

freundlicherweise von dem leider inzwischen verstorbenen Hrn. Geheimrat Pschorr zur Verfügung gestellten Präparat⁹⁾ ergab keine Depression.

0.0201 g Sbst.: 0.0355 g AgJ. — $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$. Ber. OCH_3 23.14. Gef. OCH_3 23.33.

Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit gibt eine grünelbe Küpe.

Tetramethoxy-phenanthrenchinon.

In der trocknen Backschmelze mit Aluminiumchlorid reagiert Tetramethoxy-benzil nicht. Wohl aber gelingt seine Kondensation zum Chinon bei Anwendung von Nitro-benzol als Verdünnungsmittel. Nachdem das Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisiert ist, bildet Tetramethoxy-phenanthrenchinon olivgrüne Prismen. Ausbeute 0.29 g = 30% d. Th. Schmp. 258°. In Alkohol und Xylol schwer löslich. Die Lösungen sind tiefrot. Konz. Schwefelsäure löst rotbraun. Es besteht vollkommene Identität zwischen ihm und dem im Gemisch mit Dimethoxy-phenanthrenchinon erhaltenen Produkt.

3.566 mg Sbst.: 10.152 mg AgJ.

$C_{14}H_4O_2(OCH_3)_4$. Ber. OCH_3 37.80. Gef. OCH_3 37.62.

403. K. Brass, F. Luther und K. Schoner: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Dioxy-benzil.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 22. September 1930.)

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Dioxy-benzil (2.3- oder 3.4- oder *m,p*-Dioxy-benzil) wollten wir zu Morpholchinon gelangen. In der voranstehenden Abhandlung ist gezeigt, daß die Benzolkerne von *o*-Dimethoxy-benzil und wahrscheinlich auch von Benzpiperil in der Schollischen Reaktion derart verknüpft werden, daß 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon (bzw. 2.3-Methylendioxy-phenanthrenchinon) entsteht (Fall A). Daher konnte man annehmen, daß im Dioxy-benzil, d. h. bei Anwesenheit freier Hydroxyle, die lockernde Wirkung des Aluminiumchlorids sich auf andere Wasserstoffatome erstrecken und somit Fall B eintreten würde, wodurch die Synthese von Morpholchinon verwirklicht worden wäre. Natürlich konnte aber auch die Verknüpfung A (2.3-Dioxy-phenanthrenchinon), bzw. A und B gleichzeitig erfolgen.

Im Anfang schlugen alle Versuche fehl, und es schien fast, als ob Dioxy-benzil mit Aluminiumchlorid überhaupt nicht reagieren würde¹⁾. Erfolg hatten wir erst, als wir Nitro-benzol als Verdünnungsmittel wählten, die Reaktions-Temperatur auf 100° hielten und kurze Zeit auf 160° erhöhten. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte förderte dann in einer Ausbeute von 25% eine Verbindung zutage, die sich als ein Dioxy-phenanthrenchinon erwies. Aber es war weder Morpholchinon, noch 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon. Das Produkt hatte zwar große Ähnlichkeit mit Morpholchinon; denn seine Diacetylverbindung schmolz bei 197—198° (die des Mor-

⁹⁾ loc. cit.

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 42, 602 [1929].

pholchinon schmilzt bei $196^{0\ 2}$), und das mit *o*-Toluylendiamin (3.4-Diaminotoluol) aus dem Diacetoxy-phenanthrenchinon erhaltliche Chinoxalin schmolz bei 219^0 (das ebenso aus Diacetoxy-morpholchinon darstellbare Chinoxalin schmilzt bei $215-218^{0\ 2}$). Ferner löste sich die Diacetylverbindung in methylalkohol. Natronlauge zunächst mit kirschroter Farbe, genau wie Diacetoxy-morpholchinon. Aber diese kirschrote Lösung wird bald olivgrün, während im Falle des Diacetoxy-morpholchinons die kirschrote Farbe in ein tiefes Blau übergeht²). Seine olivgrüne alkalische Lösung unterscheidet das neue Dioxy-phenanthrenchinon nicht nur von Morpholchinon (Lösung in Alkali tief blau), sondern auch von 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon, das sich in Alkali rotviolett löst³).

