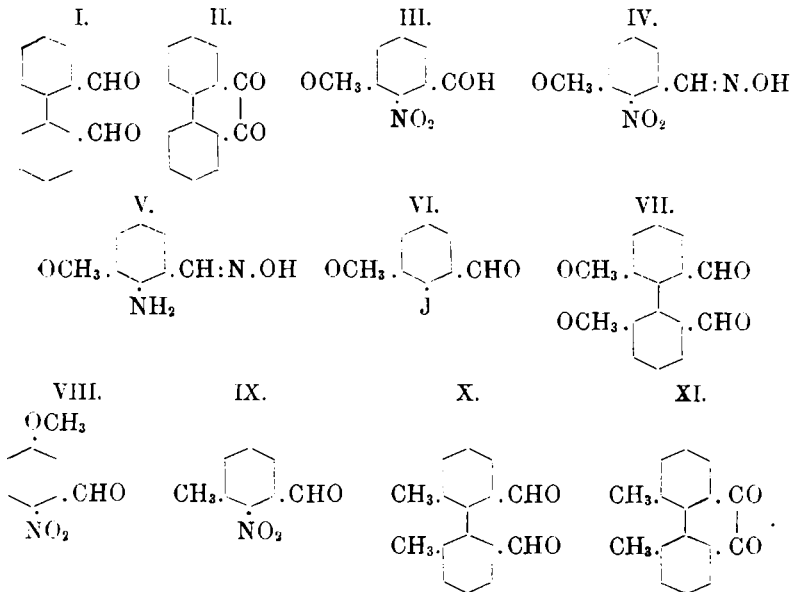


143. Fritz Mayer: Aufbau von Phenanthrenchinsonen <sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Labor. des Physik. Vereins u. d. Akademie zu Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 30. März 1912.)

Gelegentlich von Versuchen, welche die Darstellung von Kohlenwasserstoffen betrafen, habe ich den Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (I) erhalten und ihn, da er nur ein Zwischenprodukt in meiner Arbeit <sup>2)</sup> bildete, lediglich als Oxim gekennzeichnet. Inzwischen ist mir die Reindarstellung dieser Substanz (nach Ullmanns Vorschrift für den stellungs-isomeren Körper) mit Leichtigkeit gelungen.

Ich habe nunmehr die Einwirkung von alkoholisch-wäßriger Cyankalium-Lösung auf diesen Körper untersucht. Tatsächlich kommt auch eine Art von Benzoin-Kondensation zustande. Man erhält ein grünes, amorphes Produkt, das beim Lösen in Eisessig sofort in Phenanthrenchinson (II) übergeht.



Ein Versuch, diese Reaktion auf Methoxy-diphenyl-dialdehyde zu übertragen, ist gescheitert. Zwar ist die Darstellung eines

<sup>1)</sup> Als ich zufällig im Oktober v. J. Hrn. Professor Scholl von der Auffindung dieser Phenanthrenchinson-Synthese brieflich Kenntnis gab, erwiderte er mir, daß die gleiche Synthese von ihm im Wintersemester 1910/11 ausgeführt, aber noch nicht veröffentlicht sei.

<sup>2)</sup> B. 44, 2304 [1911].

dieser Dialdehyde (VII), wenn auch in recht schlechter Ausbeute gelungen (III, IV, V, VI).

Die Verwandlung des Methoxy-nitro-aldehydes, von welchem ich zu diesem Zwecke ausging, ins Oxim (IV) erwies sich als nötig, weil schon von der Darstellung des *o*-Amino-benzaldehyds aus *o*-Nitrobenzaldehyd die Unbeständigkeit solcher Körper bekannt ist, in welchen Amino- und Aldehydgruppe benachbart sind. Zur Reduktion der Nitrobenzaldoxime war nun die Verwendung von Eisenvitriol, für die ich 3 Beispiele bringe (IV, VIII, IX), ungemein zweckmäßig und bequem. Man muß nur zur Erzielung guter Ausbeuten beachten, die Einwirkung in der Kälte vor sich gehen zu lassen, Kali oder Natron (der Hydroxylgruppe halber) zu verwenden, stets für geringen Überschuß des Alkalis zu sorgen und endlich die reduzierte Lösung mit Kohlensäure zu fällen. Auch ist es angebracht, die alkalische Lösung des Oxims zu der schon erfolgten Fällung des Eisensulfats mit Alkali zu geben. Als einzigen Übelstand muß man dann die schwerere Filtrierbarkeit des in der Kälte gebildeten Ferrihydroxydes mit in Kauf nehmen. Die Bildung des Jodids (VI) nach Sandmeyer und gleichzeitige Abspaltung des Hydroxylamin-Restes verläuft leider mit sehr schlechter Ausbeute.

