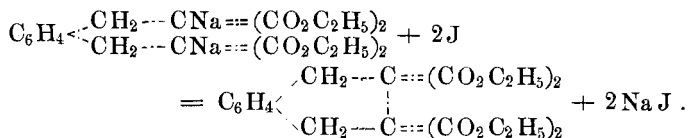


Folgende Gleichung drückt die Schlussreaktion aus:



Die Zusammensetzung des Orthoxylylendimalonsäureäthers ist bis jetzt noch nicht durch die Analyse festgestellt worden, er soll aber noch einer genauen Untersuchung unterworfen werden, weil zu hoffen ist, dass man durch die Einwirkung von Aethylenbromid und ähnlichen Körpern auf die Natriumverbindung desselben zu Abkömmlingen ringförmiger Kohlenwasserstoffe gelangen wird, welche acht und mehr Glieder zählen.

Wir sind mit der Ausarbeitung dieses Kapitels nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt und werden demnächst über die erhaltenen Resultate weiter berichten. Hrn. Homolka, welcher uns auch bei dieser Arbeit auf das freundlichste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

121. Eug. Bamberger: Ueber Reten (I).

(Eingegangen am 29. Februar.)

In den nachfolgenden Mittheilungen fasse ich die thatsächlichen Resultate einer Untersuchung über das Reten in gedrängter Form zusammen, indem ich die Darstellung des experimentellen Details einer späteren Abhandlung vorbehalte. Das aus schwedischem Holzthèer, und zwar aus den als »Theertalg« bezeichneten Fraktionen gewonnenen Rohmaterial verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Baeyer und des Hrn. Dr. Ekstrand; beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Retistenchinon (Dioxyretisten).

Wahlforss¹⁾ stellte zuerst fest, dass das Reten, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in einen orangeroth gefärbten Körper von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ verwandelt werde, welcher sich von einem 2 Kohlenstoffatome weniger als das Reten enthaltenden Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, dem »Retisten«, ableite. Er nannte den Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ »Dioxyretisten« und reducirte ihn durch glühenden

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 74.

Zinkstaub zu seinem Stammkohlenwasserstoff, $C_{16}H_{14}$, dem Retisten. Die Analyse eines Bromsubstituts, $C_{16}H_{13}BrO_2$, veranlasste ihn, das durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ ausgedrückte Molekulargewicht als das richtige zu betrachten. Ekstrand¹⁾ verbesserte die Darstellungsmethode des Dioxyretistens, stellte ein Bromderivat, $C_{40}H_{31}Br_4O_5$, dar und erhielt durch Einwirkung von rothglühendem Baryumhydrat zwei Körper von den Formeln $C_{22}H_{22}O$ und $C_{21}H_{24}$. Durch den complexen Verlauf dieser Zersetzungserscheinungen, ferner durch die Thatsache, dass durch glühenden Zinkstaub aus dem Dioxyretisten nicht, wie Wahlforss angiebt, Retisten, $C_{16}H_{14}$, sondern Reten und ein anderer Kohlenwasserstoff gebildet wird, den er für Dibenzyl hält²⁾, wurde Ekstrand veranlasst, dem Dioxyretisten ein höheres Molekulargewicht als das durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ ausgedrückte zuzuschreiben.

Ich controlirte zunächst die Formel des Dioxyretistens, da sie in ungewöhnlicher Beziehung zu der des Retens steht, und muss sie auf Grund mehrerer sorgfältig ausgeführter Analysen bestätigen. Dann untersuchte ich das Verhalten gegen wässrige Alkalien. Wahlforss giebt an, dass Dioxyretisten sich nicht in Natronlauge auflöse, Ekstrand, dass er durch concentrirte Kalilauge beim Erwärmen in ein grünes Harz verwandelt werde. Beide Angaben sind nicht ganz correct; bei längerem Kochen löst es sich langsam in den wässrigen Lösungen der Alkalien auf, indem der grösste Theil verharzt, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösungen sind. Beim Ansäuern scheidet sich eine äusserst unbeständige Säure von der Formel $C_{16}H_{16}O_3$ aus. Auch Ekstrand hat eine derartig zusammengesetzte Säure erhalten, und zwar bei der Oxydation des Retens mittelst Chromsäure und Eisessig, doch beweisen die durchaus verschiedenen Eigenschaften der beiden, dass an Identität nicht zu denken ist.

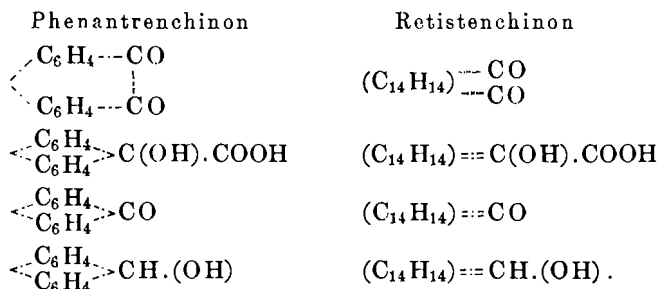
Bei der Oxydation in saurer Lösung geht die Säure $C_{16}H_{16}O_3$ in einen neutralen, schwefelgelben Körper von der Formel $C_{15}H_{14}O$ über. Reducirt man diesen mit Zink und Salzsäure, so nimmt er 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in ein farbloses Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O$.