Für die Festlegung der Stellung der Hydroxylgruppen in dem unbekanntem Dioxy-phenanthrenchinon war es wichtig, daß seine Lösung in Essigsäureanhydrid durch Pyroboracetat⁴) nicht verändert wird⁵). Daraus folgt, daß keine 1-ständige Hydroxylgruppe vorhanden ist. Von den 16 möglichen Dioxy-phenanthrenchinonen fallen also 7 fort. Weiter ergab seine Oxydation Phthalsäure, woraus zu schließen ist, daß die zwei Hydroxylgruppen in einem Kern sitzen. Damit entfallen weitere 6 Dioxy-phenanthrenchinone, und von den bei homo-nuclearer Anordnung der Hydroxylgruppen verbleibenden 3 Dioxy-phenanthrenchinonen scheiden nach dem oben Gesagten 2.3- und 3.4- aus. Somit ergibt sich, daß die neue Verbindung 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon ist. Daß die Hydroxylgruppen nicht mehr in *o*-Stellung zueinander stehen, geht auch aus seiner leichten Acetylierbarkeit hervor. Die Ringverknüpfung hat also auch hier vom Benzil zum Phenanthrenchinon geführt, darüber hinaus jedoch wurde unter der Wirkung des Aluminiumchlorids eine Hydroxylgruppe verlagert, ein Fall, der bisher noch nicht bekannt war.

Unter den Reaktionsprodukten ist aber, neben unverändertem Dioxybenzil, auch Morpholchinon, allerdings in sehr geringer Menge, festgestellt worden. Aus seiner Anwesenheit darf geschlossen werden, daß Dioxybenzil in der Schollischen Reaktion tatsächlich zunächst dem Verknüpfungsfall B unterliegt, und daß das so entstandene Morpholchinon sekundär in 2.4-Dioxyphenanthrenchinon umgelagert wird. Leider hatten wir viel zu wenig Morpholchinon, um dieses selbst der Einwirkung von Aluminiumchlorid aussetzen zu können. Die Bestätigung der angenommenen Konstitution dürfte von der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das noch unbekanntes symmetrische *m,m*-Dioxybenzil⁶) zu erwarten sein.

2.4-Dioxy-phenanthrenchinon ist charakterisiert durch sehr gute Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln und durch die intensiv rote Farbe dieser Lösungen. Außerdem besitzt es Farbstoff-Charakter, den es wahrscheinlich seiner sauren Natur verdankt. Seine Bildung ist auch, wie schon erwähnt⁷), bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dimethoxybenzil beobachtet worden.

²) E. Vongerichten, B. **32**, 1521 [1899].

³) K. Brass, E. Ferber u. J. Stadler, B. **57**, 12 [1924].

⁴) O. Dimroth u. Th. Faust, B. **54**, 3020 [1921]; O. Dimroth, A. **446**, 104 [1926].

⁵) Morpholchinon reagiert mit Pyroboracetat, wie wir festgestellt haben; siehe auch L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2476 [1929].

⁶) Hierzu vergl. F. Finzi, Monatsh. Chem. **26**, 1128 [1905], und M. Urushibara, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 117 [1928]; C. **1928**, II 1880.

⁷) siehe die voranstehende Abhandlung.

m, p-Dioxy-benzil war noch nicht bekannt. Wir haben es aus dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Benzpiperil neu hergestellt. Die Aufspaltung der Methylendioxy-Gruppe gelingt am besten mit Phosphorpentachlorid nach der Methode von R. Wegscheider⁸⁾. Dabei erhielten wir das Dioxy-benzil in einer durchschnittlichen Rein-ausbeute von 57% d. Th. Die Methode von B. Tollens⁹⁾ ergab höchstens 19% Ausbeute.

Das neue Dioxy-benzil besteht in einer farblosen und einer gelben Form und zeichnet sich durch leichte Löslichkeit und durch die intensiv gelbe Farbe aller seiner Lösungen aus; wäßrige Lösungen von bestimmter Konzentration haben kolloiden Charakter.

Anhang: Über Morpholchinon.

Das Ziel der vorstehenden Arbeit, Morpholchinon zu erhalten, konnte also nicht erreicht werden. Auch bei der Synthese des 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinons (siehe S. 2620) war Morpholchinon das weitere Ziel gewesen, in der Hoffnung, daß der Verknüpfungsfall B eintreten würde. Zwei frühere Versuche, Morpholchinon über Phenanthrenchinon-4-azid¹⁰⁾ oder -3-azid¹¹⁾ zu gewinnen, sind ebenfalls gescheitert. In allen vier Fällen hat sich Morpholchinon der Synthese entzogen.

