

der Abhandlung der Entdecker des Indens, G. Krämer und A. Spilker¹⁾, denen wir auch die genauere Kenntniss des Cumarons verdanken, den folgenden Satz zu citiren: »Das Inden zeigt also in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes und der dadurch bedingten ganz verschiedenen Zusammensetzung«.

Endlich schreibt Bamberger: »Die Annahme des tetravalenten Sauerstoffs scheint mir in Anbetracht der gasförmig existenzfähigen Verbindung $O(CH_3)_2HCl$ nicht bedenklich«. Bei den unsicheren Vorstellungen, die wir von dem Wesen der Valenz haben, scheint mir eine Discussion über die Frage, ob der Sauerstoff vierwerthig sein könne, wenig fördernd. Was Bamberger als Beweis dafür anführt, ist dagegen thatsächlich nicht richtig. Aus den sehr sorgfältigen und, soweit ich die Literatur verfolgt habe, einzigen Untersuchungen der Verbindung von Chlorwasserstoff und Methyläther, welche von Friedel²⁾ angestellt worden sind, ergibt sich vielmehr, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2O \cdot HCl$ nicht einmal in flüssigem Zustand erhalten lässt, geschweige denn dass sie in gasförmigem Zustand beständig wäre. Nur eine geringe Contraction zwischen Methyläther- und Salzsäuregas konnte Friedel nachweisen, die wohl auch anders wie durch die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs gedeutet werden kann.

Berlin, im Januar 1895.

32. K. Lagodzinski: Neue Synthese von Chinizarin und Hystazarin.

[II. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die isomeren Anthrachinone stellte ich mir die weitere Aufgabe, durch Reduction des Chinizarins oder seines Aethers das noch unbekannte 1-Oxyanthracen zu gewinnen. Zur Zeit, als ich meine Versuche begonnen hatte, war nur eine Bildungsweise des Chinizarins bekannt, nämlich diejenige, welche sich auf die Einwirkung von Hydrochinon oder dessen directen Abkömmlingen auf Phtalsäureanhydrid unter Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel gründete. Diese zuerst von Baeyer und Grimm entdeckte Synthese liefert bei sehr

¹⁾ Diese Berichte 23, 3278.

²⁾ Bull. de la soc. chim 24, 160 und 241.

schwacher Ausbeute ein nur schwer zu reinigendes Product. War nun die Gewinnung von reinem Chinizarin umständlich, so stellten sich der Darstellung einer grösseren Menge des Chinizarinäthers noch weit bedeutendere experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Diese Schwierigkeiten, welche bei Behandlung der anfangs erwähnten Frage auftraten, haben mich veranlasst, nach einer anderen Lösung zu suchen. Es war die Thatsache bekannt, dass sich die aromatischen Phenole bei der Friedel-Crafts'schen Reaction wie Kohlenwasserstoffe verhalten, sobald man deren Hydroxylwasserstoff durch Alkylreste ersetzt.

Aehnlich wie Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaction sich zu Benzoylbenzoësäure vereinigen, welche letztere in Anthrachinon umgewandelt werden kann, liess sich vermuthen, dass die Anwendung von Phenoläthern in dieser Reaction zu den gesuchten Oxyanthrachinonabkömmlingen führen würde. Einen ferneren Erfolg in der Lösung dieser Frage versprach die Beobachtung von Nourrison¹⁾, nach welcher die Anisoyl-*o*-benzoësäure unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure in 2-Oxyanthrachinon übergeht.

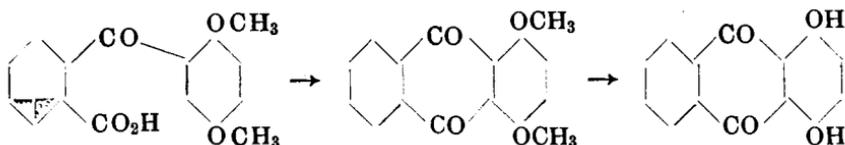
Die eben entwickelten Voraussetzungen haben sich durch das Experiment auf's Schärfste bestätigt. Behandelt man nämlich die Aether des Hydrochinons und des Brenzcatechins mit Aluminiumchlorid und Phtalsäureanhydrid, so entstehen glatt die Aether der Dioxymethyl-*o*-benzoësäure, welche sich mit conc. Schwefelsäure in Chinizarin resp. Hystazarin überführen lassen.

1. Chinizarin

(bearbeitet in Gemeinschaft mit A. Bugeac).

Wird Dimethylhydrochinon in Schwefelkohlenstofflösung mit der äquimolekularen Menge von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid 3—4 Stunden erhitzt, so entsteht die 2.5-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoësäure. Dieselbe bildet weisse, dicke Nadeln, die bei 162° schmelzen. Von conc. Schwefelsäure wird sie in der Kälte unter schmutzig-grüner Färbung gelöst; die Lösung wird nach längerem Stehen in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen auf 100° prachtvoll carminroth, wobei sich eine gelbe Fluorescenz bemerkbar macht. Giesst man diese schwefelsaure Lösung auf's Eis, so scheiden sich orangeroth gefärbte Flocken des Dimethylchinizarins aus. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 143° schmelzen. In Alkalien löst sich das Dimethylchinizarin in der Kälte nicht; in der Wärme tritt Lösung ein; durch weitere Verdünnung oder durch Ansäuern fällt die Substanz unverändert aus.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2105.



