

sich also bei Wasserbadtemperatur glatt in  $\beta$ -Chloräthylbenzamid im Sinne der Gleichung II um.

Es kann somit als bewiesen angesehen werden, dass die scheinbar directe Umlagerung von Benzimido- $\beta$ -chloräthyläther in  $\beta$ -Chloräthylbenzamid ein in zwei Phasen verlaufender, der Wheeler'schen Reaction entsprechender Vorgang ist. Durch die besonderen Verhältnisse in diesem Falle ist es möglich, das in den übrigen Fällen nicht isolirbare, intermediäre Additionsproduct zu fassen.

### 31. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen.

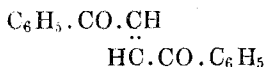
[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar 1902.)

Vor ungefähr Jahresfrist berichteten wir über die beiden durch Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure<sup>1)</sup> entstehenden raumisomeren, ungesättigten  $\gamma$ -Diketone<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Die Configuration der beiden Stereoisomeren ergab sich aus ihrem Verhalten gegen Hydrazinhydrat, mit welchem beide, aber mit ungleicher Leichtigkeit, Diphenylpyridazin lieferten. Glatt verlief der Condensationsprocess nur bei dem farblosen, bei  $134^\circ$  schmelzenden Diketon, welchem demgemäss die für die Ringschliessung begünstigte, maleinoide Configuration

$$\begin{array}{c} \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

zugeschrieben werden musste, während das andere, bei  $111^\circ$  schmelzende und bemerkenswerther Weise intensiv gelb gefärbte Isomere die *trans*-Form



darstellte.

Beide Körper gaben mit Anilin ein und dasselbe Anilinadditionsproduct (Anilidodiphenacyl). Durch Behandlung mit Essigsäure konnte Letzterem das angelagerte Anilin wieder entzogen werden, wobei neben harzigen Producten *trans*-Dibenzoyläthylen entstand. Damit war ein, wenn auch nicht glatt verlaufender, Uebergang von der *cis*- in die *trans*-Form gegeben. Die umgekehrte Reaction (Umwandlung von *trans*- in *cis*-Dibenzoyläthylen) zu bewerkstelligen, war uns damals noch nicht gelungen.

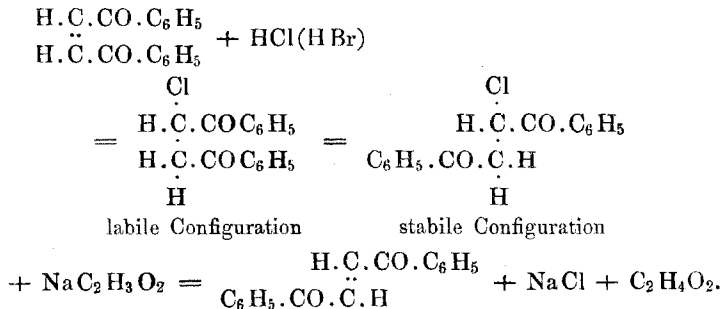
Als ungesättigte Verbindungen addiren, wie wir neuerdings beobachtet haben, das *cis*- und *trans*-Diketon sehr leicht Chlor- und Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3784 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3795 [1900].

Wasserstoffsäure, wobei, wie zu erwarten war, aus beiden Isomeren ein und dasselbe *r*-Chlor- bzw. *r*-Brom-Diphenacyl ( $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ) entstand. Diese Additionsproducte sind nicht identisch mit den bereits bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- bzw. -Brom-Diphenacylen<sup>1)</sup>, deren Studium uns schon seit längerer Zeit beschäftigt. Beobachtungen, die wir kürzlich gemacht haben und über welche wir bald zu berichten hoffen, weisen darauf hin, dass Letztere mindestens 1 Sauerstoffatom nicht in der Keton-, sondern in der Enol-Form enthalten. Zur Unterscheidung von diesen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacylen bezeichnen wir die neuen Additionsproducte als  $\gamma$ -Verbindungen. In ihnen ist der Diketoncharakter noch erhalten, denn sie reagieren mit Hydrazinhydrat wie die ungesättigten Diketone unter Bildung von Diphenylpyridazin, während die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogenderivate diese Reaction nicht zeigen.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die beiden Stereoisomeren Chlor- und Brom-Wasserstoff addiren, geben sie denselben wieder ab, und zwar eignen sich zur Halogenwasserstoffabspaltung besonders die Alkaliacetate.

