

Ich theile diese vorläufigen Resultate mit, um mir ein Feld zu weiteren, eingehenderen Untersuchungen zu reserviren, über welche ich in einer ausführlichen Mittheilung bald zu berichten hoffe.

Berlin, 15. November 1872.

250. E. Ostermayer und B. Fittig: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 19. November.)

Der Eine von uns hat der chemischen Section der Leipziger Naturforscherversammlung im August d. J. Mittheilungen über einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer gemacht und eine Anzahl der wohl charakterisirten und durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit sehr ausgezeichneten Abkömmlinge desselben vorgezeigt. Alle diese Derivate waren schon damals scharf untersucht, aber in Bezug auf die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs selbst, war vollständige Gewissheit noch nicht erlangt und es wurde diese ausdrücklich als eine noch offene Frage hingestellt, weil es uns bis dahin nicht gelungen war, den Kohlenwasserstoff absolut rein zu erhalten. Die Analysen hatten für denselben die Formel $C^{16}H^{12}$ ergeben und obwohl die Derivate desselben auch mit dieser Formel und der Annahme, dass der Kohlenwasserstoff Phenyl-Naphtalin sei, in Einklang zu bringen waren, so wurde in dem Vortrage doch schon darauf aufmerksam gemacht, dass das ganze Verhalten des Kohlenwasserstoffs eigentlich mehr dafür spreche, daß er isomerisch mit dem Anthracen sei und daß, wenn die weiteren Versuche dieses beweisen würden, ihm von den beiden von Graebe und Liebermann aufgestellten Constitutionsformeln diejenige zukommen müsse, welche diese Chemiker für das gewöhnliche Anthracen angenommen haben. Unsere seitherigen Versuche haben nun in der That ergeben, dass diese letztere Annahme die richtige ist. Wir hatten nicht die Absicht unsere Versuche schon jetzt zu publiciren, aber da es Hr. Glaser, welcher bei diesem Vortrage anwesend war, für gut befunden hat, unsern Kohlenwasserstoff seitdem nochmals zu entdecken*) und Hrn. Graebe, welcher keine Kenntniss von unsern Arbeiten haben konnte, zu der nähern Untersuchung desselben zu veranlassen, so sehen wir uns genöthigt, hier ein kurzes Referat über unsere bisherigen Resultate zu geben.

*) Unmittelbar nach der betreffenden Sitzung theilte Hr. Glaser mir unaufgefordert mit, dass merkwürdiger Weise in dem Rohanthracen, welches sie verarbeiteten, von einem derartigen Kohlenwasserstoff Nichts enthalten sei. Das genügt um die Zeit zu präcisiren, in welcher die Versuche von Glaser ausgeführt sind.

Fittig.

Unser Kohlenwasserstoff wurde aus einem flüssigen über 300° siedenden Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation, Abkühlen der mittleren Destillate, Abpressen der abgeschiedenen Krystallmasse und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 97—99°. Drei Analysen ergaben im Mittel 93,58 pCt. Kohlenstoff und 6,05 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C^{16} H^{12}$ verlangt

$$C = 94,11$$

$$H = 5,89$$

die Formel $C^{14} H^{10}$

$$C = 94,38$$

$$H = 5,62.$$

Der Siedepunkt lag beträchtlich höher als 300° und wurde deshalb nicht genau bestimmt. Mit Pikrinsäure liefert der Kohlenwasserstoff eine in kleinen rothen Nadeln krystallisirende, aus gleichen Molekülen bestehende Verbindung.

Beim Behandeln der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Brom wurde, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelte, ein in farblosen, vierseitigen Säulen krystallisirendes Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C^{14} H^{10} Br^2$ erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Aufbewahren freiwillig unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird leicht alles Brom daraus entfernt und wie es scheint der ursprüngliche Kohlenwasserstoff regenerirt.

