

metrischen Stickstoff besondere Bedingungen erforderlich sind, mit deren Ermittlung wir noch beschäftigt sind. Bemerkenswerth ist, dass dasselbe asymmetrische Salz mit ganz verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten erzeugt werden kann.

Gleichzeitig sind Versuche im Gange, um eine Spaltung des asymmetrischen Jodides in seine activen Componenten nach der Pope'schen Methode zu bewirken: die Molekulargrösse differirt nämlich nur wenig von derjenigen des ersten Ammoniumsalzes¹⁾, welches seine optische Activität nachweislich der Gegenwart eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdankt.

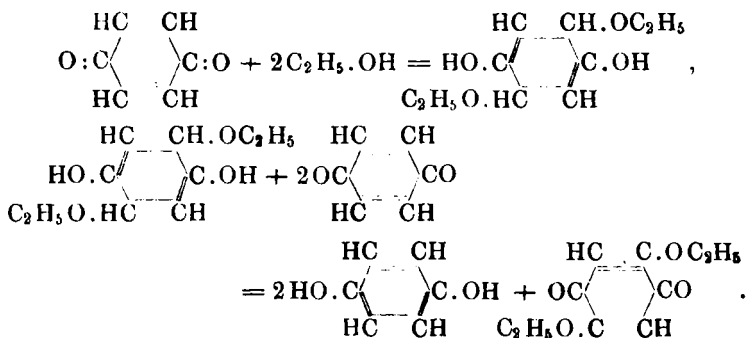
Hrn. Dr. A. Fock danken wir auch an dieser Stelle für seine oft bewährte Hülfe bei krystallographischen Untersuchungen.

601. E. Knoevenagel und C. Büchel:
Ueber die Anlagerung einiger Alkohole an Chinon²⁾.

(Eingegangen am 26. November 1901.)

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass verschiedene primäre Alkohole, wenn sie mit Chinon bei Gegenwart von Chlorzink erhitzt werden, sich an das Chinon unter gleichzeitig verlaufender Oxydation anlagern, ähnlich wie bei der Bildung von Dianilidochinon aus Chinon und Anilin.

Die Reaction verläuft beim Aethylalkohol nach analogen Beobachtungen über Additionen an Körper mit sogenannten benachbarten Doppelbindungen³⁾ und über Oxydationswirkung des Chinons wahrscheinlich in folgenden Phasen:



¹⁾ *d*- und *l*-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid $[\alpha]_D = +55.4^0$ bzw. -53.4^0 ; vergl. W. J. Pope und A. W. Harvey, Transactions Chemical Society 79, 828 ff [1901].

²⁾ C. Büchel, Dissertation Heidelberg 1901.

³⁾ Vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87.

I. 2.5-Diäthoxy-1.4-chinon, $C_6H_2O_2(O.C_2H_5)_2$.

5 g Chinon wurden mit 24 g Alkohol, in welchem 6 g geschmolzenes Chlorzink gelöst waren, eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach kurzer Zeit färbt sich das Gemisch dunkelbraun. Der im Steigrohr condensirte Alkohol ist anfangs durch Chinon gelb gefärbt, später (nach 20–30 Minuten) farblos.

Beim Erkalten erhält man einen dunkel gefärbten Krystallbrei, der aus Alkohol nach Behandlung mit Thierkohle in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 183° krystallisirt. Der Körper sublimirt beim Erhitzen grösstentheils unzersetzt unter Verbreitung eines vanillinartigen Geruches. Mit überhitzten Wasserdämpfen ist er flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Rothfärbung.

Aus der von der Darstellung zurückgebliebenen Mutterlauge krystallisirten beim Stehenlassen an der Luft noch weitere Mengen. Die Ausbeute an Rohproduct betrug durchschnittlich aus 5 g Chinon 2.8 g Diäthoxychinon, statt nach der oben gegebenen Bildungs-gleichung 3.02 g. Die Löslichkeit des Diäthoxychinons sowie der im Folgenden beschriebenen Körper ist in einer Tabelle am Schluss der Abhandlung angegeben.