Hierbei entsteht aus den  $\gamma$ -Halogendiphenacylen ausschliesslich und mit quantitativer Ausbeute *trans*-Dibenzoyläthylen. Man kann so ohne Verlust die *cis*- in die *trans*-Modification überführen:



Die Darstellung der  $\gamma$ -Halogendiphenacyle geschah durch Einleiten gasförmiger Halogenwasserstoffsäure in die Eisessiglösung der Diketone. Hierbei bemerkten wir, dass die ursprünglich farblose Lösung der *cis*-Verbindung sich schon beim Einleiten der ersten Gasblasen gelb färbte. Nach längerem Einleiten der Säure verschwand die Färbung wieder (die Additionsproducte sind farblos). Diese Erscheinung legte den Gedanken nahe, dass unter dem Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren das farblose *cis*-Keton erst in das gelbe Stereoisomere umgewandelt werde, das nun die Säure addirt. Ein

<sup>1)</sup> Paal und Demeler, diese Berichte 29, 2092 [1896]. — Paal und Stern, diese Berichte 32, 530 [1899]; 34, 1609 [1901].

Versuch ergab, dass sich in der That die *cis*-Verbindung schon durch eine sehr geringe Quantität Salzsäure vollständig in *trans*-Dibenzoyläthylen überführen liess.

Während Chlor- und Brom-Wasserstoff mit den beiden Diketonen relativ beständige Additionsproducte liefern, gelang die Darstellung eines  $\gamma$ -Joddiphenacyls durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die beiden Dibenzoyläthylen nicht.

Die Säure wirkte unter Jodabscheidung lediglich reducirend, wobei Diphenacyl (Dibenzoyläthan) entstand.  $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5 + 2 HJ = 2 J + C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ .

Wie vorstehend mitgetheilt, lässt sich die *cis*-Modification mit Hilfe von Chlor- oder Brom-Wasserstoff leicht und vollständig in *trans*-Dibenzoyläthylen umlagern.

Verschiedene Versuche, die umgekehrte Reaction durchzuführen, schlugen fehl, bis wir durch einen Zufall eine überraschend einfache Methode zur Ueberführung von *trans*- in *cis*-Dibenzoyläthylen fanden. Als im vergangenen Sommer eines Morgens eine alkoholische Lösung des *trans*-Diketons in einem Glaskölbchen zum Umkrystallisiren hingestellt war, blieb sie während des Tages einige Zeit dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Verlauf weniger Stunden war die ursprünglich intensiv gelbe Lösung farblos geworden, und die bereits ausgeschiedenen gelben Prismen des *trans*-Ketons waren in lange, weisse Spiesse umgewandelt worden, die sich als reines *cis*-Dibenzoyläthylen erwiesen. Die Umwandlung durch das Licht war quantitativ verlaufen. Sie vollzieht sich nicht nur bei directer Bestrahlung, sondern, wenn auch langsamer, im diffusen Tageslicht. Die Natur des Lösungsmittels ist von einigem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction, dagegen spielt die Anwesenheit von Wasser in den Lösungsmitteln hierbei keine Rolle. Durch Licht bewirkte Umlagerungen von stereomeren Substanzen sind im Laufe der Zeit wiederholt beobachtet worden, doch vollziehen sich diese Processe in der Regel nur bei Anwesenheit geringer Mengen von Halogenen (Jod) und meistens nicht vollständig. So berichteten z. B. in neuester Zeit Stobbe und Niedenzu<sup>1)</sup> über die Umlagerung von Isobenzaldehyd in Benzollösung bei Gegenwart von Jod, wobei nach siebenwöchentlicher, möglichst intensiver Belichtung die Reaction noch keine vollständige war, denn das Reactionsproduct erwies sich als ein Gemisch von unverändertem Isobenzal- und Benzal-Desoxybenzoin.

