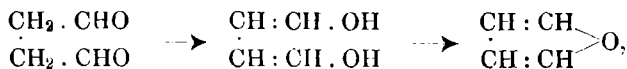


doppelt, wie bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes<sup>1)</sup>. Aus adipinsäurem Calcium geht dann das Keton hervor<sup>2)</sup>.

Das Destillat des Calciumsuccinats ist im Uebrigen ein kaum zu entwirrendes Gemisch<sup>3)</sup>. Wir haben unsere Aufmerksamkeit noch auf einen Bestandtheil desselben gerichtet. Lässt man bei der Destillation die Gase hinter der ersten Vorlage einen langen, aufwärts gerichteten Kühler und dann mehrere mit Kältemischung umgebene Vorlagen passiren, so verdichtet sich hier eine leicht bewegliche, kaum gefärbte Flüssigkeit, deren Hauptmenge zwischen 20" und 40" siedet. Ihre Dämpfe färben den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv grün und sie verharzt sogleich in Berührung mit concentrirter Salzsäure. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieses Destillat Furan und vielleicht Homologe desselben enthält.

Von der Erwägung ausgehend, dass der noch unbekannte Succinaldehyd durch Wasserabspaltung in Furan übergehen könnte,



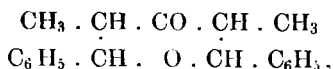
haben wir versucht, die Ausbeuten an Furan dadurch zu vermehren, dass wir eine Mischung von bernsteinsäurem und ameisensäurem Calcium der Destillation unterwarfen. Das Resultat blieb aber das gleiche, wie beim Erhitzen ohne Zusatz des ameisensäuren Salzes.

### 319. D. Vorländer und F. Wilcke: Dibenzaldiäthylketon.

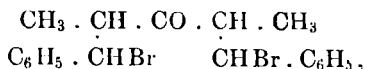
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des aus Benzaldehyd und Diäthylketon entstehenden Hydropyronderivats<sup>4)</sup>,



wurde dasselbe in einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig aufgelöst, um ein Dibromid,



darzustellen. Die dunkelbraune Lösung blieb mehrere Wochen stehen

<sup>1)</sup> Crum-Brown und Walker, Ann. d. Chem. **261**, 107.

<sup>2)</sup> J. Wislicenus und Hentzschel, ebenda **275**, 312.

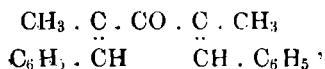
<sup>3)</sup> Feist, diese Berichte **28**, 738.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **29**, 1352 und 1836.

und nun ergab sich, dass das **Hydropyron** zwar eine Veränderung erlitten hatte, aber die neue Verbindung enthielt keine Spur Brom <sup>1)</sup>).

Wir haben jetzt gefunden, dass die Verbindung um 1 Molekül Wasser ärmer ist, als das **Hydropyron**, und dass in ihr wahrscheinlich das

Dibenzaldiäthylketon,  $C_{19}H_{18}O$ ,



vorliegt, welches weder durch Destillation, noch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid aus dem **Hydropyron** zu gewinnen war.

Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen, welche **Petrenko-Kritschenko** an seinen **Hydropyronen**) gemacht hat.

Das **Dibenzaldiäthylketon** stellen wir in folgender Weise dar: Man löst 25 g **Dimethyldiphenyltetrahydropyron** in 100 ccm **Eisessig**, erhitzt zum Kochen und leitet etwa 2 Stunden trocknen **Chlorwasserstoff** durch die Lösung, welche dann abgekühlt und mit **Chlorwasserstoff** gesättigt 4 Tage stehen bleibt. Man giesst die Lösung in das 20-fache Volumen **Wasser** und kocht das ausfallende **Reactionsproduct** mit einer Mischung von **Methylalkohol** und **Wasser** (2 : 1) wiederholt aus. **Dunkelbraunes Harz** bleibt ungelöst, während die Verbindung  $C_{19}H_{18}O$  beim Erkalten der **methylalkoholischen**, mit **Wasser** verdünnten Lösung **auskrystallisirt**. Erhalten 20 g.

