

Ueber das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer;

von *Rud. Fittig* und *Eugen Ostermayer*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1873.)

Das Material, aus welchem wir den im Folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoff isolirten, war ein als „neutrales, zwischen 300 und 400° überdestillirendes Theeröl“ bezeichnetes dickflüssiges Liquidum von dunkler Farbe, von dem uns Herr Dr. Greiff in Ehrenfeld bei Cöln mit grosser Liberalität eine ansehnliche Quantität zur Verfügung gestellt hatte. Dasselbe war in der Fabrik der Herren Weiler und Comp. durch Destillation von Steinkohlentheer als Nebenproduct bei der Anthracengewinnung erhalten. Bei längerem Stehen hatte sich daraus eine kleine Menge eines festen Kohlenwasserstoffs abgeschieden, der sich bei näherer Untersuchung als verschieden vom Anthracen und allen anderen bekannten Kohlenwasserstoffen erwies. Um von diesem eine grössere Menge zu gewinnen, wurde das ganze Theeröl in einzelnen kleineren Portionen fractionirt destillirt, dabei zuerst mit Thermometer bis über 300° abdestillirt, dann das Thermometer fortgenommen und das jetzt Uebergehende in mehreren Portionen gesondert aufgefangen. Beim Abkühlen auf 0° schieden fast sämtliche über 300° erhaltene Fractionen, vorzugsweise aber die mittleren, Krystalle ab, ja letztere erstarrten in der Regel zu einem dicken Brei. Den flüssig gebliebenen Theil liessen wir von Filtrirpapier aufsaugen und pressten die feste Masse wiederholt zwischen frischem Filtrirpapier stark. So wurde eine hellgelbe krystallinische Masse erhalten, die ausser dem neuen Kohlenwasserstoff noch andere Körper, namentlich Anthracen

enthielt. Durch sehr oft wiederholte partielle Krystallisation aus Alkohol gelang es uns, das in Alkohol schwerer lösliche Anthracen fast vollständig zu entfernen und den neuen Kohlenwasserstoff so rein zu erhalten, daß der Schmelzpunkt 97 bis 99° sich weder durch weiteres Umkrystallisiren, noch durch Umsublimiren änderte.

- I. 0,2011 Grm. des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs gaben 0,6904 $\text{CO}^2 = 0,1883 \text{ C}$, und 0,1074 $\text{H}^2\text{O} = 0,01193 \text{ H}$.
- II. 0,1088 Grm. gaben 0,3714 $\text{CO}^2 = 0,10202 \text{ C}$, und 0,057 $\text{H}^2\text{O} = 0,00633 \text{ H}$.
- III. 0,1795 Grm. des aus dem nachher zu beschreibenden Chinon durch Erhitzen mit Zinkstaub regenerirten Kohlenwasserstoffs gaben 0,619 Grm. $\text{CO}^2 = 0,16882 \text{ C}$, und 0,093 $\text{H}^2\text{O} = 0,01033 \text{ H}$.

Gefunden					
I.			II.		III.
93,63			93,77		94,06
5,93			5,82		5,76
Berechnet					
C ¹⁴	168		94,38		C ¹⁶
	10		5,62		
H ¹⁰	178		100,00		H ¹²
					</

Diese Analysen geben über die Formel, nach welcher der Kohlenwasserstoff zusammengesetzt ist, keinen sicheren Aufschluß, da den beiden Formeln $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ und $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Wir hielten im Anfang die Formel $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ für wahrscheinlicher, weil sich ihr die gefundenen Zahlen etwas besser anpaßten; das genauere Studium der Derivate des neuen Kohlenwasserstoffs aber macht es unzweifelhaft, daß die Formel $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ die richtige und demnach der Kohlenwasserstoff isomerisch mit dem Anthracen ist. Wir nennen denselben *Phenanthren*.

Das Phenanthren ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Aus verdünnten alkoholischen Lö-

sungen krystallisirt es in Blättchen, die in reinem Zustande stark glänzend und völlig farblos sind, denen aber, eben so wie dem Anthracen, sehr hartnäckig eine schwach gelbe Farbe anhaftet. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Eisessig lösen das Phenanthren schon in der Kälte leicht. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 99 und 100° *). Schon bei niedriger Temperatur sublimirt es in glänzenden farblosen Blättchen, während sein Siedepunkt weit über 300° liegt und aus diesem Grunde von uns nicht genauer bestimmt wurde.

Pikrinsäure-Phenanthren. — Wird eine kalte gesättigte Lösung von Phenanthren in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von Pikrinsäure versetzt, so bleibt das Gemisch Anfangs klar, aber nach kürzerer oder längerer Zeit scheiden sich daraus rothe nadelförmige Krystalle ab, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem, sowie in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 143°. Durch wässriges Ammoniak wird sie leicht unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Sie besteht, wie die folgende Analyse zeigt, aus gleichen Moleculen Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure $C^{14}H^{10} + C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$.