Eine ausschliesslich durch Sonnenlicht bewirkte und dabei rasch und quantitativ verlaufende Ueberführung eines Stereoisomeren in die entgegengesetzte Modification in vollkommen indifferenten Lösungsmitteln, wie beim *trans*-Dibenzoyläthylen, ist unseres Wissens noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3897 [1901].

nicht beobachtet worden. In der ersten Mittheilung (l. c.) wurde erwähnt, dass die beiden Diketone auch je ein Molekül Brom zu addiren vermögen und das *r*-Dibromid aus dem *trans*-Keton auch näher beschrieben. Aus dem *cis*-Diketon erwarteten wir ein mit dem bereits bekannten stereomeres *i*-Bromid entstehen zu sehen. Eine Vergleichung der aus den beiden Diketonen darstellbaren Bromverbindungen ergab jedoch ihre Identität. Da, wie vorstehend angegeben, *cis*-Dibenzoyläthylen schon bei Anwesenheit geringer Mengen Halogenwasserstoff in die fumaröide Form übergeht, so bietet die Bildung ein und desselben Dibromids aus den beiden Stereoisomeren nichts Ueberraschendes.

$\gamma$ -Chlordiphenacyl,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,  
aus *trans*-Dibenzoyläthylen.

*trans*-Dibenzoyläthylen wurde in heissem Eisessig gelöst und in die auf 40—50° abgekühlte Lösung trockne, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die gelbe Lösung wurde nach einiger Zeit fast farblos, gleichzeitig begann die Ausscheidung weisser, länglicher Blättchen des Additionsproductes. Die ganze Masse wurde nun in viel Wasser gegossen und die krystallinische Fällung aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt die Substanz in farblosen, langgestreckten, glänzenden Blättchen, die bei 141° unter Aufschäumen schmelzen.

$\gamma$ -Chlordiphenacyl ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

Aus Essigester krystallisirt es bei langsamer Abscheidung in wasserklaren, gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, die dem monoklinen System angehören.

Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1657 g Sbst.: 0.4304 g  $CO_2$ , 0.0784 g  $H_2O$ . — 0.1873 g Sbst.: 0.1 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$ . Ber. C 70.45, H 4.90, Cl 13.00.

Gef. » 70.85, » 5.29, » 13.20.

Von den bei 117° und 154—155° schmelzenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacylen (l. c.) unterscheidet sich das neue Isomere, ausser durch den Schmelzpunkt, auch noch durch die schön grüne, nicht fluorescirende Lösung, welche Letzteres beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt.

$\gamma$ -Chlordiphenacyl wird ferner durch Alkaliacetat glatt in *trans*-Dibenzoyläthylen übergeführt (s. u.) und liefert mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Salzsäure und Wasser Diphenylpyridazin, während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl von den Acetaten nicht angegriffen und von Hydrazin in harzige Producte verwandelt werden.

$\gamma$ -Bromdiphenacyl aus *trans*-Dibenzoyläthylen.

Das Diketon wurde in Eisessig gelöst und mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gemischt. Die ursprünglich rein gelbe Flüssigkeit nahm bei gelindem Erwärmen eine schwach bräunliche Färbung an, worauf sie mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Das Additionsproduct, das sich als weisse, krystallinische, voluminöse Fällung abschied, wurde abfiltrirt, ausgewaschen, in heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gelöst und das Filtrat nach passender Verdünnung mit Wasser zur Krystallisation hingestellt. Das  $\gamma$ -Bromdiphenacyl krystallisirt aus Alkohol in länglichen Blättchen, die bei 139° unter Aufschäumen schmelzen. Es zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem vorstehend beschriebenen Chlorderivat und krystallisirt wie dieses aus Essigester in monoklinen, sechsseitigen, wasserhellen Tafeln, die sich in Eisessig und Benzol, noch leichter in Chloroform lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Bromid ist etwas weniger beständig als das Chlorid. In Lösung zeigt Ersteres bei Sommertemperatur nach einiger Zeit Neigung, Bromwasserstoff abzuspalten. Man erhält dann ein Gemisch von unveränderter Substanz und *trans*-Dibenzoyläthylen.

0.2256 g Sbst.: 0.5029 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O. — 0.2056 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 60.56, H 4.13, Br 25.21.

Gef. » 60.80, » 4.49, » 25.29.