Charakteristisch ist das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation. Erwärmt man denselben mit einer Mischung von 1 Th. saurem chromsaurem Kalium und $1\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefelsäure, die vorher mit dem 3 fachen Volumen Wasser verdünnt wurde, so tritt bald eine ziemlich energische Reaction auf. Es entwickelt sich Kohlen-säure und der Kohlenwasserstoff verwandelt sich in eine orangefelbe Masse. Unterbricht man jetzt die Operation und reinigt die Masse durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und Wasser, so erhält man ein in prachtvollen, orangefarbigem, büschelförmig vereinigten zolllangen Nadeln krystallisirendes Chinon von der Zusammensetzung $C^{14} H^8 O^2$, welches also isomerisch mit dem Anthrachinon ist. Dasselbe schmilzt constant bei 198° und sublimirt unter geringer Zersetzung in sehr schönen orangerothen Blättchen. In conc. Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit dunkelgrüner Farbe. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure geht er in eine in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende Hydroverbindung über, welche aber so unbeständig ist, dass sie schon beim Abfiltriren sich anfangs röthlich und dann braun färbt.

Von Zinkstaub wird das Chinon weit schwieriger als das Anthrachinon reducirt. Der auf diese Weise daraus erhaltene Kohlen-

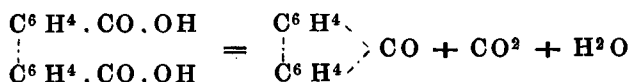
wasserstoff zeigte alle Eigenschaften des ursprünglich angewandten und lieferte bei der Oxydation wieder dasselbe Chinon. Die Analyse desselben ergab 94,05 pCt. Kohlenstoff und 5,75 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche scharf mit der Formel $C^{14}H^{10}$ übereinstimmen. Dieser Versuch, in Verbindung mit der Analyse der Bromverbindung, machte es uns unzweifelhaft, dass der ursprüngliche Kohlenwasserstoff kein Phenyl-Naphtalin, sondern isomerisch mit Anthracen ist.

Das neue Chinon unterscheidet sich von dem Anthrachinon aber nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften, sondern noch weit charakteristischer durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel. Das Anthrachinon kann mit dem obigen Oxydationsgemisch einen Tag lang gekocht werden, ohne dass man irgend eine Veränderung wahrnimmt. Die isomerische Verbindung aber wird davon mit Leichtigkeit weiter oxydirt und verwandelt sich in eine wohlcharakterisirte zweibasische

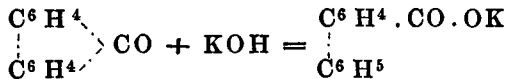
Säure von der Zusammensetzung $C^{14}H^{10}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \end{matrix}$

welche die Dicarbonsäure des Diphenyls ist und die wir Diphenylsäure nennen wollen. Dieselbe krystallisirt bei rascher Abscheidung in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten ihrer verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Säulen. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 226° , bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich ohne Zersetzung in langen durchsichtigen Nadeln sublimiren. Wir haben eine Anzahl gut krystallisirter Salze dieser Säure dargestellt und analysirt, welche wir an einem andern Orte ausführlich beschreiben wollen.

Um die Constitution dieser Säure und ihre Beziehung zum Diphenyl nachzuweisen, erhitzen wir sie mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt in der Hoffnung auf diese Weise Diphenyl zu erhalten. Die Reaction verlief indess in etwas anderer Weise als wir erwartet hatten. Es ging ein roth gefärbtes, im Hals des Destillationsgefässes rasch erstarrendes Produkt aber, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht von einer kleinen Menge eines beigemengten rothen Körpers befreit werden konnte. Aus Alkohol, worin dieser Körper sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in grossen dünnen durchsichtigen Tafeln, aus einem Gemisch von gleichen Vol. Alkohol und Wasser in langen Nadeln von hellgelber Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei $83^{\circ},5 - 84^{\circ}$; über 300° destillirt er ohne Zersetzung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C^{13}H^8O$. Die Zersetzung der Säure war demnach nach der Gleichung



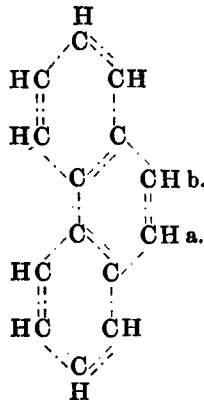
erfolgt. Das ist die bekannte, bei der Ketonbildung immer stattfindende Reaction. Ueber die Constitution dieses Körpers, welchen wir Diphenylketon nennen wollen, kann wohl kaum ein Zweifel bestehen. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen daraus Diphenyl zu erhalten. Interessant ist das Verhalten dieses Ketons gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nach der Gleichung



in das Kaliumsalz der Diphenylmonocarbonsäure verwandelt. Diese ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 102—103°. Wir haben sie bis jetzt nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten können.

