

dem Meere im Sonnenlichte allmählich violett gefärbt hatten. Auch diese Gläser enthielten Mangan; das in ihnen vorhandene Gemisch von Ferri- und Mangano-Silicat geht unter dem Einfluss des an chemisch wirksamen Strahlen reichen Sonnenlichtes jener Höhen über in ein Gemisch von Ferro- und Mangani-Silicat. Letzteres ist violett, ihm verdankt das Glas seine Färbung.

Diese von Crookes gegebene Erklärung dürfte auch für die von mir beobachteten Färbungen zutreffen; denn die Glassorten, die sich färbten, sind alle manganhaltig, und die Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe ist reich an chemisch wirksamem, ultraviolettem Licht.

Die Farbe meiner Gläser verschwindet rasch, wenn man bis zum Erweichen erhitzt, und lässt sich nach dem Abkühlen durch erneute Bestrahlung wieder hervorrufen. Dass es sich bei der Färbung um eine Wirkung handelt, die nur der kurzwellige Theil der Strahlung auszuüben vermag, habe ich dadurch nachgewiesen, dass ich Theile der Glasstücke bei der Bestrahlung durch dünne Glimmerblättchen abblendete. Hinter dem Glimmer blieb das Glas ungefärbt, der Glimmer selbst schien unverändert. Violettfärbung des Glases ist bei gebrauchten Röntgen-Röhren bekannt, auch sie dürfte der Einwirkung des im Innern entstehenden ultravioletten Lichtes¹⁾ auf das manganhaltige Glas zuzuschreiben sein. Vielleicht steht ferner die durch Radiumstrahlung erzeugbare Violettfärbung im Zusammenhang einerseits mit dem Mangan Gehalt des Glases, andererseits mit einer primär oder secundär entstehenden, kurzwelligen Strahlung.

Berlin, im Februar 1905.

168. William A. Noyes und Howard W. Doughty:
Berichtigung betreffs Dimethyl- und Trimethyl-Adipinsäure²⁾.

(Eingegangen am 25. Februar 1905.)

Vor einiger Zeit³⁾ hat der Eine von uns die Synthese der angeblichen β, β -Dimethyl- und α, β, β -Trimethyl-Adipinsäuren ausgeführt. Neulich hat nun Blanc⁴⁾ die erste von diesen Säuren auf andere Weise erhalten. Seine Säure hat ganz andere Eigenschaften

¹⁾ Vergl. Goldstein, diese Berichte 36, 3042–3046 [1903].

²⁾ Diese Arbeit ist mit Hilfe der Carnegie-Institution ausgeführt.

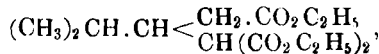
³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 392 [1901].

⁴⁾ Compt. rend. 137, 800 [1904].

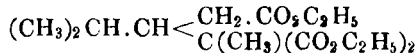
als die unserige, und er hat die Vermuthung ausgesprochen, dass bei unserer Synthese eine molekulare Umlagerung stattgefunden habe.

Bei der Durchsicht der Litteratur haben wir gefunden, dass unsere angebliche β, β -Dimethyladipinsäure bei derselben Temperatur wie die β -Isopropyl-glutarsäure schmilzt, und dass auch der Schmelzpunkt der angeblichen α, β, β -Trimethyladipinsäure mit dem der *cis*- α -Methyl- β -Isopropyl-glutarsäure identisch war.

Bei unserer Synthese könnte die β -Isopropyl-glutarsäure auf folgende Weise gebildet werden: Chlorisocaproneester, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, müsste beim Kochen mit Natrium-Malonsäureester Chlorwasserstoff verlieren und Pyroterebinsäureester geben; dieser müsste dann ein Molekül des Natrium-Malonsäureesters addiren unter Bildung eines Natriumderivats des Esters:



worauf durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd die β -Isopropyl-glutarsäure gebildet würde. Ferner müsste aus diesem Ester durch Natriummethylat und Methyljodid der Ester:



gebildet werden, welcher dann in derselben Weise α -Methyl- β -Isopropylglutarsäure geben würde.

Wir haben jetzt folgende neue Versuche mit unserer angeblichen β, β -Dimethyladipinsäure gemacht. Durch Behandlung mit Acetylchlorid haben wir ein flüssiges Anhydrid erhalten. Das Anhydrid der β -Isopropyl-glutarsäure ist ebenfalls flüssig, während eine wahre Dimethyladipinsäure ein Anhydrid nicht geben dürfte.

Aus dem Anhydrid und Anilin haben wir das Anilinsalz der Anilsäure bereitet. Dieses schmolz bei 124° .

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. Ber. N 8.20. Gef. N S.14, S.16.

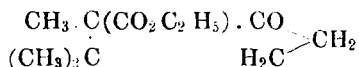
Die freie Anilsäure schmolz bei 121° , derselben Temperatur, welche Howles, Thorpe und Udall¹⁾ für die Anilsäure der β -Isopropyl-glutarsäure angegeben haben.

Ohne Frage sind daher die angeblichen Dimethyl- und Trimethyl-Adipinsäure nichts anderes als β -Isopropyl- und α -Methyl- β -isopropyl-Glutarsäure. Die neue Säure von Blanc ist sicher die wahre β, β -Dimethyladipinsäure, aber die reine α, β, β -Trimethyladipinsäure ist noch nicht bekannt.