Nach einem älteren Verfahren, das vom 3-Nitro-phenanthrenchinon ausgeht¹²⁾, wird nicht mehr Morpholchinon gebildet als bei der oben beschriebenen Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dioxy-benzil. Für die Darstellung kommt es also nicht in Frage. Deshalb haben wir den langwierigen Weg beschritten, der vom *vic. o*-Nitro-isovanillin¹³⁾ mit Hilfe der Pschorrschen Synthese¹⁴⁾ zum Acetyl-methyl-morpholchinon führt. Das letztere verseifen und entalkylierten wir in einem Prozeß mittels Aluminiumchlorids. Aber auch diese Methode bringt keine guten Ausbeuten, weshalb wir schließlich *vic. o*-Nitro-protocatechualdehyd¹⁵⁾ als Ausgangsmaterial wählten. Jedoch auch hierbei scheiterten wir wegen der schlechten Ausbeuten.

Es gibt also zunächst keine brauchbare Synthese für das interessante Morpholchinon, und es dürfte heute noch immer am besten sein, von Kodein (bzw. Methyl-morphimethin) oder von Morphin auszugehen¹⁶⁾, um entweder über den Morphol-monomethyläther (und das Acetyl-methyl-morpholchinon¹⁷⁾) oder über das Morphol (und das Diacetyl-morpholchinon¹⁸⁾) Morpholchinon in größeren Mengen zu gewinnen.

⁸⁾ Monatsh. Chem. **14**, 382 [1893].

⁹⁾ B. Tollens u. K. Weber, A. **299**, 316 [1898]; G. H. A. Clowes, B. **32**, 2841 [1899]; siehe auch E. Späth u. H. Quietensky, B. **60**, 1882 [1927].

¹⁰⁾ K. Brass, E. Ferber u. J. Stadler, loc. cit.

¹¹⁾ K. Brass u. J. Stadler, B. **57**, 128 [1924]; siehe auch K. Brass, Ztschr. angew. Chem. **37**, 68 [1924]. ¹²⁾ J. Schmidt u. J. Sölll, B. **41**, 3696 [1908].

¹³⁾ R. Pschorr u. W. Stöhrer, B. **35**, 4393 [1902]. Isovanillin am besten nach J. Bertram, D. R. P. 63007 v. J. 1890; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **3**, 895 [1892].

¹⁴⁾ R. Pschorr u. H. Vogtherr, B. **35**, 4412 [1902].

¹⁵⁾ F. Hayduck, B. **36**, 2931 [1903]. Die unveränderte Methode ist unbrauchbar. Wir nitrierten Protocatechualdehyd mit konz. Salpetersäure, die mit gasförmiger salpetriger Säure gesättigt worden war. Ausbeute schlecht.

¹⁶⁾ O. Fischer u. E. Vongerichten, B. **19**, 792 [1886]; L. Knorr, B. **22**, 1114 [1889]. ¹⁷⁾ E. Vongerichten, B. **31**, 52 [1898].

¹⁸⁾ E. Vongerichten, B. **32**, 1521 [1899].

Weder Vongerichten, noch Pschorr haben aus Acetyl-methyl-morpholchinon das Morpholchinon hergestellt. Der erstere Forscher hat es später¹⁸⁾ durch Verseifung von Diacetyl-morpholchinon (aus Morphin) erhalten, aber nicht analysiert und außer seinem Farbstoff-Charakter und der Tatsache, daß es bei der Oxydation Phthalsäure gibt, keine weiteren Eigenschaften mitgeteilt.

Die geringe Menge von reinem Morpholchinon, die wir aus Acetyl-methyl-morpholchinon schließlich gewannen, bildete nach dem Umkrystallisieren aus Xylol ein rotes krystallinisches Pulver und reichte nicht für die Gewinnung eines analysenreinen Präparates. Es zeigte keinen Schmelzpunkt und färbte sich bei 300° dunkel unter Abscheidung eines violetten Sublimates. In konz. Schwefelsäure löste es sich braunrot. Seine gelbe Lösung in Essigsäure-anhydrid wird auf Zusatz von Pyroboracetat und beim Erhitzen rotviolett¹⁹⁾. Auch mit Zinn(IV)-chlorid tritt in Benzol-Lösung Komplexbildung ein (tiefblaue Farbe der Lösung). Desgleichen reagiert die Nitro-benzol-Lösung von Morpholchinon mit Aluminiumchlorid unter Abscheidung einer blauen Additionsverbindung. Man wird also doch annehmen müssen, daß Morpholchinon zu der (von manchen Oxy-anthrachinonen her) bekannten tautomerer Umlagerung befähigt ist²⁰⁾.

