

Diese Grösse hat auch eine einfache physikalische Bedeutung; sie stellt die Zeit in Minuten dar, deren das Molekulargewicht bedarf, um unter dem Drucke $p_0 = 1$ M. in einen absolut luftleeren Raum (in dem $p_a = 0$) zu transpiriren. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die nur bis zum Drucke $p_0 = 0.76$ M. experimentell verfolgte Gesetzmässigkeit auch über diese Grenze hinaus Geltung behalte. —

Bei den mitgetheilten Beobachtungen haben mich die Assistenten am hiesigen Laboratorium, erst Hr. Dr. Ludwig Dorn von hier und später dessen Nachfolger Hr. Dr. Otto Schumann aus Stettin, sehr eifrig und wirksam unterstützt.

Wir haben nach Feststellung der Brauchbarkeit der Methode Reihen homologer organischer Verbindungen in Untersuchung genommen und zwar zunächst die Ester der fünf ersten Glieder der Fettsäurereihe, deren Mehrzahl durch das freundliche Entgegenkommen der HH. Dr. Bannow und Dr. Krämer bereits in unserem Besitze ist. Ich werde später über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung berichten.

Tübingen, den 18. Januar 1878.

43. R. Anschütz u. F. R. Japp: Ueber die Oxydation des Phenanthrenchinons mittelst Kaliumpermanganat.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Reines Phenanthrenchinon wurde mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit wenig Kaliumpermanganat bei 100° oxydirt. Wir erwarteten als primäres Oxydationsprodukt Diphenensäure zu finden, allein das nach vollendeter Reaction resultirende, farblose Filtrat enthielt neben einer Spur Diphenensäure nur Diphenylenglycolsäure. Umkrystallisirt aus Wasser bildete Letztere weisse, glänzende, bei 160° schmelzende Blättchen, die mit $\text{SO}_4 \text{H}_2$ erwärmt die charakteristische blaue Färbung zeigten. Die Extraction des abfiltrirten Mangansuperoxydes mit Alkohol ergab einen bei $82-83^{\circ}$ schmelzenden, gelben Körper, der alle Eigenschaften des Diphenylketons besass.

2. Derselbe Versuch wurde mit Weglassung des Kaliumpermanganates ausgeführt. Kocht man reines Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter, wässriger Natronlauge, so bildet sich trotz der grossen Verdünnung leicht und glatt Diphenylenglycolsäure, was uns einigermaassen überraschte, da Friedländer¹⁾ bei der Darstellung der Diphenylenglycolsäure mit sehr concentrirter Natronlauge zu arbeiten

¹⁾ Diese Berichte X, 534.

vorschreibt. Den von Friedländer ¹⁾ bemerkten Geruch nach Diphenyl konnten wir auch wahrnehmen und führten daher um das mit Wasserdampf flüchtige Diphenyl in Substanz nachzuweisen die Operation unter Rückflusskühlung aus. Im Kühlrohr sammelte sich allmählig ein gelber, fester Körper, der sich jedoch als reines Diphenylenketon erwies. Setzt man das Kochen sehr lange fort, so geht ein beträchtlicher Theil des angewandten Phenanthrenchinons in Diphenylenketon über (4 Gr. Phenanthrenchinon lieferten 0.85 Gr. Diphenylenketon nach 4 tägigem Kochen.) Verdankte das Diphenylenketon seine Entstehung der weiteren Zersetzung der Diphenylglycolsäure durch Natronhydrat allein, so konnte möglicher Weise Ameisensäure entstanden sein, die wir jedoch trotz grosser Sorgfalt nicht nachzuweisen vermochten. Es würde aber auch denkbar sein, dass der Sauerstoff der Luft die allmähliche Oxydation der Diphenylglycolsäure zu Diphenylenketon und Kohlensäure in der alkalischen Lösung bewirkt hätte. Bei unserem ersten Versuche war alsdann das Kaliumpermanganat nur die Veranlassung der rascheren Ueberführung der Diphenylglycolsäure in Diphenylenketon. Durch Wiederholung dieses Versuches überzeugten wir uns von der Richtigkeit der letzteren Annahme. Wir verfahren dabei so, dass wir mit Natronlauge allein das Phenanthrenchinon längere Zeit kochten und dann erst mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat begannen. Würde man von Anfang an das Kaliumpermanganat zusetzen, so wäre Gefahr vorhanden, dass sich neben Diphenylglycolsäure auch Diphensäure bildet. Ist die Oxydation vollendet, so erhält man das Diphenylketon sofort rein und zwar waren bei unserem Versuche in kurzer Zeit 58 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Keton entstanden.

