

setzung. Es ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

0.0700 g Sbst.: 9.50 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1612 g Sbst.: 21.45 ccm N (22°, 785 mm).

Ber. N 14.74. Gef. N 15.06, 14.89.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1910.

464. Fritz Reitzenstein und Wilhelm Breuning: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin, Bemerkung zur Arbeit: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxypiperidins von Jul. Schenkel.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24 Oktober 1910.)

Bereits in ihrer ersten Abhandlung vermuteten Bucherer und Schenkel¹⁾ richtig, daß bei der Aufspaltung des Pyridin-Schwefligsäureesters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer fünfgliedrigen Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem Zinckeschen Glutaconaldehyd, HO.CH:CH:CH:CH.CHO, identisch sein sollte. Der Beweis für diese Anschauung wurde damals nicht erbracht. Inzwischen ist es Jul. Schenkel²⁾ gelungen, aus dem hypothetischen Aldehyd das Zinckesche Dianilid zu isolieren. Hierzu erlauben wir uns zu bemerken, daß wir vor ca. 2 Jahren aus dem Pyridin-Schwefligsäureester durch geeignete Behandlung das Zinckesche Di-*p*-toluidid isolierten und identifizierten.

Die Einzelheiten sind in der Dissertation von Wilhelm Breuning, II. »Über die Aufspaltung des Pyridins«, Würzburg, 13. Mai 1909, S. 58, 79, niedergelegt.

Wir lassen hier die Angaben aus der Dissertation von Breuning (S. 79) folgen:

»Pyridin wurde mit Natriumbisulfit nach der Angabe von Bucherer und Schenkel 24 Stunden gekocht. In kleine Portionen des entstandenen labilen Esters wurde nun überschüssige Natronlauge gegeben. Dadurch schied sich ein hellgelbes Öl aus. Man ließ ungefähr 5 Minuten die Reaktionsmasse stehen und gab dann einen Überschuß einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluidin hinzu. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Gemenge erhitzte man nun kurze Zeit in einem Becherglas unter stetigem Umschütteln auf dem Wasserbad, bis

¹⁾ Diese Berichte 41, 1351 [1908].

²⁾ Diese Berichte 43, 2598 [1910].

die auftretende Ammoniak-Entwicklung nachließ und die Flüssigkeit sich rötlichgelb gefärbt hatte. Nach dem Abkühlen versetzte man mit einer reichlichen Menge kalter, verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich ein in roten Nadeln krystallisierender Körper ausschied, der durch *p*-Toluidin noch verunreinigt war. Um ihn dem Einfluß der allmählich frei werdenden schwefligen Säure zu entziehen, filtrierte man möglichst rasch ab und spülte mit Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in kaltes Wasser wieder gefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in roten, spitzen Nadeln vom Schmp. 138—139°. Sie erwies sich auch bezüglich ihrer Löslichkeit, des Absorptionsspektrums und ihres sonstigen Verhaltens vollständig identisch mit einem aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid bereiteten *p*-Ditoluidid von Zincke.

Spektroskopische Untersuchung:

Zinckesches schwefelsaures Ditoluidid, gewonnen aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid und aus Pyridin-schwefligsäureester $\lambda = 492.74$. (Die Messung wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen.)

465. James F. Norris, Ruth Thomas und B. Marion Brown: Über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride der aromatischen Reihe und über die Eigen- schaften von Verbindungen des Typus $R_2COCl-CClR_2$ ¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die vor kurzem erfolgte Veröffentlichung einer Mitteilung von Schmidlin und Escher²⁾ über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan läßt es uns ratsam erscheinen, schon jetzt über Studien zu berichten, an deren Vollendung in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium gearbeitet worden ist. Im Laufe dieser Untersuchungen, deren Thema die Einwirkung der Metalle auf Ketonchloride bildete, wurde auch eine Reihe von neuen Substitutionsprodukten des

¹⁾ Die Verfasser erkennen dankbar an, daß sie bei ihrer Untersuchung durch Mittel aus der Warren-Stiftung der American Academy of Arts and Sciences unterstützt worden sind. — Ein Auszug aus vorliegender Abhandlung wurde im Dezember 1909 in Boston während einer Sitzung der American Chemical Society verlesen.

²⁾ Diese Berichte 43, 1153 [1910].