

Acetolacton mit Eis und Essigsäure zersetzt und der Hexit nicht durch Abfiltriren, sondern durch mehrfaches Ausschütteln mit Essigester von der wässrigen Salzlösung getrennt worden. Die Essigesterauszüge hatten hierbei neben dem Alkohol auch Wasser und Essigsäure aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Esters schieden sich aus der zurückbleibenden wässrig-essigsäuren Flüssigkeit weisse Krystalle ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 93—97° schmolzen und sich erheblich leichter in heissem Wasser, Alkohol und Essigester lösten als der vorstehend beschriebene Hexit. Auch in heissem Benzol löst sich die Substanz etwas und scheidet sich beim Erkalten erst amorph aus, verwandelt sich aber nach einigem Stehen in Krystallkörnchen. Wir hielten sie anfänglich für ein Acetylderivat des Hexits, da sie aber bei der Verbrennung einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt als dieser ergab, ist die Annahme ausgeschlossen. Die Verbindung enthält Krystallwasser.

0.2976 g Sbst.: 0.0105 g H₂O. — 0.2658 g Sbst.: 0.0092 g H₂O.
Gef. H₂O 3.53, 3.47.

0.145 g Sbst. (wasserfrei): 0.3484 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.149 g Sbst. (wasserfrei): 0.3584 g CO₂, 0.0882 g H₂O.
Gef. C 65.52, 65.60, H 6.59, 6.62.

Eine kleine Probe der Verbindung, mit verdünnter Kalilauge einige Minuten gekocht, schied beim Erkalten glitzernde Kryställchen vom Schmp. 98—101° ab. Eine tiefergreifende Zersetzung trat hierbei nicht ein, da die Lösung farblos blieb.

Die neue Substanz dreht im Gegensatz zum Hexit die Ebene des polarisirenden Lichts stark nach links.

0.0986 g Sbst. (wasserfrei) wurden in 10.4322 g Wasser gelöst. $p = 0.94$ pCt. $l = 100$ mm, $\alpha = -1^\circ$ (Mittel aus 2 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -106.4^\circ$.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

461. Hermann Freund: Ueber Isopropyl- γ -Stilbazol, *m*-Methyl- γ -Stilbazol und *m*-Methyl- α -Stilbazol.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. August 1906.)

Isopropyl- γ -Stilbazol wurde durch 16—18-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohr von 1 Mol.-Gew. γ -Picolin mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Cuminol unter Zusatz von etwas Chlorzink auf 250—260° dargestellt; das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure aufgenommen, der Aldehyd aus saurer Lösung abgetrieben, darauf alkalisch gemacht und mit

Wasserdampf abdestillirt; zuerst ging γ -Picolin, dann, namentlich mit überhitztem Wasserdampf, das Isopropyl- γ -Stilbazol über; dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung über geschmolzener Pottasche getrocknet und die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Masse auf Thontellern abgedrückt. Der Schmelzpunkt lag bei 65—67°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1066 g Sbst.: 0.337 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.02, H 7.69.

Gef. • 86.22, » 7.89.

Das Chlorhydrat konnte nur als Oel erhalten werden.

Das Pikrat fällt beim Zusammengiessen der Componenten in Alkohol aus und bildet goldgelbe Krystalle vom Schmp. 188—190°.

C₁₆H₁₇N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 12.39. Gef. N 12.56.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem, verdünntem Alkohol in gelblich-weissen Flocken vom Schmp. 165—167° ab.

0.3665 g Sbst.: 0.2119 g HgS.

C₁₆H₁₇N.HCl.2HgCl₂. Ber. Hg 49.94. Gef. Hg 49.83.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 191—193°.

0.1321 g Sbst.: 0.0303 g Pt.

(C₁₆H₁₇N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.7. Gef. Pt 22.93.

In Chloroformlösung erhält man mit Brom das Dibromid, das aus verdünnter Salzsäure röthlich-gelbe Krystalle bildet, die bei 135° sintern und bei 144—146° schmelzen.

