

Unterscheidungsmittel bietet sich auch in dem Verhalten gegen Salpetersäure (Volumgewicht 1.43) dar; während dieselbe Reten in gelbbraune harzige Materien verwandelt, erzeugt sie aus Retenfluoren ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Nitroderivat.¹⁾

Die Dampfdichte des Retenfluorens ist ein strenger Beweis für die Richtigkeit der in den obigen Formeln ausgedrückten Ansichten über die Molekulargrösse des Retenketons und des Retenchinons.

203. Eugen Bamberger und Samuel C. Hooker: Ueber Reten. (IV.)²⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 30. März.)

In der Retenliteratur finden sich bisher keine Oxydationsprodukte³⁾ des Retenchinons beschrieben, obwohl von ihnen in erster Linie Aufschluss über die Molekularconstitution des Kohlenwasserstoffs zu erwarten war. Der Grund ist wohl der, dass die Entstehung der gleich zu beschreibenden Säuren nicht allein an die subtilste Beobachtung bestimmter Zeit-, Temperatur-, Mengen- und Concentrationsverhältnisse der oxydirenden Agentien geknüpft ist, sondern vor allem auch von der physikalischen Form der Retenchinons abhängig ist. Man erhält die Oxydationsprodukte nur dann in einer zu gründlicher Untersuchung ausreichenden Menge, wenn das Chinon in amorpher Form und als frisch gefällter, noch feuchter Brei zur Anwendung gelangt.

I. Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, $C_{17}H_{14}O_4$.⁴⁾

Man löst 10 g Chinon in 35 ccm concentrirter Schwefelsäure und giesst die dunkel olivengrüne Lösung unter fleissigem Umrühren in das 8—10fache Volum kalten Wassers, wodurch sich das Chinon in hellgelben amorphen Flocken ausscheidet; den gut ausgewaschenen, noch

¹⁾ Die Darstellung der Acetylderivate des Retenchinons haben wir nicht wiederholt; ihre abnorme Zusammensetzung wird sich gewiss ebenfalls durch unvollständige Verbrennung der Substanz erklären.

²⁾ Details sind in einer demnächst in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung zu finden.

³⁾ Auf nassem Wege dargestellt; der Ekstrand'sche Körper $C_{30}H_{26}O_2$, welcher nach früherem Beweise Retenketon ($C_{16}H_{16}$) \rightleftharpoons CO ist, ist ein Oxydationsprodukt.

⁴⁾ Begründung dieses Namens findet sich in der folgenden Abhandlung.

feuchten Brei kocht man sammt Filter mit 400 ccm 25procentiger Kalilauge (oder 16 procentiger Natronlauge) und 25 g Kaliumpermanganat unter gleichzeitigem Durchleiten eines Dampfstroms, welcher gelbe, in der Vorlage nadlig krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen mit fortführt; dieselben erwiesen sich identisch mit dem früher von dem Einen von uns (B.) durch Oxydation von Retenglycolsäure erhaltenen Retenketon ($C_{16}H_{16}$) \rightarrow CO.

Nach einstündigem Kochen zerstört man noch unzersetztes Permanganat durch Alkohol, dampft das Braunsteinfiltrat ein, nachdem es vorher annähernd durch Salzsäure neutralisirt ist, giesst die Lösung von den beim Erkalten sich abscheidenden Kaliumchloridkrystallen ab und fällt nun voluminöse gelbe Flocken durch Zusatz von Mineralsäure. Man löst dieselben in wenig Alkali und giebt zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit so lange Permanganatkrystalle hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Säurezusatz einen hell eigelben, absolut harzfreien Niederschlag fallen lässt.

Die wieder ausgeschiedene Säure wird zur Entfernung einer beigemengten öligen Säure mit heissem Wasser gewaschen und dann in siedendem Barytwasser gelöst; überschüssiger Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, dann noch einige Zeit mit Thierkohle gekocht und die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung eingedunstet. Beim Erkalten krystallisiren prächtig seideglänzende, goldgelbe, aus Nadeln bestehende Rosetten von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Baryum, aus welcher die Säure selbst mittelst Salzsäure in Form hellgelber Flocken erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man goldgelbe, glänzende Blättchen, welche unter vorhergehender Rothfärbung gegen 190° schmelzen.