0,6932 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben nach der Zersetzung mit Ammoniak 0,3034 Kohlenwasserstoff = 43,77 pC.
Die Formel $C^{14}H^{10} + C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$ verlangt 43,73 pC.

Einwirkung von Brom auf das Phenanthren. — Wenn man zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Aether tropfen-

*) Der Schmelzpunkt des reinen, aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffs fällt scharf mit dem Siedepunkt des Wassers zusammen. Die im Haarröhrchen befindliche Probe blieb in schwach siedendem Wasser ganz fest, sobald aber das Wasser in wallendes Sieden gerieth, schmolz sie vollständig. Der Siedepunkt des Wassers ist in Tübingen wenig über 99°.

weise Brom hinzusetzt, bis die Flüssigkeit durch einen kleinen Ueberschuß roth gefärbt ist, so entwickeln sich höchstens Spuren von Bromwasserstoff und aus der Lösung scheiden sich beim Stehen, rascher beim Abkühlen schwach gefärbte Krystalle, meistens vierseitige Säulen ab, welche durch Waschen mit wenig Aether farblos werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab die Formel $C^{14}H^{10}Br^2$. Es lagert sich demnach direct ein Molecul Brom an das Phenanthrenmolecul an.

I. 0,2188 Grm. gaben 0,3971 $CO^2 = 0,1083$ C, und 0,0612 $H^2O = 0,0068$ H.

II. 0,1613 Grm. gaben 0,1798 AgBr = 0,07651 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	49,70	49,50
H^{10}	10	2,96	3,11
Br^2	160	47,34	47,43
	338	100,00.	

Diese Bromverbindung ist sehr unbeständig und läßt sich nicht unverändert aufbewahren. Schon nach kurzer Zeit fängt sie an Bromwasserstoff abzugeben und geht allmählig in eine graue Masse über. Alkoholisches Kali löst sie unter Zersetzung. Es bildet sich Bromkalium und Wasser scheidet aus der Lösung einen gelblichen Niederschlag ab, der aus Alkohol in völlig farblosen silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Diese erwiesen sich bromfrei, schmolzen bei 96^0 und bestanden demnach sehr wahrscheinlich aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff.

Neben diesem Additionsproduct entsteht gleichzeitig, aber in sehr geringer Menge, eine andere in Nadeln krystallisirende, weit beständigere Verbindung, über deren Zusammensetzung wir Nichts angeben können, weil wir eine zu geringe Quantität davon erhielten. Wahrscheinlich ist sie ein Substitutionsproduct des Phenanthrens, aber es ist auch möglich, dafs sie

ihre Entstehung nur einer geringen Verunreinigung des angewandten Kohlenwasserstoffs verdankt.

Oxydationsproducte des Phenanthrens.

1. *Phenanthren-Chinon* $C^{14}H^8O^2$. — Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Chromsäure auf eine Lösung von Phenanthren in Eisessig, aber leichter erhält man sie, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einem Gemisch von 1 Th. saurem chromsaurem Kalium, $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Kühler gelinde erwärmt. Es tritt dann bald eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die auch ohne weitere Zufuhr von Wärme fortschreitet. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff verwandelt sich in eine orangegelbe Masse, die im Wesentlichen aus dem Chinon des Phenanthrens besteht. Diesem ist aber, wenn nicht absolut reiner Kohlenwasserstoff angewandt wird, eine kleine Menge einer in hellgelben Nadeln krystallisirenden Substanz beige-mengt, welche bei genauerer Untersuchung leicht als Anthrachinon erkannt wurde. Sie besaß die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Anthrachinons und lieferte mit Zinkstaub destillirt reines Anthracen. Das Anthrachinon ist aber kein Oxydationsproduct des Phenanthrens, sondern rührt augenscheinlich von einer Verunreinigung desselben mit einer kleinen Menge Anthracens her; denn als wir den durch sehr häufiges Umkrystallisiren gereinigten, constant schmelzenden Kohlenwasserstoff anwandten, entstand kein Anthrachinon. Zur Bereitung des Phenanthrenchinons ist es jedoch nicht erforderlich, daß der Kohlenwasserstoff absolut rein und frei von Anthracen ist, weil man das neue Chinon durch partielle Krystallisation aus Alkohol, oder besser aus einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und Wasser leicht von Anthra-

chinon trennen kann. Bei der Analyse des so gereinigten Phenanthrenchinons wurden folgende Zahlen erhalten.

