

Das Salz, durch überschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt, gab die freie Säure, die aus dem concentrirten Filtrat krystallisirte. Sie ist ebenso wie die Sulfodiessigsäure in einigermaßen concentrirter Schwefelsäure wenig löslich, der Krystallhabitus erinnert aber mehr an den der Sulfodipropionsäure. Schmelzpunkt 188°.

Analysen:

	Gefunden		Ber. für $(\text{HOCOC}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_2$
	I.	II.	
C	40.1	40.1	40.3 pCt.
H	6.4	6.2	5.9 »

Obige zwei Sulfodibuttersäuren werden sich wahrscheinlich auch aus den bis jetzt unbekanntem schwefelsubstituirtten Buttersäuren durch Oxydation darstellen lassen. Ueber Versuche in dieser Richtung, sowie über andere, bezüglich der Sulfodiessigsäure hoffe ich in Bälde Weiteres berichten zu können.

### 602. Francis R. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Additions- und Condensationsverbindungen der Diketone mit Ketonen. I.

(Eingegangen am 1. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns erwähnt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aceton zwei Additionsverbindungen sich bilden. Als Hauptprodukt erhält man das Diacetonphenanthrenchinon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ; nebenbei in kleiner Menge entsteht das Acetonphenanthrenchinon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Letztere Verbindung ist schon früher auf indirektem Wege erhalten worden<sup>2)</sup>.

In der gegenwärtigen Mittheilung wollen wir diese Reaktion und die dabei entstehenden Verbindungen ausführlicher beschreiben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 282.

<sup>2)</sup> Japp und Streatfeild, Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.

## I. Phenanthrenchinon und Aceton.

Einwirkung einer kleinen Menge Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

50 g sehr fein vertheilten Phenanthrenchinons wurden mit 43 g reinen Acetons (also auf 1 Mol. Phenanthrenchinon 3 Mol. Aceton) in ein kleines Kölbchen eingeführt und 2 ccm einer concentrirten Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zugegeben. Beim Umschütteln trat eine Reaction ein, die mit einer beträchtlichen Temperaturerhöhung verbunden war. Das Phenanthrenchinon ging in Lösung über, und die Flüssigkeit bekam eine dunkle Färbung. Nachdem dieselbe einige Stunden gestanden hatte, war sie zu einer gelblichbraunen Masse erstarrt. Diese wurde aufgelockert und mit Aether gewaschen. Das Rohprodukt wurde so als ein gelbliches Pulver erhalten.

Bei Anwendung verdünnter Kalilauge wird das Phenanthrenchinon nur oberflächlich mit der neuen Verbindung überzogen.

Das gelbliche Pulver wurde in kochendem Aceton aufgelöst, in dem es nur wenig löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet es sich bei freiwilliger Verdunstung<sup>1)</sup> in kurzen, gut ausgebildeten schiefen Prismen aus, welche zwischen 150—160° gelb werden und bei 187° unter Acetonentwicklung schmelzen. Die Substanz, welche zurückbleibt, ist unreines Phenanthrenchinon.

Einige andere, aus Aceton und Phenanthrenchinon erhaltene und noch zu beschreibende Substanzen verhalten sich ebenso beim Schmelzen. Die gefundenen Schmelzpunkte, welche zwischen 180—190° liegen, gehören also nicht den Substanzen, sondern dem bei ihrer Zersetzung gebildeten unreinen Phenanthrenchinon an.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel  $C_{20}H_{20}O_4$  übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$	I.	Gefunden II.	III.
C	74.07	73.93	74.11	73.82 pCt.
H	6.18	6.47	6.50	6.34 »

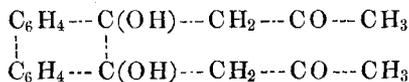
Die Analysen I und II wurden mit demselben Präparat gemacht, die Analyse III mit einem zweiten.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



<sup>1)</sup> In der oben citirten vorläufigen Mittheilung, welche in englischer Sprache eingesendet worden war, sind die Worte »by spontaneous evaporation« (bei freiwilliger Verdunstung) irthümlich durch »unter freiwilliger Erwärmung« verdeutsch worden. (Diese Berichte XVI, 283.)

Die Verbindung wird Diacetonphenanthrenchinon genannt, und ihre Constitution wird durch die Formel:



ausgedrückt.

Die dunkel gefärbte ätherische Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Diacetonphenanthrenchinons erhalten worden war, wurde beim Schütteln mit Thierkohle entfärbt. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich farblose Krystalle aus, welche leicht durch ihren Schmelzpunkt (90°) als Monoacetonphenanthrenchinon zu erkennen waren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diacetonphenanthrenchinon. — Einige Gramm der oben beschriebenen Verbindung wurden mit wenig Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis gerade alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, welche mit Aether gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, zugespitzte Prismen, welche bei 179—181° schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$  stimmten:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$	I.	II.
C	78.43	78.13	78.18 pCt.
H	5.88	6.31	5.94 »

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Die Verbindung wird also aus dem Diacetonphenanthrenchinon durch Entziehen von einem Molekül Wasser gebildet und wird Dehydrodiacetonphenanthrenchinon genannt:



Versuche, die mit dieser Verbindung gemacht wurden, vermögen nicht ihre Constitution zu bestimmen. Es gelang nicht, eine Additionsverbindung mit Brom zu erhalten.

