

Gewöhnlich nach der Vertikalzone, selten nach der Horizontalzone prismatisch.

Auch mir ist es nicht gelungen, das Salz aus der gemischten Lösung beider Carbonate zu erhalten. Bicarbonat schoss in reichlicher Menge an, und ein letzter Anschluss aus der Mutterlauge (gef. K_2CO_3 81.46, CO_2 10.34) war jedenfalls ein Gemenge.

**50. Francis R. Japp und Frederick W. Streatfeild:
Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon und
Acetessigäther.**

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

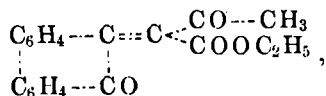
Früher¹⁾ beschrieben wir das Phenanthrenchinimidaceton, $C_{17}H_{15}NO_2$, erhalten durch Wechselwirkung zwischen Phenanthrenchinon, Aceton und Ammoniak. In der Absicht, diese Reaktion auf andere Ketone auszudehnen, brachten wir nun Acetessigäther an die Stelle von Aceton. Hierbei trat bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein. Wurde aber Phenanthrenchinon, Acetessigäther und concentrirte Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter Druck auf 100° erhitzt, so entstand eine dunkel gefärbte Masse, aus welcher wir durch einen geeigneten Reinigungsprocess eine Verbindung zu erhalten vermochten, die in Nadeln krystallisirte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $184.5-185.5^\circ$. (Wir unterlassen es, diesen Reinigungsprocess näher zu beschreiben, da wir im Weiteren eine bedeutend einfachere Darstellungsmethode der Substanz geben.) Der Körper enthält keinen Stickstoff und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ geforderten übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.00	74.87	74.96 pCt.
H	5.00	5.09	5.04 »

Eine derartige Verbindung würde durch Vereinigung eines Moleküls Phenanthrenchinon mit einem Molekül Acetessigäther unter Elimination eines Moleküls Wasser entstanden sein. Die Reaktionen des Körpers zeigen, dass bei seiner Bildung ein Chinonsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen des Acetessigäthers ausgetreten ist und sind diese Wasserstoffatome höchst wahrscheinlich von der Methylengruppe des Acetessigäthers geliefert, da der Diacetessigäther mit Phenanthren-

¹⁾ Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 270.

chinon nicht in Reaktion tritt. Der Körper besäße demnach die folgende Constitution:



und dürfte wohl als Phenanthroxylenacetessigäther zu bezeichnen sein, wenn wir dem Phenanthrenchinonrest den Namen »Phenanthroxylen« geben.

Die Reaktion ist den Condensationsvorgängen zwischen Aldehyden und Acetessigäther analog, welche Hr. Claisen¹⁾ beschrieben hat, der indessen hierbei als Dehydratationsmittel gasförmige Salzsäure verwendete.

Die dehydratisirende Wirkung von wässrigem Ammoniak ist, soweit uns bekannt, zuvor noch nicht beobachtet. Sie hat indessen Aehnlichkeit mit der dehydratisirenden Wirkung von wässrigem, kaustischem Kali auf Acetone, welche Heintz²⁾ beschrieben hat. Auch erhielt Schmidt³⁾ durch Anwendung verdünnter, kaustischer Soda Condensationsprodukte zwischen Aldehyden und Ketonen, doch sind alle diese Vorgänge erst gründlich durch Claisen⁴⁾ erforscht.

Die vorstehende Analogie liess uns versuchen, ob nicht kaustisches Alkali bei der hier beschriebenen Reaktion das Ammoniak vertreten könnte. In der That bewahrheitete sich dies nicht nur, sondern es führte auch zu einer neuen Methode, welche sich ungleich viel besser erwies, als wenn Ammoniak angewendet wurde, da durch die unter diesen Umständen eintretende fast gänzliche Abwesenheit von harzigen Nebenprodukten sich der Reinigungsprocess wesentlich abkürzte.

Nach einigen Versuchen schlugen wir folgenden Weg ein, welcher uns die besten Resultate gab: 100 g Phenanthrenchinon, zu einem unfehlbaren Pulver zerrieben (dies ist wesentlich, da grössere Partikel der Umsetzung entgehen), wurden in einer Flasche mit 90 g (einem Ueberschuss) von Acetessigäther zusammengebracht. Hierzu fügt man 150 ccm Kalilösung (von einem Theile Kali auf 6 Theile Wasser) und erwärmt die Mischung schwach unter steter Bewegung. Bald tritt dann die Reaktion unter beträchtlicher Temperaturerhöhung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 345. — Sobald wir das Wesen der oben beschriebenen Reaktion erkannt hatten, theilten wir Hrn. Claisen unsere Resultate mit, welcher die Freundlichkeit hatte uns zu versichern, dass er unser Studium dieser Reaktion nicht als ein Eingriff in sein Arbeitsgebiet betrachtete.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 118.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 2468.

ein, während die Orangefarbe des Chinons verschwindet und dem leichten Grau des rohen Condensationsproduktes Platz macht. Das so erhaltene Produkt wird mit Wasser gekocht, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt.

