

135. Paul Friedlaender: Ueber eine neue Säure aus Phenanthrenchinon.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 23. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ berichtet Hr. Prof. Baeyer über eine Untersuchung, die ich auf seine Veranlassung über eine von Hrn. Caro aus Phenanthrenchinon dargestellte Säure unternommen hatte. Der weitere Verlauf derselben hat zu Resultaten geführt, welche ich, obwohl die Arbeit noch nicht vollendet ist, schon jetzt zu veröffentlichen für zweckmässig halte, da inzwischen das Phenanthrenchinon von verschiedener Seite Gegenstand eingehender Untersuchung geworden ist.

Diphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser (bereits im zweiten Heft dieser Ber. kurz beschriebenen) Säure wurde käufliches Phenanthrenchinon mit concentrirter Natronlauge in Abdampfschalen unter Erneuerung des Wassers gekocht, bis sich der grösste Theil desselben zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hatte. Aus der mit Wasser verdünnten, abfiltrirten, braunen Lösung fällt die Diphenylenglycolsäure auf Zusatz von Salzsäure in mehr oder weniger braun gefärbten Krystallen aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von etwas unzersetztem Phenanthrenchinon, sowie einer geringen Menge eines in Natronlauge löslichen, braunen Harzes trennen lassen.

Auf diese Weise gereinigt, bildet die Säure glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, sie sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc. lösen.

Die Analyse der freien Säure führte zur Formel $C_{14}H_{10}O_3$.

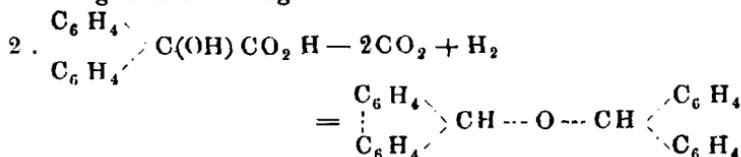
Die Alkalisalze der Diphenylenglycolsäure sind in Wasser äusserst leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche durch Kochen der freien Säure mit $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ etc. erhalten wurden, die Salze der schweren Metalle bilden in Wasser unlösliche Niederschläge.

Der Aethylaether $C_{14}H_9O_3$, C_2H_5 wurde durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte, alkoholische Lösung der Säure erhalten; er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, harten Prismen, welche bei 92° schmolzen, und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	75.64	75.59
H	5.73	5.51

¹⁾ Diese Ber. X, 125.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt verliert die Diphenylenglycol-säure Kohlensäure und Wasser und man erhält einen harzartigen, in Natronlauge unlöslichen Körper, welcher zum grössten Theil aus dem von Barbier¹⁾ beschriebenen Fluorenaether (C₁₃ H₉)₂ O besteht. Denselben Körper erhält man beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der intensiv blau gefärbten Lösung mit Wasser. Der in beiden Fällen stattfindende Vorgang entspricht folgender Gleichung:

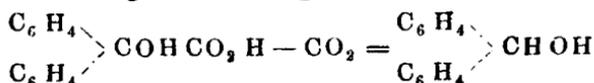


Fluorenalkohol.

Erhitzt man das Natriumsalz der Diphenylenglycol-säure auf 120°, so erhält man neben Natriumcarbonat eine Substanz, welche bei weiterem vorsichtigen Erhitzen in langen, feinen, verfilzten Nadeln sublimirt. Schneller und fast quantitativ verläuft die Reaction beim Erhitzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Der auf diesem Wege erhaltene Körper ist identisch mit dem von Barbier²⁾ aus Diphenylenketon dargestellten Fluorenalkohol. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem, aus dem er beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten Nadeln auskrystallisirt, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel wurde er in schönen sechsseitigen Tafeln krystallisirt erhalten, welche den Schmelzpunkt 151--152° (Barbicr 153°) besitzen. Eine Analyse der mehrfach aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	85.96	85.71
H	5.57	5.49

Die Bildung des Fluorenalkohols aus der Diphenylenglycol-säure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diphenylenketon.

Verdünnte Chromsäuremischung greift Diphenylenglycol-säure schon bei gelindem Erwärmen leicht an; es entweicht Chlor und man erhält

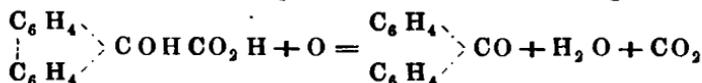
¹⁾ Diese Ber. VIII, 829.

Diese Ber. VIII, 829.

einen gelben, in Wasser und Natronlauge unlöslichen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 82° bildet und bei der Verbrennung folgende auf Diphenylenketon stimmende Zahlen gab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	86.45	86.67
H	4.42	4.44

Die Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung:



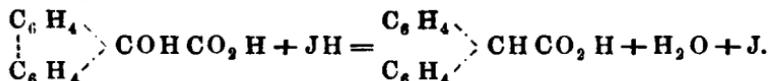
Diphenylenessigsäure.

Erhitzt man Diphenylenglycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 140°, so erhält man eine neue in Natronlauge leicht lösliche Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt wird. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol, aus dem sie in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt unter vorhergehendem Erweichen der Substanz bei ca. 220—22°.

Bei der Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden.	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₀ O ₂ .
C	79.81	80.00
H	4.84	4.76

Diese Säure, die man ihrer Constitution nach als Diphenylenessigsäure oder auch als Fluorencarbonsäure bezeichnen könnte, entsteht daher aus der Diphenylenglycolsäure durch Reduction der OH gruppe:



Die Zusammensetzung der freien Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt, welches aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als weisser, leicht zersetzlicher Niederschlag gefällt wird.

	Gefunden.	Berechnet.
C	53.38	53.00
H	3.22	2.84
Ag	33.86	34.07

Der Aethylaether, durch Einleiten von Salzsäure in die kochende, alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet kleine, harte Krystalle vom Schmelzpunkt 165°.

Bei längerem Erhitzen der Fluorencarbonsäure über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich dieselbe zum Theil in Kohlensäure und Fluoren, das in glänzenden, weissen Blättchen sublimirt; glatt und fast quantitativ erhält man dasselbe beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk. Das schwach röthlich gefärbte Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen gaben.

	Gefunden.	Berechnet.
C	93.59	93.97
H	6.06	6.03

Ein zum Vergleich aus Diphenylenketon und Jodwasserstoffsäure dargestelltes Präparat erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus Fluorencarbonsäure erhaltenen.

Dibromdiphenylglycolsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde Diphenylglycolsäure in Wasser suspendirt und in der Kälte unter häufigem Schütteln allmählig Brom eingetragen; nach einiger Zeit hatten sich die glänzenden Blättchen der Diphenylglycolsäure in weisse Flocken verwandelt, welche durch Auskochen mit Wasser von etwas unzersetzter Diphenylglycolsäure getrennt wurden. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, aus dem sie in kleinen, verworrenen Nadeln krystallisirt, welche unter vorhergehendem Erweichen bei ca. 225° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet auf C ₁₄ H ₈ Br ₂ O ₃
C	44.23	43.75
H	2.16	2.08
Br	41.29	41.67

Der Aethylaether, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte, alkoholische Lösung, bildet, aus Aether krystallisirt, kleine, glänzende Prismen, die bei 150—151° schmelzen.

Durch verdünnte Chromsäuremischung wird die Dibromdiphenylenketonsäure leicht in Kohlensäure und Dibromdiphenylenketon gespalten. Die weitere Untersuchung wird zeigen, ob dasselbe identisch oder isomer mit dem durch directes Bromiren des Diphenylenketons erhaltenen Körper ist.