Damit kommen wir auf den Farbstoff-Charakter von Morpholchinon. Von seinen Färbungen auf Metalloxyd-Beizen ist die tief violette Färbung auf Zinnbeize am schönsten. Aber die Färbungen sind nicht von guter Echtheit, trotzdem es sich hier — bei Annahme der tautomerer Umlagerung — um einen *o*-Oxy-keton-Farbstoff handelt. Die komplexen Metall-Lacke, d. h. die den Färbungen zugrunde liegenden 5-gliedrigen Ringe, müssen demnach unbeständig sein.

Beschreibung der Versuche.

m, p-Dioxy-benzil.

5 g Benzpiperil (Schmp. 117–118°) werden mit 20 g Phosphorpentachlorid (5 Mol.)²¹⁾ rasch verrieben, in ein dickwandiges Reagenrohr (oder Erlenmeyer-Kolben) gebracht, dieses mit Chlorcalcium-Rohr versehen und im Ölbad 1,5 Stdn. auf 108–109°, dann 2 Stdn. auf 120–125° erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Reaktionsgefäßes in 280 ccm Wasser und erhitzt 2 Stdn. zum Sieden. Jetzt filtriert man und behandelt den Rückstand noch 2-mal je 2 Stdn. mit siedendem Wasser. Alle Filtrate werden vereinigt. Aus ihnen krystallisierten 2,7 g reines Dioxy-benzil vom Schmp. 157,5°. Ausbeute 57% d. Th. Ist der Schmelzpunkt niedriger, so muß nochmals aus der 90-fachen Menge Wasser umkrystallisiert werden.

4.709 mg Sbst.: 11.990 mg CO₂, 1.84 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.21. Gef. C 69.44, H 4.37.

Dioxy-benzil krystallisiert aus seiner gelben wäßrigen Lösung in farblosen Plättchen mit perlmutter-ähnlichem Glanz. Unter dem Mikroskop 4–6-eckige dünne Platten mit paralleler Strich-Struktur. Löslichkeit in siedendem Wasser 1.24:100. Die wäßrigen Lösungen haben kolloiden Charakter.

¹⁸⁾ 2-, 3- u. 4-Oxy-phenanthrenchinon u. 2,3-Dioxy-phenanthrenchinon reagieren nicht mit Pyroboracetat; vergl. auch O. Dimroth, loc. cit., u. L. F. Fieser, loc. cit.

²⁰⁾ vergl. hierzu O. Dimroth, loc. cit., S. 104.

²¹⁾ Die Theorie verlangt zwar nur 3 Mol. Phosphorpentachlorid, man arbeitet aber besser mit einem Überschuß.

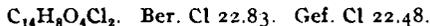
Läßt man nicht zu verdünnte, heiße, wäßrige Lösungen abkühlen, so tritt zuerst eine charakteristische, milchig, weiße Trübung ein, bevor sich Krystalle abscheiden. Auch in den anderen üblichen Lösungsmitteln ist es sehr leicht und immer mit intensiv gelber Farbe löslich.

Aus der ätherischen Lösung gelangt man meistens zu eisblumen-artigen Gebilden, und unter Umständen kann man es in sehr großen, gelben Krystallen (Kantenlänge 0.75 cm) erhalten. Aus Benzol krystallisiert Dioxybenzil in schwach gelben Nadelchen oder Plättchen. Vielleicht liegt in den gelben Krystallen die „Keto-Form“ und in den farblosen die „Peroxyd-Form“ vor, während in den gelben Lösungen beide Formen im Gleichgewicht stehen²²⁾.

Alkali löst mit rotgelber Farbe, konz. Schwefelsäure citronengelb. Mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung gibt es eine tiefgrüne Farbenreaktion.

Die Acetylierung ist nach keiner Methode gelungen. Dagegen kann man Dioxybenzil leicht benzoylieren. Die Dibenzoylverbindung krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmp. 98.5–99.5°. Bei der quantitativen Verseifung mit konz. Schwefelsäure wurde die Anwesenheit von zwei Benzoylresten bestätigt. Methylierung führt zu dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Dimethoxybenzil (Schmp. 114–115°). Der Schmelzpunkt der Mischung ergab keine Depression.

Bei der Chlorierung in Eisessig wurde ein farbloses Dichlor-dioxybenzil erhalten, welches, aus 33-proz. Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 189–190° zeigt.



2.4-Dioxy-phenanthrenchinon.