Durch Erhitzen der Base mit etwas Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° erhält man Dihydro-Isopropyl- γ -Stilbazol als gelbliches Oel, das bei 35 mm Druck zwischen 185—195° destillirt.

0.103 g Sbst.: 0.3216 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₁₆H₁₉N. Ber. C 85.25, H 8.52.

Gef. » 85.15, » 8.66.

Das Golddoppelsalz bildet aus verdünnter Salzsäure Krystalle vom Schmp. 116—117°.

0.1853 g Sbst.: 0.0655 g Au.

C₁₆H₁₉N.HAuCl₄. Ber. Au 34.88. Gef. 34.55.

Das *m*-Methyl- γ -Stilbazol, C₁₄H₁₃N, entsteht bei ca. 18-stündigem Erhitzen von γ -Picolin mit etwa $\frac{3}{4}$ Mol.-Gew. *m*-Toluyaldehyd und wenig Chlorzink auf 240—260°. Die Verarbeitung des Reactionsproducts geschah wie bei dem Isopropylstilbazol angegeben. Das *m*-Methyl- γ -Stilbazol ist ein farbloses Oel, welches bei ca. 35 mm Druck zwischen 220—225° destillirt. Aus 5 g γ -Picolin und 4 $\frac{1}{2}$ g

Aldehyd wurden ca. 5 g Stilbazol gewonnen; dasselbe ist in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

0.1176 g Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.73.

Gef. » 85.67, • 6.49.

Das Pikrat bildet aus verdünntem Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 194—196°.

0.1144 g Sbst.: 13.08 ccm N (26°, 770 mm).

C₁₄H₁₃N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 13.24. Gef. N 13.58.

Das Golddoppelsalz sintert bei 158° und schmilzt zwischen 166—168°.

0.1853 g Sbst.: 0.068 g Au.

C₁₄H₁₃N.HAuCl₄. Ber. Au 36.85. Gef. Au 36.69.

Das Platindoppelsalz schmilzt zwischen 194—195°.

0.163 g Sbst.: 0.0395 g Pt.

(C₁₄H₁₃N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.36. Gef. Pt 24.24.

Das Dibromid, das durch Eintropfen von Brom in Chloroformlösung zur Base in demselben Lösungsmittel dargestellt wird, schmilzt bei 125—127°.

0.0799 g Sbst.: 0.1374 g CO₂, 0.029 g H₂O.

C₁₄H₁₃NBr₂. Ber. C 47.31, H 3.69.

Gef. » 46.90, » 4.06.

Durch zweistündige Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor bei 140—150° entsteht das

Dihydro-*m*-Methyl- γ -Stilbazol; dasselbe stellt eine fast farblose Flüssigkeit dar, die bei 60 mm Druck um 220° übergeht:

0.132 g Sbst.: 0.4102 g CO₂, 0.0926 g H₂O.

C₁₄H₁₅N. Ber. C 85.20, H 7.68.

Gef. » 84.76, » 7.85.

Das Pikrat bildet aus verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmp. 122—124°.

0.112 g Sbst.: 13.2 ccm N (25°, 766 mm).

C₁₄H₁₅N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 13.17. Gef. N 13.25.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 171—172°.

0.1439 g Sbst.: 0.035 g Pt.

(C₁₄H₁₃N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.24. Gef. Pt 24.32.

Durch Reduction des *m*-Methyl- γ -Stilbazols mit Natrium und siedendem Alkohol entsteht in guter Ausbeute

m-Methyl- γ -Stilbazolin, C₁₄H₂₁N, ein dickes, röthlich-gelbes Oel, das bei 50 mm Druck um 200° destillirt.

0.1204 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 7.4 ccm N (26°, 771 mm).

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.68, H 10.41, N 6.91.
Gef. » 82.35, » 9.82, » 6.93.

Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden.

m-Methyl- α -Stilbazol wurde aus α -Picolin und *m*-Toluyaldehyd in der vorbeschriebenen Weise als helles, leichtflüssiges Oel erhalten, das bei 45 mm Druck um 220° destillierte und sich, ausser in Wasser, in den üblichen Lösungsmitteln auflöste.

