

Da mir diese beiden schwer darstellbaren Verbindungen nicht zu Gebote standen, so muß ich die Frage offen lassen, ob es sich in diesem Falle um flüssige Krystalle handelt. Hr. A. Tschitschibabin, der diese Verbindungen als erster dargestellt hat, konnte mir in dieser Hinsicht keine bestimmte Antwort geben.

6. Methoxy-zimtaldazin, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}-)_2$.

Dieses Präparat wurde nach den Vorschriften für die Bereitung des Anisaldazins¹⁾ aus Methoxyzimtaldehyd und Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung dargestellt. Krystallisiert aus Benzol in gelben Krystallen mit dem Schmp. 210° und Klärungspunkt 218° und hat eine krystallinisch-flüssige Phase. Beim ersten Schmelzen zersetzt es sich und erstarrt dann schon, ohne trübe zu werden. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

**343. Friedrich Herschmann: Über das
9.10-Phenanthrochinolin.**

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

Prud'homme²⁾ fand im Jahre 1877, daß Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefere. Gräbe³⁾ klärte die Konstitution dieses Alizarinblaus auf, indem er feststellte, daß es in denselben Beziehungen zum Alizarin stehe wie das Chinolin zum Benzol. Die Entdeckung des Alizarinblaus und die Aufklärung seiner Konstitution gaben bekanntlich Skraup⁴⁾ die Veranlassung zur Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin. Ähnliche Kondensationen wie Anilin und seine Homologen in den Chinolinsynthesen geben auch die höheren aromatischen Amine wie Naphthylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, Phenylendiaminen u. a. Dagegen findet man in der Literatur keine Angaben über Anwendung der sogenannten Skraup'schen Synthese bei den Aminen des Phenanthrens.

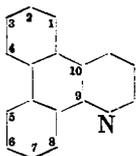
Im Folgenden ist der erste Vertreter der Reihe der Phenanthrochinoline beschrieben, welcher durch Kondensation von 9-Amidophenanthren mit Glycerin und Schwefelsäure unter Anwendung von

¹⁾ C. Bühner, Beiträge zur Kenntnis krystallinischer Flüssigkeiten. Marburger Dissertation 1906, S. 14.

²⁾ Bullet. de la Soc. de Mulhouse 28, 62.

³⁾ Ann. d. Chem. 201, 333. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 141.

Nitrobenzol als Oxydationsmittel dargestellt wurde. Da im Falle einer Ringbildung von 9 nach 8 ein Siebenring entstehen müßte, ist wohl anzunehmen, daß die Kohlenstoffkette des Glycerins sich bei 10 an den Phenanthrenkern anschließt und dem neuen, als 9.10-Phenanthrochinolin zu bezeichnenden Körper die Konstitution:



zuzuschreiben ist. Der Körper ist isomer mit Anthrachinolin, Chrysidin und Naphthophenanthridin.

6 g 9-Amidophenanthren¹⁾ werden gepulvert, mit 2.6 g Nitrobenzol und 16 g Glycerin innig gemischt und mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure allmählich versetzt. Die Masse erhitzt man im Paraffinbad langsam auf 145°. Es bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und bei 145—150° tritt lebhafte Reaktion ein. Bei dieser Temperatur hält man das Gemisch 4—5 Stunden. Die warme Flüssigkeit wird mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt, die feste Substanz abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Das Filtrat verdünnt man noch mit Wasser, kühlt mit Eis ab, überschichtet mit Äther und macht mit Ammoniak alkalisch. Dann wird die Flüssigkeit sofort im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Der von der Suspension abfiltrierte Äther ist rötlich gefärbt; er wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und hinterläßt beim Abdampfen eine bräunliche Masse von nadelförmigen Krystallen. 4 g Rohprodukt. Man reinigt durch Lösen in der 5—6-fachen Menge heißem Alkohol und Aufkochen mit wenig Tierkohle. Beim Abkühlen krystallisiert die Substanz in langen, farblosen Nadeln, die bei 174° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in allen anderen üblichen Lösungsmitteln.

0.1100 g Sbst.: 0.3575 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₇H₁₁N. Ber. C 89.08, H 4.88, N 6.11.

Gef. » 88.64, » 4.80, » 6.14.

Zur Darstellung des salpetersauren Salzes löst man das 9.10-Phenanthrochinolin in so viel heißem Alkohol, daß beim Abkühlen keine Ausscheidung stattfindet, und gibt vorsichtig verdünnte Salpetersäure zu. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz schmilzt bei 240°.

0.1876 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 769 mm).

C₁₇H₂₁N, HNO₃. Ber. N 9.57. Gef. N 9.37.

¹⁾ J. Schmidt und M. Strobel, diese Berichte **34**, 1461 [1901].

Das salzsaure Salz erhält man durch Lösen der Base in Aceton und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, färbt sich dunkel bei 245° und schmilzt bei 248°. Auf ähnliche Weise wie das salzsaure entstehe das schwefelsaure Salz und das Platinsalz. Das Pikrat bildet sich beim Zugießen alkoholischer Pikrinsäure rzu alkoholischen Lösung der Base.

Bei dem Versuche einer Kondensation des 2-Amidophenanthrenchinons nach Skraup isolierte ich einen rotbraunen Körper, der leicht löslich in Essigsäure, weniger löslich in Salz- und Schwefelsäure ist. Von Anilin wird er sehr leicht mit intensiv roter Farbe gelöst, in den anderen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Das Produkt in krystallisiertem, analysenreinem Zustand zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Berlin, Juni 1908.

344. H. Matthes und E. Ackermann:

Über die unverseifbaren Bestandteile der Kokosbutter, sowie über ihren Nachweis in Mischungen mit Butter.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Institut für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Juni 1908.)

Von den unverseifbaren Bestandteilen der Kokosbutter war bisher nur Phytosterin bekannt. Nachdem durch verschiedene Autoren wie Windaus, Matthes und Rohdich u. a. nachgewiesen war, daß der unverseifbare Anteil mancher Fette nicht nur aus einem Phytosterin besteht, erschien es uns wichtig, zunächst die Kokosbutter in dieser Richtung zu untersuchen. Wir konnten feststellen, daß außer dem bekannten Phytosterin sich noch ein Phytosterin, welches ähnliche Farbreaktionen gibt, aber zwei Moleküle Brom addiert und ein schwer lösliches Acetat-tetrabromid bildet, sich in der Kokosbutter findet.

Da Butter nach den Literaturangaben nur Cholesterin enthält und dieses nach Windaus kein Acetat-tetrabromid bildet, so erscheint uns auf diesem Wege ein chemisch-exakter Nachweis von Kokosfett in Butter ermöglicht. Wir sind damit beschäftigt, die Methode auf ihre praktische Anwendbarkeit zu prüfen. Hierzu wird eine Untersuchung der unverseifbaren Anteile der Butter zunächst nötig sein, weiter aber auch der zur Verfälschung dienenden pflanzlichen und tierischen Fette, da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß auf diese Weise ein charakteristischer Unterschied zwischen pflanz-