

Wir werden diese Reactionen weiter studiren und sind gegenwärtig auch damit beschäftigt, die Bromderivate des *ana*-Oxychinolins und die sich davon ableitenden Chinolone darzustellen und zu untersuchen.

Freiburg i. B., philosophische Abtheilung des Universitätslaboratoriums, März 1905.

221. **W. Scharwin:** Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 7. März 1905.)

Im Heft 2 dieser Berichte (38, 440 [1905]) haben Richard Meyer und Oscar Spengler einen gelben, sauren Körper von der Formel $C_{16}H_8O_3$ beschrieben, den die genannten Herren durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon erhielten.

Ich habe denselben Körper schon seit einiger Zeit in Händen. Er wurde aber in anderer und zwar in folgender Weise dargestellt.

25 g Phenanthrenchinon erhitzt man mit 25 g essigsauerm Natrium und 100 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach einer halben Stunde geht das Chinon in Lösung, die sich zuerst grün, dann intensiv blau und schliesslich olivengrün färbt. Man lässt das Reaktionsgemisch bis zum nächsten Tage stehen, filtrirt dann den ausgeschiedenen Niederschlag von der dunklen, olivengrünen Flüssigkeit ab, wäscht ihn mit etwas Eisessig nach und kocht dann dreimal mit Wasser aus. Der resultirende, hellgraue, krystallinische Niederschlag enthält drei Substanzen. Die eine ist dunkelblau, die beiden anderen sind farblos.

Die erste krystallisirt in undurchsichtigen, bronceglänzenden Rhomboëdern, die sich in Benzol und Homologen, sowie in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösen. Die Lösungen entfärben sich allmählich am Lichte. Diese Substanz entsteht in sehr geringer Quantität und wurde von mir nicht analysirt.

Die zweite Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7O_2$, die Molekularformel $C_{18}H_{14}O_4$, schmilzt bei 202° und ist ihren Eigenschaften nach Hydrophenanthrenchinon-diacetat. Sie löst sich in heissem Alkohol viel leichter als die erste und dritte Substanz und ist auf diese Weise zu isoliren und zu reinigen.

Die dritte Substanz bildet den Hauptbestandtheil des erwähnten hellgrauen Niederschlags. Sie ist farblos, löst sich in heissem Benzol, Toluol, Xylol, in kochendem Eisessig, sehr wenig in Alkohol, garnicht

in Ligroin. Vom blauen Körper kann man die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Xylol trennen. Man bekommt sie dann in Gestalt von farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen; beim Erwärmen aber wird die Substanz in der Nähe von 250° dunkelblau und schäumt dabei auf. Am Lichte färben sich die farblosen Krystalle allmählich gelb, in concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit olivengrüner Farbe.

Die von mir ausgeführten Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalinlösung stimmen genau für die Formel $C_{33}H_{22}O_7$ ¹⁾.

0.1724 g Sbst.: 0.4730 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 0.4729 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

$C_{33}H_{22}O_7$. Ber. C 74.71, H 4.15.
Gef. » 74.84, 74.76, » 3.98, 4.03.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1983 g Sbst.: 24.09 g Naphtalin, $\lambda = 0.11$.
0.3918 » » » » » , » = 0.22.

$C_{33}H_{22}O_7$. Ber. M 530. Gef. M 524, 517.

Wenn man die soeben beschriebene Substanz mit wässriger Natronlauge ($\frac{1}{6}$) einige Stunden erwärmt und die entstandene reingelbe Lösung decantirt und neutralisirt, so bekommt man die von R. Meyer und O. Spengler beschriebene orangefarbene, lactonartige Verbindung $C_{16}H_8O_3$ beinahe in ganz reinem Zustande. Ich habe dieselbe auch nach der Methode der genannten Autoren dargestellt und kann die vollständige Identität ihrer Substanz mit dem von mir erhaltenen Product constatiren.