- I. 0,2227 Grm. gaben $0,6595 \text{ CO}^2 = 0,17986 \text{ C}$, und $0,079 \text{ H}^2\text{O} = 0,00878 \text{ H}$.
 II. 0,2096 Grm. gaben $0,6203 \text{ CO}^2 = 0,16917 \text{ C}$, und $0,0762 \text{ H}^2\text{O} = 0,00847 \text{ H}$.
 III. 0,161 Grm. gaben $0,4751 \text{ CO}^2 = 0,12957 \text{ C}$, und $0,0505 \text{ H}^2\text{O} = 0,00561 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ¹⁴	168	80,77	80,76	80,71	80,48
H ⁸	8	3,85	3,94	4,04	3,48
O ²	32	15,38	—	—	—
	208	100,00.			

Die Verbindung ist demnach isomerisch mit dem Anthrachinon, von dem sie sich aber durch ihre Farbe und alle sonstigen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheidet. Während das Anthrachinon in reinem Zustande sich aus seinen Lösungen in fast farblosen, höchstens schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet, bildet das Phenanthrenchinon unter gleichen Verhältnissen orangefarbige, zolllange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Es ist in Alkohol, namentlich in heißem, leichter löslich als das Anthracen. In Aether löst es sich schwer, in Benzol und in Eisessig dagegen leicht. Auch in siedendem Wasser ist es etwas löslich. Es schmilzt bei 198° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in glänzenden, durchsichtigen, orangeröthen Tafeln. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit dunkelgrüner Farbe. Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder ab. Erwärmt man aber mit concentrirter Schwefelsäure, so findet Zersetzung statt. — Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam darauf ein, rascher beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° . Bei Anwendung von zwei Moleculen Brom auf ein Molecul des Chinons

entsteht eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche Verbindung, welche deshalb schwer in guten Krystallen zu erhalten ist. Sie scheint das Disubstitutionsproduct zu sein. — Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Phenanthrenchinon ein, erhitzt man letzteres aber mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so löst es sich und beim Erkalten scheiden sich fast völlig farblose glänzende Nadeln ab, die offenbar das dem Chinon entsprechende Hydrochinon sind. An der Luft verändert sich diese Verbindung äußerst rasch, schon während des Abfiltrirens färbt sie sich erst röthlich, dann braun, weshalb es kaum möglich ist, sie in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. — Das isomere Anthrachinon wird nach Graebe und Liebermann durch schweflige Säure nicht reducirt. — Durch Erhitzen mit Zinkstaub läßt sich das Phenanthrenchinon wieder zu Phenanthren reduciren, jedoch ist dazu eine höhere Temperatur als zur Reduction des Anthrachinons erforderlich. Das Product, welches wir bei dieser Operation zuerst erhielten, war, obwohl es eine lange Schicht von stark erhitztem Zinkstaub hatte passiren müssen, doch noch roth gefärbt und enthielt augenscheinlich noch unzersetztes Chinon. Es wurde deshalb nochmals mit Zinkstaub in derselben Weise behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden glänzende Blättchen erhalten, die bei 97° schmolzen, alle Eigenschaften des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs besaßen und bei der Oxydation wieder in das so sehr charakteristische Phenanthrenchinon übergingen. Die Analyse des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs ist schon oben (S. 362) mitgetheilt.

2. *Diphenensäure* $C^{14}H^{10}O^4$. Bei der Darstellung des Chinons aus dem Phenanthren nach der oben beschriebenen Methode bildete sich immer gleichzeitig eine kleine Menge einer

farblosen organischen Säure, welche sich, wenn das Chinon noch warm abfiltrirt wird, aus dem Filtrat beim Erkalten abscheidet. Die Quantität, in welcher diese Säure auftrat, hing von der Dauer des Erhitzens ab, je länger letzteres fortgesetzt wurde, um so weniger Chinon und um so mehr Säure wurde erhalten. Daraus folgt direct, daß die Säure ein weiteres Oxydationsproduct des anfänglich gebildeten Chinons sein muß, und in der That gelang es sehr leicht, das ganz reine Chinon durch Erwärmen mit der nach den oben angegebenen Verhältnissen bereiteten Oxydationsmischung in diese Säure zu verwandeln. Dadurch unterscheidet sich das Phenanthrenchinon ganz wesentlich von dem isomeren Anthrachinon, welches, wie wir uns durch einen directen Versuch überzeugt haben, einen ganzen Tag lang mit derselben Oxydationsmischung gekocht werden kann, ohne daß es die geringste Veränderung erleidet und ohne daß sich die Farbe der Chromsäurelösung ändert. Diese Verschiedenheit macht es möglich, zur Darstellung der Säure die bei der Reinigung des Phenanthrens durch Umkrystallisiren erhaltenen höher schmelzenden Nebenproducte, die im Wesentlichen aus einem Gemenge von Phenanthren und Anthracen bestehen, zu verwerthen. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Säure ein weiteres Oxydationsproduct des Phenanthrenchinons ist und ihre wesentlichen Eigenschaften studirt hatten, wandten wir zur Bereitung größerer Quantitäten den unreinen, zwischen 100 und 110° schmelzenden Kohlenwasserstoff an. Je 15 Grm. davon wurden mit einem Gemisch von 60 Grm. saurem chromsaurem Kalium, 90 Grm. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Kühler zum Sieden erhitzt. Dabei entwickelte sich namentlich Anfangs ziemlich viel Kohlensäure, welche vielleicht ihre Entstehung einer anderweitigen Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs verdankt. Nach etwa einer Stunde war dem Anschein nach

