

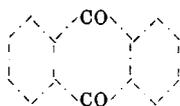
308. R. Anschütz: Ueber Diphenylenketon aus Anthrachinon und Pyrocondensationen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

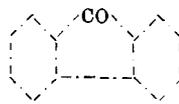
(Eingegangen am 31. Mai.)

Erhitzt man Anthrachinon, gemischt mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten, die etwa 5 pCt. des angewandten Chinons betragen, neben kleinen Mengen Diphenyl, Anthracen und Fluoren, als Hauptprodukt Diphenylenketon. Diese vier Körper trennt man von dem grossentheils unzersetzt übergegangenen Anthrachinon durch Wasserdampf, entfernt alsdann das Anthracen bis auf Spuren durch Behandeln mit Alkohol und zerlegt den Rest durch Destillation in drei Fractionen. Häufiges, langsames Krystallisiren aus Alkohol, Aussuchen und Vereinigen der zusammengehörigen Krystalle lieferten von Diphenyl und Fluoren Material genug zur Bestimmung scharfer Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe selbst, sowie des Dibromdiphenyls und der Fluorenpikrinsäure. Nur vom Diphenylenketon erhielt ich genügend viel reine Substanz (0.5 Gr. aus 22 Gr. Anthrachinon) um nicht nur eine krystallographischen Vergleichung der compacten, etwas dunkelgelben Krystalle mit ganz reinem, hellcitronengelbem, aus Diphensäure dargestelltem Diphenylenketon zu ermöglichen, sondern auch um durch die Elementaranalyse die Bildung von Diphenylenketon aus Anthrachinon sicher zu stellen. Die auf beide Arten erhaltenen Krystalle gehörten nach einer Mittheilung, die ich der Güte des Hrn. Bodewig verdanke, dem rhombischen Systeme an und waren identisch.

Aus dieser Bildungsweise von Diphenylenketon aus Anthrachinon könnte man, wenn man die systematischen Constitutionsformeln beider Körper:



Anthrachinon



Diphenylenketon

nebeneinander hält, versucht seine weitgehenden Schlüsse über die Constitution des ersteren zu ziehen. Durch die Oxydation von Diphenylenketon zu Phtalsäure von Anschütz und Japp¹⁾ ist ja nachgewiesen, dass im Diphenylenketon die CO-Gruppe zur Bindungsstelle der Phenylreste die Orthostellung einnimmt. Nichts scheint auf den ersten Blick natürlicher, als dass das Anthrachinon, weil es durch Entziehung seiner einen CO-Gruppe in Diphenylenketon übergeht, die entzogene CO-Gruppe in der Diorthostellung zu der ge-

¹⁾ Diese Berichte XI, 211.

bliebenen CO-Gruppe enthalten haben müsse; denn sie war mit den zwei Affinitäten verbunden, die nach der Wegnahme der CO-Gruppe die Diphenylenbindung des Diphenylenketons bewirken.

Diesem Raisonement lässt sich jedoch Folgendes entgegenhalten. Alle Körper der Graebe'schen Diphenylenreihe haben erstens die substituierenden Atome oder Atomgruppen in der Diorthostellung zur Diphenylenbindung der aromatischen Reste und zweitens können alle diese Diphenylenkörper durch Pyro-Reaktionen aus den entsprechenden Diphenylkörpern condensirt werden. Auf Grund dieser Thatsachen scheint es mir statthaft, folgendes Gesetz der Pyrocondensation auszusprechen:

„Pyrocondensationen von Phenyl-Phenylderivaten zu Phenylen-Phenylderivaten finden immer so statt, dass die die Phenylenreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen“. Charakteristisch für diese Condensationen ist es, dass sie immer unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff erfolgen.

Erkennt man dieses Gesetz als gültig an, so ist selbstverständlich die Entstehung des Diphenylenketons aus Anthrachinon kein Beweis dafür, dass die entzogene CO-Gruppe des Anthrachinons zu der gebliebenen CO-Gruppe des Diphenylenketons in der Orthostellung stand. Denn nimmt man zum Beispiel an, die zweite CO-Gruppe hätte zur ersten im Anthrachinon eine andere als die Diorthostellung eingenommen, so kann man sich vorstellen, dass nach der Entziehung der einen CO-Gruppe durch den Kalk, sich bei Gegenwart von freiem Wasserstoff vorübergehend Benzophenon bildet, das sich bei der hohen Reactionstemperatur condensirt zu Diphenylenketon. Man hat allerdings noch nicht Benzophenon in den entsprechenden Diphenylenkörper umgewandelt (etwa durch Leiten von Benzophenon über glühendes Bleioxyd, was ich versuchen werde), aber sein Pyrocondensationsprodukt, das Diphenylenketon, scheint bereits bei der Darstellung von Benzophenon aus benzoësaurem Barium beobachtet worden zu sein. Arno Behr¹⁾ erwähnt nämlich in den höher als Benzophenon siedenden Antheilen einen bei 83°—85° schmelzenden Körper, der in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in salmiakähnlichen Krystallaggregaten erhalten werden kann. Auf diese Notiz, die zu einer Zeit erschien, zu der A. Behr noch keine Kenntniss haben konnte von der Entdeckung des Diphenylenketons durch Fittig und Ostermeyer²⁾ ist meines Wissens noch nicht aufmerksam gemacht worden.