Es soll hinzugefügt werden, dass, nachdem die frühere Mittheilung über die angebliche Dimethyl- und Trimethyl-Adipinsäure veröffentlicht

¹⁾ Howles, Thorpe und Udall, Journ. chem. Soc. (London) 77, 942.

war, der Eine von uns über ein Jahr bei vergeblichen Versuchen, ein Campherderivat aus jener angeblichen α, β, β -Trimethyladipinsäure zu bekommen, verloren hat. 5 g dieser schwer zugänglichen Säure wurden bereitet und ihr Ester mit Natriumdraht und Toluol erwärmt, damit wennmöglich der Ester



entstand. Auch eine ähnliche Condensation mit dem Ester der angeblichen β, β -Dimethyladipinsäure wurde versucht. Der Grund für das Misslingen dieser Experimente ist somit klar. Auch wurde zu jener Zeit die Möglichkeit, dass die Säuren in Wirklichkeit Isopropyl-glutarsäuren wären, in Betracht gezogen; aber dies war sehr unwahrscheinlich wegen der erfolgreichen Synthese des Trimethylcyclopentanons aus einer Trimethyladipinsäure, welche auf eine ähnliche Weise bereitet war¹⁾. Man könnte vielleicht glauben, dass die Richtigkeit dieser Synthese durch die Thatsachen, welche in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden, fraglich geworden sei. Beim Lesen jener Mittheilung sieht man aber, dass für die erfolgreiche Synthese Bromisocaproneester statt des Chlorisocaproneesters gebraucht worden war, welch' Letzterer die Isopropyl-glutarsäure gegeben hat. Auch war die rohe Trimethyladipinsäure mit Kalk gemengt und das Gemisch destillirt worden. Bei der Destillation des Ketons und Krystallisation des Oxims waren die Zersetzungsproducte der Methyl-isopropyl-glutarsäure beseitigt und das Oxim des Trimethylcyclopentanons in reiner Form gewonnen worden. Die Eigenschaften des Oxims und, im besonderen, die Thatsache, dass ein Gemisch des synthetischen Oxims und des aus Campher erhaltenen Oxims bei genau derselben Temperatur wie diese allein schmolz, stellte die Identität des synthetischen Oxims ausser Frage.

¹⁾ Diese Berichte 33, 54 [1900]; Amer. chem. Journ. 23, 128. In einer Mittheilung, welche im Jahre 1903 veröffentlicht ist [Proc. chem. Soc. (London) 19, 61; Chem. News 87, 140], haben W. H. Perkin und J. F. Thorpe behauptet, dass ihre Synthese von α - und β -campholytischer Säure die erste Synthese einer Verbindung sei, bei welcher der Trimethylcyclopentan-Ring aus Campher erhalten wurde. Ich habe sogleich an Prof. Perkin geschrieben und ihn an meine Synthese erinnert, welche drei Jahre früher veröffentlicht war. Er hat meinen Anspruch auf Priorität anerkannt und versprochen, in seiner ausführlichen Mittheilung auf dieses Versehen hinzuweisen. In seiner ausführlichen Mittheilung (Journ. chem. Soc. (London) 85, 128 [1904]) hat er zwar die irrige Behauptung nicht wiederholt, aber keine Berichtigung derselben eingefügt. Nach weiterem Briefwechsel hat Prof. Perkin sich einverstanden erklärt, dass ich selber die Berichtigung machen sollte.

Das Dimethyleycancarboxäthylcyclopentanon¹⁾ und das Dimethyldicarboxäthylcyclopentanon²⁾ haben, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Structur, welche der Eine von uns ihnen zugeschrieben hat. Anderenfalls würde es schwer sein, die Verseifungsproducte dieser Verbindungen zu verstehen.

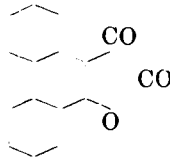
Johns Hopkins University, Baltimore. Bureau of Standards, Washington.

169. Richard Meyer und Oskar Spengler:

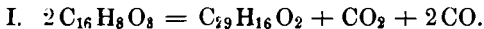
Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 23. Februar 1905.)

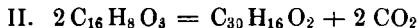
Vor einigen Wochen machten wir die Mittheilung³⁾, dass bei etwa sechsständigem Kochen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Kali ein gelbrother lactonartiger Körper, $C_{16}H_8O_3$, entsteht, für welchen wir die Formel:



wahrscheinlich gemacht haben. Darnach stellt er sich als das Lacton einer Oxyphenanthrylgyoxylsäure, $C_{16}H_{10}O_4$, dar. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt er Kohlensäure und Kohlenoxyd und verwandelt sich in eine hoch schmelzende, sehr schwer lösliche Substanz, deren Elementaranalysen die Wahl zwischen den Formeln $C_{30}H_{16}O_2$ und $C_{29}H_{16}O_2$ liessen. Der Schmelzprocess könnte hier nach im Sinne der Gleichung I vor sich gehen:



Die Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd spricht zunächst für diese Annahme. Daneben könnte sich aber auch der Vorgang II abspielen:



und das Schmelzproduct ein Gemisch von $C_{30}H_{16}O_2$ und $C_{29}H_{16}O_2$ sein.

Wir haben diese in der ersten Abhandlung offen gelassene Frage inzwischen zur Entscheidung gebracht, und zwar durch die quantitative Bestimmung der beim Schmelzen entwickelten Gase.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 22, 260.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 23, 396.

³⁾ Diese Berichte 38, 440 [1905].