Nach Analyse und Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem von Nietzki und Rechberg auf anderem Wege erhaltenen Diäthyläther des *p*-Dioxychinons¹⁾.

0.1220 g Subst.: 0.2728 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1504 g Subst.: 0.3374 g CO_2 , 0.0830 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. > 60.99, 61.19, > 6.08, 6.13.

Molekulargewichtsbestimmung

durch Gefrierpunktsniedrigung: Eisessig (Constante 39) 16.49 g.			
Subst.	0.2782 g	0.5755 g	0.7220 g
Beobachtete Erniedrigung	0.35 ⁰	0.74 ⁰	0.91 ⁰
Gefundenes Molekulargewicht	188	184	188
Berechnetes Molekulargewicht für $C_{10}H_{12}O_4$ 196.			

Das bei der Reaction gebildete Hydrochinon konnte aus der Mutterlauge als solches, oder besser noch nach der Oxydation als Chinon gewonnen werden.

Aus der Mutterlauge von 5 g Chinon wurden durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Ausschütteln der Aetherlösung mit Alkali, Uebersättigen der Kalilösung mit Salzsäure, Ausschütteln der Säurelösung mit Aether und Verdunstenlassen des Aethers ungefähr 2.5 g Hydrochinon erhalten, während nach der Theorie 3.4 g entstehen mussten.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1213 [1890].

Bei einem anderen Versuche wurde in der Mutterlauge von 10 g Chinon, nach Abdestilliren des Alkohols, das entstandene Hydrochinon durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure in Chinon verwandelt, das Chinon nach dem Abdestilliren mit Wasserdampf ausgeäthert und der Aether verdunstet. Es hinterblieben 4.8 g Chinon, während die berechnete Menge 6.6 g beträgt.

Versuche, die Condensation von Alkohol und Chinon ohne Chlorzink, oder unter Ersatz des Chlorzinks durch Calcium-, Magnesium- oder Cadmium-Chlorid zu erreichen, schlugen fehl. Verschiedene Versuche, das gebildete Hydrochinon während der Reaction durch Zusatz von Oxydationsmitteln wieder in Chinon zu verwandeln und dadurch die Ausbeute an Diäthoxychinon zu erhöhen, hatten keinen Erfolg.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Diäthoxychinon nach Nietzki und Rechberg einmal verseift zu Dioxychinon und zweitens reducirt zu Diäthoxyhydrochinon.

2.5-Dioxy-1.4-chinon, $C_6H_2O_2(OH)_2$.

Erhitzt man das *p*-Diäthoxychinon mit einer ziemlich concentrirten Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd bis zur Lösung, so scheiden sich beim Erkalten schöne ziegelrothe Nadeln des Kaliumsalzes ab. Aus der Mutterlauge kann durch Zugabe einiger Stücke festen Aetzkalis noch eine weitere Menge des Kaliumsalzes erhalten werden.

Das Kaliumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die rothe Farbe der Lösung schlägt in gelb um, und es scheiden sich kleine gelbe Nadeln des *p*-Dioxychinons aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das so erhaltene *p*-Dioxychinon sublimirt bei 215–220° unter theilweiser Zersetzung und hat den Charakter einer starken zweibasischen Säure, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.

0.1893 g Sbst.: 0.3597 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1684 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$C_6H_4O_4$. Ber. C 51.43, H 2.86.

Gef. » 51.82, 51.41, » 3.23, 3.29.

In ammoniakhaltiger Atmosphäre färbt sich das *p*-Dioxychinon sehr schnell roth unter Bildung des Ammoniumsalzes.

Beim Kochen mit Anilin ging das *p*-Dioxychinon, den Angaben von Nietzki und Schmidt¹⁾ entsprechend, in *p*-Dianilidochinon über, welches in rothbraunen, schwach metallisch glänzenden Schuppen sublimirte und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe auflöste.

