

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.

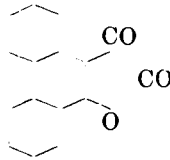
Johns Hopkins University, Baltimore. Bureau of Standards, Washington.

169. Richard Meyer und Oskar Spengler:

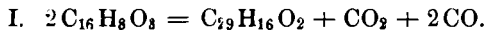
Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 23. Februar 1905.)

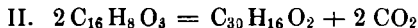
Vor einigen Wochen machten wir die Mittheilung³⁾, dass bei etwa sechsständigem Kochen von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Kali ein gelbrother lactonartiger Körper, $C_{16}H_8O_3$, entsteht, für welchen wir die Formel:



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].

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde eine gewogene Menge des Körpers $C_{16}H_8O_3$ in ein U-Rohr gebracht, dessen unterer Theil in einem Bade von Wood'scher Legirung auf etwa 410° erhitzt wurde. Während dessen leitete man einen langsamen Strom trocknen Wasserstoffs durch den Apparat. Das Gas passirte dann eine als Vorlage für sublimirende Substanz dienende leere Röhre, darauf ein Chlorcalciumrohr, einen in üblicher Weise beschickten Kaliapparat und schliesslich noch 2 Chlorcalciumröhren. Da das erste Chlorcalciumrohr bei mehreren Versuchen keine Gewichtsveränderung zeigte, so wurde es später fortgelassen. Der Kaliapparat und die beiden ihm angeschlossenen Chlorcalciumröhren wurden vor und nach dem Versuche gewogen. Bei einigen Bestimmungen wurde auch das leere, sowie das beschickte U-Rohr vor und nach dem Versuche gewogen, desgleichen die Vorlage, um so den Gewichtsverlust beim Schmelzen zu ermitteln und dadurch eine Controlle zu gewinnen.

Bei der Bestimmung des Kohlenoxyds wurde die Erhitzung in derselben Weise vorgenommen. Diesmal aber wurde die Operation im Kohlensäurestrom ausgeführt und das entwickelte Gas in einem Schiff'schen Azotometer über Kalilauge (1:2) aufgefargen und gemessen¹⁾. Nach Beendigung des Versuches überzeugten wir uns, dass das gemessene Gas, als es aus dem Apparate ausströmte und entzündet wurde, mit der charakteristischen Kohlenoxydflamme brannte. In einem Falle liessen wir, statt das Gas anzuzünden, den grössten Theil in eine Messröhre von 25 ccm Inhalt übertreten, sodass diese vollständig gefüllt war. Als es darin mit salzsaurer Kupferchlorürlösung behandelt wurde, verschwand es bis auf eine kleine Blase, deren Volumen auf etwa 0.2 ccm geschätzt wurde. Sie bestand jedenfalls aus Luft, herrührend aus dem Kohlensäurestrom, wie es ja auch bei jeder Stickstoffbestimmung beobachtet wird. Der dadurch bedingte Fehler liegt durchaus innerhalb der zu erreichenden Genauigkeit. Bemerkt sei noch, dass bei dem letzten Versuche das zur Bereitung der Kalilauge und der Kupferlösung dienende Wasser, ebenso wie das beim Ueberführen des Gases in die Messröhre benutzte, vorher ausgekocht worden war; ohne diese Vorsicht war der Luftrückstand grösser.

0.4760 g Sbst.: 0.0422 g CO_2 , 0.0962 g Gewichtsverlust. — 0.5102 g Sbst.: 0.0452 g CO_2 , 0.1035 g Gewichtsverlust. — 0.4786 g Sbst.: 44.6 ccm CO (18° , 768 mm). — 0.4034 g Sbst.: 39.0 ccm CO (23° , 768 mm). — 0.3410 g Sbst.: 33.4 ccm CO (16° , 768 mm), 0.0692 g Gewichtsverlust.

In Procenten des angewandten Körpers $C_{16}H_8O_3$:

$C_{30}H_{16}O_2$.			
Ber. CO_2	17.74,	CO —	Gew.-Verl. 17.74.
$C_{26}H_{16}O_2$.			
Ber. CO_2	8.87,	> 11.29,	> 20.16.
Gef. »	8.87, 8.86,	> 10.93, 11.07, 11.55,	> 20.02, 20.28, 20.29.

) Bei der Reduction des gemessenen Kohlenoxydvolumens wurden die in Landoldt-Börnstein's physikalisch-chemischen Tabellen (II. Aufl., S. 68) enthaltenen Angaben über die Dampfspannung der Kalilauge von 32.9 pCt. benutzt.

Das Ergebnis dieser Versuche widerlegt die Vermuthung, dass bei der Schmelzung ein Gemisch der beiden Körper $C_{30}H_{16}O_2$ und $C_{29}H_{16}O_2$ entsteht. Vielmehr verläuft der Process glatt im Sinne der obigen Gleichung I und sein einziges Product ist das Dibiphenylpyron, $C_{29}H_{16}O_2$.

