

		Schmelzpunkt
Piperonylsäure	$C_8 H_6 O_4$	228°
Methylenkaffeesäure	$C_{10} H_8 O_4$	232°
Methylenalphahomokaffeesäure . . .	$C_{11} H_{10} O_4$	192—194°
Hydropiperinsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	75—76° ¹⁾

Methylenhydrokaffeesäure	$C_{10} H_{10} O_4$	84°
Methylenalphahomohydrokaffeesäure	$C_{11} H_{12} O_4$	77°

Piperinsäure	$C_{12} H_{10} O_4$	216—217°.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung alsbald, dass Methylenkaffeesäure und Methylenalphahomokaffeesäure in ihren Schmelzpunkten mehr mit der Piperinsäure als mit der, nach den Untersuchungen Fittig's und seiner Mitarbeiter gleich ungesättigten Hydropiperinsäure übereinstimmen, während andererseits die Schmelzpunkte der in der Seitenkette gesättigten Säuren: Methylenhydrokaffeesäure und Methylenalphahomohydrokaffeesäure sich dem Schmelzpunkte der Hydropiperinsäure nähern.

Aehnliche Uebereinstimmungen und Verschiedenheiten ergeben sich auch bezüglich der Löslichkeit der betreffenden Säuren in Wasser.

Ich werde versuchen, durch die combinirte Einwirkung von Natriumacetat und dem Anhydrid der normalen Buttersäure auf Piperonal die mit der Hydropiperinsäure isomere Säure darzustellen, und beabsichtige, das chemische Verhalten beider Verbindungen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

200. Francis R. Japp: Einwirkung von Organozinkverbindungen auf Chinone. Constitution des Phenanthrenchinons.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. April 1880.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 1306) habe ich eine Verbindung $C_{16} H_{14} O_2 + C_2 H_6 O$ beschrieben, welche durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon, Zersetzen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisiren der gebildeten Substanz aus Alkohol erhalten wurde. Die Verbindung $C_{16} H_{14} O_2$ darzustellen gelang wegen der veränderlichen Natur der Substanz damals noch nicht; die Monacetylverbindung, $C_{16} H_{13} O_2 (C_2 H_3 O)$, aber wurde dargestellt und analysirt.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der Hydropiperinsäure wird von R. Fittig u. W. H. Mielch (Ann. Chem. Pharm. CLII, 56) zu 70—71° und von R. Fittig in seinem Lehrbuche (X. Auflage) zu 75—76° angegeben.

Seitdem ist die alkoholfreie Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ auch erhalten. Dieses geschah durch längeres Stehenlassen der pulverisirten, alkoholhaltigen Substanz über Schwefelsäure im luftleeren Raum, und zwar ist ein sehr vollkommenes Vacuum nothwendig, da sich die Substanz bei Gegenwart selbst geringer Mengen Luft dunkel färbt und zur Analyse untauglich wird. Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{16}H_{14}O_2$. Die auf diese Art erhaltene Substanz bildet ein weisses, bei 80° schmelzendes Pulver, welches, der Luft ausgesetzt, sich bräunlichroth färbt und in eine klebrige Masse übergeht.

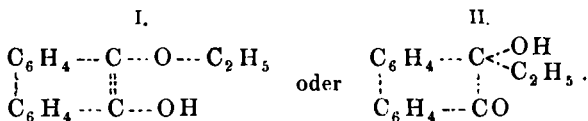
Hiermit war bewiesen, dass der Alkohol nur als Krystallalkohol zugegen war. Die alkoholhaltige Verbindung wurde deshalb ohne Weiteres zu folgenden Versuchen angewandt.

1) Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte die Substanz glatt Phenanthrenchinon, welches durch Schmelzpunktbestimmung, Löslichkeit in saurem schwefelsauren Natron und endlich durch die Analyse identificirt wurde.