Aus 100 g Phenanthrenchinon erhielten wir so über 100 g an einmal aus Benzol umkrystallisirter und wirklich reiner Substanz.

Gasförmige Salzsäure bewirkt nicht die Condensation zwischen Phenanthrenchinon und Acetessigäther.

Reiner Phenanthroxylenacetessigäther scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Benzol in Büscheln von feinen, weissen, seidnen Nadeln, welche unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 184.5° bis 185.5° schmelzen. Er ist auch in Alkohol und Eisessig löslich, aber kochendes Benzol ist das beste Lösungsmittel.

Heisse Kalilösung zersetzt ihn und erzeugt eine purpurne oder eine grüne Lösung, je nach der Concentration der Kalilösung. Verdünnte Kalilösung scheint ihn langsam in der Kälte zu verseifen. Doch sind diese Reactionen noch näher zu studiren.

Mit Brom in essigsaurer Lösung bildet sich nach längerem Stehen ein Additionsprodukt, welches aus Eisessig in gelblichen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben konnte nicht bestimmt werden, da sie sich beim Erhitzen schwärzen und zersetzen. Eine Brombestimmung gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4Br_2$
Br	33.8	33.3 pCt.

Diese Analyse vermag nicht zwischen der Formel $C_{20}H_{26}O_4Br_2$ und der Formel eines Dibromsubstitutionsproduktes, $C_{20}H_{14}O_4Br_2$, zu entscheiden; erwägt man aber die Analogie der von Claisen erhaltenen Resultate mit den Condensationsprodukten des Acetessigäthers, so erweist sich die erstere Annahme als viel wahrscheinlicher

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phenanthroxylenacetessigäther.

Die oben beschriebene Verbindung wurde in einer Flasche mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors gemischt und ein Ueberschuss von rauchender Salzsäure hinzugefügt. Hierbei trat unter Temperaturerhöhung Reaction ein und die Substanz schmolz zu einer schwarzen, pechartigen Masse. Das beim Erkalten der Masse halb fest gewordene Produkt der Reaction wurde darauf hinter einander mit Wasser, Alkohol und geringen Mengen Aethers gewaschen. Der bräunliche Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung von amorphem Phosphor abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten derselben eine körnige Substanz abschied, welche bei wiederholter

Umkrystallisation in sternförmigen Aggregaten von rosenrother Farbe erhalten wurde. Diese Färbung rührt von einer Verunreinigung her, welche sich durch Lösen der Substanz in kochendem Ligroin entfernen lässt. Beim partiellen Abkühlen der so erhaltenen Lösung scheidet sich zuerst an den Gefässwandungen die färbende Materie ab, und wird die Lösung dann im geeigneten Moment abgegossen, so setzen sich daraus beinahe farblose Nadeln ab. Eine schliessliche Krystallisation aus Benzol entfernt die letzten Spuren von Farbstoff. Die reine Substanz schmilzt bei 124°.

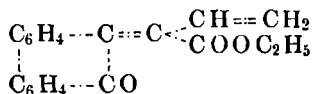
Wir fanden auch, dass die Farbe zerstört wurde, wenn die Substanz in Lösung dem Tageslicht ausgesetzt wurde.

Der oben beschriebene, ziemlich complicirte Reinigungsprocess verminderte die Ausbeute an reiner Substanz derart, dass aus 60 g Phenanthroxylacetessigäther nur 4 g an reinem Reduktionsprodukt erhalten wurden.

Die Verbindung enthält kein Jod. Die Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung führten zu Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ passten:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	78.95	78.68	78.75 pCt.
H	5.26	5.48	5.45 »

Die Jodwasserstoffsäure hat also aus der Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$ ein Atom Sauerstoff entfernt. Es lässt sich dieser Process sehr leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Acetylgruppe der Ketonsäure zuerst zu der Alkoholgruppe $CH_3---CH(OH)---$ reducirt wird, welche sich unter Austritt von Wasser in die Gruppe $CH_2:::CH---$ verwandelt. Das hypothetische Zwischenprodukt würde ein Derivat der β -Hydroxybuttersäure sein und es ist wohl bekannt, wie diese unter Austritt von Wasser in Crotonsäure übergeht. Das Reduktionsprodukt würde demnach folgende Constitution besitzen:



Dieser Verbindung geben wir deshalb den Namen β -Phenanthroxylen-i-crotonsäureäther.

Dass der Phenanthroxylensauerstoff nicht während der Reduktion entfernt wird, zeigt sich deutlich durch das Verhalten des Reduktionskörpers gegen kaustische Alkalien (siehe unten).

