

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

200. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.

(Eingelaufen den 18. October 1879.)

I. Ueber das Fluoranthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer;

von *Rudolph Fittig* und *Henry Liepmann*.

Zweite Abhandlung*).

Bevor wir über die neuen Versuche berichten, welche wir zur Erforschung der chemischen Constitution des Fluoranthrens ausgeführt haben, wollen wir zunächst einige Lücken in unserer ersten Abhandlung ausfüllen und einige neue Beobachtungen mittheilen, die zu einer genaueren Kenntniss der dort beschriebenen Abkömmlinge dieses sehr interessanten Kohlenwasserstoffs führten.

*) Erste Abhandlung siehe diese Annalen 183, 142. Als ich die erste Mittheilung über unsere Versuche an die deutsche chemische Gesellschaft machte (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 214), war mir noch nicht bekannt, daß Herr Goldschmiedt einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{10}$ im „Stupp“ von Idris aufgefunden hatte. In der Zwischenzeit erschien aber das Heft der Berliner Berichte mit der Arbeit Goldschmiedt's (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 2022) und ich sah mich dadurch veranlaßt, in einer Nachschrift auf die

Gewinnung des Fluoranthens. — Das Rohmaterial, aus welchem wir das Fluoranthengewannen, besteht, wie wir bereits mitgetheilt haben, im Wesentlichen aus Pyren und Fluoranthen; es enthält außerdem nur kleine Mengen von Phenanthren und anderen Kohlenwasserstoffen. Die Trennung des Fluoranthens vom Pyren, wie wir sie früher ausführten, durch fractionirte Krystallisation der Pikrinsäureverbindungen und der daraus wieder abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe, ist eine äußerst mühsame Operation, welche monatelanges Arbeiten erfordert, wenn es sich um die Darstellung von nur etwa

wahrscheinliche Identität des Fluoranthens mit dem Kohlenwasserstoff (Idryl) von Goldschmiedt aufmerksam zu machen. In der ausführlichen Abhandlung darauf zurückzukommen hielt ich für unnöthig, weil alle unsere Versuche absolut unabhängig von Goldschmiedt's Notiz ausgeführt und schon beendet waren, bevor die letztere erschien. Herr Goldschmiedt hat sich darauf zu einer Prioritätsreclamation (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 1581) genöthigt gesehen, in welcher er hervorhebt, daß ich das von ihm entdeckte Idryl *später* im Steinkohlentheer aufgefunden und Fluoranthen genannt habe. Ich glaube, daß diese Behauptung nicht ganz richtig ist. Das Wenige, was Herr Goldschmiedt 14 Tage vor mir über den Kohlenwasserstoff mitgetheilt hat und was, ich wiederhole es, mir noch nicht bekannt sein konnte, als ich den Kohlenwasserstoff unter dem Namen *Fluoranthen* beschrieb, hätte ich schon vor 4 Jahren publiciren können. Ich habe das Fluoranthen und seine Pikrinsäureverbindung schon im Jahre 1875, als ich noch in Tübingen war, rein unter Händen gehabt und damals Prof. Graebe und anderen befreundeten Chemikern gezeigt. Wenn ich darüber nicht früher Etwas publicirte, so hat dieses einfach seinen Grund darin, daß ich nicht einzusehen vermag, welcher Nutzen der Wissenschaft aus solchen vorläufigen Mittheilungen erwächst, die nur die Beschreibung eines neuen Körpers enthalten. Ich habe deshalb gewartet, bis ich den Kohlenwasserstoff genauer kannte. Daß ich diese Kenntniß aber weder aus seiner Mittheilung noch in den zwei Wochen erlangen konnte, welche zwischen dem Erscheinen zweier auf einander folgender Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu verstreichen pflegen, wird Herr Goldschmiedt wohl einsehen.

Fittig.

100 g reinen Fluoranthens handelt. Um diese Operation abzukürzen, haben wir mit Erfolg versucht, die Trennung der Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum zu Hülfe zu nehmen, und zunächst die Siedepunkte der reinen Kohlenwasserstoffe unter sehr vermindertem Druck bestimmt. Das reine Fluoranthen siedet unter 60 mm Druck constant bei 250 bis 251°, unter 30 mm bei 217°. Reines Pyren siedet etwas höher, unter einem Druck von 60 mm bei 260°. Wir haben darauf direct das Rohmaterial unter einem Druck von 60 mm, den wir mit einer Wasserstrahlpumpe sehr constant erhalten konnten, destillirt, das lästige Stofsen dabei durch Zusatz einiger kleiner Stücke von ausgeglühtem Sandstein verhindert und den zwischen 240 und 250° übergehenden Theil gesondert aufgefangen. Diese Fraction war sehr reich an Fluoranthen, sie enthielt natürlich noch Pyren, aber die weitere Trennung, welche wie früher beschrieben ausgeführt wurde, war außerordentlich erleichtert und erforderte kaum den zehnten Theil der Zeit.