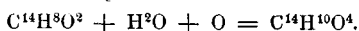
die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in Chinon verwandelt. Es erwies sich vortheilhaft, jetzt die Operation zu unterbrechen, das Chinon abzufiltriren und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von einer gleichzeitig gebildeten chromhaltigen amorphen Masse zu trennen. So erhielt man ein Gemenge von Phenanthrenchinon und Anthrachinon, welches gepulvert und dann in derselben Weise mit einer neuen Oxydationsmischung behandelt wurde. Nach etwa drei Stunden war die orangerothe Farbe des Phenanthrenchinons verschwunden und die Masse nahezu farblos geworden. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand auf dem Filtrum mit Ammoniak behandelt. Dabei blieb reines Anthrachinon zurück und aus der ammoniakalischen Lösung schied Salzsäure die neue Säure in ziemlich reinem Zustande ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser durch Ueberführen in das gut krystallisirende Baryumsalz und Zersetzen dieses mit Salzsäure läßt sie sich leicht vollständig reinigen.

Wir bezeichnen diese Säure mit dem Namen *Diphensäure*. Ihre Analyse ergab die Formel $C^{14}H^{10}O^4$.

0,159 Grm. gaben 0,404 $CO^2 = 0,1102$ C, und 0,0605 $H^2O = 0,00672$ H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹⁴	168	69,42	69,31
H ¹⁰	10	4,13	4,22
O ⁴	64	26,45	—
	242	100,00,	

Die Bildung dieser Säure aus dem Phenanthrenchinon erfolgt nach der Gleichung :



Die Diphensäure ist in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung erhält man sie bei rascher Ab-

scheidung in farblosen glänzenden Blättchen, bei langsamer Abscheidung in gut ausgebildeten, völlig durchsichtigen compacten Krystallen, welche dem Anschein nach monokline Säulen sind. In der letzteren Form krystallisirt sie auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung. Diese Krystalle sind wasserfrei. Einmal jedoch erhielten wir beim freiwilligen Verdunsten einer wässrig-alkoholischen Lösung sehr große, prachtvoll ausgebildete glänzende und durchsichtige Krystalle, welche an der Luft schon nach ganz kurzer Zeit zu verwittern begannen und welche zwei Molecule Krystallwasser enthielten. Die Bildung dieser wasserhaltigen Krystalle scheint indeß von ganz bestimmten Umständen und sehr wahrscheinlich von den Temperaturverhältnissen abzuhängen; den bei mehreren späteren Versuchen, sie wieder zu erhalten, bildeten sich nur die wasserfreien Krystalle. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde constant bei 226° gefunden. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in schönen langen durchsichtigen Nadeln, welche gleichfalls bei 226° schmelzen; wird sie indeß über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sie sich dunkel und zersetzt sich unter Gasentwicklung.

Die Diphensäure ist, wie das Studium ihrer Salze zeigt, eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure. Es kommt ihr demnach die Formel $C^{12}H^8 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ zu.

Diphensaures Baryum $C^{14}H^8O^4Ba + 4 H^2O$ wurde durch Neutralisiren der in heißem Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Baryum und Verdunsten der Lösung erhalten. Es krystallisirt in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen, welche sehr wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. An trockener Luft verwittert es ziemlich rasch. In Wasser ist es leicht löslich.

0,231 Grm. verloren bei 120° 0,037 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4Ba$	377	83,96	—
$4 H^2O$	72	16,04	16,02
	449	100,00.	

0,379 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,233 $SO^4Ba = 0,137 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	63,66	—
Ba	137	36,34	36,15
	377	100,00.	

Diphensaures Calcium $C^{14}H^8O^4Ca + 2\frac{1}{2}H^2O$ wurde wie das Baryumsalz bereitet. Es ist leichter löslich als dieses und wurde nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

0,3587 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100^0 0,049 Wasser und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1485 $SO^4Ca = 0,04368 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	73,84	—
Ca	40	12,31	12,18
$2\frac{1}{2}H^2O$	45	13,85	13,66
	325	100,00.	

Diphensaures Magnesium $C^{14}H^8O^4Mg + 4H^2O$ krystallisirt aus der mit kohlensaurem Magnesium neutralisirten und auf ein kleines Volum verdampften Lösung der Säure in farblosen blätterigen Krystallen.

