13}H_{12}O_6$, wie aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichts-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2697 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 36, 4326 [1903].

zeitig ein Wasserstoffatom seinen Platz wechselt, also z. B. in folgender Weise:



Beim Bromiren entsteht, wie schon Doebner und Staudinger l. c. erwähnt haben, unter Bromwasserstoffentwicklung ein Tribromid $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Br}_3$, in welchem zwei Bromatome addirt sind, während offenbar das dritte Bromatom durch einfache Substitution eingetreten ist. Doebner und Staudinger glauben dagegen, dass primär vier Atome Brom addirt werden (weil sie zwei Doppelbindungen annehmen), und momentan wieder ein Atom Brom als Bromwasserstoff abgespalten wird; das Tribromid verhält sich aber gegen Oxydationsmittel als durchaus gesättigt.

Experimentelles.

Darstellung der Cinnamyliden-malonsäure. Gleiche Gewichtsmengen Zimmtaldehyd, Malonsäure und Chinolin wurden zusammengerieben und 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wodurch der Aldehyd quantitativ in Cinnamylidenmalonsäure übergeführt wird.

Die so erhaltene feste Masse wird in Soda gelöst und das ausgeschiedene Chinolin durch Ausschütteln mit Aether zurückgewonnen.

Aus der wässrigen Lösung wird die Cinnamylidenmalonsäure durch Schwefelsäure ausgefällt und nach genügendem Auswaschen und Trocknen ohne Umkrystallisation rein erhalten.

Darstellung des Phenylbutadiëns. Man destillirt 100 g Cinnamylidenmalonsäure und 60 g Chinolin möglichst rasch, nimmt das Destillat in Aether auf und entfernt das Chinolin mit Salzsäure und die gebildete Cinnamylidenessigsäure (16 g) mit Sodalösung. Die so erhaltene ätherische Lösung der gebildeten Kohlenwasserstoffe wird über Pottasche getrocknet, worauf man den Aether und dann im Vacuum die Kohlenwasserstoffe abdestillirt. An Kohlenwasserstoffen wurden so 40 g erhalten, davon 25 g reines Phenylbutadiën; ausserdem waren noch in geringer Quantität vorhanden eine unter 9 mm Druck bei ca. 60° siedende und eine andere bei ca. 150° siedende Substanz, ferner ein bei 65° und ein anderer bei 122° schmelzender Körper von indifferenter Natur; die Mengen der vier letzteren Körper genügten jedoch nicht für die Analyse.

Darstellung des Bisdiphenylbutadiëns. 25 g Phenylbutadiën werden in einem Fractionirkölbchen im Oelbade auf 150°

155° erhitzt, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff durch das Kölbchen leitet, um eine Oxydation zu verhindern; dann destillirt man den Inhalt im Vacuum ab, wodurch fast alles Bisdiphenylbutadiën mit den l. c. angegebenen Eigenschaften übergeht, während ein wenig Harz in dem Kölbchen zurückbleibt.

Oxydation des Bisdiphenylbutadiëns. 16 g des Kohlenwasserstoffs werden in 250 g reinen Acetons gelöst und in kleinen Portionen unter stetigem Rühren 65 g feingepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt, während die Temperatur zwischen 20° und 25° gehalten wird. Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und mit etwas Aceton ausgewaschen, mit heissem Wasser mebrmals ausgezogen, die wässrige Flüssigkeit abfiltrirt und eingeeengt; dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und sorgfältig ausgeäthert. Nach Abdestilliren des Aethers wurden als Rückstand 21.4 g Säuren gewonnen. Das Säuregemisch wird in wenig Aceton gelöst und allmählich etwas Wasser zugesetzt; wird dann das Aceton wieder abdestillirt, so scheidet sich nach dem Erkalten hauptsächlich Benzoësäure aus, die durch Lösen in Ligroïn gereinigt werden kann (8.9 g reine Säure). Die in der wässrigen Lösung enthaltene Säure (4 g) wurde in das Silbersalz übergeführt und mittels Methyljodid in ätherischer Lösung verestert. Der so gewonnene Ester wird bei 0.3 mm Druck bis 200° abdestillirt und das Destillat durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das ausgeschiedene Kaliumsalz löst man in Wasser, säuert an und äthert aus. Nachdem man die Hauptmenge des Aethers abdestillirt hat, setzt man etwas Benzol zu und destillirt dann den Aether fast vollständig ab, wonach die Säure beim Erkalten der Lösung in mikroskopischen Nadeln auskrystallisirt. Sie kann durch Lösen in Aether und allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels in schönen Nadeln gewonnen werden, die bei 184° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1824 g Sbst.: 0.3927 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₆. Ber. C 59.06, H 4.59.