Den früheren Angaben über die Eigenschaften des Fluoranthens haben wir nur hinzuzufügen, dafs wir die Dampfdichte desselben bei zwei nach der neuen Methode von V. Meyer *) ausgeführten Versuchen = 6,639 und 6,637 fanden, während die der Formel $C_{15}H_{10}$ entsprechende = 6,574 ist.

Fluoranthenchinon, $C_{15}H_8O_2$. — Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kalium liefert das Fluoranthen als Hauptproduct die Diphenylenketoncarbonsäure, aber daneben entsteht eine kleine Menge eines Chinons, von dem wir früher nur sehr geringe Quantitäten unter Händen hatten. Unsere Bemühungen, durch Abänderung der Verhältnisse die Oxydation so zu leiten, dafs das Chinon sich in erheblicherer Menge bilde, sind nicht von Erfolg gewesen. Dabei haben wir aber eine

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 2253.

nicht uninteressante Beobachtung gemacht, welche uns die Ursache zeigte, weshalb wir früher bei der Reinigung des Chinons mit saurem schwefligsauren Natrium so große scheinbare Verluste hatten und weshalb sich der anfänglich beobachtete Schmelzpunkt bei der Reinigung sehr erheblich änderte. Wird der Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschuss des Oxydationsgemisches lange Zeit gekocht, so erhält man nur die Säure, aber kein Chinon, bei vorsichtiger Leitung der Oxydation aber bleibt nach dem Abfiltriren und Auswaschen auf dem Filtrum ein Gemenge von Diphenylenketoncarbonsäure, etwas Chinon und unangegriffenem Kohlenwasserstoff zurück, aus dem sich die Säure leicht und vollständig mit kohlensaurem Natrium ausziehen läßt. Löst man den Rückstand dann in heißem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten lange, flache, rubinrothe, stark glänzende Nadeln ab, welche, wenn ihnen noch etwas Kohlenwasserstoff anhaften sollte, durch Uebergießen und Stehenlassen mit kaltem Ligroïn leicht vollkommen rein erhalten werden können. Dieser Körper schmilzt constant bei 102° . Er ist nicht das Chinon, sondern eine lose Verbindung desselben mit Fluoranthren. Schon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird er theilweise in seine Bestandtheile zerlegt. Rasch und vollständig geschieht dieses durch Behandeln mit saurem schwefligsauren Natrium, worin sich das Chinon löst, während der Kohlenwasserstoff rein weiß zurückbleibt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche ziemlich genau für die Formel $C_{15}H_8O_2 + 2 C_{15}H_{10}$ passen.

0,137 g gaben 0,4585 CO_2 und 0,059 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	90,00	90,27
H	4,67	4,78.

0,5743 g hinterließen beim Behandeln mit saurem schwefligsauren Natrium 0,3597 reines, bei 100° getrocknetes Fluoranthren.

Berechnet für		Gefunden
$C_{15}H_8O_2 + 2 C_{15}H_{10}$		
$C_{15}H_{10}$	63,33	62,63.

In Betreff des reinen Chinons fanden wir alle unsere früheren Beobachtungen bestätigt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln, die bei 188° schmelzen.

0,1761 g gaben 0,5275 CO₂ und 0,0597 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₅	81,82	81,69
H ₈	3,64	3,77
O ₂	14,54	—
	<hr/> 100,00.	

Aus einer Lösung des reinen Chinons in Alkohol, der man überschüssiges Fluoranthen zusetzt, krystallisirt beim Erkalten nur die oben beschriebene Molecularverbindung.

Um zu erfahren, ob ähnlich wie beim Phenanthren das Chinon als ein intermediäres Oxydationsproduct auftritt, welches bei weiterer Oxydation in Diphenylenketoncarbonsäure übergeht, haben wir das reine Chinon mit saurem chromsauren Kalium und verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Th. Chinon 5 Th. Cr₂O₇K₂ und 7,5 Th. concentrirter, mit dem dreifachen Volum H₂O verdünnter SO₄H₂) weiter oxydirt. Das Chinon verschwand rasch unter Entwicklung von Kohlensäure.

Beim nachherigen Verdünnen mit Wasser und Filtriren blieb kein Rückstand und aus der klaren Flüssigkeit konnte auch durch Ausschütteln mit Aether keine Spur einer organischen Verbindung gewonnen werden. Danach scheint das Chinon ganz zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden zu sein. Diphenylenketoncarbonsäure war jedenfalls nicht entstanden. Da nun diese Säure, wie wir gleich zeigen werden, dem oxydirenden Gemisch einen sehr großen Widerstand entgegensetzt, so können Chinon- und Säurebildung nicht wie beim Phenanthren successive Processe sein, sondern sie müssen neben einander verlaufen, und die Ursache, dafs man bei energischer Oxydation des Kohlenwasserstoffs gar kein Chinon er-

hält, liegt sehr wahrscheinlich darin, daß das Chinon so leicht vollständig verbrannt wird.