0,6435 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 180^0 0,1407 H^2O .

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4Mg$	264	78,57	—
$4 H^2O$	72	21,43	21,86
	336	100,00.	

0,3875 Grm. des bei 180^0 getrockneten Salzes gaben 0,161 $P^2O^7Mg^2 = 0,03481 Mg$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	90,91	—
Mg	24	9,09	8,98
	264	100,00.	

Diphensaures Silber $C^{14}H^8O^4Ag^2$ scheidet sich auf Zusatz von Silberlösung zu der Lösung eines der anderen Salze als ein weißer voluminöser, in viel heißem Wasser löslicher Niederschlag ab.

I. 0,1748 Grm. des bei 100^0 getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0831 Ag.

II. 0,175 Grm. gaben 0,2374 $CO^2 = 0,06474 C$, und 0,0347 $H^2O = 0,00385 H$.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	36,84	36,99
H^8	8	1,76	2,20
Ag^2	216	47,36	47,54
O^4	64	14,04	—
	456	100,00.	

Verhalten der Diphensäure beim Erhitzen mit Kalk. —

Die Zusammensetzung der Diphensäure $C^{12}H^8 \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ macht es sehr wahrscheinlich, daß sie in naher Beziehung zum Diphenyl steht und als eine von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Dicarbonsäure, als $\begin{smallmatrix} C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ aufzufassen ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen mengten wir die trockene Säure sehr innig mit überschüssigem gebranntem Kalk und erhitzten das Gemenge in einer Glasröhre. Wir hofften auf diese Weise die Säure glatt in Diphenyl und Kohlensäure zu spalten. Die Zersetzung erfolgte leicht und dem Anschein nach glatt. Es destillirte ein röthlich gefärbtes Oel, welches in den kälteren Theilen der Röhre und in der Vorlage sehr bald erstarrte und den charakteristischen Geruch des Diphenyls besaß. Als wir das Product aber in Alkohol lösten und die Lösung verdunsten ließen, schieden sich große gelbgefärbte blätterige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt 13 bis 14^0 höher als der des Diphenyls lag. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Neben diesem

Körper, welcher unzweifelhaft das Hauptproduct der Zersetzung ist, war in dem Rohproduct eine kleine Menge eines rothen Körpers enthalten, den man leicht entfernen kann, wenn man zum Umkrystallisiren verdünnten Alkohol anwendet. Dabei bleibt er ungelöst und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in hellgelb gefärbten Nadeln ab.

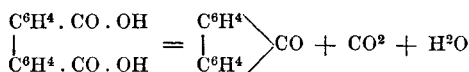
Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C^{13}H^8O$.

I. 0,1633 Grm. gaben 0,517 $CO^2 = 0,141$ C, und 0,0679 $H^2O = 0,00754$ H.

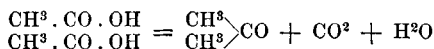
II. 0,1573 Grm. gaben 0,497 $CO^2 = 0,13554$ C, und 0,0645 $H^2O = 0,00717$ H.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C^{13}	156	86,67	86,34	86,17
H^8	8	4,44	4,62	4,55
O	16	8,89	—	—
	180	100,00.		

Die Zersetzung der Diphensäure war demnach der Gleichung :



entsprechend erfolgt, wenn ihr die oben angenommene Constitutionsformel zukommt. Diese Zersetzung ist vollkommen analog derjenigen, welche die einbasischen Säuren bei der Ketonbildung erleiden :



2 Mol. Essigsäure.

Wir wollen deshalb der neuen Verbindung, auf deren Constitution wir später zurückkommen werden, einstweilen den Namen *Diphenylenketon* geben.

Das Diphenylenketon ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in großen hellgelben, völlig durchsichtigen Tafeln, seltener

in dicken compacten Krystallen; aus wässerigem Alkohol, worin es schwerer löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln oder Blättchen ab. Die gelbe Farbe ist der Verbindung eigen und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Sie schmilzt constant bei 83,5 bis 84° und siedet bei über 300° ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen läßt sie sich, wenngleich nicht sehr leicht, destilliren. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön weinrother Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab, wird aber die Lösung in Schwefelsäure erhitzt, so bleibt sie bei nachherigem Zusatz von Wasser klar.

