

692. C. Schall und C. Dralle: Ein neues Brasilin-Derivat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. December.)

Es ist bekannt, dass Brasilin ein Tetracetylderivat und bei Destillation über Zinkstaub Resorcin liefert. Demnach war auch die Existenz eines Tetralkyläthers möglich. Im Besitz einer grösseren Menge reinen Brasilins haben wir Versuche zur Gewinnung desselben angestellt. Auf 2.7 g Brasilin wurden 0.8 g Natrium, beides zuvor in Alkohol gelöst und alsdann gemischt, angewendet, hierzu 8 g Jodmethyl gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die dunkelrothe Farbe in ein durchsichtiges gelbbraun umschlug. Bei Beendigung der Reaction zeigt sich auf weiteren Zusatz von Natriumalkoholat nur schwache Aufdunkelung. Man destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und verjagt den Rest in offener Schale bei 100° C. Durch Anrühren mit Wasser und Abgiessen lassen sich die Jodnatriumkrystalle entfernen. Am besten trocknet sich jetzt das Product bei nicht allzu hoher Temperatur und muss so gut als möglich mit Aether aufgenommen werden, worauf derselbe so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt wird, bis diese sich nicht mehr färbt. Aussüssen mit Wasser und Filtriren durch ein ungenässtes Filter, Abdestilliren des Aethers. Möglichst vollständige Entfernung desselben im Vacuum. Es resultirt eine spröde, bernsteingelbe Masse, vollkommen durchsichtig. Nach 1—2 Monaten z. Th. beim Stehen in der Winterkälte verwandelt sich dieselbe beim Uebergiessen mit Aether in ein Haufwerk von Krystallen, später krystallisirt die Masse selbst. Durch gutes Pulvern und Auswaschen mit Aether gelingt die Abscheidung einer gelbbraunen Substanz. Krystallisation aus möglichst wenig kochendem Alkohol und scharfes Abpressen zwischen Fliesspapier liefert schneeweisse Krystalle, welche zwischen zwei Darstellungen constant bei 138—139° C. schmolzen. Die nunmehr angezeigte Verbrennung ergab:

Ber. für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C	(11.97)	70.16	69.79	69.26	69.59 pCt.
H	(1)	6.45	6.10	5.94	6.16 „
O	(15.96)	23.39	—	—	— „

Brasilin erfordert 67.12 pCt. Kohlenstoff. Ein Tetramethylbrasilin, welches man ohnehin gefärbt erwarten sollte, weist 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.89 pCt. Wasserstoff auf. — Die Verbindung zeigt das Verhalten eines Phenolalkyläthers resp. Anisoles. Mit verdünnter Natronlauge tritt keine Färbung mehr ein, sofort aber nach dem Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Ein Gegenversuch mit reinem Brasilin bewies, dass dessen charakteristische Reaction dadurch nicht verändert wird. Der Körper hält sich an der Luft vollkommen

unverändert, ebenso mit Ammoniak zusammengebracht, scheint er ein Additionsproduct zu bilden. Mit Brom ist dies ziemlich sicher der Fall, denn es findet bei Einwirkung sofort Farbumschlag ins Tiefrothe statt, welche Farbe beim Stehen an der Luft unter schwachem Bromgeruch allmählich wieder abbleicht. Wir zweifeln nach dem eben Mitgetheilten nicht mehr an der Richtigkeit der Auffassung unserer Substanz, welche vielleicht auch die Vornahme einer Dampfdichtebestimmung gestatten wird. Zweck dieser Zeilen ist es zunächst, Collisionen mit dem etwaigen Arbeitsgebiet anderer zu vermeiden, denn wir sind gesonnen, die Untersuchung mit grösseren Mengen des nunmehr leicht darstellbaren Tetramethyläthers fortzusetzen.

Zürich und Wädensweil, im December 1887.

693. Siegfried Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Aether-fetter Säuren. Zur Kenntniss des Pyridins.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer der Gesellschaft vor einigen Monaten gemachten Mittheilung ¹⁾ habe ich gezeigt, dass Acetylcitronensäureäther unter dem Einflusse von Ammoniak direct in ein Pyridinderivat übergeführt wird, in das Amid der von Hofmann und Behrmann ²⁾ aus dem Citramid durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Citrazinsäure. Am Schlusse dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass ich auch die acetylierten Aether anderer Oxyssäuren der fetten Reihe nach ähnlicher Richtung zu studiren begonnen habe, um zu ermitteln, ob die Acetylgruppe auch bei diesen dieselbe Rolle spielt, wie bei dem Citronensäurederivate.

Die Wirkung von Phenylhydrazin auf den Diacetylweinsäureäther verläuft in demselben Sinne, wie bei dem Acetylcitronensäureäther, nämlich die Acetylgruppe wird als Acetylphenylhydrazin abgespalten, wie aus dem Schmelzpunkte (128°) und der Analyse des aus Benzol umkrystallisirten Reactionsproductes hervorgeht.

Die Formel $C_6H_5NH.NH(C_2H_3O)$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	64.00	63.68 pCt.
H	6.67	6.95 „

¹⁾ Diese Berichte XX, 799.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2681.