Diphenylenketoncarbonsäure, $C_{14}H_8O_3$. — In der Hoffnung, durch Oxydation der Diphenylenketoncarbonsäure eine der Phtalsäuren zu erhalten, die dann einen Rückschluss auf die Constitution gestatten würde, haben wir sie mit dem Chromsäuregemisch (auf 1 Th. Säure 10 Th. $Cr_2O_7K_2$, 15 Th. SO_3H_2 und das dreifache Volumen H_2O) am Rückflusskühler erhitzt. Lange Zeit war gar keine Einwirkung bemerkbar und die Flüssigkeit behielt ihre rothe Farbe, allmähig aber trat eine sehr langsame Entwicklung von Kohlensäure ein. Als nach zweitägigem Erhitzen die Operation unterbrochen wurde, war der größte Theil der Säure noch unangegriffen geblieben und bei genauer Untersuchung liefs sich kein anderes Oxydationsproduct als die kleine Menge Kohlensäure nachweisen.

Diese große Beständigkeit der Diphenylenketoncarbonsäure gegen Oxydationsmittel ist sehr werthvoll, weil sie ihre Darstellung außerordentlich erleichtert und sehr wahrscheinlich auch zum Nachweis des Fluoranthens in einem Kohlenwasserstoffgemenge benutzt werden kann. Wir hatten früher schon beobachtet, daß zur Darstellung der Diphenylenketoncarbonsäure sehr gut ein weniger reiner Kohlenwasserstoff verwandt werden kann. Später fanden wir, daß das nur einmal aus Alkohol umkrystallisirte Kohlenwasserstoffgemenge dazu schon sehr geeignet ist, ja schliesslich haben wir sogar das Umkrystallisiren ganz unterlassen und direct die rohen sehr unreinen Prefsuchen zur Darstellung der Säure benutzt.

Je 100 g des Rohmaterials wurden in großen Kolben mit 600 g saurem chromsauren Kalium und einem kalten Gemisch von 1000 g concentrirter Schwefelsäure und dem fünffachen Volumen Wasser zusammengebracht und das Ganze auf Sandbädern langsam erhitzt und bis zur vollständigen Reduction in sehr gelindem Sieden erhalten. Die Oxydationsmischung

mufs bei Benutzung von sehr unreinem Kohlenwasserstoff wenigstens in dem angegebenen Mafse verdünnt sein, weil sonst die Reaction sehr heftig werden kann, auch hat man sehr auf langsames und vorsichtiges Erhitzen zu achten. Ohne sorgfältige Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln kann ein plötzliches Ueberschäumen der Masse eintreten, aber auch wenn dieses nicht stattfindet ist doch, wie uns die Erfahrung gezeigt hat, die Ausbeute um so besser, je ruhiger und gleichmäfsiger die Oxydation verlaufen ist.

Nach Beendigung der Einwirkung schwimmen die Oxydationsproducte als braune zusammengeballte Massen in der grünen Flüssigkeit. Man giefst die letztere davon ab, zerreibt den Rückstand in einer Reibschale sehr fein, bringt ihn auf ein Filtrum, wäscht mit heifsem Wasser gut aus und behandelt ihn dann mit verdünntem kohlen-sauren Natrium in der Wärme *).

Aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure sehr unreine Diphenylenketoncarbonsäure als chocoladebraunen Niederschlag. Man filtrirt, wäscht wieder mit heifsem Wasser und kocht den Rückstand mit Wasser und kohlen-saurem Baryum unter Zusatz von Thierkohle. So erhält man eine nur sehr schwach gefärbte Lösung, aus der man die Säure direct mit Salzsäure ausfällen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weiter reinigen kann. Die so gewonnene Säure ist fast rein, wenigstens zu den allermeisten Operationen hinreichend rein. Will man sie absolut rein haben, so läfst man das Baryumsalz erst aus der Lösung auskrystallisiren, reinigt dasselbe durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und macht dann erst die Säure daraus frei.

Wir erhielten so aus 100 g der ganz rohen Prefs-kuchen

*) Der dabei ungelöst bleibende Theil enthält noch Fluoranthen und kann entweder für sich nochmals oxydirt, oder bei der nächsten Darstellung mit verwandt werden.

bei einmaliger Oxydation, ohne Berücksichtigung des unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoffs, zwischen 15 und 18 g reiner Diphenylenketoncarbonsäure; eine Ausbeute, die wir jedenfalls bei weitem nicht erhalten haben würden, wenn wir zuerst aus den 100 g mit aller Sorgfalt das Fluoranthren hätten abscheiden wollen.

Die Diphenylenketoncarbonsäure, ihre wichtigeren Salze und Zersetzungen sind in der ersten Abhandlung beschrieben.