In Anbetracht der Thatsache, dass vom Monoacetonphenanthrenchinon durch Essigsäureanhydrid kein Wasser sich abspalten lässt, gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass bei der Bildung der obigen Verbindung die Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylen stattfindet und dass so eine ätherartige Bindung erzeugt wird.

Einwirkung von überschüssigem Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

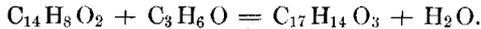
Wenn ein Ueberschuss von Kalilösung bei dieser Reaktion angewendet wird, so ist die Ausbeute des Diacetonphenanthrenchinons nicht so gut, und die ätherischen Waschungen enthalten eine neue

Verbindung. Diese wurde mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, bis sie constant bei  $195^{\circ}$  schmolz. Aus ihrer Lösung in Benzol scheidet sie sich in Gruppen von kleinen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als lange zugespitzte Prismen erscheinen.

Eine Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel  $C_{17}H_{12}O_2$  führen:

	Ber. f. $C_{17}H_{12}O_2$	Gefunden
C	82.25	82.15 pCt.
H	4.85	5.01 »

Die Verbindung ist also ein Condensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit Aceton und wird Dehydroacetonphenanthrenchinon genannt:



Sie wird wahrscheinlich aus Monoacetonphenanthrenchinon durch Austritt von einem Molekül Wasser gebildet. Die correspondirende Umwandlung des Monoacetonbenzils wird später beschrieben werden. Die Schwierigkeit diese Substanz in etwas grösserer Menge zu erhalten, verhinderte das Studium ihrer Reaktionen. Ihre Constitution ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach der des Condensationsproductes von Benzil mit Aceton analog.

#### Acetonphenanthrenchinon.

Um die Reaktionen dieser Verbindung zu studiren, wurde eine Menge derselben aus Acetonphenanthrenchinonimid nach einer von Japp und Streatfeild <sup>1)</sup> erwähnten, aber nicht weiter ausgearbeiteten Methode dargestellt. Diese Methode besteht darin, dass man die obengenannte Verbindung mit wässriger Oxalsäurelösung zersetzt. Dies wurde folgendermaassen mit gutem Resultat ausgeführt. 50 g Phenanthrenchinon wurden in einem Kolben mit 60 g Aceton und 40 ccm concentrirtem wässrigen Ammoniak geschüttelt. Das gebildete Acetonphenanthrenchinonimid wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Rohproduct wurde dann, ohne es von dem anhängenden Aether zu befreien, in Wasser suspendirt und der so erhaltene dicke Brei unter fortwährendem Unrühren in eine kalte Lösung von 90 g krystallisirter Oxalsäure in 800 g Wasser gegossen. Fast Alles ging in Lösung; aber in kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit trübe, und die Ausscheidung von feinen Nadeln des Acetonphenanthrenchinons begann. Nach zweitägigem Stehen wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, um Oxalsäure zu entfernen. Der Körper wurde dann an der Luft getrocknet und in Aether gelöst. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung wurden grosse, glänzende, prismatische Krystalle des Monoacetonphenanthrenchinons erhalten. Die letzte ätherische

<sup>1)</sup> loc. cit.

Mutterlauge, welche etwas dunkel ist, wird beim Schütteln mit frisch-geglühter Thierkohle entfärbt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. vom Gewicht des angewendeten Phenanthrenchinsons.

Reduktion des Acetonphenanthrenchinsons. — Einige Gramm der Substanz wurden in kaltem Eisessig gelöst und kleine Mengen Zinkstaub nach und nach zugegeben. Um Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde der Kolben in kaltes Wasser gestellt. Nach einigen Tagen wurde in Wasser gegossen. Die gefällte Substanz nebst dem überschüssigen Zinkstaub wurde dann abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Aether extrahirt. Die bei Verdunstung des Aethers zurückbleibende unreine Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie von einer rothen Schmiere befreit wurde. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in langen feinen Nadeln aus, welche beim Umkrystallisiren constant bei  $121^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung löst sich fast in allen Verhältnissen in Aether und Chloroform; sie ist leicht löslich in kochendem und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sie sublimirt ohne Zersetzung in federartigen Krystallen.

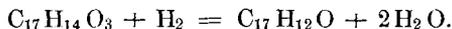
Die analytischen Zahlen führten zur Formel:



	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{12}O$	I.	II.
C	87.93	87.62	87.68 pCt.
H	5.17	5.49	5.40 »

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Bei der Bildung dieser Verbindung nimmt ein Molekül Acetonphenanthrenchinon ein Molekül Wasserstoff auf unter Ausscheidung von zwei Molekülen Wasser:



Wenn Brom zu einer Lösung der Substanz in Chloroform gegeben wird, verschwindet sofort die Farbe des Broms und ein Bromderivat scheidet sich aus. Die Ausbeute an dieser Verbindung war eine geringe und es konnte nicht genug zu Analysen erhalten werden.

