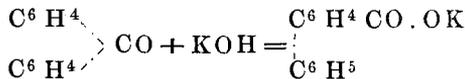


55. Rudolph Fittig: Ueber Phenanthren und Anthracen.

(Eingegangen am 18. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über das Phenanthren habe ich Resultate erhalten, die meine in der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte V, 933) ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs vollkommen bestätigen. Ich habe diese in einer ausführlichen Abhandlung der Redaction der Annalen mitgetheilt. Seitdem ist aber eine weitere Mittheilung von Graebe über das Phenanthren in diesen Berichten erschienen, welche mich veranlasst, hier einen Auszug aus meiner Abhandlung mitzutheilen und dadurch meine frühere Notiz zu ergänzen.

Ich habe bereits mitgetheilt, dass das Diphenylenketon beim Zusammentreffen mit geschmolzenem Kalihydrat sich mit einem Molekül KOH verbindet und so das Kaliumsalz einer Monocarbonsäure des Diphenyls, einer Phenylbenzoesäure entsteht



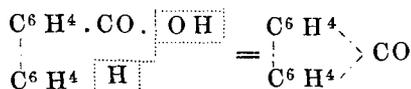
Dieses Kaliumsalz, die freie Säure und andere Salze lassen sich ausserordentlich leicht rein erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 110—111°.

Wird das Calciumsalz dieser Säure, mit Kalkhydrat innig gemengt, erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt wieder Diphenylenketon, daneben aber Diphenyl, welches beim Krystallisiren in den letzten Mutterlaugen bleibt. Ich habe dasselbe in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden und mich überzeugt, dass es unzweifelhaft Diphenyl ist. Die Quantität, in welcher dasselbe bei dem beschriebenen Versuch auftritt, ist aber eine auffallend geringe, sie beträgt kaum $\frac{1}{10}$ von der des gleichzeitig gebildeten Diphenylenketons.

Auf den ersten Blick erscheint diese Zersetzung der Phenylbenzoesäure überraschend und ganz ohne Analogie zu sein, aber sie ist leicht verständlich, wenn man an die neueren Versuche von Kekulé und die etwas älteren von Jaffé und Barth und Senhofer denkt. Diese Versuche zeigen, dass die Benzoesäure und ihre Hydroxylderivate mit grosser Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser in Anthrachinon resp. Hydroxyl-Anthrachinon übergehen. Sie werfen ein ganz neues Licht auf die Constitution des Anthrachinons und machen die Annahme, dass in demselben und den Chinonen überhaupt zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome enthalten seien, im höchsten Grade unwahrscheinlich. Diese Bildung von Anthrachinon erfolgt augenscheinlich so, dass die im Carboxyl enthaltene Hydroxylgruppe von je einem Molekül Benzoesäure (oder Oxybenzoesäure) mit einem

säure. Es findet nur der Unterschied statt, dass bei der Bildung des Anthrachinons zu der Reaction zwei Moleküle Benzoësäure erforderlich sind, während bei der Phenylbenzoësäure $C^6 H^4 \cdot CO \cdot OH$, die

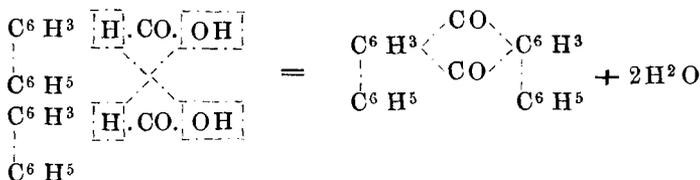
in ihrem Molekül schon das zweite Atom $C^6 H^5$ enthält, dieselbe Reaction innerhalb eines Moleküls verlaufen kann.



Darin ist offenbar der Grund zu suchen, dass diese Reaction, welche beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk als eine untergeordnete stattfindet, bei der Phenylbenzoësäure zur Hauptreaction wird.

Gegen schmelzendes Kalihydrat verhält sich das Diphenylenketon genau so, wie das Anthrachinon. Die Kette wird wieder gesprengt, und wie das Anthrachinon Benzoësäure liefert, so liefert das Diphenylenketon Phenylbenzoësäure.

Die Analogie der Reaction würde noch deutlicher hervortreten, wenn man das Molekulargewicht des Diphenylenketons verdoppelte. Man hat dann die der Anthrachinonbildung in jeder Hinsicht entsprechende Zersetzung



Das Diphenylenketon wäre dann als ein zweifach phenylirtes Anthrachinon aufzufassen, aber gegen diese Verdoppelung der Formel sprechen die physikalischen Eigenschaften der Verbindung.

Das genaue Studium des Diphenylenketons, mit dem ich augenblicklich beschäftigt bin, wird, wie ich nicht bezweifle, die sehr nahe Beziehung, in welcher diese merkwürdige Verbindung zu den Chinonen steht, klar hervortreten lassen.

Tübingen, 15. Februar 1873.