Dasselbe Reduktionsprodukt liess sich auch durch Erhitzen des Condensationsproductes mit Zinkstaub erhalten; doch liess die Ausbeute bei dieser Methode zu wünschen übrig.

Das Reduktionsprodukt scheint mit Brom in essigsaurer Lösung ein Additionsprodukt zu geben.

Bei Oxydation mit Chromsäuremischung bildet sich Phenanthrenchinon.

Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern entsteht ein Sublimat einer neuen Verbindung in Form von weissen Nadeln, welche bei 213° schmelzen und deren Natur später beschrieben wird. Im Rückstand bleibt eine kohlige Masse.

Durch Erhitzen des Condensationsproductes mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200° geht die Reduktion weiter und es entsteht eine Säure. Da indessen weder diese Säure, welche in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, noch ihre Salze in krystallisirtem Zustande zu erhalten waren, so unterliessen wir das weitere Studium dieser Substanz.

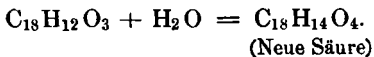
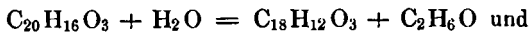
Verhalten von Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther gegen kaustische Alkalien.

Lösungen der Alkalicarbonate waren ohne Einwirkung auf diese Verbindung, während kaustisches Kali sie bei schwachem Erwärmen leicht löste. Durch Zugabe von Salzsäure schlug sich dann aus der Lösung eine neue Säure nieder, welche, beinahe unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt, durch siedendes Phenol leicht aufgenommen wurde und sich beim sorgfältigen Verdünnen der Lösung mit Alkohol in feinen, farblosen Nadeln ausschied, welche ihrerseits nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 295° schmolzen. Durch ein zweites Umkrystallisiren aus Phenol änderte sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Die Analysenresultate führten zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.47	73.37	73.27 pCt.
H	4.76	4.72	4.70 »

Das kaustische Alkali hatte also den Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther verseift, zu gleicher Zeit aber die Addition der Elemente des Wassers zu der so entstandenen Säure veranlasst:



Bei der Untersuchung der Salze dieser Säure ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Säure zweibasisch war.

Silbersalz. Dasselbe wurde als weisser, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es besass die Formel $C_{18}H_{12}O_4 Ag_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.52	42.43 pCt.
H	2.37	2.45 »
Ag	42.52	42.44 »

Baryumsalz. Man erhält es beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Die Bestimmungen des Krystallwasser- und Baryumgehaltes gaben zu der Formel $C_{18}H_{12}O_4Ba, 2H_2O$ stimmende Werthe. Das Krystallisationswasser lässt sich nur durch Erhitzen bis über 200° vollständig entfernen.

Demnach mag wohl die Säure die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}(COOH)_2$ besitzen.

Es giebt nicht bei seiner Oxydation, wie die beiden bereits beschriebenen Verbindungen, Phenanthrenchinon. Wir wiederholten die Oxydationsversuche unter veränderten Bedingungen, aber niemals vermochten wir auch nur eine Spur des leicht kenntlichen Chinons zu entdecken. Dieses negative Resultat ist von Wichtigkeit, da es wahrscheinlich macht, dass bei der Bildung der zweibasischen Säure die geschlossene Seitenkette des Phenanthrenkernes gespalten ist. Es zeigt sich in der That bei Betrachtung der Formel des Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäthers, dass es nicht möglich ist, aus demselben durch Verseifung und gleichzeitige Addition der Elemente des Wassers eine zweibasische Säure zu erhalten, ohne die geschlossene Kette zu sprengen. Die uns zur Verfügung stehende Menge an Substanz war zu gering, um das Studium der Oxydationsprodukte der Säure zu ermöglichen.

Beim Erhitzen der Säure zwischen Uhrgläsern entstand ein Sublimat von farblosen Nadeln, welche bei 213° schmolzen und identisch mit dem aus Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther erhaltenen Körper waren. Ein kohliges Rückstand hinterblieb, doch war das Sublimat besser als das früher gewonnene. Eine Quantität dieses Sublimates wurde deshalb aus der Säure bereitet und durch Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt, in welchem es sich leicht löst, und beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. So war es in feinen, farblosen, seidenartigen Nadeln erhältlich, welche ungefähr bei 213° schmolzen. Das Resultat der Analysen führte zu der Formel $C_{14}H_{10}O$:

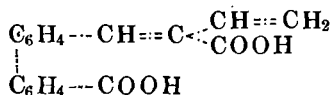
	Berechnet	Gefunden
C	86.60	86.60 pCt.
H	5.15	5.39 »

Wir vermochten nicht die Substanz weiter zu untersuchen, nur konnten wir uns überzeugen, dass sie sowohl in kaustischen Alkalien als auch in schwefligsaurem Natrium unlöslich ist. Die geringe uns zur Verfügung stehende Menge genügte nur zu einer einzigen Analyse,

während die Herstellung der Substanz in etwas grösserer Menge bedeutende Mühe und Schwierigkeit macht. Der Leichtigkeit nach zu urtheilen, mit welcher der Körper sublimirt, stellt die obige Formel wahrscheinlich auch seine Molekularformel vor.