3. Es bleibt noch übrig den Versuch 1) zu wiederholen mit Weglassung der Natronlauge. Es wurde zu diesem Zwecke Phenanthrenchinon in einer offenen Schale mit einer verdünnten Lösung des gleichen Gewichtes von Kaliumpermanganat gekocht, nach völliger Reduction des Permanganates filtrirt und der Rückstand von Neuem wie vorher behandelt, bis die Reduction des Permanganates nur äusserst langsam erfolgte. Aus den gesammelten Filtraten wurden 53 pCt. der theoretischen Ausbeute an ganz reiner, weisser ²⁾ Diphensäure erhalten.

Als primäre Oxydationsprodukte des Phenanthrenchinons hatten sich mithin bei Anwendung von Natronlauge und Kaliumpermanganat Diphenylenketon das Oxydationsprodukt der Diphenylglycolsäure, bei Anwendung von Permanganat allein Diphensäure ergeben. Es

¹⁾ Diese Berichte X, 126.

²⁾ Gefärbte, rohe Diphensäure lässt sich durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat leicht weiss erhalten.

fragte sich, was sind die Endprodukte der Oxydation des Phenanthrenchinons in alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Um die experimentelle Lösung dieser Frage zu vereinfachen, mussten wir die primären Oxydationsprodukte: Diphenylenketon und Diphensäure der weiteren Oxydation unterwerfen. Beide Körper werden sehr langsam oxydirt, aber es gelang uns mit Leichtigkeit die Bildung von Phtalsäure mittelst Resorcin durch die Fluoresceïnreaction, die wir in brillanter Weise erhielten, nachzuweisen. Die anderen hier in Betracht kommenden Säuren gaben diese Reaction nicht. Iso- oder Terephtalsäure vermochten wir nicht in den Oxydationsprodukten zu finden. Wir überzeugten uns davon, dass unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen Phtalsäure selbst durch sehr lange fortgesetzte Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung nur äusserst langsam angegriffen wird.

Da es uns möglich erschien, dass durch Einführung der Sulfo-Gruppe in den einen der beiden Phenylenreste des Phenanthrens dieser für Oxydationsmittel leichter angreifbar würde, so oxydirten wir phenanthrenmonosulfosaures Natrium mit Kaliumpermanganat und erhielten in der That mit Leichtigkeit reichliche Mengen von Phtalsäure, identificirt durch die Fluoresceïnreaction, den Schmelzpunkt der Säure bei $178-175^{\circ}$ und des Anhydrides bei 126° .

In Anschluss an diese Versuche unternahmen wir noch die Oxydation von Chrysochinon in verdünnter alkalischer Permanganatlösung in der Hoffnung, vielleicht eine Zwischenstufe ¹⁾ der Oxydation zwischen Chrysochinon und Phtalsäure zu erhalten. Das Chrysochinon wird unter diesen Umständen sehr langsam angegriffen und wir konnten als Oxydationsprodukt bis jetzt nur Phtalsäure in kleiner Menge constatiren. Diese Oxydationsversuche sollen fortgesetzt und besonders auch die alkalischen Lösungen durch essigsäure ersetzt werden.