Uebrigens hat sich bei häufigen Umkrystallisationen niemals die Spur einer fassbaren Beimengung gezeigt; dagegen wurde durch dieselben die gelbe Farbe des Schmelzproductes immer blasser. in einem Falle verschwand sie sogar vollständig. Der Körper ist daher im völlig reinen Zustande farblos, ebenso wie sein Urbild, das Xanthon. Dabei fand sich dann weiter, dass die Fluorescenz in farblosen Lösungsmitteln, wie Aethylbenzoat, zart blau ist; auch in der Farbe der Fluorescenz schliesst sich also die Verbindung dem Xanthon an. Die Schwefelsäurelösung dagegen ist gelb, und mit dieser Farbe combinirt sich das blaue Fluorescenzlicht zu Grün.

Der wiederholt aus Nitrobenzol und schliesslich aus Aethylbenzoat umkrystallisirte, nahezu farblose Körper wurde dann noch einmal im Dennstedt'schen Apparate analysirt:

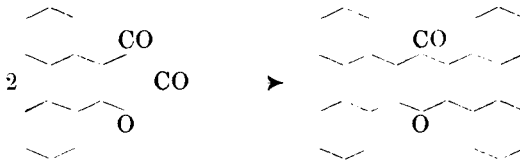
0.2090 g Sbst.: 0.6734 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

$C_{30}H_{16}O_2$. Ber. C 88.20, H 3.92.

$C_{29}H_{16}O_2$. » » 87.87, » 4.04.

Gef. » 87.87, » 4.04.

Der Zusammenschluss von 2 Mol. Oxyphenanthrylglyoxylsäurelacton zum Dibiphenylpyron:



bedingt die Bildung eines Sechsrings aus 2 Fünfringen. Dies könnte im Hinblick auf Baeyer's Spannungstheorie auffallend erscheinen, umso mehr, seitdem als festgestellt gelten muss, dass Benzol bei durchgreifender Hydri rung nicht Hexamethylen giebt, sondern Methylpentamethylen¹⁾. Dabei ist aber zu bedenken, dass die Spannungstheorie streng nur für rein carbocyclische Verbindungen abgeleitet wurde. Die heterocyclischen Systeme schliessen sich diesen, so weit die bisherigen Erfahrungen reichen, wohl im allgemeinen an, aber die ohnedies feineren Unterschiede in der Stabilität zwischen Fünf- und Sechsringen werden sich gewiss etwas abweichend gestalten, wenn Sauerstoff- oder andere elementare Atome an dem Ringschlusse theilhaftig

¹⁾ N. Kijner, Journ. für prakt. Chem. 56, 364 [1897].

sind. Auch charakterisirt sich ja der Lactonring durch seine leichte Aufspaltbarkeit als unbeständig, während dem Pyronringe eine viel grössere Stabilität zukommt; Letztere wird noch erhöht sein, wenn er zwischen so viele symmetrisch angeordnete Benzolkerne eingeklemmt ist wie im Dibiphenylenpyron. In der That lassen die Bindungsverhältnisse leicht erkennen, dass die Verankerung des sechsgliedrigen Pyronringes auch in unserem Falle eine festere ist als im Lactonringe:



Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

170. O. Emmerling: Ueber den Ursprung der Fuselöle.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar 1905.)

Im vierzehnten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte Seite 3535 habe ich über einige vorläufige Versuche über die Fuselölbildung berichtet. Da dieselbe Frage berührende Studien auch von anderer Seite gemacht zu werden scheinen, wie aus einer kurzen Mittheilung von H. Pringsheim im zweiten Hefte dieser Berichte (S. 456) hervorgeht, so sehe ich mich veranlasst, die von mir inzwischen erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.

Zum grössten Theil kann ich meine früheren Angaben nach vielfachen Variationen der Versuchsbedingungen bestätigen; einige die Gährungserreger betreffende Punkte bedürfen jedoch der Ergänzung und Berichtigung.

Was zunächst die früher erhaltenen Fuselöle betrifft, so bin ich inzwischen in den Besitz einer grösseren Menge gelangt, welche die eingehende Untersuchung ermöglichte. Um zu erfahren, ob die Bacterien ausser höheren Alkoholen auch gewöhnlichen Aethylalkohol erzeugen, habe ich nicht nur das sich bei der Destillation des vergohrenen Materials über dem Wasser direct Abscheidende, sondern auch das im Wasser Gelöste untersucht und zu dem Zweck das ganze Destillat mit Kaliumcarbonat versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfand. Aus 16 kg Melasse, welche zunächst stets verwendet wurde, mit 48 pCt. Zucker, wurden 687 g Alkohole erhalten. Es zeigte sich, dass die Melasse auf ca. 10 pCt. Zucker verdünnt werden musste, da bei stär-