

0.2274 g Sbst.: 0.6204 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 746 mm).

C₆H₃(OCH₃)₂.CH:N.C₆H₅. Ber. C 74.64, H 6.27, N 5.82.

Gef. » 74.42, » 6.41, » 5.79.

Das 2.5-Dimethoxybenzalanilin ist ein stark lichtbrechendes, dickes, gelbes Öl, dessen spez. Gewicht sich bei 23.5° zu 1.1422, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, ergab. In Wasser ist es nicht, in den organischen Lösungsmitteln dagegen ziemlich leicht löslich. Bei dem Körper selbst wie auch bei seinen Lösungen konnte weder im Sonnenlicht, noch hinter der Blauscheibe eine Fluorescenz beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu zeigen die Salze, die leicht mit konzentrierten Mineralsäuren entstehen und intensiv gelb sind, eine hinter der Blauscheibe noch auf größere Entfernungen gut sichtbare prächtige gelbe Fluorescenz. Diese Tatsachen sind von Bedeutung für die Fluorescenztheorie und gelangen in einer späteren Arbeit zur ausführlichen Diskussion.

320. Hugo Kauffmann und Karl Burr: Über das 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-stilben.

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Das 2.5-2'.5'-Tetramethoxystilben, das aus theoretischen Gründen sich besonders stark durch Fluorescenz auszeichnen sollte und daher einen Prüfstein der Theorie bildet, haben wir nach dem von Elbs zur Gewinnung von Stilbenderivaten ausgearbeiteten Verfahren¹⁾ dargestellt. Wir kondensierten Hydrochinondimethyläther mit Chloral und unterwarfen das Kondensationsprodukt der Reduktion mit Zinkstaub. Anfänglich legten sich unseren Bemühungen Schwierigkeiten in den Weg, da zunächst die Kondensation nicht immer glatt verlief und ferner bei der Reduktion unerquickliche Schmierer entstanden, aus denen nichts zu isolieren war. Bei der Kondensation ist der Hauptübelstand, wie wir bald erkannten, der, daß der Hydrochinondimethyläther sich zu leicht sulfuriert und sich so der gewünschten Reaktion entzieht; infolgedessen entstehen wasserlösliche Produkte. Durch geeignete Verdünnung und starke Abkühlung konnten wir diesem Übelstand abhelfen. Die zweite Schwierigkeit behob sich von selbst, als wir nicht mehr, wie dies sonst bei diesem Verfahren oft geschieht, das rohe, sondern das durch mehrfache Krystallisation ge-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 44.

reinierte Kondensationsprodukt reduzierten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen erreichten wir endlich das Ziel auf folgendem Wege.

35 g Hydrochinondimethyläther und 21 g Chloral wurden zusammen in 25 g Eisessig gelöst. Unter andauernder Kühlung mit Eis und unter fortwährendem Schütteln wurden allmählich 220 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Masse nahm eine gelbliche Farbe und eine dicke, schleimige Konsistenz an; sie wurde noch einige Zeit im Eis belassen und dann auf Eis gegossen. Sie ging dadurch in einen weißen, sich zusammenballenden, weichen Körper über, der beim Anreiben mit Alkohol in ein Pulver zerfiel, das sich leicht absaugen ließ. Dieses Rohprodukt krystallisierten wir dreimal aus Alkohol um; erst dann zeigt es einen scharfen Schmelzpunkt, der bei 123° gelegen ist. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt ist sehr gut.