Von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl (loc. cit.) unterscheidet sich die  $\gamma$ -Verbindung durch den verschiedenen Schmelzpunkt, den leichten Uebergang in *trans*-Dibenzoyläthylen und die Fähigkeit, sich mit Hydrazinhydrat zu Diphenylpyridazin zu condensiren. Wie das  $\gamma$ -Chlorid giebt auch die Bromverbindung beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung.

$\gamma$ -Chlordiphenacyl aus *cis*-Dibenzoyläthylen.

Die farblose Lösung des *cis*-Diketons in Eisessig nahm beim Einleiten gasförmiger Salzsäure nach kurzer Zeit eine intensiv gelbe Färbung an, die allmählich wieder verschwand, worauf die Chlorverbindung in glänzenden Blättchen auszukrystallisiren begann. Die Isolirung und Reinigung derselben geschah in der oben angegebenen Weise. Die Substanz erwies sich, wie zu erwarten war, identisch mit dem  $\gamma$ -Chlordiphenacyl aus dem *trans*-Diketon.

0.1841 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 13.00. Gef. Cl 13.11.

Ebenso wurde auch  $\gamma$ -Bromdiphenacyl aus *cis*-Dibenzoyläthylen mittels Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt, wobei die gleichen Farbenveränderungen eintreten, wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf die *cis*-Verbindung.

### Einwirkung von Natriumacetat auf $\gamma$ -Chlordiphenacyl.

$\gamma$ -Chlordiphenacyl (0.5 g) wurde in Eisessig gelöst und entwässertes Natriumacetat (1 g) zugegeben. Die Lösung wurde 15 Minuten rückfließend gekocht, wobei sich die anfangs völlig farblose Flüssigkeit tief gelb färbte. Beim Eingiessen in Waeser entstand ein aus feinen, gelben Nadelchen bestehender Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen gelben Prismen schmolzen bei  $111^{\circ}$  und zeigten alle Eigenschaften des *trans*-Dibenzoyläthylen. Die Umsetzung war quantitativ verlaufen.

0.1726 g Sbst.: 0.5145 g  $\text{CO}_2$ , 0.0835 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.31, » 5.41.

Das  $\gamma$ -Bromid, das in Lösung nach einiger Zeit spontan theilweise in Bromwasserstoff und *trans*-Diketon zerfällt, reagirt mit Natriumacetat in Eisessig noch rascher als das Chlorid.

### Umlagerung von *cis*- in *trans*-Dibenzoyläthylen durch geringe Mengen Salzsäure.

2 g des *cis*-Diketons wurden in Eisessig gelöst, 5—6 Blasen gasförmiger Salzsäure eingeleitet und dann die Lösung 5 Minuten über freier Flamme erhitzt. Durch Zusatz von Wasser zur gelb gewordenen Flüssigkeit fiel das Umlagerungsproduct in gelben Nadelchen aus, die sich schwach chlorhaltig erwiesen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bekamen wir das *trans*-Dibenzoyläthylen chlorfrei und mit dem Schmp.  $111^{\circ}$ . 2 g der Chlorverbindung gaben 1.7 g Diketon (theoretisch 1.73 g). Die Ausbeute war somit fast quantitativ.

Da bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf *cis*-Dibenzoyläthylen ebenfalls zuerst Gelbfärbung auftritt, die mit eintretender Addition wieder verblasst, so lässt sich auch für diese Säure annehmen, dass sie in der ersten Phase das *cis*- in das *trans*-Diketon umlagert.

### Einwirkung von Jodwasserstoff auf *trans*-Dibenzoyläthylen.

Wie eingangs erwähnt, wirkt Jodwasserstoff reducirend auf das Diketon ein. Ein Additionsproduct konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Leitet man in die Eisessiglösung von *trans*-Dibenzoyläthylen gasförmigen, trocknen Jodwasserstoff, so färbt sich die gelbe Lösung durch freiwerdendes Jod sofort braun. Das Einleiten wurde bis zur Sättigung mit Jodwasserstoff fortgesetzt, dann die dunkel gefärbte Lösung in viel Wasser gegossen, das durch Jod gefärbte Reductionsproduct in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch Schütteln mit wässrigem Natriumthiosulfat von Jod be-

freit. Der Aetherextract hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine bräunlich gefärbte Krystallmasse, die in Alkohol gelöst und zur Entfärbung einige Zeit mit Thierkohle gekocht wurde. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiren derbe, lange, weisse Nadeln vom Schmp. 144—145°. Sie sind jodfrei und geben mit concentrirter Schwefelsäure die für Diphenacyl charakteristische Farbenreaction.