In der Mutterlauge des Baryumsalzes ist noch ein beträchtlicher Theil enthalten, dessen Krystallisation durch gleichzeitige Anwesenheit von diphenylenketondicarbonsaurem Baryum (siehe später) verhindert wird; das Gemisch beider scheidet sich bei fortgesetztem Eindampfen in gelatinösen Flocken ab.

Die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure ist eine starke, einbasische Säure, welche die Carbonate der alkalischen Erden unter Aufbrausen zersetzt. Sie ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten flockig ausscheidet. Die wässrige Lösung ist goldgelb.

Aether nimmt die Säure schwierig auf und setzt sie in mikroskopisch kleinen, concentrisch gruppirten Nadelchen ab; leichter löst sie Alkohol, am leichtesten Essigsäure, aus welcher sie sich bei langsamer Abkühlung in strohgelben, glänzenden, wawellitartig angeordneten Nadeln ausscheidet.

Die Säure ist schwer verbrennlich und giebt richtige analytische Daten nur dann, wenn man sie innig mit gepulvertem Bleichromat

mischt und lange Zeit im Sauerstoffstrom auf die höchste Temperatur erhitzt, welche der Verbrennungsofen anzuwenden erlaubt.

Bei Anwendung von Kupferoxyd wurde ein Defizit von 2—3 pCt. beobachtet:

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$		Gefunden	
C	72.34	72.04	72.67 pCt.
H	4.96	5.27	5.01 »

Das Silbersalz bildet voluminöse, gelbe, fast unlösliche Flocken, $C_{17}H_{13}AgO_4$.

Berechnet		Gefunden	
Ag	27.76		27.87 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in wawellitartig gruppirten glänzenden, gelben Nadeln, welche die Neigung haben, sich zu kugelförmigen Gebilden zusammenzuordnen; bei langsamer Ausscheidung erhält man centimeterlange Krystalle. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzt es die Formel: $C_{17}H_{13}BaO_4 + H_2O$.

Berechnet		Gefunden	
H_2O	4.9		5.36 pCt.
Ba	18.64		18.98 »

Bei 160° getrocknet ist es wasserfrei.

Berechnet		Gefunden	
Ba	19.59		19.52 pCt.

Das Kupfersalz, in heissem Wasser etwas löslich, scheidet sich in Form gelbgrüner Flocken aus, das Bleisalz als eigelber Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure, $C_{17}H_{15}O_4N$.

Versetzt man eine Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbon-saurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin, so trübt sie sich leicht und beim Erwärmen scheidet sich ein reichlicher, gelbweisser Niederschlag aus; zur vollständigen Fällung erwärmt man noch wenige Stunden auf dem Wasserbade:

Berechnet f. $C_{17}H_{15}O_4N$		Gefunden	
N	4.71	5.12	5.108 pCt.

Die Säure kann auf 270° erhitzt werden, ohne dass sich Farbe oder Aggregatzustand ändert.

Silber- und Bleisalz sind gelbe, unlösliche Niederschläge; Baryum- und Calciumsalz, ähnlich aussehend, lösen sich in Wasser; das Kupfersalz bildet gelbgrüne, unlösliche Flocken, das Quecksilberoxydsalz ein sich nach kurzem Stehen abscheidendes Präzipitat.

II. Diphenylenketondicarbonsäure, $C_{15}H_8O_5$.

Diese Säure entsteht gleichzeitig neben Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure bei der Oxydation von Retenchinon mit alkalischem Permanganat. Zu ihrer Darstellung verfährt man nach der oben gegebenen Vorschrift, nur dass man statt 25 g übermangansäuren Kalis 40 g anwendet. Auf diese Weise entsteht ein Gemenge beider Säuren, in welchem die Diphenylenketondicarbonsäure vorwaltet; um das Gemenge vollständig in diese überzuführen, erhitzt man es mit der 5 bis 6 fachen Menge Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure ($1 H_2SO_4$, $3 H_2O$) sehr allmählich zum Sieden; alle harzigen Beimengungen werden zerstört und sämtliche Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure in Diphenylenketondicarbonsäure umgewandelt, welche als schwefelgelbes Pulver auf dem Filter zurückbleibt.

