

1736. Korschelt, O. The water supply of Tókiô.
 1737. — and H. Yoshida. The chemistry of Japanese lacquer.
 1738. Wislicenus, Wilhelm. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid. Inaug.-Diss. Würzburg 1885.
 1739. Errera, Léo. Sur le glycogène chez les Basidiomycètes.
 1740. Böhm, R. Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Cholins und die Wirkungen der künstlichen Muscarine.
 1741. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.

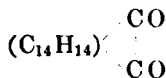
Der Vorsitzende: Der Schriftführer:
 C. Liebermann. A. Pinner.

Mittheilungen.

202. Eugen Bamberger und Samuel C. Hooker: Ueber Reten. (III.)¹⁾

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Der eine von uns²⁾ hat gezeigt, dass der aus dem Reten durch Oxydation entstehende und von ihm als Retistenchinon bezeichnete Körper zwei benachbarte Carbonylgruppen enthält und die durch die einfache Formel



ausgedrückte Molekulargrösse besitzt.

Mit dieser Formel standen vier von Ekstrand³⁾ festgestellte Thatsachen im Widerspruch: Die Bildung von Reten aus Retistenchinon durch glühenden Zinkstaub, die Zusammensetzung des Bromderivats $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{O}_5$, die Regeneration von Reten aus dem Retistenketon $(\text{C}_{14}\text{H}_{14})\text{CO}$, welches — wie später gezeigt wird — identisch

¹⁾ Ausführliche Darstellung der in den folgenden Abhandlungen erwähnten Thatsachen findet man in einer gleichzeitig an die Redaktion von Liebig's Annalen abgeschickten Publication.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XVII, 453; XVIII, 81.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 75; diese Berichte XVII, 692.

mit Ekstrand's Körper $C_{30}H_{26}O_2$ ist und endlich die Formel einiger Acetylderivate des Retistenchinons.

Wir wiederholten zunächst Ekstrand's Versuch der Einwirkung von Zinkstaub auf Retistenchinon bei schwacher Rothgluth und beobachteten wie er die Rückbildung von Reten. Da dasselbe ein in Folge der hohen Temperatur gebildetes, secundäres Produkt sein konnte, erneuerten wir den Versuch unter möglichst einfachen Bedingungen, indem wir das Chinon einige Tage lang — bei Anwendung kürzerer Zeit ist die Reduktion unvollständig — mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 130° behandelten.

Auch in diesem Falle wurde Reten regenerirt.

Aus dieser Thatsache folgt, dass die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ nicht die wahre Zusammensetzung des Retistenchinons ausdrückt.

Zur Erklärung hat Ekstrand vorgeschlagen, die Molekulargrösse zu verdoppeln. Dies scheint aber unrathsam nicht nur aus Gründen, welche der Eine von uns in früheren Mittheilungen bereits entwickelt hat, sondern auch deshalb, weil die Bildung von Reten aus Retistenchinon selbst unter Zugrundelegung des höheren Molekulargewichts als ein sehr complicirter und weiterer Erklärung bedürftiger Process erscheint.

Wenn die Verdopplung der Molekulargrösse $C_{16}H_{14}O_2$ aber ausgeschlossen ist, so bleibt zur Erklärung der erwähnten Thatsache keine andere Annahme übrig, als dass die bisher von sämmtlichen Bearbeitern des Gegenstands gegebene empirische Formel des Retistenchinons $C_{16}O_{14}O_2$ unrichtig ist.

Unsere Versuche haben diese Annahme zur Gewissheit gemacht. Alle bisher veröffentlichten Analysen zeigen ein Defizit von oft mehr als ein Procent Kohlenstoff; dieser Fehler erklärt sich daraus, dass das Retistenchinon (was übrigens Ekstrand bereits bemerkt hat) ungeheuer schwerverbrennlich ist.