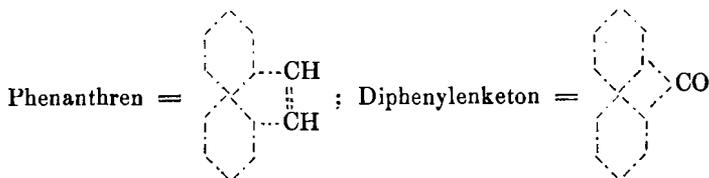
Die glatte Oxydation des phenanthrensulfosauren Natriums zu Phtalsäure erlaubt den Schluss, dass im Phenanthren (= Diphenyläthylen) ein Kohlenstoffatom der Seitenketten zur Bindungsstelle der zwei Phenylenreste die Orthostellung einnimmt. Die Bildung der Phtalsäure als Oxydationsprodukt der Diphensäure liefert gleichfalls den directen Beweis dafür, dass die eine der COOH -Gruppen der Diphensäure zur Bindungsstelle der Phenylenreste die Orthostellung inne hat. Aber diese Oxydation der Diphensäure macht es sogar wahrscheinlich, dass die zwei COOH -Gruppen der Diphensäure zur Bindungsstelle der zwei Phenylenreste sich in der Orthostellung befinden. Denn wenn die Diphensäure unsymmetrisch constituirte

¹⁾ Siehe Liebermann. *Annal.* 158, 314.

wäre, so hätte sich, je nachdem bei der Oxydation der eine oder der andere Phenylrest zerstört wird, zum mindestens neben Phtalsäure die Iso- oder Terephtalsäure finden müssen. Diese Säuren würden sogar vorzugsweise auftreten, wenn ihre Entstehung möglich wäre, da sie gegen Oxydationsmittel noch beständiger sind als Phtalsäure. Dieselbe Betrachtung lässt sich natürlich auf die Oxydation des Diphenylenketons zu Phtalsäure anwenden, das man darnach berechtigt ist, gleichfalls als Diorthoverbindung aufzufassen.

Da nun die Diphensäure aus dem Phenanthrenchinon und dieses aus dem Phenanthren durch Reactionen entsteht, bei denen man kaum Grund hat, eine intramolekulare Atomverschiebung anzunehmen, so sind auch diese Körper als Diorthosubstitutionsprodukte des Diphenyls zu betrachten.

Ferner hat bekanntlich Graebe ¹⁾ auf die constante Siedepunktsdifferenz einer Reihe sich entsprechender Diphenyl- und Diphenylenverbindungen aufmerksam gemacht. Nimmt man an, dass diese Constanz der Siedepunktsdifferenz bei jedem sich entsprechnen Körperpaare die gleiche Ursache hat und findet man diese Ursache in der Lage der directen zur indirecten Bindung der aromatischen Kerne der Diphenylenverbindungen mit einander, so folgt daraus: Wenn für einen Diphenylenkörper dieser Reihe die Stellung der substituierenden Atome oder Atomgruppen zur Bindungsstelle der Phenylreste erkannt ist, so kann dieser Nachweis angesehen werden, als für alle anderen hierher zu zählenden Verbindungen erbracht. Von dieser Erwägung ausgehend möchten wir Diphenylenmethan, Diphenylenoxyd, Diphenylen-sulfid und Carbazol als Diorthoderivate des Diphenyls ansprechen. Denn wir sind der Meinung, durch unsere Versuche für die zwei anderen Glieder der von Graebe zusammengestellten Reihe der Diphenylenverbindungen: für das Phenanthren und das Diphenylenketon die Constitution wahrscheinlich gemacht zu haben, welche durch die folgenden Schemata ausgedrückt wird und die schon Fittig und Ostermayer ²⁾ vermutheten:



Nachschrift: Die in der vorhergehenden Mittheilung in Kürze besprochenen Versuche waren fertiggestellt, als uns die vorläufige Mittheilung (diese Berichte X, 2144) von Fittig zu Gesicht kam, nach

¹⁾ Diese Berichte VII, 1629.

²⁾ Annalen 166, 380.