Bei der Ausführung der Reduktion wurden 20 g des krystallisierten Körpers in 100 g Alkohol gelöst, mit wenig Ammoniak gemischt und unter allmählichem Zusatz von 100 g Zinkstaub ungefähr 45 Stunden lang gekocht, wobei gleich von Anfang an sich sehr intensive Fluorescenz bemerkbar machte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit calciniertem Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge der Substanz ging unter einem Druck von 16 mm zwischen 140—180° über, und zwar in Form eines hellgelben, prächtig blau fluorescierenden Öles. Da das Öl keine Neigung zum Erstarren äußerte, wurden kleine Proben desselben mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, und so gelang es schließlich mit Hilfe von Äther, geringe Mengen einer festen Substanz abzuschneiden, die dann als Keime in das Destillat eingimpft wurden. Im Verlauf von etwa einer Woche erstarrte nun das Öl nach und nach zu einer Krystallmasse, die allerdings noch reichlich von einer zähen Flüssigkeit durchsetzt war, sich indessen sehr leicht mit Alkohol auswaschen ließ. Der so gewonnene Körper, der in einer Ausbeute von etwa 1—2 g entsteht, besitzt ein sehr großes Krystallisationsvermögen, und man kann ihn jetzt ohne jegliche Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisieren. Man erhält ihn dann in Gestalt hellgelber Nadeln, die bei 99° schmelzen.

0.1592 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₆H₃(OCH₃)₂.CH : CH.C₆H₃(OCH₃)₂. Ber. C 71.96, H 6.72.

Gef. » 71.88, » 6.57.

Um die Verbindung in möglichst reinem Zustande zu haben, behandelten wir sie in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und krystallisierten sie sehr oft um. Weder die Farbe noch die Fluorescenz erlitt hierdurch eine Veränderung. Die prächtige Fluorescenz und ihre Be-

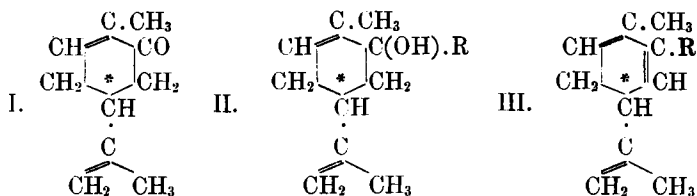
deutung ist in einer der vorangehenden Arbeiten beschrieben. Das Vorhandensein der gelben Farbe bei einem Tetramethoxystilben ist für die Auxochromtheorie von größter Wichtigkeit, denn es wird dadurch bewiesen, daß das Stilben durch den Eintritt eines Methoxyls Farbe gewinnt, mit anderen Worten, daß das Methoxyl als ein Auxochrom gewirkt hat.

321. August Klages: Über Menthatriene; ein Beitrag zur Ermittlung der Konstitution auf optischem Wege.

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Rupe und Liechtenhahn¹⁾ und gleichzeitig Klages und Sommer²⁾ haben Kohlenwasserstoffe beschrieben, die sich vom Menthan (Hexahydrocymol) durch Eintritt von drei Doppelbindungen ableiten. Ich habe sie Menthatriene genannt. Ihr hervorragendstes Merkmal ist, daß sie durch Bindungsverschiebung leicht in Benzolderivate übergehen. Von diesen unterscheiden sie sich scharf durch ihre optische Aktivität, ihren Geruch, durch ihr Verhalten gegen Permanganat, gegen Brom und konzentrierte Schwefelsäure, gleichen ihnen dagegen in bezug auf Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Brechungs- und Zerstreuungsvermögen³⁾ so außerordentlich, daß ein Unterschied nicht aufzufinden ist.

Der erste Vertreter dieser Reihe, und der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen überhaupt, war das 2-Methylmenthatrien, das aus Carvon und Methylmagnesiumbromid dargestellt wurde. Später zeigte sich, daß die Menthatriene ganz allgemein durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Carvon (I) erhalten werden können: entweder durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten »Carveol« (II) oder auch direkt durch Zersetzen der Grignard-Lösungen mit 40-proz. eiskalter Schwefelsäure oder 20-proz. Eisessig-Essigsäureanhydrid.



Die Menthatriene, denen ich früher die Formel III zuerteilt hatte, entstehen in der Weise, daß die Hydroxylgruppe der Carveole mit dem

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1119 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2307 [1906].
³⁾ Vergl. J. W. Brühl, diese Berichte **40**, 887 ff. [1907].