Richtige analytische Daten erhält man nur dann, wenn man die Substanz, von der vortheilhaft nur wenig angewandt wird, innig mit fein gepulvertem Bleichromat mischt und sehr lange Zeit auf die höchste Temperatur im Sauerstoffstrom erhitzt, welche der Verbrennungsofen anzuwenden gestattet. Unter solchen Umständen gelangt man zu Zahlenwerthen, welche unzweifelhaft zur Formel $C_{18}H_{16}O_2$ führen.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$	Gefunden (mit $PbCrO_4$)	
C	81.81 pCt.	81.72	81.67 pCt.
H	6.06 »	6.56	6.32 »

Zum Vergleich führen wir die bei Anwendung von Kupferoxyd erhaltenen Procentzahlen an, welche scharf zur früheren Formel $C_{16}H_{14}O_2$ führen.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden (mit CuO)		
C	80.7 pCt.	80.91	80.85	80.84 pCt.
H	5.9 »	5.98	6.06	6.08 »

Im Gewande der neuen Formel $C_{18}H_{16}O_2$ erscheint das Retistenchinon nicht mehr als Derivat eines von Reten sich durch den Mindergehalt von 2 Kohlenstoffen unterscheidenden Kohlenwasserstoffs des »Retistens«, sondern als Derivat des Retens selbst. Damit verliert auch die bisherige Nomenclatur ihre Berechtigung; der Name »Retisten« verschwindet von nun ab und der Körper $C_{18}H_{16}O_2$ erhält die Bezeichnung Retenchinon. Die Bildung von Reten durch reduzierende Agentien, eine bisher räthselhafte Erscheinung, ist eine nothwendige Folge der neuen Formel und entspricht genau der Rückbildung von Phenantren aus Phenantrenchinon.

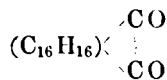
Was das durch Brom aus Retenchinon erzeugte Produkt betrifft, welchem Ekstrand die Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$ beilegt, so ist dasselbe ein Gemenge von Dibromretenchinon $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ und Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$, welche durch Lösungsmittel kaum zu trennen sind.

Einen einheitlichen Körper, dessen Eigenschaften im Wesentlichen mit denjenigen des Ekstrand'schen Bromderivats übereinstimmen (nur der Schmelzpunkt des unsrigen ist etwas höher), erhält man, wenn man durch Anwendung eines Ueberschusses von Brom und durch fleissiges Umrühren beim Zusatz desselben Sorge trägt, dass sich kein Theil des Chinons der Einwirkung entzieht.

Der so erhaltene Körper besitzt die Formel eines Dibromretenchinons und entspricht ganz dem analogen Derivat des Phenantrens von der Formel $C_{14}H_6Br_2O_2$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}Br_2O_2$	Gefunden
C	51.18 pCt.	50.96 pCt.
H	3.31 »	3.63 »
Br	37.91 »	38.09 »

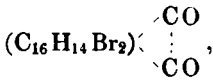
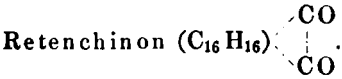
Er zeigt dieselbe Farbenreaktion gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon selbst¹⁾. Einem Beweise zufolge, welchen der Eine von uns (B) früher erbracht hat, enthält das Retenchinon zwei benachbarte Carbonylgruppen, seine Formel ist folglich:



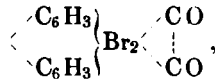
Die Schwerverbrennlichkeit, welche die Aufstellung der wahren Chinonformel bislang verhindert hatte, zeigen fast sämmtliche Derivate des Retens. Neuerdings wiederholte Analysen, welche in oben angeedeuteter Weise ausgeführt wurden, zeigen, dass die früheren Analytiker in beinahe allen Fällen zu wenig Kohlenstoff gefunden haben. Wo in den bisherigen Formeln der zweiwerthige Atomcomplex $(C_{14}H_{14})^{II}$ auftritt, ist derselbe durchgängig durch $(C_{16}H_{16})^{II}$ zu ersetzen.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XVII, 453.

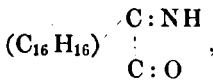
Wir geben im Folgenden mit Benutzung der berichtigten Formeln eine tabellarische Gegenüberstellung sämtlicher bisher dargestellten Derivate des Retenchinons und der analogen des Phenantrenchinons:



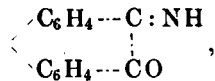
Dibromretenchinon.



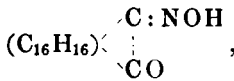
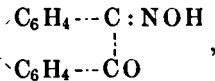
Dibromphenantrenchinon.



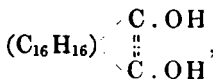
Retenchinonimid.



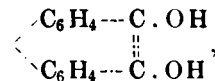
Phenantrenchinonimid.

Retenchinoxim.¹⁾

Phenantrenchinoxim.



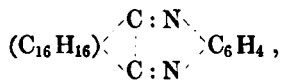
Retenhydrochinon.