5 g Dioxybenzil werden bei 45° in 130 g Nitrobenzol (3-mal destilliert, trocken) gelöst, dann 5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich blutrot, und die Temperatur steigt auf 52°. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und mit einem Chlorcalcium-Rohr versehen. Dann wird 6 Stdn. bei 100° und noch 1½ Stdn. auf 160° im Ölbad (Außentemperatur) erhitzt. Die Reaktionsmasse, die schon im Laufe des Erhitzens gel-artig wird, erstarrt beim Erkalten. Man füllt in eine Pulverflasche um und schüttelt gut mit Benzol durch. Filtrieren, auf Ton bringen und zur vollkommenen Entfernung des Nitrobenzols gründlich mit Äther durchschütteln, wobei der größte Teil des unveränderten Dioxybenzils in Lösung geht.

Nach der Äther-Behandlung zersetzt man mit verd. Salzsäure, die abermals Dioxybenzil herauslöst. Der Rückstand wird in üblicher Weise mit 25-proz. Bisulfit-Lösung fast vollständig in Lösung gebracht. Beim Ansäuern der Bisulfit-Lösung geht man nur bis zu schwach saurer Reaktion, weil Dioxyphenanthrenchinon in stärker saurer Lösung zurückgehalten würde. Zur Entfernung des Schwefeldioxyds wird ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt. Dadurch scheidet sich das Chinon in sehr gut filtrierbarer Form (neben Kochsalz) ab. Das gleichzeitig entstandene Morpholchinon bleibt in Lösung. Das Filtrat wird fast neutralisiert und dann erschöpfend

²²⁾ A. Schönberg u. W. Bleyberg, B. 55, 3753 [1922].

ausgeäthert, um die letzten Anteile des 2.4-Dioxy-phenanthrenchinons herauszuholen. Morpholchinon geht nicht in den Äther. Seine Anwesenheit im ausgeätherten Filtrat (M) gibt sich dadurch zu erkennen, daß dieses mit Alkali eine deutliche Blaufärbung zeigt.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 25%. Man reinigt es über die Acetylverbindung und erhält nach öfterem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (1:4) das Chinon als dunkelbraunes Krystallpulver; 1.3 g Rohprodukt ergaben 0.4 g analysenreine Substanz (7-mal umkrystallisiert).

4.365 mg Stbst.: 11.16 mg CO₂, 1.36 mg H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33. Gef. C 69.73, H 3.49.

Feine, dunkelbraune Nadeln, die im auffallenden Licht rot erscheinen. Im Mikroskop schwach gebogene, lange Stäbchen von gelbbrauner, rotbrauner und oliver Farbe, je nach der Lage der Krystalle. Es zersetzt sich bei 240° unter Dunkelfärbung und schmilzt erst über 300°. In verd. Alkali löst es sich olivgrün, in konz. Schwefelsäure olivgelb. Seine wäßrige oder alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und in heißem Wasser. Die Lösungen sind intensiv rot. Äther löst etwas mit gelber Farbe. In Benzol ist es, auch in der Wärme, nur sehr schwer löslich.

Die hellgelbe Lösung von 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon in Essigsäureanhydrid wird auf Zugabe von Pyroboracetat nicht verändert, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze. Mit *o*-Toluylendiamin-(1.3.4) vom Schmp. 88.5° entsteht in siedender Eisessig-Lösung ein Chinoxalin; dessen Diacetylverbindung ist fast farblos, löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und schmilzt bei 219°.

2.4-Dioxy-phenanthrenchinon hat den Charakter eines Beizenfarbstoffes. Die auf gebeizter Baumwolle (Scheurer-Streifen) erhaltenen oliv- und steingrünen Färbungen sind aber in siedender 0.5-proz. Seifenlösung nicht sehr beständig.

2.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon: 1.5 g rohes Dioxy-phenanthrenchinon werden in 15 ccm siedendem Essigsäure-anhydrid etwa $\frac{1}{2}$ Stde. behandelt, bis die anfänglich braune Lösung olivbraun wird. Dann unterbricht man die Reaktion²³⁾, versetzt mit Eisessig und gießt in kaltes Wasser, wobei sich gelbe Flocken abscheiden (1.2 g rohes Acetylprodukt). Aus Benzol, Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, erhält man goldglänzende, braungelbe Krystalle. Schmp. 197—198°. Im Mikroskop rein gelbe, regelmäßig 4-eckige Rauten.