Endlich habe ich diese Versuche mit einem Nitro-toluylaldehyd (IX) ausgeführt, von welchem kostbaren Produkt mir nur im ganzen 25 g zur Verfügung standen. Es gelang, über die entsprechenden Zwischenprodukte, wie bei dem Methoxyderivat, einen Dimethyl-diphenyl-dialdehyd (X) zu erhalten, welchen ich mit Cyankalium in ein Dimethyl-phenanthrenchinon (XI) verwandelte. Weitere Versuche mit diesem Körper werde ich, sobald ich wieder in den Besitz von genügenden Mengen Ausgangsmaterial gekommen bin, vornehmen.

Im Anhang teile ich noch einige Versuche mit, welche gelegentlich gemacht wurden, um aus Isophthaldehyd mittels Cyankalium Körper mit dem Gerippe des Pyrens aufzubauen. Diese Hoffnung erwies sich als trügerisch; es haben sich offenbar Oxyaldehyde gebildet, wie der Zerfall in Isophthalsäure bei der Oxydation beweist.

Einige schon in Angriff genommene Versuche mit  $\alpha$ -Naphthochinon, die zur Synthese von Kohlenwasserstoffen dienen sollen, möchte ich mir hierdurch vorbehalten.

Endlich danke ich noch den HHrn. Leop. Cassella & Co., den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und besonders den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning für die gütige Unterstützung mit Präparaten.

## Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Kondensation des Diphenyl-  
*o,o'*-dialdehyds.

2.2'-Di-[phenylimido-methyl]-biphenyl (*o,o'*-Di-benzyliden-anilin),  $(C_6H_5.N:CH)^2.C_6H_4.C_6H_4.(CH:N.C_6H_5)^2$ .

5 Gewichtsteile *o*-Jod-benzyliden-anilin<sup>1)</sup> wurden mit 5 Gewichtsteilen Naturkupfer C im Wasserstoffstrome im Metallbade mit aufgesetztem Lufterkühler auf 160—180° erhitzt (Thermometer im Bade). Meist trat bei 170° die Umsetzung ein, welche nach wenigen Minuten vollendet war. Die im Wasserstoffstrom erkaltete Masse wurde mit Benzol ausgezogen, das Benzol wurde abgedampft und der Rückstand zur Krystallisation beiseite gestellt oder ihm sofort durch Fällen mit Ligroin das gebildete *o,o'*-Di-benzylidenanilin entzogen. Der Körper krystallisiert aus Ligroin in derben Krystallen vom Schmp. 98—99°. Es ist leicht in Methyl- und Äthylalkohol löslich, ebenso in Benzol, schwer in kaltem und leicht in heißem Ligroin.

0.1512 g Sbst.: 0.4806 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (360.18). Ber. C 86.62, H 5.60.

Gef. » 86.69, » 5.86.

Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (Formel I).

Das *o,o'*-Dibenzyliden-anilin wurde in wenig Alkohol heiß gelöst und mit Salzsäure versetzt, die heiße Lösung wurde mit Wasser gefällt. Die ausgeschiedene, dunkel gefärbte, ölige Masse erstarrte nach einiger Zeit in einer Kältemischung, schneller beim Anreiben mit einem Krystall Dialdehyd. Den Dialdehyd hatte ich in meiner früheren Abhandlung<sup>2)</sup> bereits als Öl erhalten, aber dort nur in Form des Dioxims beschrieben. Er läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren, bildet dann weiße Krystalle, welche bei 67° schmelzen. Der früher bemerkte Geruch nach Benzaldehyd entstammte offenbar einer Verunreinigung, der über das Benzylidenderivat erhaltene Körper ist vollkommen geruchlos.

