

Chlor-propylamine.

Tabelle 5.

 β -Chlor-*i*-propylamin-Pikrat
 $a = 0.01030$; $b = 0.03280$

t	x	$\frac{100x}{a}$	k
20	0.00261	25	0.466
30	0.00379	37	0.498
45	0.00511	49	0.508
75	0.00685	66	0.510
120	0.00828	80	0.496
			Mittel 0.496

Tabelle 6.

 β -Chlor-*n*-propylamin-Pikrat
 $a = 0.01030$; $b = 0.03280$.

t	x	$\frac{100x}{a}$	k
(110	0.00186	18	0.0570)
270	0.00428	42	0.0655
420	0.00582	57	0.0673
740	0.00785	76	0.0698
			Mittel 0.0675

Der Koeffizient k ist von $t = 0$ nach bekannter Formel ($b = \text{Konzentration des Alkalis}$) berechnet. Die Koeffizienten wachsen ein wenig mit der Zeit, obgleich wir, um starke Änderungen der Hydroxyl-ionen-Konzentration zu vermeiden, einen starken Überschuß an Alkali benutzt haben. Es ist deshalb vielleicht nicht berechtigt, einen Mittelwert zu nehmen.

Analyse des β -Chlor-*n*-propylamin-Pikrats: 0.3260 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 9.32 ccm 0.1089-*n*. AgNO_3 .

Ber. Cl 10.99. Gef. Cl 11.04.

Schmp. 154°. Das isomere Pikrat schmilzt bei 146°.

Lund, Dezember 1921.

343. C. Mannich und W. Brose: Über die Aceton-Verbindung des Anhydro-enneaheptits. Ein Beitrag zur Kenntnis der Aceton-Verbindungen mehrwertiger Alkohole.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a/M.]

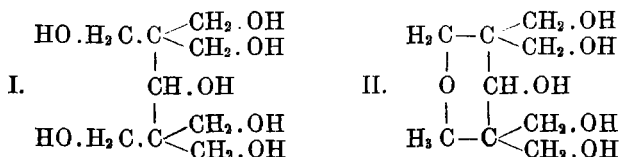
(Eingegangen am 28. August 1922.)

Durch Kondensation von Aceton und Formaldehyd unter dem Einfluß von Kalk hat Tollens eine Verbindung erhalten, die er von dem Enneaheptit (I.), $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_7$, ableitet und die er, da sie 1 Mol. Wasser weniger enthält, Anhydro-enneaheptit genannt hat¹⁾. Über die Art des Wasser-Austritts hat Tollens eine Ansicht nicht geäußert; am wahrscheinlichsten ist, daß der Wasser-Austritt unter Bildung eines hydrierten Pyranringes (II.) erfolgt.

Bei einer Nacharbeitung des Versuches, bei der wir von der Vorschrift von Tollens nur insofern abwichen, als wir den gelösten Kalk statt mit Oxalsäure durch einen kleinen Überschuß

¹⁾ B. 27, 1089 [1894].

von Schwefelsäure ausfällen, erhielten wir schließlich den gleichen krystallisationsträgen Sirup. Als wir den Versuch machten, durch Anrühren mit Aceton die Krystallisation in Gang zu bringen, beobachteten wir, daß die Masse sich erwärmte unter Ausscheidung einer beträchtlichen Menge einer krystallisierten Substanz. Diese erwies sich als eine Di-Acetonverbindung des Anhydro-enneaheptits. Das erscheint überraschend, neigte doch die Ansicht in letzter Zeit dahin, daß die Bildung von Aceton-Verbindungen bei mehrwertigen Alkoholen zwar eintritt, wenn die Hydroxylgruppen benachbart stehen, aber ausbleibt bei 1.3-Glykolen. So schreibt Emil Fischer¹⁾ in einer nachgelassenen Arbeit, daß die Acetonierung nur bei benachbarten Alkoholgruppen einzutreten scheint. Wie ein Blick auf die Formel des Enneaheptits (I.) lehrt, können in der Anhydroverbindung Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung nicht vorhanden sein. Es ergibt sich also das Resultat, daß Aceton-Verbindungen auch bei 1.3-Glykolen auftreten können. Diese Beobachtung erscheint wichtig im Hinblick auf die Versuche von E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind²⁾, mehrwertige Alkohole mit Hilfe der Aceton-Verbindungen in partiell acylierte Derivate von definierter Konfiguration überzuführen.