4.305, 3.064 mg Stbst.: 10.47, 7.45 mg CO₂, 1.53, 1.12 mg H₂O. — 3.804 mg Stbst.: 2.25 ccm n_{100}° -NaOH. — 5.3 mg Stbst. in 59.8 mg Campher (Schmp. 175°) nach Rast: $\Delta = 11^{\circ}$, 10.75°.

C₁₄H₈O₄(CO.CH₃)₂. Ber. C 66.67, H 3.70, CO.CH₃ 26.54, Mol.-Gew. 324.
Gef. „ 66.33, 66.31, „ 3.98, 4.09, „ 25.45²⁴⁾, „ 322, 329.8.

²³⁾ Bei längerem Erhitzen wird die Lösung dunkelblaugrün, und man kann daraus eine blaugraue Verbindung isolieren, die sich in 10-proz. Natronlauge erst in der Wärme mit olivgrüner Farbe löst.

²⁴⁾ Hr. Dr. Soltys vom Mediz.-chem. Institut der Universität Graz, der diese Analysen freundlicherweise ausführte, schreibt uns über die Acetyl-Bestimmung: Verseift wurde mit 50-proz. Toluol-sulfonsäure während 1.5 Stdn. Trotz dieser verschärften Bedingungen scheint die Umesterung keine vollständige gewesen zu sein, wie der niedrige Acetyl-Wert zeigt.

In methylalkohol. Natronlauge löst sich die Acetylverbindung zunächst mit kirschroter Farbe, die bald in olivgrün übergeht. Mit *o*-Toluylendiamin-(1.3.4) gelingt die Darstellung eines Chinoxalins vom Schmp. 219°, das sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Es handelt sich um das gleiche Diacetyl-chinoxalin, das durch Acetylierung des aus 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon erhaltenen Chinoxalins dargestellt wurde. Schmp. der Mischung beider ohne Depression.

Oxydation des 2.4-Dioxy-phenanthrenchinons.

Oxydiert wurde 1 g Rohprodukt mit Schwefelsäure und Bichromat, so wie dies früher angegeben ist²⁵⁾. Die schließlich erhaltenen Krystalle waren trotz mehrfacher Reinigung hellgelb. Sie gaben, mit Resorcin verschmolzen, die Fluorescein-Reaktion. Schmp. 197°. Der feste Rückstand im Röhrchen schmolz dann wie Phthalsäure-anhydrid bei 128°. Die Mischung des umkrystallisierten Oxydationsproduktes mit reiner Phthalsäure gab keine Depression des Schmelzpunkts.

Nachweis und Isolierung von Morpholchinon in den Mutterlaugen des 2.4-Dioxy-phenanthrenchinons.

Das neutrale und ausgeätherte Filtrat M (S. 2626) wird stark eingedampft, ausgeschiedenes Salz abgesaugt und das Filtrat nochmals ausgeäthert. Erst jetzt läßt es nach längerem Stehen Morpholchinon in Flocken fallen. Es wird filtriert, zur Trockne eingedampft, dem Rückstand das letzte Morpholchinon mit Alkohol entzogen und mit Äther gefällt (0.4 g aus 10 g Dioxy-benzil). Aus Eisessig krystallisieren schließlich 20 mg reines Morpholchinon in roten Krusten. Es zeigt keinen Schmp. und zersetzt sich gegen 300° unter Abscheidung eines violetten Sublimats. In Alkali löst es sich mit rein blauer Farbe. Aus seiner wäßrigen Lösung wird gebeizte Baumwolle so gefärbt, wie es S. 2624 geschildert ist. Die weitere Identifizierung wurde mit Hilfe eines aus Isovanillin dargestellten Morpholchinons (S. 2624) durch vergleichende spektroskopische Untersuchung vorgenommen.

In Eisessig-Lösung waren die Auslöschungen von 525—520 $\mu\mu$ schwach wachsend, total ab 520 $\mu\mu$.

Vergleichspräparat: Auslöschungen von 530—520 $\mu\mu$ schwach wachsend, total ab 520 $\mu\mu$.

In 5-proz. Natronlauge: kontinuierliche Auslöschungen, schwach von 444—583 $\mu\mu$, stark von 583—657 $\mu\mu$, total ab 657 $\mu\mu$.

Vergleichspräparat: kontinuierliche Auslöschungen, schwach von 449—579 $\mu\mu$, stark von 579—651 $\mu\mu$, total ab 651 $\mu\mu$.

Am Schlusse danken wir ergebenst der Liebig-Gesellschaft für die uns zuteil gewordene Unterstützung.

²⁵⁾ K. Brass u. J. Stadler, B. 57, 134 [1924].