¹⁾ Diese Berichte V, 970.

²⁾ Ebendasselbst V, 935.

Durch Jacobsen's¹⁾ Schemata zur Erklärung der Entstehung sämtlicher in den Theerölen enthaltener Benzolkohlenwasserstoffe durch Acetylen- und Allylencondensation ohne Austritt von Wasserstoff wird begreiflich:

1) dass ausser dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,

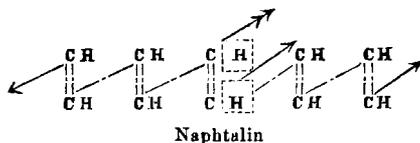
2) dass die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,

3) dass auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,

4) dass dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen.

Mit dem von mir im Vorstehenden entwickelten Gesetze der Pyrocondensation steht es im Einklang, dass sich in den höher siedenden festen Theermassen die diorthocondensirten Kohlenwasserstoffe Fluoren und Phenanthren in so reichem Maasse finden. Es scheint mir dabei sehr möglich, dass die zur Bildung des ersten Körpers nöthige Benzol-Toluol- und die zur Bildung des zweiten Körpers nöthige Toluol-Toluol-Condensation bei der hohen Temperatur gleich bis zu Fluoren und Phenanthren fortschreitet, so dass die diesen beiden Körpern entsprechenden Phenyl-Phenyl-Kohlenwasserstoffe, das Diphenylmethan und Stilben, wenn überhaupt, so doch in verschwindender Menge die Theerretorten verlassen. Aber immer noch bliebe es übrig, sich in ähnlicher Art von dem Vorhandensein der anderen, in dem hochsiedenden Theer vorkommenden, genauer untersuchten Kohlenwasserstoffe, dem Naphtalin, Acenaphten und Anthracen Rechenschaft zu geben, deren Bildung offenbar unter keines der beiden oben erwähnten Condensationsgesetze fällt. Ich bin der Ansicht, dass alle diese Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung einem Zusammenwirken der Momente verdanken, die jedes einzelne der beiden Gesetze fordert, d. h., man kann sie sich entstanden denken durch Acetylencondensation an zwei mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen unter Austritt von Wasserstoff. Lagern sich zwei Moleküle Acetylen an ein Molekül Benzol unter Wasserstoffverlust an in Diorthostellung, so entsteht Naphtalin. Aus diesem bildet sich Acenaphten durch Anlagerung von einem Molekül Acetylen in Diorthostellung unter Wasserstoffverlust, wobei der ausgetretene Wasserstoff zu Reduction des zuerst entstandenen, in der Hitze unbeständigen Acenaphtylens zu dem in der Hitze beständigeren Acenaphten dient. Schematisch dargestellt, würde sich die Condensationsweise des Naphtalins im Anschlusse an Jacobsen's Schemata etwa folgendermaassen ausnehmen:

¹⁾ Diese Berichte X, 853.



Wiederholt sich beim Naphtalin die Anlagerung von zwei Molekülen Acetylen, so entsteht entweder Phenanthren oder Anthracen, ein drittes ist nicht möglich, und zwar ist Phenanthren, wenn man so will, die normale Fortsetzung der Naphtalincondensation und Anthracen die anormale, beides aber sind Diorthocondensationen, d. h. es ist nach dieser Gesetzmässigkeit Anthracen auf beiden Seiten Diorthoderivat.

Es soll nun damit natürlich nicht gesagt sein, dass z. B. alles im Theer vorkommende Anthracen durch Anlagerung von Acetylen an Naphtalin gebildet werde, es ist mir vielmehr sehr wahrscheinlich, dass ein Theil des Anthracens seine Anwesenheit einer Diorthotoluol-Toluolcondensation verdankt, wie wir es oben für das Phenanthren annahmen, oder vielleicht dem Zerfallen noch höherer Kohlenwasserstoffe wie es Zincke¹⁾ beobachtete.

Die Art der Condensation, der das Diphenyl seine Entstehung verdankt, scheint bei der Theerbereitung nur in sehr geringem Maasse stattzufinden, oder das Diphenyl geht unter geeigneten Bedingungen in Phenanthren und Fluoren über, wofür die beweisenden Experimente noch fehlen.

Bonn, den 27. Mai 1878.

309. R. Anschütz: Nachweis kleiner Mengen Fluoren neben Phenanthren und Anthracen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Man oxydirt 15 Gr. des auf Fluoren zu prüfenden Phenanthren- und Anthracengemisches, wie es gewöhnlich zur Darstellung von Phenanthrenderivaten benutzt wird mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure nach der Vorschrift von Fittig und Ostermeyer²⁾). Unterwirft man nach sechsständigem Kochen am Rückflusskühler das abfiltrirte Rohoxydationsprodukt einer Destillation mit Wasserdampf und lässt das mit Wasserdampf Uebergegangene aus Alkohol langsam krystallisiren, so scheiden sich allmählich neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, wenn Fluoren vorhanden war, compacte Krystalle von

¹⁾ Diese Berichte VII, 276.

²⁾ Annalen 166, 368.