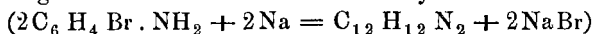


Der bei dem Behandeln mit Salzsäure bleibende, dunkle, theerartige Rückstand wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein schön rother, eigenthümlich riechender Körper in Oeltropfen über, welche schon im Kühlrohr erstarrten. Er war unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, platten Nadeln, welche bei $66,5^{\circ}$ schmolzen und erwies sich vollkommen identisch mit Azobenzol.

Bei Anwendung von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel an Stelle von Aether wurde ebenfalls Azobenzol erhalten, jedoch verlief hierbei die Reaction weniger schnell, obwohl das Gemenge 8 Tage am aufsteigenden Kühler gekocht wurde.

Unsere Beobachtung steht durchaus nicht im Widerspruch mit der von C. Glaser. Ob bei der Behandlung vom Bromanilin mit Natrium sogleich Azobenzol oder zunächst Hydrazobenzol



entsteht, welches sich dann durch Oxydation an der Luft in Azobenzol verwandelt, lassen wir vorläufig noch dahingestellt. Jedoch zweifeln wir nicht, dass Glaser wirklich Benzidin unter Händen gehabt hat, nur war dasselbe nicht direct aus dem Bromanilin, sondern indirect aus dem Azobenzol resp. Hydrazobenzol entstanden. Bekanntlich lagert sich ja letzteres beim Behandeln mit Säuren leicht (wie das homologe Hydrazotoluol in Tolidin) in Benzidin um.

Unsere sanguinischen Hoffnungen aus den Bromanilinen mit Natrium die Diamidodiphenyle darzustellen, haben nun freilich schon bei diesem ersten Versuch einen empfindlichen Stoss erlitten, jedoch wollen wir nicht unterlassen, auch die andern Bromaniline einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen.

368. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.,

Eingegangen am 16. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einiger Zeit hat Graebe¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass das Phenanthrenchinon bei der Destillation mit Natronkalk neben geringen Mengen eines rothen Körpers fast quantitativ Diphenyl liefert. Indem wir beschäftigt waren uns nach Graebe's Vorschrift ein Präparat dieses Kohlenwasserstoffs zu verschaffen, bemerkten wir zu unserm Erstaunen, dass das Destillat keine Spur von Diphenyl enthielt. Es liess sich durch Destillation und Lösungsmittel 3 Körper zerlegen und zwar in

¹⁾ Annalen 167, 145.

- 1) einen hoch siedenden mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen rothen Körper,
- 2) eine weisse, in Wasser lösliche, bei 150° schmelzende Substanz und
- 3) einen bei 113° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

Wir mussten anfangs glauben, dass der von uns für Phenanthrenchinon (resp. Phenanthren) gehaltene Körper eine andere Zusammensetzung haben müsse. — Zur Darstellung des Phenanthrenchinons hatte uns ein ausgezeichnetes Rohmaterial gedient, welches Hr. Greiff aus Köln dem hiesigen chemischen Institute mit grosser Liberalität zur Verfügung gestellt hatte. Dieses Material, eine krystallinische, über 90° schmelzende Masse von schmutzig gelber Farbe, begann bei der Destillation bei etwa 270° zu sieden und ging bis auf einen geringen Rest unter 360° über. Schon bei der ersten Operation destillirte die Hauptmenge zwischen 310—335° (Thermometer nicht ganz im Dampf) Diese Fraction hatten wir zu der obigen und weiter folgenden Untersuchung gebraucht. Nachdem wir uns durch die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung (Graebe,¹⁾ Fittig und Ostermayer,²⁾ Hayduck³⁾ von der Anwesenheit von Phenanthren überzeugt und letzteres selbst durch die Reinigungsmethoden von E. Schmidt⁴⁾ und Ostermayer⁵⁾ gewonnen hatten, unterwarfen wir das zwischen obigen Thermometergrenzen übergegangene Destillat der Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nach der Methode von Fittig und Ostermayer⁶⁾. Durch Ausziehen des so erhaltenen Reactionsproductes mit saurem schwefligsaurem Natrium und Behandeln des Filtrats mit Salzsäure und Eisenchlorid erhielten wir einen rothgelben, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 205° schmelzenden Körper, welcher alle bekannten Eigenschaften des Phenanthrenchinons zeigte. Mit Zinkstaub erhitzt lieferte er Phenanthren, löste sich in conc. H₂SO₄ mit grüner Farbe und gab die von Laubenheimer⁷⁾ entdeckte, so ausgezeichnet empfindliche und charakteristische Reaction. Wir hielten uns nach diesen Beobachtungen für berechtigt anzunehmen, dass wir bei dem oben angeführten Versuch in der That Phenanthrenchinon verwendet hatten. Zu der Bereitung des erwarteten Diphenyls hatten wir uns eines Natronkalkes bedient, welcher aus der hiesigen chemischen Fabrik von Marquardt bezogen und als „Natronkalk aus Natrium“ etikettirt war. Wir

¹⁾ Annalen 167, 137.

²⁾ Ibidem 166, 363.

³⁾ Ibidem 167, 180.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 205.

⁵⁾ Ibidem VII, 1089.

⁶⁾ Annalen 166, 368.