Meine Analysen brauche ich natürlich nicht anzuführen, die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung aber werden vielleicht nicht überflüssig sein.

0.3924 g Sbst.: 26.7 g Naphtalin, $\lambda = 0.42$.

$C_{16}H_8O_3$. Ber. M 248. Gef. M 245.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Körper $C_{33}H_{22}O_7$ gewinnt man eine hoch orangefarbene, neutrale Substanz, die aus kochendem Eisessig oder Benzol in schönen Nadeln ausfällt, bei 251° unter Gasentwicklung schmilzt und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe sich löst. Der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach besitzt die Substanz die Formel $C_{18}H_{12}O_3$.

0.1489 g Sbst.: 0.4284 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. C 78.27, H 4.35.
Gef. » 78.43, » 4.36.

¹⁾ Es soll hier bemerkt sein, dass die Formel $C_{33}H_{20}O_7$ ebenfalls mit den angeführten Analysendaten vereinbar ist.

Molekulargewichtsbestimmung:0.2645 g Sbst.: 29.92 g Naphtalin, $\lambda = 0.23$. $C_{18}H_{12}O_3$. Ber. M 276. Gef. M 269.

Ich publicire dieses ziemlich rohe Material, um mein Interesse an der im Titel bezeichneten Reaction zu begründen. Ich möchte dieselbe auch weiter verfolgen und hoffe, dass die HH. R. Meyer und O. Spengler dadurch in ihren schönen Untersuchungen nicht gestört werden.

Laboratorium der Technischen Hochschule zu Moskau.

222. H. Fecht: Ueber den Halbaldehyd der Maleinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]

(Eingegangen am 11. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der Halbaldehyd der Maleinsäure ist von Limpricht¹⁾ als un-
deutlich krystallisirendes Oel beschrieben worden, dessen Schmelzpunkt
nicht bestimmt werden konnte. Indessen liefert Limpricht's Dar-
stellungsmethode — Oxydation von Brenzschleimsäure mit Brom in
wässriger Lösung — schlechte und unsichere Resultate, sodass später
weder v. Baeyer²⁾ noch Hill³⁾ nach jenen Angaben die Aldehyd-
säure wieder gewinnen konnten. Folgende Verbesserung des Verfahrens
hat jetzt diesen Körper der weiteren Untersuchung zugänglich gemacht.

Zu 10 g Brenzschleimsäure in 600 ccm Wasser giebt man bei 0° auf
einmal eine Lösung von 29 g Brom und 21 g Aetzkali in 200 ccm Wasser. Nach
eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung, die mit Mineral-
säuren keine Bromabscheidung mehr giebt, auf 30° erwärmt, mit Natrium-
sulfat gesättigt und etwa 20 Mal mit 150 ccm Aether ausgezogen.

Der im Vacuum bei 80° getrocknete Aetherrückstand erstarrt beim Ab-
kühlen zu einer harten Krystallkruste (ca. 7—8 g), die bei 0.1—0.3 mm Druck
aus dem Wasserbade destillirt wird. Dabei muss zwischen Destillirkolben und
Quecksilberpumpe eine lange Schicht Aetzkali und ein mit P_2O_5 beschicktes
Rohr eingeschaltet werden.

Zwischen 70° und 100° Badtemperatur gehen 6 g eines sofort
in der Vorlage erstarrenden, schwach grüngelblichen Oels über, das, in
wenig Aether gelöst und mit etwa 20 ccm Benzol versetzt, 3 g völlig rei-
nen Aldehyds in flachen Nadeln liefert. Scbmp. 55°, Sdp. ca. 145° bei
10 mm Druck (schwache Zersetzung). Die Krystalle sind in dicker
Schicht, in concentrirter wässriger oder ätherischer Lösung und im

1) Ann. d. Chem. **165**, 285 [1873]. 2) Diese Berichte **10**, 1362 [1877].

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 650 [1897].