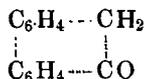


tution des Phenanthroxylenacetessigäthers und des Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäthers so sind, wie wir sie ihnen zuertheilt haben.

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 Einfluss von kaustischen Alkalien.

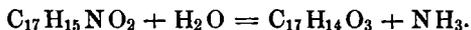
(Eingegangen am 21. December 1882; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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.<sup>1)</sup> 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:

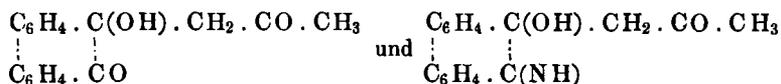


<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.

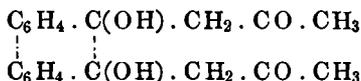
Diese Verbindung bezeichneten wir vorläufig mit »Phenanthrenchinimidaceton«. Sie löst sich in Säuren, erleidet aber sehr schnell Zersetzung und die Lösung setzt dann nadelförmige Krystalle einer Substanz ab, welche die Formel  $C_{17}H_{14}O_3$  besitzt. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Dieser Substanz gaben wir den Namen »Phenanthrenchinaceton«. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Additionsproduktes von einem Molekül Phenanthrenchinon mit einem Molekül Aceton. In der That erhielten wir eine geringe Menge davon durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem Ueberschuss von Aceton unter Druck. In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sie sich beim Erhitzen wieder in seine Componenten Phenanthrenchinon und Aceton spaltet, drückten wir seine Constitution durch eine Formel aus, in welcher die Vereinigung der beiden sie erzeugenden Substanzen nur durch die Sauerstoffatome stattfindet. Das weitere Studium dieser Verbindung und des unten beschriebenen Diacetonadditionsproduktes, sowie die Analogie derselben mit den von Baeyer und Drewsen erhaltenen Körpern, veranlasste mich, diese Anschauung aufzugeben und dem Phenanthrenchinaceton und dem Phenanthrenchinimidaceton die respektiven Constitutionsformeln zu geben:



Die obigen Resultate befinden sich in der bezüglichen Mittheilung. Seitdem habe ich die Einwirkung von kaustischem Kali auf Aceton und Phenanthrenchinon studirt, in welchem Falle die Reaktion völlig anders verläuft. Hierbei kann keine Imidogruppe den Platz des Sauerstoffatoms einer Carbonylgruppe einnehmen. Das Resultat ist, dass beide Carbonylgruppen an der Reaction Theil nehmen und sich ein Additionsprodukt von 2 Molekülen Aceton und einem Molekül Phenanthrenchinon bildet. Die so erhaltene Verbindung besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution:



Sie krystallisirt unter freiwilliger Erwärmung aus ihrer Lösung in Aceton in kurzen, gut ausgebildeten schiefen Prismen, welche unter Zersetzung bei  $187^0$  schmelzen.

Das oben beschriebene Monoacetonadditionsprodukt bildet sich bei derselben Reaction in geringer Menge.

Hr. N. H. J. Miller hat das Studium obiger Reaktionen übernommen, so dass wir hoffen, bald im Stande zu sein, ausführlicher zu berichten. Benzil scheint auch mit Aceton und kaustischem Kali zu reagiren. Wir beabsichtigen ebenfalls das Verhalten des Glyoxals in dieser Hinsicht zu prüfen.

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

**52. Francis R. Japp: Ueber Condensationen von Verbindungen, welche die Dicarboxylgruppe enthalten, mit Aldehyden und Ammoniak.**

(Eingegangen am 8. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> führte ich des längeren meine Interpretation der ehemals von mir entdeckten Reaktionen aus und wies auf die Bedeutung dieser Interpretation für die Fragen nach der Constitution von Lophin, Glyoxalin und verwandten Körpern hin. Ich zeigte ferner, dass die Interpretation, welche Radziszewski<sup>2)</sup> an die Stelle der meinigen setzen wollte, obgleich sie viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, wenn man die von Radziszewski aufgeführten Reaktionen allein betrachtet, gleichwohl nicht haltbar ist, wenn man sie bei andern derselben Klasse angehörigen, von mir beschriebenen Reaktionen in Anwendung zu bringen sucht.

In Heft 16 der vorjährigen Berichte XV, 2706 beschreibt nun Radziszewski eine neue Synthese von Wallach's Paraoxalmethylin durch Condensation von Glyoxal mit Acetaldehyd und Ammoniak. Bei Einsendung seiner Mittheilung hatte der Verfasser meine Arbeit betreffend die Interpretation dieser Verbindungen, in Heft 15 veröffentlicht, noch nicht gelesen<sup>3)</sup>. In letzterer Arbeit sprach ich (S. 2420) einige Vermuthungen betreffs der Constitution der Oxaline aus. Da die von Radziszewski erhaltenen experimentellen Resultate meinen Anschauungen meiner Ansicht nach als Befestigung dienen, so möchte ich dies in etwas weiter ausführen und darauf hinweisen, dass, wenn man die von mir vorgeschlagenen Formeln für das Glyoxalin und das Oxalmethylin (Methylglyoxalin) adoptirt, sich die Constitution der gesammten wichtigen, von Wallach entdeckten Verbindungen erklären lässt.

Nimmt man demnach die Formel des Oxalmethylins (resp. Chloroxalmethylins), wie ich sie in meiner Arbeit angegeben habe, und for-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2410.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1493.

<sup>3)</sup> Ich nehme an, dass Hrn. Radziszewski mein Vorbehalt des weiteren Studiums dieser Verbindungen (Chem. Soc. Journ. 1882, Juliheft) entgangen ist.