Constitution der zweibasischen Säure.

Es sind zwei Wege möglich, auf welchen sich eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäthers durch Verseifung und gleichzeitige Aufnahme der Elemente des Wassers in eine zweibasische Säure zu verwandeln vermag. Unstreitig sind es bei der wirklichen Reaktion die Elemente des Kaliumhydroxyds, welche aufgenommen werden, und ist es ein Salz der zweibasischen Säure, welches entsteht. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung besteht in der Annahme, dass zugleich mit der Verseifung der COOC_2H_5 -gruppe die Carbonylgruppe des Phenanthroxylens von dem daran hängenden Kohlenstoff der geschlossenen Seitenkette losgerissen wird; die OK-gruppe des Kaliumhydroxyds ergreift dann seinerseits die freie Affinität der Carboxylgruppe und verwandelt diese in die COOK-gruppe, während das zurückbleibende Wasserstoffatom des Kaliumhydroxyds die freie Affinität des anderen Kohlenstoffatoms sättigt. Die Säure würde dann die durch folgende Formel repräsentierte Constitution besitzen:

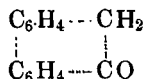


Andererseits ist es aber auch möglich, die Reaktion so aufzufassen, dass eine Molekularumlagerung eintritt, derart dass das Phenanthrenchinon durch die Einwirkung des kaustischen Kalis in ein Salz der Diphenylenglycolsäure verwandelt wird, bei welcher Reaktion das Phenanthrenchinon die Elemente des Kaliumhydroxyds aufnimmt, während eine seiner Carbonylgruppen sich in die Carboxylgruppe verwandelt. Unter dieser Voraussetzung wäre die zweibasische Säure ein Derivat des Diphenylmethans.

Wir glauben indessen, dass die letztere Voraussetzung verworfen werden muss. Die Thatsache, dass sowohl Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther als auch die zweibasische Säure unter dem Einflusse der Hitze dieselbe Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ ergeben, weist vielmehr auf eine analoge Constitution beider Körper hin, welche Bedingung jedoch nicht erfüllt ist, wenn der eine als ein Abkömmling des Phenanthrens und der andere als zum Diphenylmethan gehörig betrachtet wird. Verwerfen wir aber letzteres, so bleibt nur die oben gegebene Formel übrig!— vorausgesetzt, dies müssen wir hinzufügen, dass die Consti-

tution des Phenanthroxylenacetessigäthers und des Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäthers so sind, wie wir sie ihnen zuertheilt haben.

Die Verbindung $C_{14}H_{10}O$, welche sich vom Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther und von der zweibasischen Säure ableitet, könnte möglicherweise folgende Constitution haben:



Eine derartige Verbindung würde zum Phenanthrenchinon in derselben Beziehung stehen, wie das Desoxybenzoïn zum Benzil. Eine Prüfung der Reaktionen dieses Körpers wäre zweifellos sehr wünschenswerth und würde vielleicht weiteres Licht auf die Constitution der beiden Verbindungen werfen, von welchen es sich ableitet. Oben haben wir aber bereits auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche einer derartigen Untersuchung im Wege stehen.

Als das wichtigste Resultat der vorstehenden Arbeit ist die Bildung einer Verbindung wie der des Phenanthrenchinons anzusehen, deren Entstehung ein bedeutendes Argument zu Gunsten der Fittig'schen Diketonformel entgegen der von Gräbe abgiebt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

London, Normal School of Science. 19. December 1882.

51. Francis R. Japp: Ueber Acetonaddition unter dem Einflusse von kaustischen Alkalien.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz der HHrn. Baeyer und Drewsen in diesen Berichten XV, S. 2856, in welcher die Bildung eines Additionsproductes von *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton unter der Einwirkung von kaustischer Soda, Barytwasser oder Ammoniak beschrieben ist, veranlasst mich mitzutheilen, dass ich seit einiger Zeit mit dem Studium ähnlicher Reaktionen beschäftigt bin, bei welchen durch die Einwirkung von Ammoniak oder kaustischem Kali Diketone entweder ein oder zwei Moleküle Aceton aufnehmen. Die erste derartige Verbindung wurde von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Streatfeild beschrieben.¹⁾ Durch die Einwirkung von Ammoniak und Aceton auf Phenanthrenchinon erhielten wir eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO_2$, welche gemäss der Gleichung entstand:



¹⁾ Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.