

Wasserabspaltung Aconitsäure und diese durch Addition von Wasserstoff direkt Tricarbalsäure liefert.

Da die Oxycitronensäure nach obiger Formel ein sog. asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde auch das Verhalten derselben gegen polarisirtes Licht untersucht; die Säure ist jedoch optisch inaktiv.

### 217. J. Holm: Ueber einige Fluorenderivate.

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich es unternommen zu untersuchen, ob bei Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluoren die Wasserstoffatome in den beiden Phenylenen oder im Methylen vertreten werden. Um diese Frage zu entscheiden, schien die Oxydation der Substitutionsprodukte das geeignetste Mittel. Ich theile die Resultate der angefangenen Arbeit mit, da ich genöthigt bin die Fortsetzung auf später zu verschieben.

Bei der Oxydation des bei 166° schmelzenden Dibromfluorens habe ich Dibromdiphenylenketon,  $C_{12}H_6Br_2CO$ , erhalten. Es zeigte sich aber hierbei, das auffallende Resultat, dass zwei Modifikationen entstehen, je nach den Bedingungen der Oxydation. Wurde das Dibromfluoren in Eisessig gelöst und genau mit der berechneten Menge Chromsäure-Anhydrid oxydirt, so entstand ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich am Besten durch Krystallisation aus Alkohol reinigen liess. Er ist in Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 142.5°. Gefunden wurde 46.3 pCt. Kohlenstoff, 1.72 pCt. Wasserstoff und 47.15 pCt. Brom, während die Formel,  $C_{13}H_6Br_2O$ , 46.16 Kohlenstoff, 1.78 Wasserstoff und 47.27 Brom verlangt.

Wird bei obiger Oxydation ein kleiner Ueberschuss von Chromsäure zugefügt, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation. Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Alkohol, Aether und erwärmtem Benzol leicht löslich. Die Analyse geben Zahlen, welche derselben Formel entsprechen. Gefunden 46.4 pCt. Kohlenstoff, 1.8 pCt. Wasserstoff und 46.95 pCt. Brom. Um zu untersuchen, ob diese zweite Modifikation sich noch von dem  $\alpha$ -Dibromfluoren herleite, wurde sie mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt. Es entstand dabei wieder das ursprüngliche Ausgangspunkt, das bei 166° schmelzende Dibromfluoren.

Es liegt hier vermuthlich eine Isomerie vor, wie sie von Fittig und Schmitz für das Dibromfluoren beobachtet worden ist.

Das  $\beta$ -Dibromfluorenketon (Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ ) geht durch Einwerfen in schmelzendes Kalihydrat von  $220^{\circ}$  in Dibromphenylbenzoësäure,  $C_{12}H_7Br_2 \cdot CO_2H$ , über. Diese Säure ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei  $212^{\circ}$ . Das Baryumsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel  $(C_{12}H_7Br_2CO_2)_2Ba$  entsprechen.

Die Oxydation des Tribromfluorens liefert dasselbe  $\beta$ -Dibromdiphenylketon vom Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ , wie das Bibromfluoren. In dem Tribromfluoren ersetzt also ein Atom Brom, ein Atom Wasserstoff des Methylens, während die beiden anderen, wie im Dibromfluoren in die Phenylene eingetreten sind.

Trichlorfluoren,  $C_{13}H_7Cl_3$ , wurde durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren in Schwefelkohlenstoff erhalten. Es bildet weisse Blättchen, die in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Sie schmelzen bei  $147^{\circ}$ .

Genf, Universitätslaboratorium.

## 218. Emil Jacobsen und C. L. Reimer: Zur Kenntniss des Steinkohlentheerchinolins.

(Eingegangen am 27. April.)

In No. 4 dieser Berichte erwähnten wir, dass wir durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Steinkohlentheerchinolin einen gelben Farbstoff erhalten haben. Das von Traub kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene Chinophtalon glaubten wir wegen der auffälligen Uebereinstimmung der Eigenschaften für identisch mit jenem Farbstoff, den wir der Kürze halber als Chinolingelb bezeichnen, halten zu sollen, und nahmen daher an, dass Traub ebenfalls mit Theerchinolin gearbeitet habe. Traub hat nunmehr im vorigen Hefte dieser Berichte erklärt, dass er mit Chinolin aus Cinchonin gearbeitet habe.

Zur Darstellung des Chinolingelbs erhitzen wir 2 Theile käufliches Steinkohlentheerchinolin vom Siedepunkt  $235-240^{\circ}$  mit 1 Theil Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Chlorzink 4—5 Stunden auf  $200^{\circ}$ . Die Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und enthält ausser dem gebildeten Farbstoff beträchtliche Mengen von Chlorzinkchinolin und unangegriffener Phtalsäure. Um diese zu entfernen, löst man die Masse bei  $100^{\circ}$  in concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung in circa das 20fache Volum Wasser. Der Farbstoff scheidet

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 297.