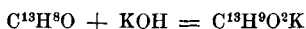
Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Diphenylenketon, wenn man es in kleinen Portionen in geschmolzenes Kalihydrat einträgt. Einen Augenblick bleibt es auf der Oberfläche als dunkelgefärbtes Oel, rührt man jetzt aber um, so verwandelt es sich fast momentan in eine harte krystallinische gelbbraune Masse, die in dem geschmolzenen Kalihydrat schwimmt und sich selbst bei längerem Rühren nicht damit mischt. Wird die erkaltete Masse nachher mit wenig Wasser übergossen, so scheiden sich rein weiße Flocken ab, die aber beim Erwärmen sich leicht lösen. Läßt man die so erhaltene klare und vollkommen farblose Lösung erkalten, so geseht sie vollständig zu einem Brei von weichen atlasglänzenden Nadeln. Diese sind in Wasser sehr leicht löslich, aber in kalter Kalilauge fast vollständig unlöslich und bestehen aus dem Kaliumsalz einer neuen Saure, welche sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in farblosen, rasch krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung haben wir diese Säure zunächst in ihr Calciumsalz verwandelt und sie aus diesem mit Salzsäure wieder abgeschieden.

Die Analyse ergab die Formel $C^{13}H^{10}O^2$:

0,1527 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4416 CO^2 =
0,12044 C, und 0,0738 H^2O = 0,0082 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹³	156	78,78	78,87
H ¹⁰	10	5,05	5,37
O ²	32	16,17	—
	198	100,00.	

Die Bildung dieser Säure erfolgt demnach durch directe Vereinigung von einem Molecul Diphenylenketon mit einem Molecul Kalihydrat :



und wenn der ersteren Verbindung die oben angenommene

Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \rangle \text{CO}$ zukommt, so muß die Säure nach der

Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ constituirt, also Phenylbenzoësäure, die

Monocarbonsäure des Diphenyls sein.

Die neue Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in kleinen, völlig farblosen, verästelten, dem Reife ähnlichen Krystallaggregaten. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem farblosen Oel. Im Haarröhrchen schmilzt sie constant zwischen 110 und 111°. Läßt man die geschmolzene Säure in dem Bade langsam erkalten, so geht sie meistens wieder in den krystallinischen Zustand über, nimmt man die Probe aber aus dem Bade heraus, damit sie rascher erkalte, oder erhitzt man eine gröfsere Menge von Säure in einer offenen Röhre zum Schmelzen und läßt darauf rasch erkalten, so erhält man eine durchsichtige, völlig farblose, zähe, klebrige Masse, die tagelang in diesem Zustande bleibt und erst beim Rühren mit einem Platindraht langsam wieder fest und krystallinisch wird, dann aber genau denselben Schmelzpunkt wie vorher besitzt. Es erinnert dieses Verhalten der Säure sehr an das des Schwefels.

Von den Salzen dieser Säure haben wir bis jetzt nur das *Calciumsalz* etwas genauer untersucht. Man erhält dasselbe leicht durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt bei geeigneter Concentration in hübschen Gruppen von kleinen farblosen Krystallen. Einmal abgeschieden löst sich das Salz selbst in siedendem Wasser nur langsam auf, erfordert sehr viel Wasser und die so erhaltene Lösung scheidet erst, nachdem sie wieder durch Eindampfen concentrirt ist, Krystalle ab.

Die Analyse dieses Salzes ergab die Formel $(C^{13}H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$.

0,1544 Grm. des durch dreitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 133° 0,0117 Wasser und gaben 0,0426 $SO^4Ca = 0,01254 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{13}H^9O^2)^2$	394	83,80	—
Ca	40	8,51	8,12
2 H^2O	36	7,69	7,58
	470	100,00.	

Zu einer erschöpfenden Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze reichte die Quantität, welche wir zu unserer Disposition hatten, nicht aus. Wir werden in einer späteren Arbeit ausführlichere Mittheilungen darüber machen. Vor der Hand lag es uns vor Allem daran, durch Ueberführung dieser einbasischen Säure in Diphenyl ihre Constitution festzustellen.

Nachdem wir durch einen vorläufigen Versuch erfahren hatten, daß beim Erhitzen der freien Säure mit wasserfreiem Kalk als Hauptproduct das Diphenylenketon wieder erzeugt wird, glaubten wir sicherer zum Ziel zu gelangen, wenn wir das Calciumsalz mit Kalkhydrat erhitzen. Die Zersetzung eines innigen Gemenges dieser Körper erfolgte sehr leicht und schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur. Dabei schied sich keine Spur von Kohle ab, der Rückstand blieb vollständig weiß. Es destillirte ein röthlichgelb gefärbtes,

rasch erstarrendes Oel über, welches den charakteristischen Geruch des Diphenyls besafs. Aus der Lösung desselben in Alkohol schied sich beim freiwilligen Verdunsten anfänglich nur Diphenylenketon in völlig reinem Zustande ab, aber aus den letzten Mutterlaugen krystallisirten neben den charakteristischen gelben Krystallen und zum Theil mit ihnen verwachsen völlig farblose und durchsichtige Tafeln, welche leicht mechanisch von den gelben Krystallen getrennt und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnten. Diese farblosen Krystalle waren Diphenyl, sie schmolzen genau bei 70° und besaßen alle anderen charakteristischen Eigenschaften des Diphenyls.