0.1734 g Subst.: 0.6107 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.34, » 5.90.

Das Verhalten von Jodwasserstoff gegen *cis*-Dibenzoyläthylen haben wir nicht untersucht. Nachdem festgestellt war, dass Salzsäure und Bromwasserstoff umlagernd wirken, liess sich voraussehen, dass Jodwasserstoff ebenfalls zuerst Isomerisation von *cis*- in *trans*-Diketon bewirken würde, worauf die Reduction in der vorstehend beschriebenen Art erfolgen musste.

#### Umlagerung von *trans*- in *cis*-Dibenzoyläthylen durch Licht.

2 g *trans*-Dibenzoyläthylen wurden in einem Glaskölbchen in so viel 96-procentigem Alkohol heiss gelöst, dass sich beim Erkalten der grösste Theil des Diketons in langen, gelben Nadeln wieder abschied, und 12 Stunden dem Tageslicht ausgesetzt. (Der Versuch fand Mitte Juli 1901 bei zu  $\frac{3}{4}$  bewölktem Himmel statt.) Nach Verlauf der angegebenen Zeit war die Lösung farblos geworden, und an Stelle der gelben Krystalle des *trans*-Diketons waren lange, zu Drusen verwachsene, weisse Spiesse getreten, die mit *cis*-Dibenzoyläthylen identificirt werden konnten. Aus der Lösung wurde ebenfalls noch eine geringe Menge des Letzteren gewonnen. Die Ausbeute war quantitativ. Irgend welche Nebenproducte konnten nicht nachgewiesen werden, auch das Lösungsmittel war unverändert geblieben. Dass in der That die reine *cis*-Verbindung vorlag, geht aus dem Schmp. 134°, der Analyse und dem Verhalten gegen Hydrazinhydrat hervor, mit dem es sofort Diphenylpyridazin liefert (loc. cit.).

0.1786 g Subst.: 0.533 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.40, » 5.43.

Obiger Versuch wurde zur Darstellung grösserer Mengen von *cis*-Diketon mehrfach wiederholt und verlief je nach der Lichtintensität mehr oder minder schnell.

Um den Einfluss der Natur des Lösungsmittels auf den Umlagerungsprocess festzustellen, wurde je 0.1 g *trans*-Dibenzoyläthylen in je 5 ccm Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Aether und Benzol gelöst. Die Lösungsmittel waren vorher sorgfältig getrocknet

worden. Die Lösungen wurden in verschlossenen Proberöhrchen 48 Stunden im Freien an sehr kalten und trüben Tagen (ohne Sonnenschein) im vergangenen November aufgestellt. Die Belichtungsdauer betrug während der 2 Tage höchstens 16–17 Stunden.

Um auch einen eventuellen Einfluss des Wassers auf die Umlagerungsgeschwindigkeit festzustellen, kamen noch 2 Proberöhrchen ebenfalls mit je 0.1 g *trans*-Diketon und je 5 ccm Aether und Benzol hinzu. Beide Lösungsmittel waren vorher mit Wasser geschüttelt worden.

Es zeigte sich, dass die Gegenwart von Wasser ohne Einfluss auf die Umlagerung war, dass aber je nach der Art des Lösungsmittels die Isomerisation rascher oder langsamer von statten ging. In Essigester, Eisessig, wasserhaltigem und wasserfreiem Aether war die Umlagerung nach 48 Stunden beendet, in Methylalkohol, Chloroform, feuchtem oder trockenem Benzol war sie nur theilweise erfolgt. Nach weiteren zwei Tagen waren auch diese Proben umgewandelt.

In trockenem Zustande wird *trans*-Dibenzoyläthylen durch Licht nicht verändert, jedoch genügen schon geringe, zur vollständigen Lösung der Substanz ganz unzureichende Mengen eines Lösungsmittels, um die *trans*-Form unter dem Einfluss des Sonnenlichts in die licht-stabile *cis*-Modification überzuführen.

