

Nicht recht verständlich sind auch die von H. Scheibler in seiner ersten Vorschrift angegebenen Substanzmengen. Läßt man Scheiblers Berichtigung<sup>7)</sup> gelten, daß sich, wenn man von 23 g Natrium ausgeht, nicht 88 g „Natriumoxy-äthoxy-methylen“, sondern 96 g (= 100% d. Th.) ergeben, so werden diese 96 g ferner nach der Vorschrift mit 153.5 g Phosphoroxychlorid (in der Abhandlung steht 153.5 = 0.5 Mol.) behandelt. Die Reaktionsprodukte werden dann (nach 16-stdg. Stehen) mit 102 g (1.5 Mol.) Natriumäthylat behandelt. Die Berechnung zeigt, daß bei solchen Mengenverhältnissen der Substanzen zueinander das Natriumäthylat für die Reaktion mit einem Phosphoroxychlorid-Überschuß und erst recht für die Zersetzung des hypothetischen C(II) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).Cl unzureichend ist.

Unsere nach den Vorschriften in der zweiten Mitteilung von H. Scheibler<sup>8)</sup> mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuche (in der betr. Abhandlung vermissen wir jedoch Angaben über die genauen Mengen der reagierenden Substanzen) ergaben ebenfalls nicht die gewünschten Resultate. Nach Erledigung sämtlicher, in der bezeichneten Veröffentlichung angegebenen Operationen hatten wir eine Substanz vom Sdp. 78–79<sup>0</sup> und einem starken „Acetal-Geruch“ vor uns. Diese Substanz erwies sich jedoch in allen ihren Eigenschaften als Äthylalkohol. Ihre Zusammensetzung fand durch eine Analyse Bestätigung, die exakt auf Äthylalkohol stimmende Ziffern ergab. Bemerkenswert ist, daß das gewonnene Präparat den „Acetal-Geruch“ mehr als 2 Jahre lang unverändert bewahrt hat.

Zum Schluß gebe ich der Hoffnung Ausdruck, daß H. Scheibler sämtliche Einzelheiten und Bedingungen der von ihm entdeckten Reaktion bekanntgeben und dadurch auch anderen Chemikern die Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal ermöglichen wird.

Meinem Assistenten, Herrn. A. J. Rasumow, bin ich zu herzlicher Dankbarkeit verpflichtet für seine geduldige und sorgfältige Ausführung der zahlreichen Operationen bei den Versuchen zur Darstellung des Kohlenoxyd-diäthylacetals.

---

### 103. K. Brass: Nachtrag zu 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 26. Januar 1931.)

In dem Anhang „Über Morpholchinon“ des allgemeinen Teiles der obengenannten Arbeit hatten wir zum Ausdruck gebracht, daß es zurzeit keine brauchbare Synthese für Morpholchinon gebe. Dabei übersahen wir zu unserem Bedauern den Hinweis auf Morpholchinon in einer Arbeit über 3.4-Phenanthrenchinon von L. F. Fieser<sup>1)</sup>, wonach dieses Chinon bei

<sup>7)</sup> B. 60, 554 [1927].

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 940 [1929]; C. 1929, I 2419.

der Reduktion Morphol liefert, aus dem Morpholchinon auf bekanntem Wege erhalten werden kann. Hr. Fieser, der uns freundlicher Weise darauf aufmerksam machte, schreibt, daß diese neue, vom Phenanthren ausgehende Methode befriedigende Ausbeuten gibt, worüber er noch — ausführlicher als es in der erwähnten Veröffentlichung geschah — berichten wird. Auch die weitere, vom Phenanthren ausgehende Synthese über den 3-Phenanthrol-4-aldehyd<sup>2)</sup>, der sich bei der Behandlung mit Hydroperoxyd<sup>3)</sup> in Morphol<sup>4)</sup> überführen läßt, hält der gleiche Autor für eine gute Darstellung von Morpholchinon.

#### 104. Louis F. Fieser: Bemerkungen betreffend Morpholchinon.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Harvard University.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Im Laufe einer Untersuchung über 3.4-Phenanthrenchinon<sup>1)</sup> wurde eine neue Synthese des Morphols aufgefunden, welche die Darstellung der interessanten Morpholchinons besonders vereinfacht. Die Abhandlung von K. Brass, F. Luther und K. Schoner<sup>2)</sup>, der soeben dazu erschienene Nachtrag<sup>3)</sup>, sowie ein freundlicher Brief von Hrn. Brass machen mich darauf aufmerksam, daß diese Synthese nur so kurz in meiner Abhandlung erwähnt wurde, daß sie leicht von anderen Forschern unbeachtet bleiben könnte. Deshalb ist es vielleicht nicht zwecklos, an dieser Stelle noch einige ergänzende Bemerkungen zu machen.

Bei der von mir ausgearbeiteten Methode<sup>4)</sup> wird 3-Phenanthrol über den Azofarbstoff und das Amino-phenanthrol in 3.4-Phenanthrenchinon übergeführt, das bei acetylierender Reduktion Morpholdiacetat liefert. Die Synthese kann leicht mit Mengen von 100 g ausgeführt werden, und die Gesamtausbeute ist im Durchschnitt 62% d. Th. Wie E. Vongerichten<sup>4)</sup> gezeigt hat, kann Morpholchinon-diacetat mit 50% Ausbeute durch Oxydation von Morpholdiacetat erhalten werden, und die Hydrolyse zum Morpholchinon verläuft nahezu quantitativ (95%). Morphol selbst kann durch Reduktion von 3.4-Phenanthrenchinon mit Schwefeldioxyd und Destillieren des Rohproduktes im Vakuum hergestellt werden. Als geeigneter erwies es sich, das Chinon in Morpholdiacetat überzuführen und diese Substanz unter Luft-Abschluß mit alkohol. KOH zu hydrolysieren. Beim Verdünnen der Lösung mit sauerstofffreiem Wasser und Ansäuern scheidet sich Morphol in Form farbloser Nadeln ab (90%).

So gelingt es leicht, 41 g Morpholchinon oder 76 g Morphol aus 100 g 3-Phenanthrol zu gewinnen. Die Sulfonierung von Phenanthren liefert das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) mit 27% Ausbeute<sup>5)</sup>,

<sup>2)</sup> J. W. Smith, Journ. chem. Soc. London **109**, 568 [1916]; C. **1916**, II 486.

<sup>3)</sup> Nach H. D. Dakin, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 477 [1909]; C. **1910**, I 636.

<sup>4)</sup> G. Barger, Journ. chem. Soc. London **113**, 218 [1918]; C. **1919**, I 537.

<sup>1)</sup> L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 940 [1929].

<sup>2)</sup> K. Brass, F. Luther u. K. Schoner, B. **63**, 2621 [1930].

<sup>3)</sup> K. Brass, B **64**, 700 [1931]      <sup>4)</sup> E. Vongerichten, B. **32**, 1521 [1899].

<sup>5)</sup> L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2460 [1929].