Die Menge des so erhaltenen Diphenyls war eine auffällig geringe, sie betrug nicht den zehnten Theil von der des regenerirten Diphenylenketons. Eine gröfsere Menge von Diphenyl und nur Spuren des Ketons erhält man, wenn man das Calciumsalz für sich, ohne Kalkhydrat erhitzt. Es findet dann Schwärzung der Masse statt und man erhält ein rothes Product, welches im Wesentlichen aus Diphenyl besteht, dem nur eine kleine Menge einer rothen, in verdünntem Alkohol unlöslichen Verbindung beigemengt ist.

Es ist möglich, dafs auch bei der Bildung des Diphenylenketons aus der Diphensäure eine kleine Menge von Diphenyl auftritt. Wir haben die Mutterlaugen nicht so genau untersucht, dafs wir die vollständige Abwesenheit von Diphenyl darin mit Sicherheit behaupten können. Der charakteristische Geruch nach Diphenyl, den das Rohproduct besafs und der uns im ersten Augenblick sogar das Diphenylenketon für unreines Diphenyl halten liefs, macht das Vorhandensein desselben ziemlich wahrscheinlich. Auf jeden Fall aber ist die Menge desselben verschwindend klein gegen die des Diphenylenketons.

Die Umwandlung der einbasischen Säure in Diphenyl macht es, wie wir glauben, unzweifelhaft, daß dieselbe nach

der Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ constituiert und also *Phenylbenzoë-*

säure ist. Daraus aber folgt weiter, daß die Diphensäure, aus welcher sie durch sehr einfache, glatt, ja mit quantitativer Schärfe verlaufende Reactionen entsteht, als eine Dicarbon-

säure des Diphenyls, als $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ aufzufassen ist.

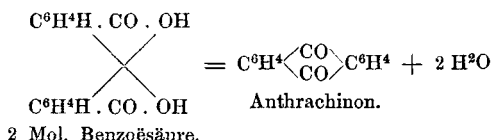
Was die als Diphenylketon bezeichnete Verbindung anbetrifft, so ist es zweifelhaft, ob derselben die einfache Formel $\text{C}^{13}\text{H}^8\text{O}$, welche wir einstweilen gewählt haben, oder nicht vielmehr die verdoppelte Formel $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{O}^2$ zukommt. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, diese merkwürdige Verbindung genauer zu studiren und wollen vorläufig nur bemerken, daß wir die verdoppelte Formel für die wahrscheinlichere halten, weil sie eine vollkommene Analogie zwischen der Phenylbenzoësäure und der Benzoësäure klar hervortreten läßt. Kekulé hat vor Kurzem *) beobachtet, daß beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk sich Anthrachinon bildet. Diese Reaction in Verbindung mit den von Jaffé **), Barth und Sennhofer ***) beobachteten Umwandlungen der Di- und Trioxybenzoësäuren in Derivate des Anthrachinons wirft ein neues Licht auf die Constitution des Anthrachinons und macht die Annahme, daß in demselben zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome enthalten seien, in hohem Grade unwahrscheinlich. Nach unserer Ansicht verläuft die Reaction bei diesen Zersetzungen so, daß die Hydroxylgruppe von je einem Molecul

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 908.

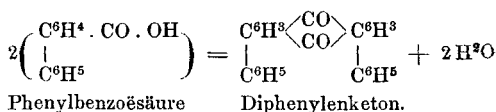
) Dasselbst **3, 694.

***) Diese Annalen **164**, 109.

Benzoësäure (oder Oxybenzoësäure) mit einem Wasserstoffatom des Benzolrestes eines zweiten Moleculs zusammen als Wasser austritt und die beiden Reste sich wechselseitig binden.



Die Phenylbenzoësäure verhält sich genau so; es findet nur der Unterschied statt, dafs diese Reaction, welche bei der Benzoësäure als eine Nebenreaction auftritt, bei der Phenylbenzoësäure die Hauptreaction ist.



Das Diphenylenketon ist dann als ein diphenylirtes Anthrachinon aufzufassen. Gegen schmelzendes Kalihydrat verhalten sich beide Verbindungen ganz gleich. Die dabei stattfindende Reaction ist die umgekehrte von der, durch welche die beiden Körper gebildet werden. Die Kette wird wieder gesprengt, das Anthrachinon geht in Benzoësäure, das Diphenylenketon in Phenylbenzoësäure über.

Die physikalischen Eigenschaften des Diphenylenketons, sein niedriger Schmelzpunkt, seine Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, sein Siedepunkt, der, obgleich nicht scharf bestimmt, doch augenscheinlich niedriger, als der des Anthrachinons liegt, sprechen indefs gegen die Verdoppelung der Formel.