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. — Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte kaum auf die Diphenylenketoncarbonsäure ein, bei gelindem Erwärmen aber löst sich letztere auf und aus der klaren tiefrothen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die gebildete Nitrosäure in langen hellgelben Nadeln ab. Man kann diese auf einem Platintrichterchen sammeln und mit etwas Salpetersäure waschen, oder auch das Ganze in Wasser gießen und den Niederschlag mit Wasser auswaschen. Zur vollständigen Reinigung der Säure haben wir sie erst in ihr sehr charakteristisches Baryumsalz übergeführt, dann dieses mit Salzsäure zersetzt und den Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0,19 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,433 CO_2 und 0,051 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_7NO_2$	Gefunden
C	62,45	62,20
H	2,60	2,98.

Die Säure ist demnach *Mononitrodiphenylenketoncarbonsäure*. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr schönen, goldgelb gefärbten Nadeln, die nach dem Trocknen einen prächtigen Glanz besitzen. Sie schmilzt bei 245 bis 246°. In kaltem wie in siedendem Wasser ist sie unlöslich, in verdünntem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in heißem absolutem Alkohol, leicht in Eisessig.

Unter den von uns inne gehaltenen Bedingungen bildet sich nur diese eine Säure, erwärmt man aber zu lange mit der rauchenden Salpetersäure, so scheinen sich auch kleine Mengen von Dinitrosäure zu bilden.

Baryumsalz $(C_{14}H_6NO_5)_2Ba + 4H_2O$. — Wurde durch Kochen der Säure mit viel Wasser und kohlen-saurem Baryum dargestellt. Es ist in Wasser, selbst in siedendem schwer löslich und krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in hellgelben langen feinen Nadeln.

0,2492 g des im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0231 H_2O und gaben 0,0767 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
2 $(C_{14}H_6NO_5)$	71,94	—
Ba	18,39	18,10
4 H_2O	9,67	9,27
	100,00.	

Isodiphensäure, $\begin{array}{l} C_6H_4-CO-OH \\ | \\ C_6H_4-CO-OH \end{array}$. — Wir haben diese Säure

in viel gröfserer Menge als früher dargestellt. Die Umwandlung der Diphenylenketoncarbonsäure in dieselbe erfolgt bei nur einigermaßen vorsichtigem Arbeiten mit quantitativer Schärfe und ohne dafs Spuren von Nebenproducten entstehen, jedoch ist es vortheilhaft, nicht zu grofse Quantitäten auf einmal umzuwandeln, weil es schwierig ist, eine gröfsere Menge von Kalihydrat ganz gleichmäfsig bei der geeigneten Temperatur zu erhalten. Wir haben nie mehr als 5 g Diphenylenketoncarbonsäure auf einmal verarbeitet. Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze sind in der ersten Abhandlung genau beschrieben; dagegen ist die freie Säure früher nicht analysirt worden. Wir haben dieses jetzt nachgeholt. Die aus Wasser krystallisirte und an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Säure verliert bei 120° nicht an Gewicht, ist also wasserfrei.

- I. 0,248 g gaben 0,6313 CO₂ und 0,0925 H₂O.
 II. 0,2444 g „ 0,6186 „ „ 0,0967 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₄	69,42	69,42	69,03
H ₁₀	4,13	4,14	4,39
O ₄	26,45	—	—
	100,00.		

Zur besseren Charakterisirung der Isodiphensäure haben wir ihren Methyl- und Aethyläther dargestellt.

Isodiphensäure-Methyläther, C₁₂H₈ <math display="block">\begin{matrix} \text{CO-O-CH}_3 \\ \text{CO-O-CH}_3 \end{matrix} \text{.} — \text{Isodiphensäure} \text{ wurde in reinem Methylalkohol gelöst und unter Abkühlung das gleiche Volumen conc. Schwefelsäure hinzugesetzt. Nach kurzem Stehen wurde zur Beendigung der Eiwirkung noch einige Minuten im Wasserbade erwärmt und dann das Ganze in Wasser gegossen. Der Aether schied sich als fast farblose, zähe, dickflüssige Masse ab, die beim Waschen mit Wasser und sehr verdünntem kohlen-sauren Natrium krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin er namentlich beim Erwärmen leicht löslich ist, wurde er in gut ausgebildeten farblosen triklinen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 69,5° liegt.

0,207 g gaben 0,5874 CO₂ und 0,0976 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₃	71,11	70,81
H ₁₄	5,19	5,24
O ₄	23,70	—
	100,00.	

Herr Prof. Calderon hatte die Güte, den Aether krystallographisch zu untersuchen und uns darüber Folgendes mitzuthellen.

„Kleine gelbe Krystalle, dick tafelförmig nach (010) ausgebildet. Krystallsystem : Asymmetrisch.