Sie ist sehr schwer in Aether und Alkohol, etwas leichter in Eisessig löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten beinahe vollständig als schweres, krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus Alkohol krystallisirt sie in goldgelben, glänzenden Nadelchen.

Sie verändert sich nicht, selbst wenn man sie auf 270° erhitzt; bei höherer Temperatur sublimiren gelbe, glänzende Blättchen von den Eigenschaften der später zu beschreibenden Diphenylenketonmonocarbonsäure.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{15}H_8O_5$.

	Berechnet		Gefunden
C	67.16	67.00	67.07 pCt.
H	2.98	3.49	3.42 »

Das Silbersalz ist ein schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag, welcher die Filterporen leicht verstopft: $C_{15}H_6Ag_2O_5$.

	Berechnet		Gefunden
C	37.34	37.48	37.17 pCt.
H	1.24	1.56	1.56 »
Ag ¹⁾	44.81	43.41	43.69 »

Das Baryumsalz scheidet sich aus nicht zu verdünnten Lösungen in gelatinösen gelben Flocken ab, welche sich bei längerem Kochen in ein sehr schwer lösliches, dunkler gefärbtes, (wie es scheint) basisches Salz verwandeln.

Der Aethyläther bildet goldgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 114.5° .

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_5$		Gefunden
C	70.37	70.14	70.1 pCt.
H	4.93	4.97	4.96 »

¹⁾ Die Silberbestimmung ergab merkwürdiger Weise zu niedrige Werthe, was sich vielleicht daraus erklärt, dass das Salz die Poren verstopft und schwer auszuwaschen ist.

Der Methyläther krystallisirt wie der Aethyläther, erweicht bei 178—179° und schmilzt bei 184°.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$	Gefunden
C	68.91	68.72 pCt.
H	4.05	4.26 »

Diphenylenketoximcarbonsäure, $C_{15}H_9O_5N$

wird aus diphenylenketondicarbonsaurem Ammoniak und salzsaurem Hydroxylamin in Form strohgelber Flocken erhalten, welche ohne sichtbare Veränderung auf 280° erhitzt werden können.

	Berechnet	Gefunden
N	4.95	5.097 pCt.

Das Bleisalz bildet hellgelbe, das Kupfersalz grüne, das Silbersalz schwefelgelbe Flocken; alle sind unlöslich; Chlorcalcium ruft keinen, Chlorbaryum einen gelben, in heissem Wasser löslichen Niederschlag hervor.

Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber.

A. Diphenylenketon, $C_{13}H_8O$.

Nachdem wir durch Erhitzen der Diphenylenketondicarbonsäure mit Kalk Diphenyl erhalten hatten, welches durch Schmelzpunkt, Geruch und Analyse identificirt wurde, destillirten wir das Silbersalz und erhielten ein nadelig krystallinisch erstarrendes gelbes Destillat, welches durch Ammoniak in zwei Körper zerlegt wurde.

Der in Ammoniak unlösliche Theil krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 82—83° und zeigte

sich identisch mit Diphenylenketon: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

	Berechnet für $C_{13}H_8O$	Gefunden
C	86.66	86.22 pCt.
H	4.44	4.63 »

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurde ein mit Barbieri's Fluorenalkohol sich identisch erweisender, aus Benzol in hexagonalen Tafeln krystallisirender Körper erhalten, welcher — wie Herr Privatdozent Dr. Oebbecke gütigst feststellte — auch in seinen krystallographischen Constanten mit Fluorenalkohol übereinstimmte.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$	Gefunden
C	85.71	85.57 pCt.
H	5.67	5.64 »

B. Diphenylenketonmonocarbonsäure, $C_{14}H_8O_3$.

Der in Ammoniak lösliche Theil des Destillats von diphenylenketondicarbonsaurem Silber lässt auf Säurezusatz hellgelbe Flocken

fallen, welche aus viel siedendem Alkohol krystallisirt die Form feiner glänzender hellgelber Nadeln annehmen, die bei 275° noch nicht schmelzen.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$		Gefunden
C	75.00	74.94 pCt.
H	3.57	4.27 »

Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht eine hellgelbe Ketoximsäure. Die Diphenylenketonmonocarbonsäure ist isomer mit der von Fittig und Gebhard¹⁾ aus Fluoranthen erhaltenen.