Wenn man aber auch die einfache Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CO}$ beibe-

hält, so ist doch seine Bildung vollständig analog der Bildung des Anthrachinons aus der Benzoësäure, und es findet nur der Unterschied statt, dafs bei der Benzoësäure zu der Reaction nothwendig zwei Molecule erforderlich sind, während bei der

Phenylbenzoësäure $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, welche in ihrem Molecule

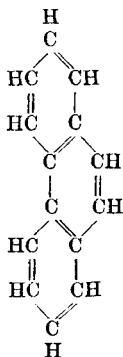
ein zweites C^6H^5 enthält, die Reaction in einem Molecule stattfinden kann, indem das zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoffatom diesem zweiten C^6H^5 entzogen wird. Vielleicht liegt gerade darin der Grund, daß diese Reaction, welche bei der Benzoësäure nur in untergeordnetem Mafse auftritt, hier zur Hauptreaction wird.

Die Bildung des Diphenylenketons aus der Diphensäure ist eben so leicht verständlich, da die Annahme, daß diese Säure durch Abspaltung von CO^2 zuerst in Phenylbenzoësäure, ähnlich wie die Phtalsäure in Benzoësäure und die Uvitinsäure in Metatoluylsäure übergeht, nicht die geringste Schwierigkeit bietet.

Die genauere Untersuchung des Diphenylenketons wird, wie wir glauben, seine Beziehungen zu den Chinonen und speciell zum Anthrachinon klar hervortreten lassen.

Wir werden später darauf zurückkommen und wollen hier nur noch die Schlüsse mittheilen, welche sich aus dem Verhalten des Phenanthrens auf seine Constitution ziehen lassen.

Die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure des Diphenyls läßt es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß er selbst in gewisser Beziehung zum Diphenyl stehe und daß ihm die durch die Formel



ausgedrückte Constitution zukommt, wonach derselbe als ein Diphenyl aufzufassen ist, in welchem zwei Wasserstoffatome der beiden Benzolreste durch die Kette $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sind. Bei der Chinonbildung werden die beiden in dieser Kette enthaltenen Kohlenstoffatome oxydirt, und zwar, wie wir glauben, unter Aufhebung der doppelten Bindung durch Umwandlung der Kette $-\text{CH}=\text{CH}-$ in die Kette $-\text{CO}-\text{CO}-$ *), welche bei weiterer Oxydation durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms und eines Wassermoleculs gesprengt und in zwei Reste $\text{CO} \cdot \text{OH}$ verwandelt wird. Das Verhalten des Phenanthrens bei der Oxydation entspricht dann vollständig dem der anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die obige Formel ist dieselbe, welche Graebe und Liebermann**) für das gewöhnliche Anthracen aufgestellt haben. Wie man sieht, entspricht aber das Verhalten des Phenanthrens dieser Formel viel besser als das des Anthracens. Dem letzteren Kohlenwasserstoff kommt höchst wahrscheinlich die von Graebe und Liebermann aufgestellte zweite Constitutionsformel zu. Dafür spricht die gröfsere Beständigkeit seines Moleculs bei der Oxydation, die Constitution des Anthrachinons, wie sie sich aus

*) Die Bildung der Chinone durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe macht die Annahme, daß der Sauerstoff in ihnen ganz mit Kohlenstoff verbunden ist und durch seinen Eintritt die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird, viel wahrscheinlicher, als die Graebe'sche Hypothese, daß die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen unter sich verbunden sind. Alle bekannten Reactionen der Chinone lassen sich damit sehr gut und zum Theil besser als mit Graebe's Annahme in Einklang bringen. Namentlich bietet die Umwandlung in Hydrochinon nicht die geringste Schwierigkeit; denn daß durch Anlagerung von Wasserstoff an Sauerstoff Kohlenstoffbindung eintreten kann, daß sogar Kohlenstoffatome, welche vorher weder in directer noch indirecter Verbindung mit einander stehen, dadurch veranlaßt werden, sich mit einander zu verbinden, ist durch viele Thatsachen nachgewiesen und den Chemikern seit langer Zeit geläufig.

**) Diese Annalen, Suppl. 7, 315.

seiner Entstehung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ergibt, vor Allem aber die schöne Synthese, welche van Dorp *) vor einigen Wochen publicirte.

Zum Schluß wollen wir noch bemerken, daß die mit Hülfe der bekannten Diphenyldisulfosäure bereitete Dicarbonsäure des Diphenyls, mit deren Untersuchung Herr Doebner auf Veranlassung des Einen von uns im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, ganz andere Eigenschaften als die Diphensäure besitzt. Sie ist in heißem Wasser und Alkohol fast vollständig unlöslich, schmilzt nicht, liefert mit Baryum und Calcium unlösliche Salze und zeigt im Allgemeinen ungefähr dieselben Unterschiede von der Diphensäure, wie die Terephtalsäure von der Isophtalsäure.

Tübingen, 12. Februar 1873.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1070.