Beobachtete Formen :

$$a = \infty P \infty = (100); b = \infty P \infty = (010);$$

$$c = 0 P = (001); m = \frac{1}{9} P \infty = (790);$$

$$o = P = (\bar{1}\bar{1}1);$$

$$(100) : (001) = 59^{\circ}31'$$

$$(0\bar{1}0) : (100) = 71^{\circ}30'$$

$$(0\bar{1}0) : (001) = 97^{\circ}44'$$

$$(0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1) = 76^{\circ}48'$$

$$(\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) = 84^{\circ}48'.$$

Aus diesen Messungen folgt das Axenverhältnis :

$$a : b : c = 0,9368 : 1 : 0,5634$$

und die Axenwinkel :

$$\alpha = 111^{\circ}13'$$

$$\beta = 125^{\circ}50'$$

$$\gamma = 68^{\circ}9'.$$

Eine Auslöschungsrichtung macht in (010) einen Winkel von circa 10° mit der Kante (010) : (110). Durch eine Platte senkrecht auf (010) eine Axe sichtbar mit sehr starker Dispersion.

Einige Krystalle Zwillinge nach (010). Der Winkel der Auslöschungsrichtungen der beiden Individuen gemessen in einer Platte senkrecht auf (010) ergab approximativ für :

$$\text{Na circa} = 10^{\circ}$$

$$\text{Li „} = 8^{\circ}.$$

Der *Aethyläther* wurde nur als eine dicke, fast farblose Flüssigkeit erhalten, die wir auf keine Weise zum Erstarren bringen konnten.

Oxydation der Isodiphensäure. — 1 Th. Isodiphensäure wurde mit 10 Th. saurem chromsauren Kalium, 20 Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am Rückflusskühler erwärmt. Bevor noch die Flüssigkeit ins Sieden kam, fand eine ziemlich lebhaft entwickelte Kohlensäure statt, die eine Zeitlang anhielt, dann aber bei fortgesetztem Erwärmen schwächer und schwächer wurde und nach einigen Stunden ganz aufhörte. Die Oxydation ist dann beendet, denn bei länger fortgesetztem Kochen ändert sich die Farbe des noch viel Chromsäure enthaltenden Ge-

misches nicht mehr. Läßt man jetzt erkalten und filtrirt ab, so bleibt auf dem Filtrum eine rein weiße, in Wasser sehr schwer lösliche Säure zurück, die erst über 300° schmilzt und alle charakteristischen Eigenschaften der *Isophthal-säure* besitzt. Wir haben sie aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt und dann in ihr Baryumsalz verwandelt. Dasselbe war leicht löslich in Wasser, krystallisirte aus der concentrirten Lösung in farblosen glänzenden Prismen und hatte den Wasser- und Baryumgehalt des isophthalsauren Baryums.

I. 0,1313 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° 0,0197 H_2O .

II. 0,2804 g verloren bei 170° 0,0442 H_2O und gaben 0,1625 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$C_8H_4O_4$	46,20	—	—
Ba	38,59	—	38,27
3 H_2O	15,21	15,00	15,76.
	100,00.		

Die aus diesem Salz abgeschiedene, aus siedendem Wasser in haarfeinen langen Nadeln krystallisirte Säure wurde ebenfalls analysirt.

0,2453 g gaben 0,5191 CO_2 und 0,0834 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_8	57,33	57,71
H_6	3,61	3,78
O_4	38,56	—
	100,00.	

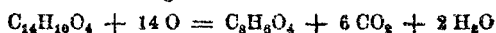
Zum Ueberflufs haben wir die Säure auch noch in ihren Methyläther verwandelt. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 64° schmolzen.

Nach allen diesen Versuchen kann es nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, dafs das feste Oxydationsproduct der Isodiphensäure reine Isophthalsäure ist. Aufser ihr und der entwichenen Kohlensäure konnten wir ein weiteres Oxyda-

tionsproduct nicht auffinden. Die von der Isophtalsäure abfiltrirte Chromlösung gab beim Schütteln mit Aether an diesen nichts ab. Wir haben uns aber auch noch durch einen quantitativen Versuch überzeugt, daß die Ausbeute an Isophtalsäure die von der Theorie verlangte ist.

1 g Isodiphensäure gab uns 0,68 reiner, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneter Isophtalsäure.

Nach der Gleichung



hätten 0,68 g Isophtalsäure entstehen müssen. Eine genauere Uebereinstimmung ist nicht möglich, weil die Isophtalsäure nicht ganz unlöslich in Wasser und nicht ganz unangreifbar von dem Oxydationsgemisch ist.

Durch dieses Verhalten bei der Oxydation unterscheidet sich die Isodiphensäure in eclatantester Weise von der ihr in mancher Beziehung sehr ähnlichen Diphensäure, welche nach den Versuchen von Hummel*) bei gleicher Behandlung ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Von der dritten isomerischen Säure, der Diphenyldicarbonsäure, welche Doebner**) aus Dicyandiphenyl erhielt, ist sie in allen ihren Eigenschaften verschieden.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die Diphenylenketoncarbonsäure. — Reine Diphenylenketoncarbonsäure wurde in Wasser suspendirt, nach und nach ein Ueberschufs von Natriumamalgam hinzugesetzt und die Einwirkung durch zeitweiliges Abstumpfen des gebildeten Natriumhydroxyds mit Salzsäure und durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt. Aus der vom Quecksilber abfiltrirten schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit schied Salzsäure eine rein weiße Säure ab. Um zu erfahren, ob diese einheitlich

*) Diese Annalen 108, 130.