Gef. » 58.72, » 5.50.

0.3187 g Sbst. in 6.357 g Aceton gaben 0.325° Siedepunkterhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 264. Gef. 258.

0.1817 g Silbersalz: 0.1011 g Silber. — 0.2004 g Silbersalz: 0.1948 g CO₂, 0.0371 g H₂O.

C₁₃H₈O₆Ag₃. Ber. C 26.67, H 1.56, Ag 55.36.

Gef. » 2651., » 2.08, » 55.64.

Diese Säure ist in Wasser, Aether und Methylal schwer löslich in Benzol und Ligroïn fast unlöslich, dagegen in Aceton löslich. Das Silbersalz und Bleisalz bilden flockige, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Das Calciumsalz ist in Wasser löslich, wird aber durch

Zusatz von Alkohol gefällt und von Essigsäure wieder gelöst. Eisenchlorid giebt einen hellbraunen Niederschlag.

Wird die Säure bei sehr niedrigem Drucke, z. B. bei 0.3 mm Quecksilberhöhe erhitzt, so destillirt sie als eine fast farblose Flüssigkeit, die gelatinös erstarrt und wahrscheinlich aus einem Anhydrid besteht; jedenfalls ist diese Flüssigkeit von der ursprünglichen Säure verschieden, u. a., weil sie sich leicht in Aether löst. Durch Lösen in Sodalösung wird sie jedoch wieder in die Säure übergeführt; denn wenn eine solche Lösung angesäuert und ausgeäthert wird, entsteht die ursprüngliche Säure.

Bromiren des Bisdiphenylbutadiens. Der Kohlenwasserstoff wird in dem zehnfachen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst; dann werden 4 Atomgew. Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählich unter Kühlung zugefügt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird die krystallinische Masse mit Aether macerirt und ausgewaschen und das so erhaltene weisse Pulver durch Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln gewonnen. 6 Stunden bei 110° getrocknet, schmolz die Substanz bei raschem Erhitzen bei 223° unter Zersetzung.

0.1864 g Sbst.: 0.2086 g AgBr. — 0.1821 g Sbst.: 0.3209 g CO₂ 0.0622 g H₂O.

C₂₀H₁₉Br₂. Ber. C 48.09, H 3.85, Br 48.06.
Gef. » 48.06, » 3.83, » 47.62.

Dieses Bromid ist durch seine grosse Schwerlöslichkeit in Aether und Eisessig ausgezeichnet. Auch in siedendem Alkohol, Aceton und hochsiedendem Ligroin löst es sich schwer. Dagegen ist es in siedendem Benzol und Chloroform löslich. In siedendem Wasser löst es sich kaum. Von Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird es nicht oxydirt.

Chemisches Universitätslaboratorium Christiania.

342. K. Bertels: Ueber Nitroso-*m*-phenylendiamin.

(Eingeg. am 17. Mai 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Täuber und Walder¹⁾ fanden, dass *m*-Phenylendiamin in saurer Lösung durch Nitrit, bei schneller Vermischung der Agentien, nicht ganz in Farbstoff (Bismarckbraun) umgewandelt, sondern zum Theil direct im Kern nitrosirt wird. Ich habe die so dargestellte Nitrosobase untersucht und theile hier einige der bereits veröffentlichten Resultate mit²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2116 [1900].

²⁾ Berliner Dissertation, Februar 1902.