


sammengesetzt ist, sondern die Constitution $C_{10}H_6$  hat, und

zwar werden die beiden CH_2 Gruppen eine benachbarte Stellung einnehmen, wie es die von Berthelot ausgeführten Synthesen wahrscheinlich machen; für diese Stellung spricht auch die Analogie, welche die Naphtalsäure in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure zeigt.

So weit waren wir in unserer Untersuchung fortgeschritten, als Hr. Fittig uns mittheilte, dass er in Gemeinschaft mit Hrn. Meyer ebenfalls über das Acenaphten arbeite. Angefangene Versuche, diesen Kohlenwasserstoff auch nach anderen Richtungen hin zu untersuchen, haben wir deshalb fallen lassen; wir werden uns auf das weitere Studium der Naphtalsäure beschränken und nur noch das Verhalten des Acenaphtens bei der Reduction in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

21. C. Graebe: Ueber das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk.

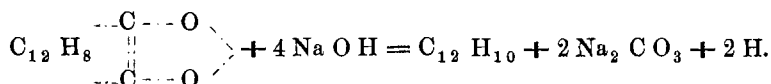
(Eingegangen am 1. Februar.)

Das Chinon des dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe, liefert beim Schmelzen mit Aetzkali neben hydrochinonartigen Verbindungen reichliche Mengen von Diphenyl. Diese Beobachtung veranlasste mich, dasselbe mit Natronkalk zu glühen, in der Hoffnung, dass bei Anwendung dieser Substanz die Reaction sich leichter und bequemer ausführen lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, indem ich fast die theoretische Ausbeute an Diphenyl erhielt.

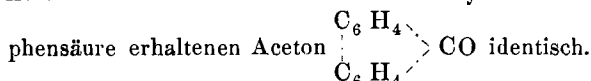
In Folge dieses Resultats habe ich auch die Chinone von Anthracen, Chrysen und Pyren derselben Behandlung unterworfen und bin durch diese Untersuchung zur Ansicht gelangt, dass das Verhalten derselben gegen Natronkalk geeignet ist, um näheren Einblick in die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe zu erlangen, wie sich dies wohl schon aus folgender vorläufiger kurzer Notiz ergeben wird.

Für den neuen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, den Ostermayer und Fittig, sowie Glaser und ich unabhängig von einander in dem Steinkohlentheer aufgefunden haben, hat Hr. Fittig, wie er mir brieflich mitgetheilt hat, den Namen Phenanthren gewählt, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich schliesse mich dieser Bezeichnung an und werde sie schon in dieser Notiz benutzen. Das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit etwa der fünfzehnfachen Menge Natronkalk gemischt in eine Ver-

brennungsröhre gebracht, eine Schicht von reinem Natronkalk vorgelegt und dann stark über Gas geglüht. In dem vorderen kalten Theile der Röhre setzte sich ein krystallinisch erstarrender, rothgefärbter Körper an, während freier Wasserstoff auftrat. Der Destillation unterworfen ging das erhaltene Produkt fast vollständig beim Siedepunkt des Diphenyls über, während die rothgefärbte Beimengung zurückblieb. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurde dasselbe in Blättchen erhalten, die bei 70° schmolzen, den charakteristischen Geruch des Diphenyls besaßen und bei der Analyse Zahlen gaben, die genau der Formel, $C_{12} H_{10}$, entsprechen. Die Reaction ist eine sehr glatte. Bei Anwendung von 2 grm. Phenanthrenchinon wurde etwas über 1.3 des fast nur aus Diphenyl bestehenden Produkts erhalten, während die Rechnung 1.48 verlangt. Durch folgende Gleichung lässt sich dieselbe veranschaulichen:

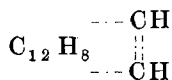


Das in geringer Menge auftretende, höhersiedende Nebenprodukt ist vermuthlich mit dem von Ostermayer und Fittig aus der Di-

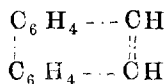


Obige Reaction beseitigt jeden Zweifel an der Richtigkeit der von Ostermayer und Fittig ausgesprochenen Ansicht, dass das Phenanthron sich vom Diphenyl herleitet. Sie scheint mir deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil die genannten Chemiker nach ihrer letzten Mittheilung weder aus der Diphenensäure, noch aus dem oben erwähnten Aceton Diphenyl erhalten konnten.

Ich schliesse mich nach diesem Ergebniss der Ansicht der HH. Ostermayer und Fittig in Bezug auf die Constitution des Phenanthrens im Allgemeinen an, ohne jedoch jetzt schon ganz soweit wie dieselben zu gehen. Mir scheint vorläufig aus den bekannten That- sachen sich nur folgende Formel herleiten zu lassen:

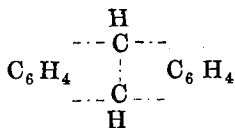


nach der also das Phenanthren Diphenyl ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe, $\text{---C}::\text{CH}$ ---, ersetzt sind. Doch ist es ferner wohl kaum zweifelhaft, dass man sie weiter so wird auflösen dürfen, dass in jedem der Benzolkerne die Seitenketten eingetreten sind, das Phenanthren demnach als



zu betrachten ist. Ob aber die Seitenketten zu der Bindungsstelle der beiden Phenylgruppen die Stellung 1.2 haben, und ihm dann die aufgelöste Formel zukommt, die ich in Gemeinschaft mit Liebermann für die wahrscheinlichste Anthracenformel hingestellt hatte, ist so lange nicht zu entscheiden, als nicht Thatsachen, wie beim Anthracen, von dem sich Derivate wie das Oxyanthrachinon und das Alizarin in Phtalsäure verwandeln lassen, vorliegen. Das Einzige, was sich für diese weitgehende Ansicht über die Constitution des Phenanthrens anführen lässt, ist die Aehnlichkeit des Verhaltens mit Naphtalin, welche ihm wohl richtiger wie dem Anthracen die dritte Stelle in der Reihe, Benzol, Naphtalin etc., anweist.

