

lichen und tierischen Fetten gefunden wird. Die Methode würde den Vorzug haben, daß eine einheitlich zusammengesetzte Verbindung aus den pflanzlichen Fetten, z. B. dem Kokosfett, isoliert würde, während bei den bisher angewandten Untersuchungsmethoden es sich ausschließlich um Sammelwerte handelt, z. B. Refraktionszahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Reichert-Meissl- und Polenske-Zahl, Bömersche Phytosterinacetatprobe (Mischung von Cholesterin und Phytosterinacetat).

Experimenteller Teil.

1 kg Kokosbutter wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und im Hagemann'schen Apparat ausgeäthert. Nach nochmaliger Verseifung usw. wurden 1.25 g Roh-Phytosterin, Schmp. 135—140°, und 0.25 g flüssiger Anteil erhalten.

Das acetylierte Rohphytosterin (Schmp. 126—128°) wurde in Äther und Eisessig bromiert. Es schieden sich dünne Platten vom Schmp. 180—183° unter Zersetzung aus.

0.0962 g Sbst.; 0.0882 g AgBr.

$C_{33}H_{52}O_2Br_4$. Ber. Br 39.97. Gef. Br 39.02.

Aus dem Filtrat wurden nach dem Eindampfen durch Umkristallisation aus Alkohol mikrokristallinische Aggregate vom Schmp. 132—135°, das ist der Schmelzpunkt des Phytosterinacetatdibromids, erhalten.

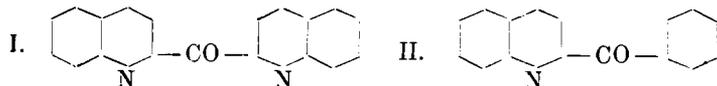
Wir sind mit den weiteren Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt.

345. E. Besthorn: Über das α -Chinolyl-phenyl-keton.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1908.)

Den eigentümlichen roten Chinolinfarbstoff, dessen Darstellung in diesen Berichten Bd. 37, S. 1236 [1904] beschrieben worden ist, glaubten Besthorn und Ibele für ein α, α -Chinolylketon, von der Formel I



ansprechen zu dürfen. Versuche, dieses Keton durch Destillation vom chinaldinsäurem Calcium darzustellen, verliefen negativ; es resultierte

Bichinoly¹⁾. Ich habe nun versucht, ein ähnliches Keton — das α -Chinoly^l-phenyl-keton (II) darzustellen, um zu sehen, ob diese Verbindung Beziehungen zu dem oben genannten roten Chinolinfarbstoff hat. Es ist mir gelungen, aus Chinaldinsäurechlorid — unter Anwendung der Friedel-Kraftschen Reaktion — vermittelt Benzol und Aluminiumchlorid dieses Keton in guter Ausbeute zu erhalten. Das Keton ist vollkommen farblos und zeigt auch keine Neigung, leicht in Verbindungen von Farbstoffcharakter überzugehen. Es ist deshalb wohl anzunehmen, daß die oben angeführte Ketonformel für den roten Chinolin-Farbstoff nicht in Betracht zu ziehen ist.

Nachdem von anderer Seite²⁾ vor kurzem über das γ -Chinoly^l-phenyl-keton publiziert worden ist, sehe ich mich veranlaßt, schon jetzt diese Mitteilung zu machen, um mir die ungestörte Bearbeitung des in mancher Hinsicht interessanten α -Chinoly^l-phenyl-ketons zu sichern.

α -Chinoly^l-phenyl-keton.