**) Dasselbst 122, 117.

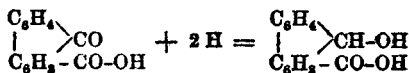
war, wurde sie mit Wasser gut ausgewaschen und dann durch Kochen mit viel Wasser und kohlen-saurem Baryum in Baryum-salz verwandelt. Aus der siedend heifs filtrirten, sehr verdünnten Lösung schieden sich bald dünne farblose Blättchen mit prächtigen Interferenzfarben ab, deren Menge rasch zunahm. Nach dem Erkalten hatte sich fast die ganze Menge des gebildeten Salzes abgeschieden. Beim Eindampfen der Mutterlauge wurde nur noch eine unbedeutende Menge der gleichen Blättchen erhalten. Das Baryumsalz war durchaus einheitlich. Die daraus mit Salzsäure wieder abgeschiedene Säure krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Gruppen von kleinen farblosen Krystallen.

Die Analyse ergab für diese Säure die Formel $C_{14}H_{10}O_2$. Sie ist wasserfrei.

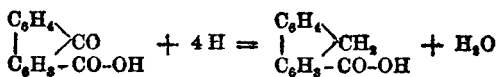
- I. 0,2805 g der bei 100° getrockneten Säure (wobei keine Gewichts-abnahme stattfand) gaben 0,8207 CO_2 und 0,1204 H_2O .
 II. 0,2028 g gaben 0,5966 CO_2 und 0,0923 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{14}	80,00	79,79	80,23
H_{10}	4,76	4,77	5,05
O_2	15,24	—	—
	100,00.		

Von den beiden zu erwartenden Umwandlungen der Diphenylketoncarbonsäure :



und



hatte demnach unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nur die letztere stattgefunden, und die neue Säure ist als das Carboxylderivat des Diphenylmethans (Fluorens)

aufzufassen. Eine isomere Säure ist bereits von P. Friedländer*) aus der Diphenylenglycolsäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, aber bei dieser ist die Gruppe CO-OH nicht in den Benzolrest, sondern in die Methylengruppe des Fluorens

eingetreten, sie ist Diphenylessigsäure $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH-CO-OH}$.

Da nun Friedländer für diese Säure schon den Namen Fluorencarbonsäure gebraucht hat, so bezeichnen wir unsere Säure einfach als *Fluorensäure*.

Es war uns nicht möglich, die Fluorensäure in größeren meßbaren Krystallen zu erhalten. Sie ist in siedendem Wasser nur spurenweis löslich, in heißem Alkohol ist sie leicht, in kaltem weniger löslich. Sie schmilzt bei 245 bis 246° und sublimiert bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Fluorensäures Baryum, $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Die Darstellung und Eigenschaften des Salzes sind schon oben beschrieben. Das an der Luft getrocknete Salz hat das Aussehen von kleinen silberglänzenden Fischschuppen.

I. 0,4426 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0388 H₂O und gaben 0,1675 SO₄Ba.

II. 0,6632 g verloren 0,0574 H₂O und gaben 0,2522 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
(C ₁₄ H ₉ O ₂) ₂	68,64	—	—
Ba	22,49	22,25	22,36
3 H ₂ O	8,87	8,77	8,66
	100,00.		

Fluorensäures Calcium, $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Das Salz wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist ebenfalls schwer löslich in Wasser, aber bei weitem nicht so schwer, wie das Baryumsalz. Aus der heißen Lösung krystallisiert es beim Erkalten in zarten weißen Nadeln.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 537.

0,4918 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0437 H₂O und gaben 0,1326 SO₂Ca.

	Berechnet	Gefunden
(C ₁₄ H ₉ O ₂) ₂	83,10	—
Ca	7,95	7,93
2½ H ₂ O	8,95	8,88
	100,00.	

Fluorensäure-Aethyläther, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_2$, wurde be-

reitet durch Sättigen einer Lösung von Fluorensäure in absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas und kurzes Erwärmen am Rückfluskkühler. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches aber beim Waschen mit Wasser und verdünntem kohleensauren Natrium rasch erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Verbindung vollkommen rein.

0,2316 g des im Exsiccator getrockneten Aethers gaben 0,6858 CO₂ und 0,1246 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₆	80,67	80,75
H ₁₄	5,88	5,93
O ₂	13,45	—
	100,00.	

Der Aether ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem viel weniger löslich. Er hat grosse Neigung sich aus der alkoholischen Lösung als Oel abzuscheiden. Fügt man aber der Lösung, nachdem sie unter den Schmelzpunkt des Aethers erkaltet ist, eine Spur der festen Verbindung hinzu, so scheiden sich bei ruhigem Stehen lange glänzende farblose Prismen ab, die bei 53,5° schmelzen.