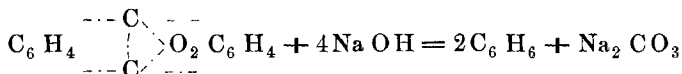
Anthrachinon in derselben Weise wie vorher beschrieben mit Natronkalk geglüht, lieferte als Hauptprodukt der Reaction Benzol, dem nur eine relativ sehr geringe Menge Diphenyl beigemischt war, wie es bei der Darstellung von Benzol aus benzoesaurem Kalk der Fall ist. Da bei dem Chinon des Phenanthrens kein Benzol auftrat, so spricht dieses Verhalten jedenfalls dafür, dass in dem Anthracen die beiden Benzolkerne nicht direct verbunden sind. Es liefert diese Reaction daher auch analytisch einen Beweis für die Ansicht, die van Dorp kürzlich aus seiner neuen, schönen Anthracensynthese hergeleitet hat, dass dem Anthracen nicht die erste, sondern die zweite der von Liebermann und mir aufgestellten Anthracenformeln zukommt. Wir hatten bei Abfassung unserer ausführlichen Abhandlung, wie in derselben angegeben, damals die erstere der zweiten vorgezogen, weil die von Berthelot beobachtete Synthese aus Styrol und Benzol sich einfacher durch dieselbe erklären lässt, während die Synthese aus Benzylchlorid oder Toluol beiden gleich gut entspricht. Heute halte ich die zweite Formel sowohl auf Grund der van Dorp'schen Synthese wie in Folge des Vergleichs des Verhaltens von Phenanthren und Anthracen für wahrscheinlicher. Am einfachsten lässt sich diese Anthracenformel dann in folgender Weise schreiben:



Hier bei dem Anthracen kann man nun gestützt auf die Phtalsäurebildung soweit gehen, dass man dieselbe näher dahin auflöst, dass wenigstens in einem der Benzolkerne die Seitenketten die Stellung 1,2 haben. Ob dies auch in dem zweiten der Fall ist, bleibt noch zu beweisen übrig, ist mir aber wahrscheinlich.

Dass die Sauerstoffatome im Anthrachinon die Wasserstoffatome der Seitenketten vertreten, wie dies der früheren Ansicht von Liebermann und mir, nach der sie im mittleren Kern enthalten sind,

entspricht, erhält durch obige Reaction ebenfalls eine Stütze. Die Bildung des Benzols aus Anthrachinon lässt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Anthrachinon verhält sich demnach wie ein Doppelaceton $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{---} \text{CO} \text{---} \\ \text{---} \text{CO} \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ und es ist nicht unmöglich, dass die Bildung einer derartigen Verbindung durch Umlagerung der Zersetzung vorangeht, was in analoger Weise auch bei dem Phenanthren denkbar ist.

Nach diesen Resultaten war zu erwarten, das auch durch Erhitzen der Chinone von Chrysen und Pyren Zersetzungsprodukte erhalten würden, die einen besseren Einblick wie die bekannten Thatsachen in Betreff der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe gestatten. Leider standen mir von beiden Körpern augenblicklich nur sehr geringe Mengen in reinem Zustand zu Gebot, doch habe ich mich mit Hülfe derselben überzeugt, dass meine Erwartung sich rechtfertigen wird. Das Crysochinon lieferte, wenn auch nicht so glatt wie es beim Phenanthrenchinon der Fall war, einen Kohlenwasserstoff. Ich erhielt aus 3 grm. etwa 1 grm. eines festen Körpers, der mindestens höher wie 340° siedet, aus Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei der Analyse Zahlen gab, die am Besten mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ stimmen. Da es mir bei der geringen Menge nicht möglich war, durch Analyse der Pikrinsäureverbindung, welche sich schwer rein erhalten lässt, oder durch Dampfdichtebestimmung die Moleculargrösse zu controliren, so muss ich mich heute darauf beschränken, mitzutheilen, dass aus dem Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk in ziemlich reicher Menge ein Kohlenwasserstoff entsteht, den ich bisher mit keinem bekannten in Uebereinstimmung bringen kann. Sollte sich die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ bestätigen, so würde die Reaction beim Chrysen wie beim Phenanthren verlaufen. Ich hoffe bald im Stande zu sein, nähere Mittheilungen über obigen Kohlenwasserstoff zu machen.

Beim Pyren habe ich bisher nur qualitativ die Bildung eines festen Körpers unter denselben Umständen constatirt.

Königsberg, 30. Januar 1873.