0.1399 g Sbst.: 0.4115 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (210.08). Ber. C 79.97, H 4.79.

Gef. » 80.22, » 5.23.

<sup>1)</sup> B. 44, 2304 [1911].

<sup>2)</sup> B. 44, 2304 [1911]; Kenner und Turner haben (Soc. 99, 2101 [1911], C. 1912, I, 244) diesen Aldehyd auf anderem Wege erhalten. Die dort befindliche Angabe, daß die Benzoin-Kondensation des Aldehyds zu Phenanthrenchinon nicht gelingt, ist unzutreffend.

Bildung von Phenanthrenchinon (Formel II) aus Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd.

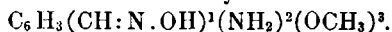
2.5 g Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd wurden mit 6.5 g Alkohol zur Lösung gebracht und mit einer Lösung von 0.4 g Cyankalium in 3.5 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen fiel eine grüne Masse aus, welche nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in Eisessig gelöst wurde. Hierbei schlug die Farbe nach orange um. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 200—202° und stieg nach weiterem einmaligen Umkrystallisieren aus Benzol auf 204—205°. Eine Vergleichsprobe eines anderen reinen Phenanthrenchinons schmolz bei 204—205°, ebenso die Mischprobe beider.

Zum weiteren Beweise der Identität wurde noch aus beiden Proben das Phenanthrenchinon-monoxim aus Chinon und Hydroxylamin-hydrochlorid dargestellt. Das Oxim, dargestellt aus reinem Chinon, schmolz bei 158°, ebenso das aus meinem synthetischen Körper gewonnene, beide unter vorherigem Erweichen; die Mischprobe schmolz ebenfalls bei 158°.

Beide Chinone lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Beide Oxime lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Zufügen von Wasser in gelb umschlug.

II. Darstellung des 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyds und Versuch zu seiner Kondensation.

2-Amino-3-methoxy-benzaloxim,



*m*-Methoxy-benzaldehyd wurde nach Rieche<sup>1)</sup> bzw. Friedländer<sup>2)</sup> nitriert. Die Trennung der isomeren Nitroprodukte geschah durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Benzol. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Benzollösung der 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (Formel III) aus. Er wurde in das Oxim (Formel IV) übergeführt.

4 g Oxim wurden mit 2 g Natronhydrat in 20 ccm Wasser gelöst und zu einer Fällung, bestehend aus 33.5 g Eisensulfat mit 10.5 g Natronhydrat in etwa 200 ccm Wasser, gegeben. Es ist Wert darauf zu legen, daß die Reduktion in der Kälte geschieht und die Flüssigkeit immer alkalisch ist. Das gebildete Ferrihydroxyd wurde abfiltriert und der Niederschlag mehrfach mit kaltem Wasser ausgewaschen. In das Filtrat samt den Waschwässern wurde Kohlensäure eingeleitet, das gebildete Amidderivat fiel aus und betrug der Menge nach 3.3 g.

<sup>1)</sup> B. 22, 2350 [1889].

<sup>2)</sup> B. 28, 1385 [1895]; vergl. auch Friedländer, Bruckner und Deutsch, A. 388, 44 [1912].

Der Körper läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 136—137°.

0.1502 g Sbst.: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (166.12). Ber. C 57.79, H 6.06.

Gef. » 57.56, » 6.28.

### 2-Jod-3-methoxy-benzaldehyd (Formel VI).

2 g Amido-aldoxim wurden in ganz wenig Eisessig heiß gelöst und in 20 ccm auf —5° abgekühlte Salzsäure (1.19) gegossen. Unter Rühren ließ man eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in sehr wenig Wasser zutropfen. Die Diazolösung wurde mit Wasser verdünnt und in eine sehr konzentrierte Lösung von 5 g Jodkalium gegeben. Nach einiger Zeit wurde mit Wasserdampf abgetrieben und der übergehende, zum Teil im Kühler erstarrende Jodaldehyd in verdünnter Natronlauge (zur Entfernung mitgerissenen Jods) aufgefangen. Die Destillation dauerte einige Stunden. Die Destillate wurden ausgeäthert, der getrocknete Äther hinterließ 1 g des gesuchten Aldehyds. Der Körper läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 86—87°.