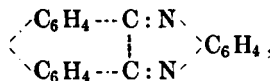
Phenantrenhydrochinon.

Retenchinhydron.

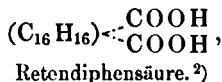
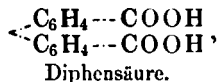
Phenantrenchinhydron.



Retenchinoxalin.



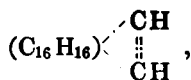
Phenantrenchinoxalin.

Retendiphensäure.²⁾

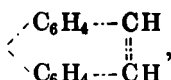
Diphensäure.

¹⁾ In Folge eines Rechenfehlers ist in der früheren Abhandlung aus einer richtigen Analyse eine falsche Formel abgeleitet worden. Nochmaliges Nachrechnen ergab scharf zu obiger Formel stimmende Zahlenwerthe, welche durch erneute Analysen bestätigt wurden.

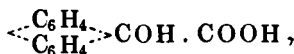
²⁾ Bei diesen Körpern ergaben auch neuerdings wiederholte Analysen dieselben Zahlen wie früher, welche weit besser zu den alten Formeln stimmen. Nichtsdestoweniger ist an den neuen Formeln nicht zu zweifeln, da gerade diese beiden Substanzen, die einzigen, bei denen auch die jetzigen Analysen zur früheren Formel stimmen, so ausserordentlich unbeständig sind, dass es nicht gelang, sie in analysenreinen Zustand zu bringen.



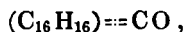
Reten.



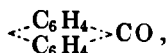
Phenantren.

Retenglycolsäure.¹⁾

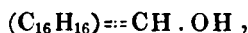
Diphenylenglycolsäure.



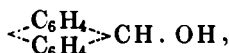
Retenketon.



Diphenylketon.



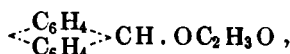
Retenfluorenalkohol.



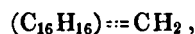
Fluorenalkohol.



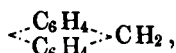
Acetat.



Acetat.



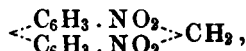
Retenfluoren.



Fluoren.



Dinitroretenfluoren.



Dinitrofluoren.

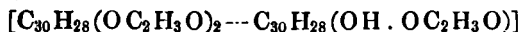
Ekstrand hat durch Destillation von Retenchinon mit Baryumhydrat einen in gelben breiten Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, von welchem er die Vermuthung ausspricht, dass er identisch mit dem von dem Einen von uns (Bamberger) entdeckten Retenketon sei. Diese Vermuthung wird durch unsere Untersuchung bestätigt. Der Ekstrand'sche Körper, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$, ist nichts anderes als Retenketon und besitzt die Zusammensetzung $\text{---}(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{---CO}$, und der durch Reduktion daraus entstehende Körper (nach Ekstrand $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2$) ist identisch mit dem von dem Einen von uns beschriebenen Retenfluorenalkohol $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{CH} \cdot \text{OH}$.²⁾

Mit der Aufstellung dieser neuen Formeln erklärt sich auch die sehr merkwürdig erscheinende Zusammensetzung des durch Essig-

¹⁾ Siehe Note 2 auf Seite 1027.

²⁾ Auch dieser Körper ist ungeheuer schwer verbrennlich; neue mit CuO ausgeführte Analysen ergaben dieselben Zahlen wie früher, welche scharf zur alten Formel, $(\text{C}_{14}\text{H}_{14})\text{---CH} \cdot \text{OH}$, stimmen. Erst mit Bleichromat (geplv.) und bei hoher Temperatur ergaben sich Werthe, die zur Formel $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})\text{CH} \cdot \text{OH}$ stimmen. Bamberger.

säureanhydrid aus dem Retenfluorenalkohol entstehenden Derivats, welchem Ekstrand die Formel:



gegeben hat. Dieser Körper, unserer Beobachtung zufolge übrigens der Einzige, welcher sich bei der Acetylierung bildet, ist das normale Acetylderivat des Retenfluorenalkohols und besitzt die Formel $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::=\text{CH}:\text{O C}_2\text{H}_3\text{O}$, mit welcher auch Ekstrand's analytische Daten gut übereinstimmen. Er gehört zu den wenigen Derivaten des Retens, welche mit Kupferoxyd vollständig verbrennen.

Zum Schluss ist noch eine von Ekstrand gemachte Beobachtung zu erwähnen, welche im Widerspruch mit unserer neuen Formel des Retenketons und daher auch mit derjenigen des Retenchinons zu stehen scheint.