Die Di-Acetonverbindung des Anhydro-enneaheptits krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die gegen 229° unscharf schmelzen. Sie ist schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol und Aceton. Sie beginnt bereits bei Temperaturen wenig über 100° zu sublimieren.

0.1415 g Subst.: 0.3091 g CO₂, 0.1113 g H₂O. — 0.1522 g Subst.: 0.3332 g CO₂, 0.1193 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₆. Ber. C 59.56, H 8.67.
Gef. » 59.6, 59.7, » 8.8, 8.8.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Karl Rast³⁾: Bestimmung in Campher vom Schmp. 174.5°.

0.0115 g Subst.: 0.1101 g Campher. Depr. 13.5°.
Ber. Mol.-Gew. 302.21. Gef. Mol.-Gew. 309.5.

¹⁾ B. 53, 1623 Anm. 1 [1920]. ²⁾ B. 53, 1590 [1920].

³⁾ B. 55, 1051 [1922].

Die Di-Acetonverbindung zerfällt beim Destillieren mit einer kleinen Menge verd. Salzsäure leicht in Aceton und Anhydro-enneaheptit, Schmp. 156°. Fügt man andererseits zu einer Anschwemmung von Anhydro-enneaheptit in Aceton einen Tropfen konz. Salzsäure, so erfolgt Erwärmung, und die Masse erstarrt in kürzester Zeit zu einem Krystallbrei der Di-Acetonverbindung.

Da von den fünf Hydroxylgruppen des Anhydro-enneaheptits nur vier durch die beiden Aceton-Reste festgelegt sind, ist noch eine frei vorhanden. Demgemäß gibt die Di-Acetonverbindung beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat eine Monoacetylverbindung. Sie krystallisiert aus Ligroin in stark lichtbrechenden Nadeln und schmilzt bei 140° (korr.).

0.1266 g Subst.: 0.2747 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₁₇H₂₈O₇. Ber. C 59.26, H 8.20.

Gef. » 59.2, » 8.2.

344. Günter Scheibe und Gustav Schmidt: Über das symmetrische Di-[chinolyl-2]-keton (III. Mitteilung über im Pyridin-Kern verknüpfte Di- und Tri-chinolyl-methane)¹⁾.

[Aus d. Institut für Angewandte Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 31. August 1922.)

Das symmetrische Di-[chinolyl-2]-keton besitzt ein gewisses Interesse, seitdem Besthorn²⁾ einen interessanten Farbstoff darstellte, der die empirische Zusammensetzung einer solchen Verbindung hat. Die Formel des Ketons kam zwar nach der zuletzt vertretenen Ansicht dieses Forschers nicht mehr in Betracht, nachdem ihm die Darstellung eines Phenyl-chinolyl-ketons³⁾ gelungen war und sich dieses als farblos erwiesen hatte, doch durfte man die endgültige Entscheidung erst von der Darstellung des wirklichen Ketons erwarten.

An ähnlichen Verbindungen findet sich in der Literatur ein Chinolyl-isochinolyl-keton, dargestellt von Vongerichten durch Oxydation des Isochinolin-Rots⁴⁾. Es ist ebenfalls eine farblose Verbindung.

Durch Oxydation des *symm.* Di-[chinolyl-2]-methans hofften wir nun, zu dem gesuchten Keton zu kommen. Chromsäure ergab eine hochschmelzende krystallisierte Verbindung, die

¹⁾ I. und II. Mitteilung: B. 53, 2064 [1920]; 54, 786 [1921].

²⁾ B. 37, 1237 [1904]. ³⁾ B. 41, 2001 [1908].

⁴⁾ B. 43, 128 [1910].