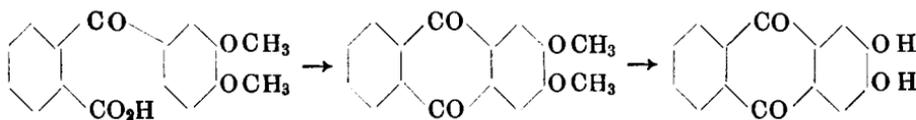
Die beiden Methylgruppen des Chinizarinäthers werden mit Leichtigkeit durch Schwefelsäure verseift, wenn die letztere längere Zeit, ca. 1 Stunde, auf den Dimethyläther bei 100° einwirkt. Da die Lösung des freien Chinizarins in conc. Schwefelsäure merklich dunkler ist wie diejenige seines Aethers, so lässt sich unschwer der Augenblick ermitteln, wo das Dimethylchinizarin in das freie Chinizarin übergeführt ist.

Das auf diesem Wege dargestellte Chinizarin krystallisirt aus Benzol in Blättchen, die bei 192° schmelzen. Es zeigt sämtliche von Grimm beschriebene Reactionen gegenüber Alkalien; die Lösung in conc. Schwefelsäure ist carminroth und zeigt grüngelbe Fluorescenz.

2. Hystazarin

(bearbeitet in Gemeinschaft mit G. Lorétan).

Wird Veratrol in Schwefelkohlenstofflösung mit Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid unter den beim Chinizarin angegebenen Bedingungen erhitzt, so entsteht die 3.4-Dimethoxy-*o*-benzoylbenzoëssäure. Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 233°. Schwerer löslich wie ihre isomere Verbindung. Conc. Schwefelsäure löst dieselbe in der Kälte unter Blutrothfärbung; dieselbe wird nach kurzem Erhitzen auf 100° viel intensiver. Giesst man diese schwefelsaure Lösung auf's Eis, so entstehen gelbe Flocken des Dimethylhystazarins.



Aus Eisessig krystallisirt dasselbe in goldgelben Nadeln. In Alkalien sind dieselben unlöslich. Durch längere Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100° entsteht das freie Hystazarin. Dasselbe wurde durch seine gelbe Farbe, Bildung von stark gefärbten Lacken mit Alkalien, seine geringe Löslichkeit und schliesslich durch die blutrothe Lösung in Schwefelsäure mit dem Hystazarin von Liebermann und Schoeller¹⁾ identificirt.

Die Ausbeute von den beiden Dimethoxybenzoylbenzoëssäuren beträgt zur Zeit etwas über 50 pCt. der theoretischen, doch lässt sich dieselbe vermuthlich noch steigern. Die Einwirkung von conc. Schwe-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2501.

felsäure verläuft glatt ohne irgend welche Bildung von Nebenproducten.

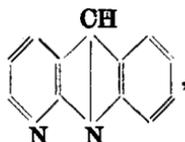
Die oben beschriebenen Reactionen sollen demnächst auf die Naphtoläther einerseits, auf die substituirten Phtalsäuren andererseits ausgedehnt werden.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

33. Arnold Reissert: Ueber einige Abkömmlinge des α -Chinochinolins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Ein Versuch zur Darstellung einer Verbindung von der Formel:



, bezw. ihres Methylderivats, ist zuerst von Marck-

wald ¹⁾ unternommen worden. Der genannte Forscher schlägt für diesen Körper, der sich vom Acridin durch Ersatz einer in α -Stellung befindlichen CH-Gruppe durch Stickstoff ableitet, die Bezeichnung α -Chinochinolin vor ²⁾. Hr. Marckwald hat das methylierte α -Chinochinolin vom α -Amidolepidin ausgehend nicht erhalten können und basirt mit auf dieses negative Ergebniss seine Ansichten über die Structur des Pyridinkerns im Cbinolin.

Ebenso wie man vom α -Amidochinolin nicht zum α -Chinochinolin gelangen konnte, kennt man bis jetzt auch keine Synthese, welche vom Chinolin zum Acridin oder vom Naphtalin zum Anthracen führt. Wie aber das Anthracen oder seine Derivate einerseits leicht aus Benzolabkömmlingen entstehen, welche wie das *o*-Methyl-diphenylmethan die zwei äusseren Ringe des Anthracens fertig gebildet enthalten, und wie sich das Acridin aus analogen stickstoffhaltigen Körpern mit zwei fertig gebildeten Benzolkernen darstellen lässt, so konnte man hoffen, das α -Chinochinolin aus einer Substanz zu gewinnen, welche einen Pyridin- und einen Benzolring enthält und welche die Bedingungen zur Herstellung eines zwischen diesen beiden Ringen eingebetteten zweiten Pyridinringes erfüllt.

Ein solcher Körper wäre z. B. das β -*o*-Amidobenzoyl- α -Chlorpyridin oder in letzter Instanz α -Chlorpyridin und Anthranilsäure. An Stelle des α -Chlorpyridins wählte ich die α' -Chlornicotinsäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 16. ²⁾ Ann. d. Chem. 279, 20.