Umwandlung der Fluorensäure in Fluoren. — Für sich ist die Fluorensäure ohne Zersetzung flüchtig. Mischt man sie aber innig mit dem gleichen Gewicht an gebranntem Kalk

und erhitzt dieses Gemisch vorsichtig in dem geschlossenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre, so erfolgt die Zersetzung mit ausnehmender Leichtigkeit und fast vollständig glatt. Ohne daß sich Kohle abscheidet, destillirt ein farbloses, im offenen Schenkel rasch erstarrendes Oel, dem sich zuletzt eine kleine Menge des rothen Körpers beimischt, der fast immer auftritt, wenn Fluoren oder Diphenylenketon in der Hitze durch irgend eine Reaction entstehen. Von diesem Körper läßt sich der Kohlenwasserstoff am leichtesten durch Destillation mit Wasser trennen. Dabei geht er leicht und vollkommen weiß über. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol in farblosen Blättern, die bei 113° schmolzen und alle anderen Eigenschaften, wie auch die Zusammensetzung des Fluorens besaßen.

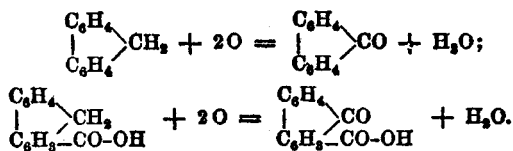
0,2197 g gaben 0,7546 CO_2 und 0,121 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	93,98	93,68
H_{10}	6,02	6,12
	<hr/>	
	100,00.	

Das glatte Zerfallen der Fluorensäure in Kohlensäure und Fluoren läßt keinen Zweifel, daß unsere Ansicht über die Natur dieser Säure die richtige ist.

Verhalten der Fluorensäure bei der Oxydation, Umwandlung derselben in Diphenylenketoncarbonsäure. — Wird Fluorensäure (1 Th.) mit saurem chromsauren Kalium (5 Th.) und verdünnter Schwefelsäure (7,5 Th. concentrirter Säure und das dreifache Volum Wasser) am Rückfluschkühler erwärmt, so tritt sehr bald Reaction ein, bei der sich Kohlensäure in reichlicher Menge entwickelt. Als die Flüssigkeit grün geworden war, befand sich in derselben noch ein flockig krystallinischer Körper, der sich indeß bei näherer Untersuchung als ganz reine Fluorensäure erwies, von der also ein Theil unangegriffen geblieben war. Die davon abfiltrirte

grüne Lösung gab beim Schütteln mit Aether an diesen nichts ab und es konnte überhaupt kein anderes Oxydationsproduct aufgefunden werden. Die Fluorensäure wird also von Chromsäuremischung sehr wahrscheinlich vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, und wenn das Oxydationsgemisch, wie es bei unserem Versuch der Fall war, dazu nicht ausreicht, bleibt ein Theil der Säure unverändert. Wir haben ungefähr ein Drittel der angewandten Säure wieder zurückerhalten. Dieses Resultat ist etwas überraschend, aber doch leicht verständlich. Sehr wahrscheinlich entsteht bei der Oxydation zunächst eine der Benzoltricarbonsäuren, die aber von dem kräftigen Oxydationsmittel verbrannt wird. Um wo möglich dieses intermediäre Oxydationsproduct zu gewinnen, haben wir darauf das Verhalten der Fluorensäure in alkalischer Lösung zu übermangansaurem Kalium studirt. In der Kälte fand die Einwirkung nur äußerst langsam statt, bei gelindem Erwärmen aber wurde das Mangansalz rasch reducirt. Unter diesen Umständen verläuft die Oxydation jedoch in ganz anderer Weise; denn als wir das Filtrat vom Manganoxyd mit Salzsäure ansäuerten, schied sich ein voluminöser röthlicher Niederschlag ab, der sich bei genauerer Untersuchung als ganz reine Diphenylenketoncarbonsäure zu erkennen gab. Wie das Fluoren bei der Oxydation in Diphenylenketon übergeht, so verwandelt sich also die Fluorensäure bei geeigneter Wahl des Oxydationsmittels in die entsprechende Diphenylenketoncarbonsäure :



Constitution des Fluoranthens und seiner Derivate. —

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche gestatten uns einen vollkommen klaren Einblick in die Con-

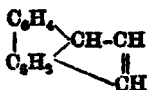
stitution des interessanten Kohlenwasserstoffs und seiner sämtlichen Abkömmlinge, sie entscheiden endgültig auch die letzten Fragen, welche wir in unserer ersten Abhandlung noch unbeantwortet lassen mußten.