0.9 g aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiertes Chinaldinsäurechlorid³⁾ werden in 10 cm wasserfreiem Benzol gelöst. In die heiße Lösung werden ziemlich rasch hinter einander 2 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dabei findet keine besonders lebhafte Reaktion statt; auf den Boden des Gefäßes scheidet sich ein brauner Sirup ab. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, bis das Entweichen von Salzsäuredämpfen fast ganz aufgehört hat. Nun wird die Aluminiumdoppelverbindung, die sich als brauner Sirup unter dem Benzol befindet, durch Einwerfen von Eisstückchen vorsichtig zersetzt, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Man fügt noch so viel Wasser hinzu, bis die Aluminiumverbindung vollständig gelöst ist und sich 2 Schichten — eine wäßrige und eine Benzolschicht — gebildet haben. Es wird nun Natronlauge im Überschuß zugegeben, bis das anfangs sich auscheidende Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Dann wird 3-mal mit Benzol extrahiert und der Benzolauszug mit Ätzkali entwässert. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein braunes Öl, das beim Abkühlen rasch krystallinisch erstarrt. Die krystallinische Masse wird auf Ton gestrichen und aus hochsiedendem Ligroin — nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle — umkrystallisiert.

Ein auf diese Weise dargestelltes und 2 Mal aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiertes Präparat stellte farblose Blättchen dar, welche bei 110—111^o schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1238 [1904].

²⁾ Percy Remfry und Herman Decker, diese Berichte **41**, 1007 [1908].

³⁾ Dargestellt aus 1 g Chinaldinsäure nach der von Besthorn und Ibele diese Berichte **39**, 2330 [1906] angegebenen Vorschrift.

0.1392 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 6 ccm N (17°, 727 mm).

C₁₆H₁₁NO. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.00.

Gef. » 82.73, » 4.92, » 5.95.

Ausbeute: Es wurden aus 0.9 g Chinaldinsäurechlorid (also aus 1 g Chinaldinsäure) 0.8 g Rohketon erhalten.

346. E. Besthorn:

Nochmals über das Chinaldinsäurechlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1908.)

Im Bd. 39 S. 2330 [1906] dieser Berichte haben Besthorn und Ibele mitgeteilt, daß frisches Kahlbaumsches Thionylchlorid mit Chinaldinsäure anders reagiert, als schon einmal mit Chinaldinsäure zur Reaktion gebrachtes und wieder abdestilliertes Thionylchlorid. Ich habe nun gefunden, worauf das verschiedene Verhalten dieses Thionylchlorids beruht. Das von mir verwendete Kahlbaumsche Thionylchlorid — es stammt aus dem Jahre 1904 — enthält nämlich nicht unbeträchtliche Mengen von Zinnchlorid¹⁾. Läßt man auf Chinaldinsäure dieses frische (zinnchloridhaltige) Thionylchlorid einwirken, so bildet das in ihm enthaltene Zinnchlorid mit der Chinaldinsäure eine Verbindung, welche in dem Thionylchlorid sehr schwer oder unlöslich ist. Deshalb geht bei Verwendung eines solchen zinnchloridhaltigen Thionylchlorids die Chinaldinsäure beim Erwärmen nicht in Lösung, und man erhält als Reaktionsprodukt einen in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Körper, in dem ich eine beträchtliche Menge von Zinn qualitativ nachgewiesen habe. Chinal-

¹⁾ Hr. Geheimrat v. Baeyer hatte die Freundlichkeit, mich auf folgende Reaktion zum Nachweis von Zinnchlorid in Thionylchlorid aufmerksam zu machen: Übergießt man ein paar Körnchen von Triphenylmethylchlorid mit zinnchloridhaltigem Thionylchlorid, so erhält man infolge der Bildung eines gefärbten Zinnchloriddoppelsalzes (K e h r m a n n, diese Berichte 34, 3818 [1901]) eine gelbe Lösung, die besonders beim Schütteln die Wandungen des Reagensglases tief gelb tingiert. Thionylchlorid, welches öfters zur Chinaldinsäurechloridarrstellung verwendet worden ist, zeigt diese Reaktion nicht. Noch viel eklatanter ist die Reaktion mit *p*-Trijod-triphenylmethylchlorid (v o n Baeyer, diese Berichte 38, 590 [1901]). Dieses gibt mit zinnchloridhaltigem Thionylchlorid eine fuchsinrote Färbung, während es mit zinnchloridfreiem Thionylchlorid vollkommen farblos in Lösung geht.