Die Reihenfolge aller dieser Körper und ihre genetischen Beziehungen entsprechen nun genau den Derivaten des Phenantrenchinons. Wie dieses beim Kochen mit Alkalien durch Aufnahme der Elemente des Wassers in die farblose Diphenylglycolsäure, diese durch Oxydation in das gelbe Diphenylenketon und letzteres durch Reduktion in den farblosen Fluorenalkohol übergeht, so leiten sich in genau

1) Ann. Chem. Pharm. 185, 75 u. s. w.

2) Die Aufklärung dieser Erscheinungen hoffe ich später geben zu können.

analoger Weise die oben beschriebenen Körper $C_{16}H_{16}O_3$, $C_{15}H_{14}O$, $C_{15}H_{16}O$ vom Dioxyretisten ab. Wir sind daher berechtigt, in diesem gerade wie im Phenantrenchinon die Existenz zweier unter einander verbundenen Ketongruppen anzunehmen. Um dieser Auffassung auch in der Nomenklatur Ausdruck zu geben, bezeichne ich das Dioxyretisten als »Retistenchinon«, die Säure $C_{16}H_{16}O_3$ als »Retistenglycolsäure«, den Körper $C_{15}H_{14}O$ als »Retistenketon« und sein Reduktionsprodukt, $C_{15}H_{16}O$, als »Retistenfluorenalkohol«. Eine tabellarische Nebeneinanderstellung möge die Analogie noch deutlicher hervorheben:



Die Ausdehnung des Analogienachweises auf weitere Derivate (z. B. die dem Fluoren und der Phenylbenzoesäure entsprechenden Körper) scheiterte bisher nur an dem Mangel an Material.

Die Anwesenheit der zwei Ketongruppen wurde schliesslich noch durch das Verhalten gegen Hydroxylamin nachgewiesen, welches leicht die zwei Sauerstoffatome des Retistenchinons gegen Oximidgruppen austauscht und ein in prächtigen, goldgelben Nadelchen krystallisirendes Ketoxim von der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ erzeugt.

Die eben entwickelte Auffassung des Dioxyretistens als eines Chinons steht auch mit der von Ekstrand beschriebenen Einwirkung von Zinkstaub und Kalilauge im Einklang, welche eine hydrochinonartige, autoxydable Verbindung erzeugen, welche in Alkalien löslich ist.

Zum Schluss sei einer ebenso empfindlichen wie charakteristischen Reaktion des Retistenchinons gedacht. Löst man dasselbe in Alkohol und giebt eine Spur farbloses, alkoholisches Kali hinzu, so tritt augenblicklich dunkel blutrothe Färbung auf, welche beim Schütteln mit Luft momentan verschwindet; lässt man nun wenige Augenblicke stehen oder — besser noch — erwärmt man, ohne der Luft Zutritt zu gestatten, so tritt die frühere Blutfarbe wieder auf, welche bei abermaligem Schütteln mit Luft wieder verschwindet, um beim Stehenlassen oder Erwärmen augenblicklich zurückzukehren. Je öfter man dies zwischen Oxydation und Reduktion wechselnde Farbenspiel wiederholt, desto undeutlicher wird es; schliesslich tritt die Rothfärbung

beim Erwärmen überhaupt nicht mehr ein; sie erscheint aber sogleich wieder bei Zusatz einer neuen Menge alkoholischen Kalis.

Nachdem im Vorhergehenden festgestellt ist, dass das Retistenchinon die Formel $(C_{14}H_{14})$ $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$ besitzt, bleibt noch die Frage zu beantworten, in welche nähere Bestandtheile der mit den zwei Ketongruppen $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array}$ verbundene Atomcomplex $(C_{14}H_{14})^{II}$ aufzulösen ist.

Vorgreifend will ich schon jetzt bemerken, dass man durch Abbau des Chinonmoleküls zu Derivaten eines Kohlenwasserstoffes, C_9H_8 , gelangt; ob dieser identisch oder isomer mit dem Indonaphten, C_9H_8 , ist, von welchem die HHrn. Baeyer und Perkin ¹⁾ in jüngster Zeit einige Abkömmlinge auf synthetischem Wege dargestellt haben, sollen weitere Versuche lehren, welche bereits in Angriff genommen sind.

122. Paul Friedländer und C. F. Göhring: Zur Kenntniss des Orthoamidobenzaldehyds.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. k. b. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 29. Februar.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ beschrieben wir einige Condensationsvorgänge, welche zur Bildung verschiedener Chinolinderivate aus Orthoamidobenzaldehyd und Ketonen oder Aldehyden führten. Als Ergänzung hierzu erlauben wir uns einige Beobachtungen über den Orthoamidobenzaldehyd selbst mitzutheilen, der bisher nur kurz und unvollständig charakterisirt ist.³⁾

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dient zweckmässig reiner Orthonitrobenzaldehyd, dessen Beschaffung nach der kürzlich beschriebenen Verbesserung⁴⁾ einer früher angegebenen Methode⁵⁾ keine Schwierigkeiten bietet.

Derselbe wird in kleinen Portionen (3 g) mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol (50 g) und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 123.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte XV, 2004. — P. Friedländer, diese Berichte XV, 2572.

⁴⁾ Alfred Einhorn, diese Berichte XVII, 119.

⁵⁾ P. Friedländer und R. Henriques, diese Berichte XIV, 2801.