

liche Untersuchungen reinen Ausgangspräparat zu gelangen, denn das bei der Monobromirung von Aethylbenzol neben beträchtlichen Quantitäten von Orthoverbindung entstehende Parabromäthylbenzol ist nicht analog dem Parabromtoluol, ein krystallisirter Körper, sondern eine beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, und lässt sich also nicht leicht und bequem durch Auskristallisiren und Absaugen in Kältemischungen, wie das bei den gemischten isomeren Bromtoluolen geschieht, von dem Orthobromäthylbenzol trennen. Wir erhielten das Parabromäthylbenzol einmal in reichlicher Menge als farblose, in Wasser untersinkende, schwere, in einer Kältemischung nicht fest werdende, bei 205° siedende Flüssigkeit von anisartigem Geruch, als wir Paradibrombenzol mit der für die Darstellung des Kohlenwasserstoffes bei Weitem unzureichenden Menge Natrium und Jodäthyl in ätherischer Lösung behandelten.

Göttingen, im Juni 1879.

**323. Francis R. Japp: Ueber die Einwirkung von organischen Zinkverbindungen auf Chinone.**

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

**Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon.**

Lässt man fein gepulvertes Phenanthrenchinon nach und nach auf Zinkäthyl einwirken, welches mit so viel Aether, als nöthig ist, um seine Selbstentzündlichkeit zu verbüten, verdünnt wird, so beobachtet man eine von Gasentwickelung begleitete Reaction. Während die orangegelbe Farbe des Chinons verschwindet, bildet sich ein weissliches, sich am Boden des Gefässes ansammelndes Pulver. Man fährt mit dem Zusetzen des Phenanthrenchinons fort, bis nahezu die ganze Menge des vorhandenen Zinkäthyls verbraucht ist, jedoch muss immer noch ein Ueberschuss des letzteren vorhanden sein.

Bei dem ersten in eben beschriebener Weise ausgeführten Versuch wurde das Reactionsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zersetzt, wobei Ströme von Gas entbunden wurden. Nach dem Entfernen des Zinkhydrats mit Chlorwasserstoffsäure, Auflösen der zurückbleibenden Substanz in heissem Alkohol und Abkühlen dieser Lösung schieden sich grosse, tafelförmige Krystalle aus.

Ich fand jedoch bald, dass diese Krystalle in viel reinerem Zustande gewonnen werden konnten, wenn man das Produkt der Zinkäthylreaction mit einem Ueberschuss von Alkohol kochte und heiss filtrirte. Der Körper wurde so in durchsichtigen, fast farblosen, oft zolllangen, rechtwinkligen Tafeln erhalten, welche manchmal frei lagen

oder aber zu Rosetten gruppirt waren. Nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol waren sie ausreichend rein genug für die Analyse, und konnte durch weiteres Umkristallisiren eine leichte, gelbliche Färbung nicht entfernt werden.

Die Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, gepulvert und durch kürzeres Liegenlassen an der Luft getrocknet. (Längeres der Luft Aussetzen ist aus später zu erwähnenden Gründen zu vermeiden.) Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$	Gefunden
C	76.06	76.11 75.99
H	7.04	7.02 6.88.

Die Formel  $C_{18}H_{20}O_3$  kann in  $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_6O$  aufgelöst werden. Die Substanz  $C_{16}H_{14}O_2$  konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden, da man bisher noch nicht im Stande war, die letzten Spuren Alkohol aus ihr zu vertreiben ohne sie zu zersetzen; hingegen liess sich das Monacetyl derivat,  $C_{16}H_{13}O_2 \cdot C_2H_3O$ , leicht darstellen und analysiren.

Der zur obigen Analyse verwendete, lufttrockene Körper  $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_6O$  schmolz bei  $77^\circ$ , begann aber bereits bei  $73^\circ$  zu erweichen. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur Wasser macht hiervon eine Ausnahme, indem es nur Spuren aufnimmt. Wird er in fein gepulvertem Zustande einige Tage der Luft ausgesetzt, so nimmt er allmälig eine tief orangegelbe Farbe an und verwandelt sich in eine gummiartige Masse. Im luftleeren Raume findet diese Veränderung jedoch nicht statt.