Einwirkung von verdünntem Kali auf Acetonphenanthrenchinon in alkoholischer Lösung. — Zu einer alkoholischen Lösung der Substanz wurden einige Tropfen sehr verdünnter Kalilauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm sogleich eine gelbe Farbe an, und es fand bald eine Ausscheidung von kleinen Krystallen statt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen, die gelblich gefärbten Krystalle mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bis sie ganz farblos waren. Die so erhaltene Substanz bildet sehr kleine, prismatische Krystalle, welche beim Erhitzen auf  $150$ — $160^{\circ}$  gelblich werden und bei  $190^{\circ}$  unter Gasentwick-

lung schmelzen, indem ein dunkelgelber Rückstand von Phenanthrenchinon hinterlassen wird. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und scheidet sich aus ihrer Lösung in Benzol nur bei langem Stehen aus.

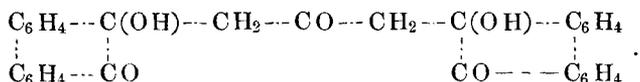
Bei der Verbrennung ergaben sich Zahlen, die mit der Formel  $C_{31}H_{22}O_5$  übereinstimmen:

Ber. für $C_{31}H_{22}O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.48	78.28	78.14 pCt.
H	4.63	4.80	4.80 »

Die Bildung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Sie enthält also die Elemente von einem Molekül Aceton mit zwei Molekülen Phenanthrenchinon und wird Acetondiphenanthrenchinon genannt. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt sie die Constitution:



Es sind also drei Verbindungen, die die Elemente von Phenanthrenchinon und Aceton in verschiedenen Verhältnissen enthalten:

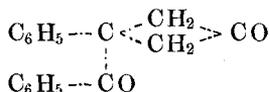
Aceton	Phenanthrenchinon	Resultirende Verbindung
1 Mol.	+ 1 Mol.	= $C_{17}H_{14}O_3$ (Acetonphenanthrenchinon),
2 »	+ 1 »	= $C_{20}H_{20}O_4$ (Diacetonphenanthrenchinon),
1 »	+ 2 »	= $C_{31}H_{22}O_5$ (Acetondiphenanthrenchinon).

Einwirkung von Kali auf in Aceton gelöstes Acetonphenanthrenchinon. — Wenn man zu einer kalten concentrirten Lösung des Acetonphenanthrenchinons in Aceton einen Ueberschuss von Kalilauge (specifisches Gewicht 1.27) giebt, so tritt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Reaction ein, und die Flüssigkeit wird dunkel gefärbt. Die flüssige Schicht, welche auf der Oberfläche der Kalilauge schwimmt, erstarrt beim Abkühlen und wird dann mit Aether gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise charakteristische, bei  $187^0$  schmelzende Krystalle des Diacetonphenanthrenchinons erhalten, welche nach der folgenden Gleichung entstanden waren:



Wir haben die obigen Reactionen auch auf andere Ketone und Diketone mit Erfolg ausgedehnt, worüber wir nächstens zu berichten

gedenken. Als wichtigstes Resultat der Untersuchung wollen wir gleich erwähnen, dass es uns gelungen ist, aus Benzil und Aceton ein Condensationsprodukt, Dehydracetonbenzil,  $C_{17}H_{14}O_2$ , zu erhalten, welches seinem Verhalten nach die merkwürdige Constitution



zu besitzen scheint.

London, im November. Normal School of Science.

### 603. C. Marignac: Ueber einen Aufsatz von Dr. G. Brügelmann betreffend Krystallisation.

(Eingegangen am 4. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz über Krystallisation<sup>1)</sup> widerlegt Dr. G. Brügelmann die Einsprüche, welche von Herrn Kopp<sup>2)</sup> und von mir<sup>3)</sup> gegen seine Theorie erhoben worden sind. Ihm gemäss beweisen unsere Versuche keineswegs, dass Körper von verschiedener atomischer Zusammensetzung keine Mischkrystalle bilden können, sondern nur dass sich keine solchen bilden können unter den Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben.

Indessen haben Herr Kopp und ich versucht, uns in die von Dr. G. Brügelmann aufgestellten Bedingungen zu versetzen. Es würde also ein sehr grosser Unterschied herrschen zwischen der Bildung von Mischkrystallen durch Körper von derselben atomischen Zusammensetzung und derjenigen, welche sich zeigt zwischen Körpern verschiedener Constitution. Die erste wäre so leicht, dass man sie durch kein Mittel verhindern könnte, währenddem die zweite so schwer, dass sie nur Dr. G. Brügelmann gelungen ist.

Was nun die neuen, durch Dr. G. Brügelmann studirten Thatsachen in seinem letzten Aufsatz betrifft, Thatsachen, welche sich ausschliesslich auf Mischungen, die man durch Schmelzen und Erkalten erhalten hat, beziehen, so scheinen dieselben geeigneter zu sein, gegen seine Theorie als für dieselbe zu sprechen. Er hat constatirt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2359.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1105.

<sup>3)</sup> Archives des sciences physiques et naturelles, avril 1884.