In der ersten Mittheilung (l. c.) war angegeben worden, dass beim Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure als Hauptproduct *trans*-Dibenzoyläthylen neben wenig der *cis*-Form entstehe, die von einander durch mehrmaliges Umkrystallisiren getrennt wurden. Nachdem aber schon im diffusen Tageslicht die Umlagerung von *trans*- in *cis*-Diketon stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass aus der Dibenzoyläpfelsäure primär ausschliesslich *trans*-Diketon entsteht und sich das Stereoisomere erst beim Umkrystallisiren unter der Wirkung des Lichts bildet.

#### Einwirkung von Brom auf *cis*-Dibenzoyläthylen.

0.5 g *cis*-Dibenzoyläthylen wurden in wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge einer 1 pCt. Brom enthaltenden Eisessiglösung versetzt. Die rothbraune Farbe der Mischung ging bald in Hellgelb über, worauf mit Wasser verdünnt und die weisse, krystallinische Fällung aus Alkohol umkrystallisirt wurde, in welchem sie sich nur mässig löst. Wir erhielten so weisse, ziemlich lange Nadeln vom Schmp. 175°. Aus Essigester scheidet sich das Dibromid in rautenförmigen Krystallen aus, die von den aus dem *trans*-Diketon gewonnenen nicht zu unterscheiden waren. Auch die Löslichkeit der aus beiden Stereoisomeren erhaltenen Dibromide ist die gleiche, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:



Je 0.41 g der beiden Diketone wurden in je 10 ccm Eisessig gelöst und mit je 13.8 g einer 2 pCt. Brom enthaltenden Eisessiglösung (ber. Menge) versetzt. Nach Verlauf einer Stunde wurden die aus den Lösungen auskrystallisirten Bromide gleichzeitig abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Es wurden 0.502 g bzw. 0.51 g Dibromid erhalten. Beide Proben zeigten denselben Schmelzpunkt, der sich auch nicht änderte, als zur Schmelzpunktsbestimmung ein Gemisch der beiden Substanzen in Anwendung kam. Es entsteht daher aus *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen ein und dasselbe *r*-Dibromid,  $C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ .

### 32. Leo Langstein: Der Befund von Chitosamin und einer Kohlehydratsäure unter den Spaltungsproducten des Serumalbumins.

[Aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1902.)

Seitdem es Friedrich Müller als Erstem gelungen ist, die Kohlehydratgruppe des Sputummucins als Chitosamin zu identificiren, konnte der gleiche Befund an einer grösseren Reihe von mucin- und mucoid-artigen Stoffen, wie auch an einigen echten Eiweisskörpern, wie Eialbumin und Eiglobulin, festgestellt werden. Auch das Albumin aus Eigelb erwies sich auf Grund der letzten, von Neuberg<sup>1)</sup> ausgeführten Untersuchung als ein Eiweissstoff, der Chitosamin in seinem Molekül enthält. Friedrich Müller hat seinerzeit dem Gedanken Ausdruck gegeben, dass möglicherweise nur solche Eiweisskörper dieses amidirte Kohlehydrat in ihrem Molekül enthalten, die ein typisches Secretionsproduct von Zellen darstellen. Unter diesem Gesichtspunkte erschien es von principieller Wichtigkeit, dass es mir gelungen ist, aus nach der Methode von Gürbel-Pemsel krystallisirtem Serumalbumin Chitosamin abzuspalten. Da ich an anderem Orte<sup>2)</sup> ausführlich die Methode meiner Darstellung geschildert habe, mögen hier wenige Worte darüber genügen.

Serumalbumin wurde einer möglichst intensiven Alkalispaltung unterworfen und der durch darauf folgende Alkohol-fällung gewonnene Niederschlag, der sich wie ein Gemenge von Albumosen resp. Peptonen verhielt, ungefähr eine Stunde mit 5-procentiger Schwefelsäure gespalten. Die das nun abgespaltene Kohlehydrat ent-

<sup>1)</sup> Neuberg, diese Berichte 34, 416 [1901].

<sup>2)</sup> Langstein, Hofmeister's Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 1, 259 [1901].