Auch das Silbersalz wurde in Uebereinstimmung mit Nietzki und Schmidt's²⁾ Angaben als ein in Wasser unlöslicher, brauner Niederschlag erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1655 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 21, 2376 [1888].

III. 2.5-Dibenzoyldioxy-1.4-chinon, $C_6H_2O_2(O.CO.C_6H_5)_2$.

2 g *p*-Dioxychinon wurden mit einem geringen Ueberschuss der berechneten Menge Benzoylchlorid bis zur Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich 3.5 g eines Körpers in kleinen, gelben Blättchen aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Essigsäure einen Schmelzpunkt von 174° zeigen. Durch Kochen mit Alkalien wird er in Benzoëssäure und Dioxychinon zerlegt. Mineralsäuren zersetzen ihn beim Erhitzen.

0.1089 g Sbst.: 0.2750 g CO_2 , 0.0356 g H_2O .

$C_{20}H_{12}O_6$. Ber. C 68.96, H 3.44.

Gef. » 68.87, » 3.63.

IV. 2.5-Diäthoxyhydrochinon, $C_6H_2(OH)_2^{1.4}(O.C_2H_5)_2^{2.5}$.

Aus dem oben beschriebenen Dioxychinon entstand durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung nach den Angaben von Nietzki und Rechberg das 2.5-Diäthoxyhydrochinon in nahezu theoretischer Ausbeute, welches aus Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 138° krystallisirte. Durch Eisenchloridlösung und auch schon durch längeres Liegen an der Luft wird es wieder zu Diäthoxychinon oxydirt. Beim Kochen mit Wasser verbreitet das Diäthoxyhydrochinon einen starken, an Vanilliu erinnernden Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit grüner Farbe.

0.1989 g Sbst.: 0.4425 g CO_2 , 0.1293 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.60, H 7.07.

Gef. » 60.67, » 7.22.

Auch das Diacetylderivat (Schmp. 148°) entspricht den Angaben von Nietzki und Rechberg.

V. 2.5-Dimethoxy-1.4-chinon, $C_6H_2O_2(O.CH_3)_2$.

5 g Chinon wurden mit 24 g Methylalkohol, in welchem 6 g geschmolzenes Chlorzink gelöst waren, ebenso wie beim *p*-Diäthoxychinon erhitzt und lieferten im Durchschnitt 2.5 g des Dimethoxychinons. Der Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die schon von Nietzki und Rechberg angegebenen Eigenschaften: er zersetzte sich im Schmelzpunktröhrchen bei etwa 220° , sublimirte grösstentheils unzersetzt unter Verbreitung eines schwachen vanillinartigen Geruches und lieferte bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das in farblosen, langgestreckten Blättchen krystallisirende *p*-Dimethoxyhydrochinon vom Schmp. 166° . Beim Kochen mit Alkali entstand das schon beschriebene *p*-Dioxychinon.

Die Analyse des zwei Mal aus Alkohol krystallisirten und dann durch Sublimation gereinigten Dimethoxychinons führte zu folgenden Werthen:

0.1103 g Sbst.: 0.2310 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.11, 57.10, » 5.08, 4.96.

VI. 2.5-Dipropoxy-1.4-chinon, C₆H₂O₂(O.C₃H₇)₂.

5 g Chinon wurden mit 24 g Propylalkohol, in welchem 6 g geschmolzenes Chlorzink gelöst waren, eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und lieferten durchschnittlich 2.4 g (entsprechend 70 pCt. der Theorie) des *p*-Dipropoxychinons, welches aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmp. 187° krystallisirt. Auch dieser Körper verbreitet beim Erhitzen einen schwachen Vanillingeruch. Durch Kochen mit Alkalien liefert er *p*-Dioxychinon. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit rother Farbe.

0.1015 g Sbst.: 0.2401 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0929 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.51, 64.11, » 7.46, 7.39.

VII. 2.5-Dipropoxyhydrochinon, C₆H₂(OH)₂^{1.4}(O.C₃H₇)₂^{2.5}.

Wird *p*-Dipropoxychinon mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, so erhält man in quantitativer Ausbeute das *p*-Dipropoxyhydrochinon, welches aus Ligroïn in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 95° krystallisirt. Durch Oxydationsmittel, sowie schon beim längeren Liegen an der Luft geht es in das zugehörige Chinonderivat über. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe.