Das Silbersalz bildet voluminöse gelbe Flocken und hat die Formel: $C_{14}H_7AgO_3$.

Berechnet		Gefunden
Ag	32.62	32.24 pCt.

Das Baryumsalz ist ein hellgelber schwerer Niederschlag.

Eine Säure von denselben Eigenschaften und daher wahrscheinlich mit dieser identisch sublimirt beim Erhitzen der freien Diphenylenketondicarbonsäure in gelben, glänzenden Blättchen.

III. Diphenyltricarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_6$.

3 g Diphenylenketondicarbonsäure wurden in die 6—7fache Menge mit einigen Tropfen Wasser versetzten und eben im Schmelzen erhaltenen Kalis eingetragen; die Masse färbt sich violett, wird schaumig und löst sich langsam auf. Nach dem Erkalten und Filtriren wird durch Salzsäure ein schwerer, harzfreier, weisser Niederschlag der neuen Säure gefällt, welche durch Umwandlung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt wird.

Sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich und scheidet sich daraus flockig aus; von kaltem Wasser wird sie spurenweis, von siedendem schwierig aufgenommen; beim Erkalten fällt sie als krystallinisches Pulver zu Boden. Sie verträgt Erhitzen auf 270°, ohne Veränderung zu erleiden.

Ihre Zusammensetzung ist die einer Tricarbonsäure des Diphenyls.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$		Gefunden
C	62.94	63.00 pCt.
H	3.49	3.64 »

Das Silbersalz ist ein schwerer weisser Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen zur Pharaoschlange aufbläht. Seine Formel ist $C_{15}H_7Ag_3O_6$.

Berechnet		Gefunden	
C	29.65	29.31	29.3 pCt.
H	1.13	1.55	1.5 »
Ag	53.38	52.13	— »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 149.

Das Kupfersalz ist ein apfelgrüner, das Bleisalz ein weisser, krystallinischer Niederschlag; beide sind in Wasser unlöslich.

Destillation mit Kalk. Diphenyl: $C_{12}H_{10}$.

In die Vorlage destillirt ein Gemenge weisser Blättchen und eines scharlachrothen Körpers. Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt dieser zurück. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen jene den constanten Schmelzpunkt 70° an. Sie zeigten sich in jeder Beziehung identisch mit Diphenyl.

Berechnet für $C_{12}H_{10}$		Gefunden
C	93.5	93.23 pCt.
H	6.4	6.5 »

IV. Fluorendicarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_4$.

Diphenylenketondicarbonsäure wird durch Natriumamalgam in der Kälte zu einer weissen Säure reduziert, deren Silbersalz einen schweren weissen Niederschlag bildet und zur Formel von fluorendicarbonsaurem Silber stimmende Zahlen liefert: $C_{15}H_8Ag_2O_4$.

Berechnet		Gefunden
C	38.46	38.48 pCt.
H	1.71	1.98 »

Destillation mit Kalk. Fluoren, $C_{13}H_{10}$.

Diese Säure wurde mit Kalk (unter Zusatz von etwas Zinkstaub) in einer knieförmig gebogenen Verbrennungsröhre erhitzt. Schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sublimirt in die Vorlage ein weisser, fester Körper durch eine scharlachfarbige Substanz verunreinigt. Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt letztere zurück, während jener in Form glänzender Blättchen übergeht, welche nach 2maligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt des Fluorens 112° — 113° annehmen. Die Identität mit Fluoren wurde auch durch die Analyse bewiesen:

Berechnet für $C_{13}H_{10}$		Gefunden
C	93.97	93.62 pCt.
H	6.03	6.38 »

Die theoretischen Schlussfolgerungen des experimentalen Materials behalten wir einer besonderen Abhandlung vor, welche im nächsten Heft dieser Berichte erscheinen wird.