**Acetylverbindung.** Die Verbindung  $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_6O$  wurde einige Stunden lang mit Acetanhydrid gekocht, und später durch Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit der Ueberschuss an Acetanhydrid zersetzt. Beim Stehenlassen scheidet sich der neue Körper aus der Lösung in grossen, gut ausgebildeten, farblosen Prismen ab. Er wurde zweimal aus Alkohol und zweimal aus Petroleumäther vom Siedepunkt  $70-100^\circ$  umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt bei  $103^\circ$ .

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2 \cdot C_2H_3O$	Gefunden
C	77.14	76.70 76.89
H	5.71	5.54 5.67.

Ich unterlasse es vor der Hand, die wahrscheinliche Constitution der Verbindung  $C_{16}H_{14}O_2$  sowie ihre Beziehungen zum Phenanthrenchinon zu discutiren und hoffe, diese Punkte durch fernereres Eingehen auf vorzunehmende Reactionen bald aufhellen zu können. Im Anschluss hieran beabsichtige ich, das Studium der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf andere Chinone und auf verwandte

Körper, wie Dibenzoyl, auszudehnen. Es ist nicht undenkbar, dass diese Reactionen ein Mittel zur Unterscheidung zwischen eigentlichen Chinonen und Doppelketonen liefern werden.

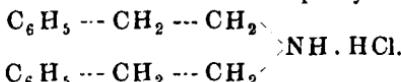
324. **M. Fileti und A. Piccini:** Ueber eine auffallende Zersetzung des salzsauren Phenyläthylamins.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In der italienischen Correspondenz dieser Berichte (XII, 296) ist erwähnt, dass der Eine von uns bei Reduction des Amygdalins oder der Bittermandelölessenz, Phenyläthylamin,  $C_6H_5\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}NH_2$ , erhalten habe<sup>1</sup>).

Erhitzt man das Chlorhydrat (Schmelzpunkt 217°) dieses Amins in einem Fractionirkölbchen bis zum Sieden, so destillirt eine geringe Menge Oel über, während die Substanz sublimirt und sich an dem Halse des Kolbens ansetzt. Man setzt Wasser zu und destillirt mit den Dämpfen desselben die letzten Spuren des gebildeten Oels.

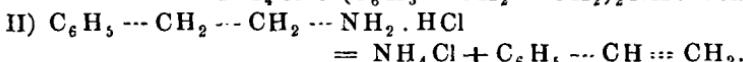
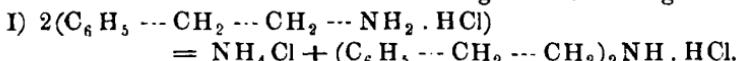
Die heiss filtrirte, wässrige Lösung lässt beim Erkalten Krystalle eines Chlorhydrats anschliessen, welches bei 265° C. schmilzt. Die Analyse zeigte, dass dasselbe salzsaurer Diphenyläthylamin ist:



In der Lösung findet sich neben unveränderter Substanz Salmiak vor.

Das eingangs erwähnte Oel wurde an folgenden Eigenschaften als Styrol erkannt: 1) an dem Siedepunkt, 2) an der Eigenschaft, sich zu Metastyrol zu polymerisiren, 3) an seinem Bibromür, Schmelzpunkt 70—71° C., welches analysirt wurde.

Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Man könnte auch annehmen, dass das salzsaurer Diphenyläthylamin sich weiter in Styrol und Salmiak zerlege. Ausführlichere Mittheilung findet sich in der *Gazzetta chimica italiana*.

Rom, Istituto chimico.

<sup>1</sup>) Nach neueren Beobachtungen ist diese Basis flüssig und nicht schmelzbar bei 101—104°, wie anfangs angegeben worden war. Jene feste Substanz ist das Carbonat der Base, welches leicht durch die Kohlensäure der Luft gebildet wird.