0.1496 g Sbst.: 0.2004 g CO<sub>2</sub>, 0.0377 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>J (261.98). Ber. C 36.64, H 2.69.

Gef. » 36.53, » 2.82.

### [2-Jod-3-Methoxy-benzyliden]-anilin,



1.8 g Jodaldehyd wurden mit 0.9 g Anilin etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Schmelze erstarrte und wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Körper besteht aus grauen, undeutlichen Krystallen und schmilzt bei 107—108° unter vorherigem Erweichen.

0.1536 g Sbst.: 0.2840 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ONJ (337.03). Ber. C 49.85, H 3.59.

Gef. • 50.42, » 3.80.

### 2'-Di-[phenylimido-methyl]-6,6'-dimethoxy-biphenyl, (CH<sub>3</sub>O)<sup>6</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:CH)<sup>2</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sup>6</sup>.

3 g des Jodaldehyds wurden mit 3 g Naturkupfer im Wasserstoffstrom bei etwa 200° im Metallbade verschmolzen. Die Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen, das beim Abdampfen zurückbleibende Öl erstarrte beim Anreiben mit Alkohol. Die Masse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete braune Krystalle vom Schmp. 142°.

0.1574 g Subst.: 0.4573 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (420.21). Ber. C 79.96, H 5.75.  
 Gef. » 79.24, » 5.87.

6.6'-Dimethoxy-diphenyl-2.2'-dialdehyd,  
 (CH<sub>3</sub>O)<sup>6</sup>(CHO)<sup>2</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>'C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CHO)<sup>2</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sup>6</sup>.

Das Anilin-Derivat wurde in Alkohol gelöst und in der Wärme mit wenig Salzsäure versetzt. Die heiße Lösung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich Öltropfen ausschieden, welche bald erstarrten.

Der Körper ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren; er bildet weiße, sehr gut ausgebildete, derbe Nadeln und schmilzt bei 120°.

0.1540 g Subst.: 0.4002 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (270.14). Ber. C 71.08, H 5.18.  
 Gef. » 71.19, » 5.25.

Versuch zur Kondensation vorstehenden Aldehyds.

1.2 g Aldehyd wurden mit 2 g Alkohol und 0.3 g Cyankalium in 0.7 ccm Wasser gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und der Alkohol dann an der Luft abgedunstet; es hinterblieb ein zähes Öl, welches mit wenig roter Substanz durchsetzt war. Krystallisations- und Trennungsversuche sind mißlungen.

### III. Reduktion des 3-Methoxy-6-nitro-benzaldoxims.

3-Methoxy-6-amino-benzaldoxim,  
 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH:N.OH)<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>6</sup>.

*m*-Oxybenzaldehyd wurde nach Tiemann und Ludwig<sup>1)</sup> bzw. Pschorr<sup>2)</sup> nitriert, die entstandenen isomeren Nitro-methoxy-benzaldehyde mit sehr wenig Chloroform, etwa 5-mal ausgekocht. Der Rückstand war fast reiner 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd. Dieser Nitroaldehyd wurde mittels Dimethylsulfat in das Methoxyderivat (Formel VIII) verwandelt, dieses in das Oxim.

Die Reduktion des Oxims mittels Eisensulfat geschah in Bezug auf Mengenverhältnisse Bedingungen wie bei dem stellungsisomeren, oben beschriebenen Methoxynitro-benzaldoxim. Der erhaltene Körper wurde einmal aus Methylalkohol, ein zweites Mal aus Benzol umkrystallisiert. Er bildet schwach gelb gefärbte Blätter vom Schmp. 115—116° unter vorherigem Erweichen.

0.1476 g Subst.: 0.3108 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (166.12). Ber. C 57.79, H 6.06.  
 Gef. » 57.42, » 5.93.

Die Verarbeitung des Aminooxims in der im zweiten Kapitel geschilderten Weise ist infolge Mißlingens der Benzoin-Kondensation mit Methoxyderivaten unterblieben.