Was zunächst die Isodiphensäure betrifft, so sind deren Beziehungen zu der Diphensäure jetzt aufgeklärt. Wir haben schon früher erwähnt, daß der glatte Zerfall derselben in Diphenylenketon und Kohlensäure es unzweifelhaft macht, daß die eine der beiden Carboxylgruppen in ihr zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzole genau so stehe, wie in der Diphensäure, d. h. in der Orthostellung; wir haben außerdem auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften und der großen Aehnlichkeit zwischen ihr und der Diphensäure die Vermuthung ausgesprochen, daß auch in ihr die beiden Carboxyle auf die beiden Benzolreste vertheilt und das zweite sich in der Meta-stellung zu der Verknüpfungsstelle befinde. Die mit quantitativer Schärfe erfolgende Umwandlung der Isodiphensäure in Isophtalsäure bei der Oxydation kann wohl als ein scharfer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht angesehen werden, denn nach Allem was wir über das Verhalten der Diphenylabkömmlinge wissen, wird bei energischer Oxydation immer der eine Benzolring in die Carboxylgruppe umgewandelt, und es kann danach Isophtalsäure glatt nur aus Verbindungen entstehen, in welchen sich eine der in die Benzolringe eingetretenen Kohlenstoffketten zu der Verknüpfungsstelle in der Metastellung befindet.

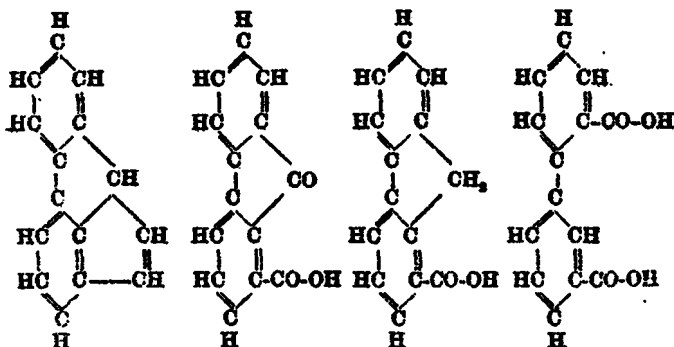
Die Isodiphensäure ist also die Ortho-Meta-Dicarbonsäure des Diphenyls.

Die nahen Beziehungen, in welchen die Diphenylenketon-carbonsäure und die Fluorensäure zur Isodiphensäure stehen, beweisen ferner, daß auch in diesen einbasischen Säuren die Carboxylgruppe sich zu der Verknüpfungsstelle in der Meta-stellung befindet.

Für das Fluoranthren selbst haben wir in unserer ersten Abhandlung die Formel :



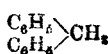
abgeleitet. Unsere neuen Versuche, welche die nahen Beziehungen zwischen dem Fluoranthren und dem Fluoren in das klarste Licht gestellt haben, vergrößern die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht sehr beträchtlich und sie ergänzen dieselbe, indem sie auch Aufschluss geben über die Stelle, wo die Kette $\text{CH}=\text{CH}$ in den zweiten Benzolring eingetreten ist, denn diese muß nothwendig dieselbe sein, welche in den Derivaten die eine Carboxylgruppe inne hat. Für das Fluoranthren und seine nächsten Abkömmlinge ergeben sich also die folgenden Constitutionsformeln :



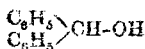
Fluoranthren; Diphenylenketoncarbonsäure; Fluorensäure; Isodiphenylsäure

und diese dürfen nunmehr wohl als eben so gut begründet, wie irgend welche andere in der aromatischen Gruppe angesehen werden.

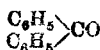
Durch die neuen Abkömmlinge des Fluoranthrens ist die Zahl der Fluorenverbindungen und ihr Parallelismus mit den Derivaten des Diphenylmethans wesentlich ergänzt :



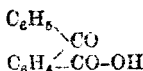
Diphenylmethan;



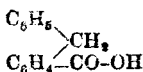
Benzhydrol;



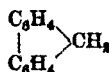
Benzophenon;



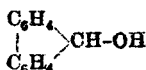
Benzoylbenzoesäure;



Benzylbenzoesäure;



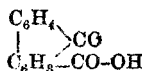
Fluoren;



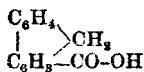
Fluorenylalkohol;



Diphenylenketon;



Diphenylenketoncarbonsäure;



Fluoreosäure.

II. Untersuchungen über die ungesättigten Säuren; von *Rudolph Fittig*.

Dritte Abhandlung.

1) Ueber die einbasischen Säuren mit sechs Kohlenstoffatomen.

A. *Aethylcrotonsäure*; von Allen B. Howe.

Die Darstellung dieser Säure geschah im Wesentlichen nach der Methode von Frankland und Duppa *). Es wurde zuerst nach ihren Angaben eine größere Quantität Diäthylxalsäureäther bereitet. Dabei haben wir wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs das Zink nicht zu stark amalgamirt sein darf. Es genügt vollständig, wenn man es ganz kurze Zeit in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid eintaucht, darauf mit Wasser abwäscht und trocknet. Man

*) Diese Annalen 136, 2.