Um die Constitution dieser Säuren mit unzweifelhafter Gewissheit festzustellen, ist Hr. Doebner auf Veranlassung des Einen von uns im Augenblick damit beschäftigt, dieselben aus Diphenyl darzustellen und damit die abgebrochenen Arbeiten von Engelhardt und Latschinoff zu ergänzen.

Man sieht, dass alle Derivate unseres Kohlenwasserstoffs zeigen, dass ihm und demnach nicht dem gewöhnlichen Anthracen die von Graebe und Liebermann angenommene Constitution



zukommt. Die Formel zeigt schon die nahen Beziehungen zum Diphenyl. Bei der Chinonbildung werden die mit a und b bezeichneten Kohlenstoffatome oxydirt und bei weiterer Oxydation von einander gerissen und jedes von ihnen in Carboxyl verwandelt. Der Kohlenwasserstoff ist Diphenyl in welchem zwei Wasserstoffatome durch Kohlenstoffketten substituiert sind und diese werden einfach nach dem bei der Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe allgemein herrschenden Gesetz oxydirt. Dem gewöhnlichen Anthracen wird wahrscheinlich

die von Graebe und Liebermann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 315) aufgestellte zweite Constitutionsformel zukommen. Dafür spricht die grössere Beständigkeit des gewöhnlichen Anthracens bei der Oxydation.

Tübingen, Nov. 15, 1872.

Correspondenzen.

251. A. Henninger aus Paris, den 11. November 1872.

Academie, Sitzung vom 28. October.

Die im Anfang dieses Jahres begonnene sehr heftige Discussion über die Alkoholgährung zwischen den HH. Pasteur und Fremy ist noch nicht zum Abschlusse gelangt. Nachdem sie einige Monate darnieder gelegen hat, ist sie in einer der jüngsten Sitzungen von neuem wieder angefacht worden. Es würde viel zu weit führen, dieselbe schrittweise zu verfolgen, umsomehr als die beiden Akademiker gegenseitig die Genauigkeit und Erklärung ihrer Versuche bestreiten und dadurch häufig Wiederholungen herbeiführen.

Der Drehpunkt des Streites ist die Weingährung des Traubenmostes. Hr. Pasteur behauptet, dass dieselbe durch die der Traubenbeere äusserlich anhängenden und aus der Luft herrührenden Sporen des Ferments verursacht wird, während nach Hrn. Fremy das Alkoholferment durch eine Umwandlung des Protoplasmas des Traubensaftes entsteht.

Nach den bis jetzt bekannten Versuchen des Hrn. Pasteur, von denen jedoch ein grosser Theil von Hrn. Fremy angegriffen wird, erscheint die Annahme des letzteren unhaltbar.

Die HH. Is. Pierre und E. Puchot haben die Isobuttersäure und Valeriansäure aus den Gährungsalkoholen auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht.

Die Isobuttersäure siedet bei $155,5^{\circ}$ unter 760^{mm} Druck, sie ist optisch inactiv. Dichte bei $0^{\circ} = 0,9697$; bei $52,6^{\circ} = 0,916$; bei $99,8^{\circ} = 0,8665$; bei $139,8^{\circ} = 822$.

Der isobuttersaure Aethyläther siedet unter 760^{mm} Druck bei 113° . Dichte bei $0^{\circ} = 0,890$; bei $18,8^{\circ} = 0,871$; bei $55,6^{\circ} = 0,831$; bei $100,1^{\circ} = 0,7794$.

Der isobuttersaure Methyläther siedet bei 93° und 760^{mm} Druck. Dichte bei $0^{\circ} = 0,9056$; bei $38,65^{\circ} = 0,8625$; bei $78,6^{\circ} = 0,815$.

Die Valeriansäure siedet unter normalem Druck bei 178° . Dichte bei $0^{\circ} = 0,947$; bei $54,65^{\circ} = 0,8972$; bei $99,9^{\circ} = 0,8542$; bei $147^{\circ} = 0,8095$. Dieselbe ist rechtsdrehend. Der valeriansaure