<sup>1)</sup> B. 15, 2052 [1882].

<sup>2)</sup> B. 34, 4000 [1901].

IV. Darstellung und Kondensation des 6.6'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dialdehyds.

2-Amino-3-methyl-benzaldoxim,  $C_6H_3(CHO)^1(NH_2)^2(CH_3)^3$ .

3.6 g des aus dem zugehörigen Nitrotoluyaldehyd vom Schmp. 44° (Formel IX) entstehenden Oxims wurden mit 20 g Wasser und 2 g Natronhydrat gelöst und zu einer Mischung von 33.5 g Eisensulfat und 10.5 g Natronhydrat (beide in Wasser gelöst) in der Kälte gegeben. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydroxyd wurde mittels Kohlensäure gefällt. Es wurden 2.8 g Aminoaldoxim erhalten, welches aus Benzol oder Methylalkohol in verfilzten Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°.

0.1476 g Sbst.: 0.3468 g  $CO_2$ , 0.0912 g  $H_2O$ .

$C_8H_{10}N_2O$  (150.10). Ber. C 63.96, H 6.71.

Gef. » 64.08, » 6.91.

2-Jod-3-methyl-benzaldehyd,  $C_6H_3(CHO)^1(J^2)(CH_3)^3$ .

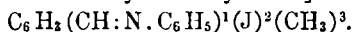
4.5 g Aminoaldoxim wurden in Eisessig heiß gelöst und zu 40 ccm auf  $-5^\circ$  abgekühlter Salzsäure (1.19) gegeben. Die entstandene Suspension wurde mit 3.5 g Natriumnitrit (in sehr wenig Wasser gelöst) unter Rühren diazotiert. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und in eine sehr konzentrierte Lösung von 10 g Jodkalium gegossen. Nach kurzem Stehenlassen wurde mit Wasserdampf abgetrieben; der übergehende Jodaldehyd wurde in verdünnter Natronlauge aufgefangen, die Destillate mit Äther aufgenommen. Der getrocknete Äther hinterließ 3 g des Jodaldehyds. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet er lange, fast weiße, derbe Nadeln vom Schmp. 83—84°.

0.1596 g Sbst.: 0.2280 g  $CO_2$ , 0.0456 g  $H_2O$ .

$C_8H_7OJ$  (245.98). Ber. C 39.02, H 2.87.

Gef. » 38.96, » 2.59.

[2-Jod-3-methyl-benzyliden]-anilin,



2.4 g Jodaldehyd wurden mit 0.9 g Anilin unter Zufügen von etwas Methylalkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten. Es sind undeutliche Krystalle, die aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 73° schmelzen.

0.1656 g Sbst.: 6 ccm N (746 mm, 17°).

$C_{14}H_{13}NJ$  (321.03). Ber. N 4.36. Gef. N 4.19.

6.6'-Dimethyl-diphenyl-2.2'-dialdehyd (Formel X).

5 g [Jod-methyl-benzyliden]-anilin wurden mit 5 g Naturkupfer C im Wasserstoffstrom im Metallbad auf 210° erhitzt. Bei 160° machte

sich die Einwirkung durch Graufärbung des Kupfers bemerkbar. Man zog nach dem Erkalten die zähe Schmelze mit Benzol aus. Das Benzol hinterließ eine ölige Flüssigkeit, aus der sich mit Ligroin wenig eines schwarzen, amorphen Körpers fällen ließ. Wurde wiederum abgedampft und der Rückstand mit heißem Alkohol verrieben, so fiel ein gelbes Krystallpulver aus, das 6.6'-Dimethyl-2.2'-di-[phenylimido-methyl]-biphenyl. Aus Mangel an Substanz habe ich diesen Körper sofort in Alkohol suspendiert, mit wenig Salzsäure gekocht und den abgespaltenen freien Aldehyd durch Eingießen in Wasser zur Abscheidung gebracht. Er ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren und bildete dann schwach gelb gefärbte, derbe Nadeln vom Schmp. 111°.

0.1438 g Subst.: 0.4282 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.11). Ber. C 80.63, H 5.93.

