

Abfiltriren geringer Mengen harziger Producte wird die klare, stechend nach Bittermandelöl riechende Lösung, mit der berechneten Menge an salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt; nach kurzem Reiben scheidet sich dann das Semicarbazon ab. Aus 70-proc. Alkohol erhält man die von Baeyer und v. Liebig beschriebenen, charakteristischen Krystalle — sechseckige Blättchen — vom Schmp. 208—209°, die sich in Aether und Wasser schwer, dagegen im Gegensatz zum Dismicarbazon des Adipinsäurealdehyds, ausserordentlich leicht in absolutem Alkohol lösen.

0.1012 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 760 mm).

$C_7H_{11}N_3O$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.27.

Die oben beschriebenen Versuche sind vor einigen Jahren¹⁾ im I. chemischen Institut der Universität Berlin begonnen und dann im hiesigen Laboratorium kürzlich wieder aufgenommen worden; in einer folgenden Abhandlung wird über Anwendung der Methode auf die Elektrolyse gemischter Salze berichtet werden.

132. E. Mermod und H. Simonis: Ueber einige Alkyl-mekonine.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

In unserer gemeinschaftlich mit E. Marben publicirten Mittheilung »über die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf α - bezw. γ -Aldehydosäuren«²⁾ haben wir gezeigt, dass hierbei die Opiansäure alkylirte Mekonine liefert. Wir haben inzwischen noch einige derselben dargestellt.

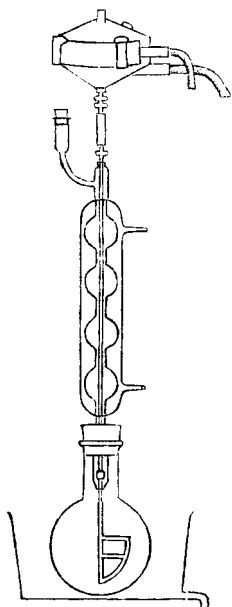
Die Ausbeuten liessen bei dem gebräuchlichen Verfahren der Einwirkung des Grignard'schen Reagenses viel zu wünschen übrig, hauptsächlich in Folge der Unlöslichkeit der getrockneten Opiansäure in absolutem Aether.

Als wir jedoch die ganze Operation unter ständigem Rühren des Reaktionsgemisches vor sich gehen liessen, konnten die Ausbeuten um etwa 50 pCt. gegen vorher erhöht werden.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2763 [1900]; H. Schweitzer, Diss. Berlin 1904.

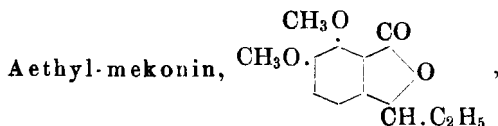
²⁾ Diese Berichte 38, 3981 [1905].

Wir benutzten zu diesem Zwecke einen Apparat von nebenstehender Form:



Ein kurzer Kugelkühler wird an den beiden Enden verengt bis auf einen ganz geringen Spielraum für den durchgehenden Rührer. In das Kühlrohr wird unten ein Loch eingeblasen und oben eine seitliche Allonge angesetzt. Das Rühren geschieht durch eine Mamlock'sche Turbine, an welcher der Rührer mit einem Stückchen Gummischlauch befestigt ist.

Das Grignard'sche Reagens wird im Kolben bereitet, wobei das Rühren die Zeitdauer bis zur Lösung des Magnesiums sehr verkürzt. Die in Aether suspendirte Substanz (Opiansäure) wird durch die Allonge portionsweise unter stetem Rühren eingetragen und fließt durch das Loch zum Reagens. Nach einstündigem Rühren — event. unter Erwärmen — war die Reaction meist beendet. Das Zersetzen der festen additionellen Verbindung geschieht durch Eingiessen von eiskaltem Wasser und verdünnter Mineralsäure durch die Allonge unter Rühren. Der Kolbeninhalt wird dann im Scheidetrichter getrennt und in der bekannten Weise weiter behandelt.



aus 7.8 g Opiansäure, 23.4 g Aethyljodid und 3.6 g Magnesium (2 Mol.-Gew. Ueberschuss) dargestellt, bildet nach dem Waschen mit ganz verdünnter Sodalösung und Umkrystallisiren aus siedendem, absolutem Alkohol schöne, farblose, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 98^o¹⁾.

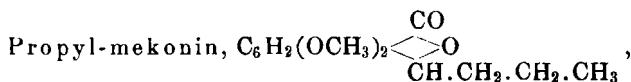
Ausbeute 7.6 g, d. i. 86 pCt. der Theorie.

0.2238 g Sbst.: 0.5320 g CO₂, 0.1305 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.87, H 6.30.

Gef. » 64.83, » 6.47.

¹⁾ Die in der ersten Abhandlung angeführte Verbindung vom Schmp. 48^o ist der Analyse zufolge nicht das gesuchte Aethylmekonin, sondern ein in Alkohol leicht lösliches Nebenproduct.



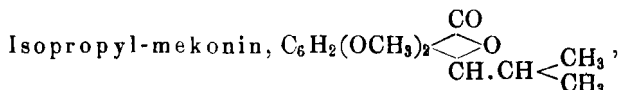
aus 25.4 g Propyljodid und den oben angegebenen Mengen Opiansäure und Magnesium dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 76°.

Ausbeute 6.5 g = 70 pCt. der Theorie. (Ohne Rühren wurde nur eine sehr kleine Ausbeute erzielt.)

0.2123 g Sbst.: 0.5133 g CO₂, 0.1404 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.06, H 6.84.

Gef. » 65.94, » 7.41.



entsteht bei Verwendung von Isopropyljodid in etwas geringerer Ausbeute, bildet ebenfalls farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol) und schmilzt bei 61.5°.

0.2013 g Sbst.: 0.4849 g CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.06, H 6.84.

Gef. » 65.70, » 7.15.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

133. Franz Sachs und Siegfried Hilpert: Ueber Nitro-stilbene.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Februar 1906.)

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, welche in *o*-Stellung eine Kohlenstoffkette tragen, an deren erstem Gliede sich mindestens ein freies Wasserstoffatom befindet, sind bekanntlich sämmtlich lichtempfindlich. Die erste Substanz, an der diese Thatsache von den HHrn. Ciamician und Silber beobachtet und genauer untersucht wurde, war der *o*-Nitro-benzaldehyd, welcher bei der Belichtung in *o*-Nitrosobenzoësäure übergeht. Später konnte der Eine von uns¹⁾ zeigen, dass auch das Anil desselben, das *o*-Nitrobenzyliden-anilin, eine analoge Umlagerung unter dem Einfluss des Lichtes erleidet, und dass hierbei *o*-Nitrosobenzanilid gebildet wird. Ferner konnten wir

¹⁾ Sachs und Kempf, diese Berichte 35, 2704 [1902].