0.086 g Sbst.: 0.272 g CO₂, 0.0552 g H₂O.
C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.73.
Gef. » 86.26, » 7.18.

Das Pikrat schmilzt bei 214—215°.

0.1324 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 752 mm).
C₁₄H₁₃N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 13.24. Gef. N 13.47.
Das Golddoppelsalz bildet Nadeln vom Schmp. 135—136°.

0.1314 g Sbst.: 0.0485 g Au.
C₁₄H₁₃N.HAuCl₄. Ber. Au 36.85. Gef. Au 36.91.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 186—187°.

0.1179 g Sbst.: 0.0287 g Pt.
(C₁₄H₁₃N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.36. Gef. Pt 24.34.

Das Dibromid wurde als Bromhydrat beim Zusammengeben der Componenten in Schwefelkohlenstoff erhalten. Schmp. 145—146°.

0.1622 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0518 g H₂O.
C₁₄H₁₃NBr₂.HBr. Ber. C 38.53, BrH 3.24.
Gef. » 38.74, » 3.57.

Dihydro-*m*-Methyl- α -Stilbazol wurde durch Reduction der Base mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. o.) gewonnen und stellt ein fast farbloses Oel vom Sdp. 220° bei 35 mm Druck dar.

0.1198 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0846 g H₂O.
C₁₄H₁₅N. Ber. C 85.21, H 7.68.
Gef. » 85.55, » 8.06.

Das Pikrat bildet Krystalle vom Schmp. 131—132°.

0.1436 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 753 mm).
C₁₄H₁₅N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. N 13.17. Gef. N 13.42.

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 79—80°.

0.2492 g Sbst.: 0.0915 g Au.
C₁₄H₁₅N.HAuCl₄. Ber. Au 36.7. Gef. Au 36.72.

Das Platindoppelsalz zeigt den Schmp. 156—157°.

0.1437 g Sbst.: 0.0349 g Pt.
(C₁₄H₁₅N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.29. Gef. Pt 24.28.

m-Methyl- α -Stilbazolin wird durch Reduction des entsprechenden Stilbazols mit Natrium und siedendem Alkohol hergestellt. Es bildet ein helles Oel, das unter 35 mm Druck bei 195—197° überdestillirt.

0.194 g Sbst.: 0.5856 g CO₂, 0.1778 g H₂O.

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.65, H 10.68.

Gef. » 82.32, » 10.25.

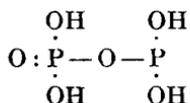
Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden.

462. Arthur Rosenheim, Wilhelm Stadler und Felix Jacobsohn: Ueber die Molekulargrösse der Unterphosphorsäure.

(Eingegangen am 3. August 1906.)

Die Unterphosphorsäure, für deren Existenz schon im Jahre 1796 Pelletier Anzeichen entdeckte, hat zuerst im Jahre 1877 Th. Salzer¹⁾ über das Natriumsalz rein dargestellt.

Salzer kam auf Grund der Untersuchung der Salze und der Zersetzungsproducte der Säure dazu, sie als ein Condensationsproduct von phosphoriger Säure und Phosphorsäure aufzufassen, sodass das Molekül nach der folgenden Structurformel 3- und 5-werthigen Phosphor enthielt:



Diese Formel wurde bei fast allen späteren Untersuchungen der Hypophosphate als gegeben angenommen²⁾; jedoch können die Gründe, die zu ihr führten, heute nicht mehr als stichhaltig angesehen werden. Aus der Existenz saurer Salze kann man nicht, wie es Salzer that, einen bindenden Rückschluss auf die Basicität einer Säure machen; ebensowenig ist die Spaltbarkeit der Säure bei höherer Temperatur in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure Ausschlag gebend. Auch das Bestreben, die Structurformel aller Phosphorverbindungen auf 3- oder 5-werthigen Phosphor zurückzuführen, kann heute nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 322; 194, 28; 211, 1; 232, 114.

²⁾ Zusammenstellung der Literatur s. C. Bansa, Zeitschr. für anorgan. Chem. 6, 128.