0.1754 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₄. Ber. C 63.72, H 7.96.

Gef. » 63.64, » 8.11.

Löslichkeit der Körper I—VII.

[k = kalt, w = warm, sll = sehr leicht löslich, ll = leicht löslich, l = löslich, wl = wenig löslich, swl = sehr wenig löslich, unl = unlöslich.]

	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	k	w	k	w	k	w	k	w	k	w	k	w	k	w
Aceton . . .	sll	sll	—	—	swl	wl	ll	sll	wl	l	l	sll	ll	sll
Aether . . .	swl	l	swl	l	unl	unl	swl	l	unl	swl	swl	wl	l	sll
Alkohol . .	wl	sll	wl	ll	unl	swl	wl	sll	swl	l	wl	ll	l	sll
Benzol . . .	wl	ll	—	—	unl	wl	wl	ll	unl	swl	wl	ll	wl	sll
Chloroform.	wl	ll	unl	swl	wl	l	l	sll	swl	wl	ll	sll	ll	sll
Essigsäure .	l	sll	l	sll	swl	l	wl	sll	l	ll	l	sll	wl	sll
Essigester .	ll	sll	—	—	swl	l	l	sll	swl	l	l	sll	ll	sll
Ligroïn . .	unl	unl	unl	unl	unl	unl	unl	swl	unl	unl	unl	swl	swl	sll
Wasser . . .	wl	l	—	—	unl	unl	wl	l	unl	swl	unl	swl	swl	l

Einige weitere Versuche zeigten, dass auch Isobutylalkohol und Gährungs-Amylalkohol, unter den gleichen Bedingungen wie oben, mit Chinon reagiren. Die Einwirkung ist jedoch bedeutend träger, sodass man mehrere Stunden im Oelbade kochen muss, bis der Rücklauf nicht mehr durch Chinon gelb gefärbt ist. Man erhält so in beiden Fällen ziemlich dunkle, zähe Flüssigkeiten, aus welchen sich erst nach einigen Tagen ganz geringe Mengen Krystalle abscheiden. Erhitzt man auf niedrigere Temperatur und mit wenig Chlorzink, so tritt das Chinon überhaupt nicht in Reaction.

Ebenso wurde festgestellt, dass sich der Isopropylalkohol, das Trimethylcarbinol und das Amylenhydrat unter den angeführten Versuchsbedingungen dem Chinon gegenüber ganz indifferent verhalten.

Es scheint danach, als ob nur die primären Alkohole in der erwähnten Weise mit Chinon reagirten, und dass die Reaction um so träger verläuft, je höher-molecular die Alkohole sind.

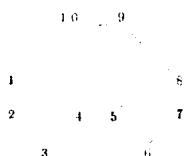
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

602. R. Pschorr: Ueber einige Phenanthrenderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. November 1901.)

Von den fünf möglichen Mono-Oxyderivaten des Phenanthrens sind bisher drei in Form ihrer Methyläther durch Aufbau des Phenanthrenmoleküls aus Benzolderivaten von mir erhalten und beschrieben worden. Es sind dies die Methyläther des 1-, 3- und 4-Phenanthrols¹⁾,



Da eine Substitution an den Brückenkohlenstoffen (9 und 10) leicht durch Oxydation zum Phenanthrenchinon ermittelt werden kann, so fehlte bisher nur noch das in Stellung 2 gleichsubstituierte Phenanthren, um eine vollständige Grundlage zu schaffen, auf welche sich der Constitutionsbeweis für eine Reihe von Monoderivaten des Phenanthrens, wie Sulfosäuren, Amino- und Nitro-Verbindungen gründen liess. Diese Lücke soll durch die in Nachfolgendem beschriebene Dar-

¹⁾ Diese Berichte 33, 162, 1821, 1826 [1900].