Schmp.  $122^\circ$ ; krystallisirt aus wasserhaltigem **Methylalkohol** in farblosen **Tabeln** oder **Blättchen**; sehr leicht löslich in **Benzol** und **Chloroform**, löslich in **Aether** und **Schwefelkohlenstoff**, kaum löslich in **Petroläther**. Die Lösung in concentrirter **Schwefelsäure** ist nicht gefärbt.

Analyse: Ber. C 87.0, H 6.9.

Gef. C 86.9, 86.4, 87.2, 87.0.

H 7.4, 7.1, 7.4, 6.9.

Mol.-Gewicht in **Naphtalinlösung**:

Ber. 262. Gef. 273, 262, 264.

Beim Kochen der **alkoholischen Lösung** (50 ccm) mit 1 ccm **rauchender Salzsäure** bleibt das **Hydropyron** (5 g) unverändert. Schmp.  $109^\circ$ .

Analyse: Ber. C 81.4, H 7.1.

Gef. » 81.6, » 7.4.

Das **Dibenzaldiäthylketon** nimmt **Brom** in einer Lösung von **Chloroform** nur langsam auf. Nach 24-stündigem Stehen wird das

<sup>1)</sup> **Hobohm**, Dissert. 1897, S. 20.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2801, und 31, 1508.

Lösungsmittel und das überschüssige Brom abgedunstet. Das Tetra-  
bromid bleibt in Form schöner Tafeln zurück.

Schmp. nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwicke-  
lung: scheidet sich auf Zusatz von Methylalkohol zu einer Lösung in wenig  
Benzol in Form Rhomboëder-ähnlicher Krystalle aus; leicht löslich in Chloro-  
form, weniger in Aether.

Analyse: Ber. C 39.2, H 3.1, Br 54.9.

Gef. » 38.9, 39.5, » 2.8, » 54.4.

Eine Hydroxylaminverbindung,  $C_{19}H_{19}NO$ , entsteht aus  
Benzaldiäthylketon und freiem Hydroxylamin in kochender, alkoh-  
olischer Lösung; sie krystallisirt aus Weingeist in Tafeln. Schmp.  
157—159°.

Ber. C 82.3, H 6.9, N 5.0.

Gef. » 82.0, 82.1, 82.3. » 7.5, 7.0, 7.0. » 5.1, 5.2.

### 320. O. Doebner: Zur Kenntniss des Citrals.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen habe ich  
vor einigen Jahren eine Reaction empfohlen<sup>1)</sup>, welche darin besteht,  
dass das zu prüfende Oel mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin  
in alkoholischer Lösung einige Stunden erhitzt wird, wobei in An-  
wesenheit eines Aldehyds,  $RCHO$ , die entsprechende  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -naphto-

cinchoninsäure,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} N=C \cdot R \\ C=CH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$ , sich krystallinisch ausscheidet.

Diese Reaction wurde zur Charakteristik einer grossen Zahl von Al-  
dehyden, unter Anderem auch zum Nachweis des Citronellals,  
 $C_{10}H_{18}O$ , und Citrals,  $C_{10}H_{16}O$ , in ätherischen Oelen damals benutzt  
und ist inzwischen zu dem gleichen Zweck auch von anderen Fach-  
genossen mehrfach verwandt worden. Von den beiden genannten,  
den Terpenen nahestehenden, ungesättigten, aliphatischen Aldehyden  
hat namentlich das Citral wegen seiner hervorragenden Eigenschaften  
als Riechstoff und in Folge seiner von Tiemann und Krüger<sup>2)</sup>  
ausgeführten Umwandlung in das riechende Princip der Veilchen,  
das Jonon, ein bedeutendes Interesse sowohl für die Wissenschaft  
wie für die Technik gewonnen. Im Anschluss an meine früheren  
Versuche habe ich daher neuerdings wieder die erwähnte Reaction  
verwerthet, um eine grössere Zahl von ätherischen Oelen auf Citral

<sup>1)</sup> Doebner, diese Berichte 27, 352, 2020.

<sup>2)</sup> Tiemann und Krüger, diese Berichte 26, 2691.