⁷⁾ Diese Berichte VIII, 224.

verabsäumten nicht die Destillation von Phenanthrenchinon mit gewöhnlichem, guten Natronkalk, wie er zu analytischen Zwecken verwendet zu werden pflegt, zu wiederholen und erhielten jetzt ein Resultat, das in Nichts von den von Graebe beobachteten Thatsachen abwich; das Phenanthrenchinon wurde fast quantitativ in Diphenyl verwandelt. Daneben entstand in kleiner Menge der von Graebe bemerkte hoch siedende, rothe Körper. Wasserstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Dieser Versuch bestärkt uns in der Ansicht, dass der Wassergehalt des Kalks bei der Zersetzung eine grosse Rolle spielt. Wir haben daher nicht gezögert zu untersuchen, welche Produkte bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk gebildet werden. —

Phenanthrenchinon wurde in einem Verbrennungsofen mit der fünfzehnfachen Menge gebrannten Kalks erhitzt. Es trat hierbei unter Entweichen von Wasserstoff ein röthlich gefärbter, krystallinisch erstarrender Körper auf, welcher der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Substanz begann erst über 300° zu siedend und wurde in den Grenzen $300\text{—}320^{\circ}$, $320\text{—}340^{\circ}$, $340\text{—}360^{\circ}$ aufgefangen. In dem Kölbchen blieb ein rothgefärbter Körper zurück. —

Die Fraction $300\text{—}320^{\circ}$ war in gelben Blättchen erstarrt und liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen in kleinen, weissen Blättchen krystallisirenden, bei 113° schmelzenden Kohlenwasserstoff, welcher sich als das von Berthelot entdeckte Fluoren erwies.

(0.1440 Gr. Substanz lieferten 0.4970 CO_2 und $0.0805\text{ H}_2\text{O}$ entsprechend 93.75 pCt. C und 6.18 pCt. H ; die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ verlangt 93.97 pCt. C und 6.02 pCt. H .

Die Hauptmenge des aus Phenanthrenchinon mit gebranntem Kalk entstandenen Destillats war die Fraction $320\text{—}340^{\circ}$. Dieselbe bestand augenscheinlich aus 2 Körpern, welche sich nach dem Erstarren schon mechanisch trennen liessen. Sie enthielt in geringerer Menge kleine, gelblich gefärbte Blättchen (Fluoren), der Hauptsache nach aber grosse, kompakte nadelförmige Krystalle, welche aus verdünntem Alkohol in dicken, gelben Prismen krystallisirten, deren Schmelzpunkt bei $83\text{—}84^{\circ}$ lag. Die physikalischen Eigenschaften sowie die Bildungsweise liessen keinen Zweifel darüber, dass wir es mit dem von Fittig und Ostermayer¹⁾ entdeckten Diphenylketon zu thun hatten, (Sch. 84° nach F. u. O., Sdp. nach Graebe $336\text{—}338^{\circ}$).

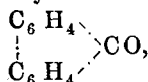
Eine Analyse des von uns erhaltenen Körpers führte ebenfalls zu der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$.

¹⁾ a. a. O.

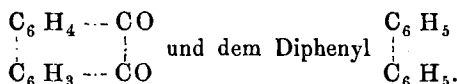
(0.2041 Gr. Substanz lieferten 0.6494 CO₂ und 0.0848 H₂ O entsprechend 86.77 pCt. C und 4.61 pCt. H. Die Berechnung erfordert 86.67 pCt. C und 4.44 pCt. H). —

Beim Schmelzen mit KOH erhielten wir eine Säure, welche die Eigenschaften der von Fittig und Ostermayer dargestellten Phenylbenzoësäure besass.

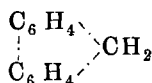
Bei der Destillation des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk entsteht also wesentlich Diphenylenketon



das intermediäre Produkt zwischen dem Phenanthrenchinon



Das gleichzeitig auftretende Fluoren



ist wohl durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs (aus dem nicht ganz wasserfreien Kalk oder vollständig zerstörter Substanz herrührend) auf das Diphenylenketon zurückzuführen. Bekanntlich wird ja einerseits Diphenylenketon durch reducirende Mittel wie Zinkstaub (Fittig¹) oder JH und Phosphor (Graebe²) in Fluoren (Diphenylenmethan) übergeführt, so wie anderseits Fluoren bei der Oxydation in Diphenylenketon übergeht (Barbier³). —

Wir führten oben an, dass wir bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit Natronkalk aus Natrium 3 Körper erhielten. Der bei 113° schmelzende Kohlenwasserstoff erwies sich als Fluoren. Mit der Untersuchung des „rothen Körpers“, einer hoch siedenden, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslichen Substanz, welcher bei vielen Reactionen aus Phenanthrenderivaten zu entstehen scheint, sind wir noch beschäftigt. Den ebenfalls oben erwähnten, in Wasser löslichen bei 150° schmelzenden Körper haben wir nur bei dieser einen Reaction finden können. Ob hierbei auch Diphenylenketon auftrat, konnten wir nicht nachweisen, da die gelbgefärbten Mutterlaugen, aus denen das Fluoren auskrystallisirt war, unglücklicher Weise verloren gingen.

¹) Diese Berichte VI, 187.

²) Ibidem VII, 1625.

³) Compt. rend. 79, 1151.