2) Bei der Destillation der Substanz mit Zinkstaub wurde Phenanthren erhalten. Der Kohlenwasserstoff krystallisirte aus heissem Alkohol in rhombischen Blättchen, schmolz bei 96° und lieferte eine in laugen, röthlichgelben Nadeln anschliessende Pikrinsäureverbindung.

3) Die Substanz löst sich leicht in einer Lösung von Kalihydrat, und beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen krystallisirt das Kalisalz in flachen, atlasglänzenden Nadeln. Die Lösung dieses Salzes wird schon durch Kohlensäure zersetzt. Beim Fällen durch Säuren aus der Lösung wird die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ ölförmig erhalten und erstarrt nur schwer; aber bei der Berührung mit Alkohol wird das Oel im Augenblick oberflächlich fest, wobei die alkoholhaltige Verbindung gebildet wird.

Was die Constitution der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ betrifft, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ ist, wie aus ihrer Entstehungsweise zu erwarten war, Phenanthrenchinon, welches die Elemente des Aethylwasserstoffs aufgenommen hat. Ueber die Art dieser Aufnahme kann man sich zwei Vorstellungen machen, welche in den beiden nachstehenden Formeln ihren Ausdruck finden.

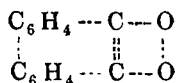


Bei der Destillation mit Zinkstaub sollte Verbindung I Phenanthren, Verbindung II dagegen Aethylphenanthren liefern. Der Versuch hat ersteres Resultat ergeben und somit zu Gunsten der ersten Formel entschieden. Die Verbindung ist also Phenanthrenäthylhydro-

chinon, was ferner durch ihr phenolartiges Verhalten gegen kaustische und kohlen saure Alkalien bestätigt wird.

Die Entstehung einer derartigen Verbindung lässt sich leicht aus Graebe's Superoxydformel des Phenanthrenchinons erklären. Bei der Annahme von Fittig's Doppelketonformel dagegen würde man die Bildung von Verbindung II erwarten und die Entstehung der ersten Verbindung könnte nur durch Zuhülfenahme einer Molekularumlage erklärt werden.

Einstweilen scheint mir deshalb mit Graebe folgende Formel des Phenanthrenchinons dem chemischen Verhalten desselben den besten Ausdruck zu verleihen:



Phenanthrenchinon ist ein Orthochinon. Benzochinon und α -Naphthochinon sind Parachinone, gleichen aber in ihrem ganzen Verhalten sehr dem Phenanthrenchinon. Ich beabsichtige die Zinkäthylreaktion auf dieselben, sowie auf das in seinem Verhalten so sehr abweichenden Antrachinon anzuwenden.

Die vollständigen Details der obigen Untersuchung wurden der Chemical society of London in der Sitzung vom 1. April vorgelegt.

Science Schools, South Kensington, April 1880.

201. F. v. Lepel: Der Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze.

(Eingegangen am 30. März 1880.)

Die in diesen Berichten (IX, 1642 und 1845 u. s. w.) von Hrn. Vogel und mir beschriebene Purpurin-Magnesiareaktion leidet trotz ihrer sehr grossen Empfindlichkeit an dem Uebelstande, dass die Gegenwart von Thonerde und Kalk das Magnesiumspektrum störend beeinflusst und unter Umständen Nebenoperationen (z. B. Ausfällen des Kalkes) erforderlich macht. Dazu kommt, dass die Verschiebung der Streifenlage des Purpurins nur eine geringe ist und dass der Alaunstreifen den des Magnesia völlig verdeckt. (Fig. 1—3.)

Mit der Untersuchung der Wurzeln von *Anchusa tinctoria* und dem daraus gewonnenen, bekannten Alkannaroth beschäftigt, fand ich, dass die Einwirkung, welche die Absorptionerscheinungen einer Lösung dieses Körpers durch Magnesiumsalze erleiden, eine ausserordentlich starke und leicht in die Augen fallende ist. Vorzüglich wird die Reaktion dadurch ausgezeichnet, dass plötzlich ein ganz neuer, starker Schatten an einer Stelle auftritt, wo es vor dem Zusatz des Magnesium-