Gef. » 81.10, » 6.18.

#### Verwandlung des Aldehydes in 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon (Formel XI).

2.2 g Aldehyd wurden mit 3 g Alkohol und 0.5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Körpers aus. Die Farbe schlug beim Umkrystallisieren aus Eisessig in braunrot um. Aus Benzol erhält man braunrote Krystallblätter vom Schmp. 222—223°.

I. 0.009925 g Subst.: 0.029702 g CO<sub>2</sub>, 0.004800 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.010055 g Subst.: 0.029930 g CO<sub>2</sub>, 0.004790 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (236.1). Ber. C 81.35, H 5.12.

Gef. » I. 81.61, II. 81.18, » I. 5.42, 5.34.

Die Mutterlauge hinterließ beim Fällen mit Wasser sehr wenig eines ungefärbten Körpers.

Das Dimethyl-phenanthrenchinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe<sup>1)</sup>.

#### Anhang. V. Versuche mit Isophthalaldehyd.

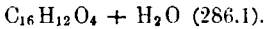
##### Kondensationsprodukt aus Isophthalaldehyd.

5 g Isophthalaldehyd wurden in etwa 20 g Alkohol heiß gelöst und soweit abgekühlt, daß der Aldehyd gerade noch in Lösung blieb. Sodann wurde eine Lösung von 0.8 g Cyankalium in 7 ccm Wasser hinzugefügt und die Mischung in 50° warmem Wasser eine Stunde stehen gelassen. Die ausgeschiedene rote Masse wurde filtriert und in einem Becherglas mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, ausgewaschen. Hierbei nahm die amorphe Substanz eine schwach gelbe Färbung an. Sodann wurde bei 90° getrocknet und analysiert. Der Körper war stickstofffrei.

<sup>1)</sup> Vergl. die gleiche Färbung eines *p,p*-Dimethyl-phenanthrenchinons bei Liebermann, B. 44, 1453 [1911].



I. 0.1962 g Sbst.: 0.4853 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1552 g Sbst.: 0.3838 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1753 g Sbst.: 0.4331 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O.

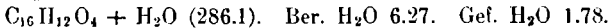


Ber. C 67.13, II 4.87.

Gef. » I. 67.46, II. 67.44, III. 67.38, » I. 4.67, II. 4.73, III. 5.08.

Der Versuch, das Molekül Wasser, welches nach der Analyse angenommen werden mußte, auszutreiben, ist gescheitert, denn

0.5205 g Sbst. verloren bei 130° nur 0.0093 g.



Nimmt man an, daß diese 1.78 % immer noch mechanisch anhaftende Feuchtigkeit sind und bringt sie in Abzug, so kann man keine befriedigende Formel aus den umgerechneten Analysenzahlen herausrechnen.

Oxydation des Kondensationsproduktes aus Isophthalaldehyd.

Die Oxydation erfolgte so, daß die zur Umwandlung von zwei Aldehydgruppen in Carboxylgruppen berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2-proz. Lösung zu dem in wenig verdünnter Natronlauge (1:10) gelösten Körper gegeben wurde. Sodann filtrierte man von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte an. Ein Teil des Oxydationsproduktes mußte der Lösung mit Äther entzogen werden. Die Substanz ließ sich in Methylalkohol lösen und krystallisierte nach Wasserzusatz bis zur eintretenden Trübung aus. Sie war schwach gelb gefärbt, löslich in Soda und schmolz gegen 320° sehr unscharf.

0.1461 g Sbst.: 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (166). Ber. C 57.82, H 3.85.

Gef. » 58.20, » 3.96.

Danach ist die Substanz als Isophthalsäure anzusprechen, wenn auch weitere Identitätsbeweise infolge Mangel an Material nicht möglich waren.

#### 144. R. F. Weinland und Karl Binder: Über die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins. II. Über violette Eisenbrenzcatechin-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir über Salze einer tiefroten Brenzcatechin-ferrisäure der Formel



berichtet, welche aus Ferrisalzen und Brenzcatechin in alkalischer Lösung entstehen. Wir hatten das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz dieser Säure isoliert.

<sup>1)</sup> B. 45, 148 [1912].