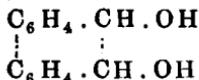


86. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber Phenanthrenchinon.
(Zweite Abhandlung.¹⁾)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Im weiteren Verlauf unserer ausführlichen Untersuchung des Phenanthrenchinons haben wir zunächst das Verhalten desselben in alkoholischer Lösung zu Natriumamalgam studirt. Zwar hat es uns noch nicht gelingen wollen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen den erwarteten secundären Alkohol.



zu erhalten, da die Zersetzung in anderer Richtung verlaufen ist, jedoch fühlen wir uns zu dieser Mittheilung veranlasst, weil das Phenanthren neuerdings auch von andern Seiten eine Bearbeitung erfährt und wir uns den Ausbau des von uns cultivirten Gebietes vorbehalten möchten.

Wird eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon mit Natriumamalgam (5 pCt. Na) versetzt, so nimmt dieselbe schon in der Kälte zuerst eine röthlich braune Färbung an und wird nach einiger Zeit farblos. Schneller erfolgt die Umwandlung beim Erwärmen. Wir fügten Wasser zu dem Reactionsprodukt, verjagten den Alkohol und schüttelten nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Verdunsten des Aethers ein Körper erhalten, welcher alle Eigenschaften der Diphensäure zeigte. Mit Acetylchlorid lieferte er nach einiger Zeit in der Kälte das bei 210—213° schmelzende Diphensäureanhydrid²⁾ (vergl. die folgende Abhandlung).

Bestätigt wurde das Vorhandensein von Diphensäure durch eine Analyse:

0.1974 Grm. Subst. gaben 0.5006 CO₂ und 0.0797 H₂O,

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	69.46	69.16
Wasserstoff	4.13	4.48.

Wir hoffen den gesuchten Alkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon unter Ansäuern oder aus Phenanthrenbromiden mit Silbersalzen erhalten zu können.

Das oben erhaltene Resultat veranlasst uns das Verhalten des Phenanthrenchinons in alkoholischer Lösung gegen Alkalien zu studiren. Hayduck,³⁾ von dem eine Angabe darüber vorliegt, hat hier-

¹⁾ Vergl. diese Berichte X, S. 21.

²⁾ Dieser Körper scheint auch beim Erhitzen der Diphensäure für sich zu entstehen, wenigstens löst sich sublimirte oder destillirte Diphensäure nur theilweise in kalten kohlen-sauren Alkalien.

³⁾ Ann. Chem. 167, S. 184.

bei nur braune, harzartige Produkte erhalten. Wir haben gefunden, dass das Phenanthrenchinon beim anhaltenden Kochen mit starker alkoholischer Kalilösung reichliche Mengen von Diphensäure liefert. Auf diese Weise konnten bei etwa achttäger Einwirkung aus 30 Grm. Chinon, 15 Grm. fast reiner Säure erhalten werden. Um die Säure aus dem braunschwarzen Reactionsprodukt zu gewinnen, hat man nur nöthig, unter Wasserzusatz den Alkohol zu verjagen, von dem ausgeschiedenen, braunen Pulver abzufiltriren, anzusäuern und den ausgefallenen Niederschlag aus viel heissem Wasser umzukrystallisiren. Die dabei entstandenen Nebenprodukte haben wir noch nicht näher untersucht. Die so erhaltene Diphensäure zeigt den Schmelzpunkt 226° . Eine Analyse ergab:

0.1962 Grm. Substanz lieferten 0.5007 CO_2 und $0,0792 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	69.46	69.59
Wasserstoff . . .	4.13	4.48.

Beim Erhitzen mit Natronkalk wurde sie in Diphenyl übergeführt. Letztere Reaction ist neu. Bisher war nur bekannt, dass Diphensäure mit gebranntem Kalk Diphenylenketon liefert (Fittig). Wir haben zum Vergleich Diphensäure, welche durch Oxydation des Phenanthrenchinons gewonnen war, mit Natronkalk destillirt und neben einem rothen Körper reichlich Diphenyl erhalten. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs lag bei 70° , die daraus dargestellte Dibromverbindung krystallisirt in bei 164° schmelzenden Nadeln. Eine Verbrennung führte zu Zahlen, welche der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ entsprechen:

0.1885 Grm. Substanz gaben 0.6466 CO_2 und $0.1138 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	93.51	93.52
Wasserstoff . . .	6.49	6.67.

Auch beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaubs haben wir aus Diphensäure Diphenyl darstellen können. Bei dieser Reaction tritt wie bei allen Destillationen von Phenanthrenchinon oder Diphensäure mit gebranntem oder gelöschtem Kalk, Natronkalk oder Zinkstaub ein hochsiedender schon mehrfach von Andern und uns erwähnter rother Körper auf, dessen Bearbeitung wir jedoch unterlassen haben, weil nach einer gütigen Privatmittheilung Hr. Fittig mit der Untersuchung desselben beschäftigt ist. —

Da die Diphensäure mit Natronkalk Diphenyl liefert, so erhielt auch R. Struve ¹⁾ ein bei $155\text{--}157^{\circ}$ schmelzendes Diamidodiphenyl aus Diamidodiphensäure. Diese Base ist natürlich identisch mit dem

¹⁾ Diese Berichte X. S.

bei 157° schmelzenden Körper, welchen der Eine¹⁾ von uns vor einiger Zeit aus dem Reductionsprodukt des Dinitrophenanthrenchinsons durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten hat, da die Nitro- und Amidogruppen in den betreffenden Ausgangsmaterialien dieselbe Stelle einnehmen.

Im letzten Hefte dieser Berichte macht Baeyer²⁾ die interessante Mittheilung, dass das Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronlange eine Umlagerung im Molekül erfährt und analog dem Verhalten des Benzils in Diphenylenglycolsäure übergeht. Das von uns angeführte Verhalten des Phenanthrenchinsons gegen einen Ueberschuss von Kali in alkoholischer Lösung lässt diese Analogie noch mehr hervortreten, da ja das Benzil beim Kochen mit viel Kali bekanntlich nicht Benzilsäure, sondern Benzoësäure liefert, sowie das Phenanthrenchinon Diphensäure.

Wir³⁾ theilten nun vor einiger Zeit mit, dass wir beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit „Natronkalk aus Natrium“ nebem dem rothen Körper und Fluoren eine bei 150° schmelzende Substanz erhalten haben. In der Erwartung, dass dieser Körper, aus dem das Fluoren durch Einwirkung des Kalks entstanden wäre, mit der erwähnten Diphenylenglycolsäure identisch sein könnte, prüften wir denselben auf sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und fanden, dass er dieselbe Reaction, wie die von Baeyer beschriebene Säure zeigt. Er löste sich in heisser conc. Schwefelsäure mit prachtvoll indigblauer Farbe auf; auf Wasserezusatz wird die Lösung farblos, den Schmelzpunkt fanden wir jedoch bei 150°. Die geringe Menge, die zu Gebote stand, liess eine weitere Vergleichung nicht zu.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir beschäftigt sind, das Verhalten der Nitroverbindungen des Phenanthrenchinsons gegen Alkalien zu studiren.

87. R. Anschütz: Vorläufige Notiz über eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die Anhydride einbasischer Säuren werden bekanntlich leicht nach der Methode von Gerhardt durch Einwirkung eines Säurechlorids auf ein Salz der Säure oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Salze erhalten. Die Anhydride zweibasischer Säuren entstehen schon meist beim Erhitzen der Säure für sich (Bern-

¹⁾ Diese Berichte X, S. 125.

²⁾ Ibid. IX, S. 1401.

³⁾ Ibid. IX, S. 548.