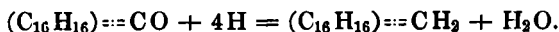
Der schwedische Forscher giebt an, durch Einwirkung von glühendem Zinkstaub auf den Körper $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$, welcher nach unserem Nachweis identisch mit Retenketon ist und daher die Formel $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::=\text{CO}$ besitzt, Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ erhalten zu haben.

Dieser Widerspruch kann sich auf zweierlei Weise lösen: entweder das Reduktionsprodukt des Retenketons ist wirklich Reten, dann ist unsere Formel des Ketons $(\text{C}_{16}\text{H}_{16})::=\text{CO}$ falsch; oder aber diese ist richtig, dann ist jener Körper kein Reten.

Eine Wiederholung des Versuchs zeigte nun in der That, dass der von Ekstrand für Reten angesprochene Kohlenwasserstoff kein Reten ist. Derselbe besitzt Analyse und Dampfdichtebestimmung zufolge die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$.

	Berechnet		Gefunden
	Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$	
C	92.3	91.89	91.71—91.47 pCt.
H	7.7	8.11	8.10— 8.20 „
		Berechnet	Gefunden
Dampfdichte		7.65	7.78

Der neue Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Retenketon durch Ersatz des Ketonsauerstoffs durch 2 Wasserstoffatome und ist daher als das dem Fluoren correspondirende »Retenfluoren« aufzufassen, welches sich im Sinne folgender Zeichen bildet:



Zusammensetzung, Krystallhabitus, Löslichkeit und Schmelzpunkt (letzterer fällt beinahe mit dem des Retens zusammen) sind demjenigen des Retens so ähnlich, dass eine Verwechslung beider leicht erklärlich ist. Der Unterschied tritt jedoch scharf bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig hervor: Retenfluoren liefert damit kein Retenchinon, sondern wird beinahe gänzlich verbrannt. Ein bequemes

Unterscheidungsmittel bietet sich auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure (Volumgewicht 1.43) dar; während dieselbe Reten in gelbbraune harzige Materien verwandelt, erzeugt sie aus Retenfluoren ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Nitroderivat.¹⁾

Die Dampfdichte des Retenfluorens ist ein strenger Beweis für die Richtigkeit der in den obigen Formeln ausgedrückten Ansichten über die Molekulargrösse des Retenketons und des Retenchinons.

203. Eugen Bamberger und Samuel C. Hooker: Ueber Reten. (IV.)²⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 30. März.)

In der Retenliteratur finden sich bisher keine Oxydationsprodukte³⁾ des Retenchinons beschrieben, obwohl von ihnen in erster Linie Aufschluss über die Molekularconstitution des Kohlenwasserstoffs zu erwarten war. Der Grund ist wohl der, dass die Entstehung der gleich zu beschreibenden Säuren nicht allein an die subtilste Beobachtung bestimmter Zeit-, Temperatur-, Mengen- und Concentrationsverhältnisse der oxydirenden Agentien geknüpft ist, sondern vor allem auch von der physikalischen Form der Retenchinons abhängig ist. Man erhält die Oxydationsprodukte nur dann in einer zu gründlicher Untersuchung ausreichenden Menge, wenn das Chinon in amorpher Form und als frisch gefällter, noch feuchter Brei zur Anwendung gelangt.

I. Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, $C_{17}H_{14}O_4$.⁴⁾

Man löst 10 g Chinon in 35 ccm concentrirter Schwefelsäure und giesst die dunkel olivengrüne Lösung unter fleissigem Umrühren in das 8—10fache Volum kalten Wassers, wodurch sich das Chinon in hellgelben amorphen Flocken ausscheidet; den gut ausgewaschenen, noch

¹⁾ Die Darstellung der Acetylderivate des Retenchinons haben wir nicht wiederholt; ihre abnorme Zusammensetzung wird sich gewiss ebenfalls durch unvollständige Verbrennung der Substanz erklären.

²⁾ Details sind in einer demnächst in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung zu finden.

³⁾ Auf nassem Wege dargestellt; der Ekstrand'sche Körper $C_{30}H_{26}O_2$, welcher nach früherem Beweise Retenketon ($C_{16}H_{16}$) \equiv CO ist, ist ein Oxydationsprodukt.

⁴⁾ Begründung dieses Namens findet sich in der folgenden Abhandlung.