

Über die Struktur des Retens

von

Dr. Paul Lux.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

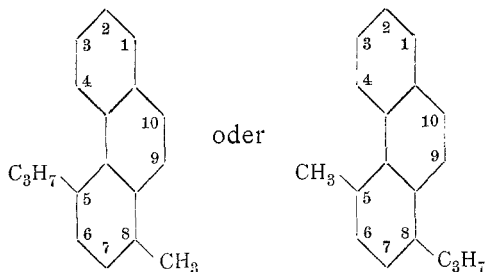
Bamberger und Hooker¹ haben die Konstitution des Retens insoweit aufgeklärt, als sie feststellten, daß Reten ein Methylisopropylphenanthren ist; doch haben sie die Untersuchung nicht so weit fortgeführt, daß sie auch die Stellung der beiden Seitenketten bestimmen konnten; nur soviel durften sie als wahrscheinlich annehmen, daß eine dieser Gruppen in

Orthostellung zur $\begin{array}{c} \diagdown \text{CH} \\ \parallel \\ \diagup \text{CH} \end{array}$ -Gruppe steht, da die von ihnen dar-

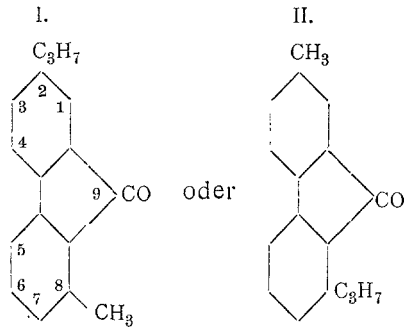
gestellte Biphenyltricarbonsäure die Fluoresceinreaktion gibt. Aus der »Häufigkeit der Kombination« von $-\text{CH}_3$ und

$-\text{CH} \begin{array}{l} \langle \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ in Parastellung schlossen sie weiter, daß auch im

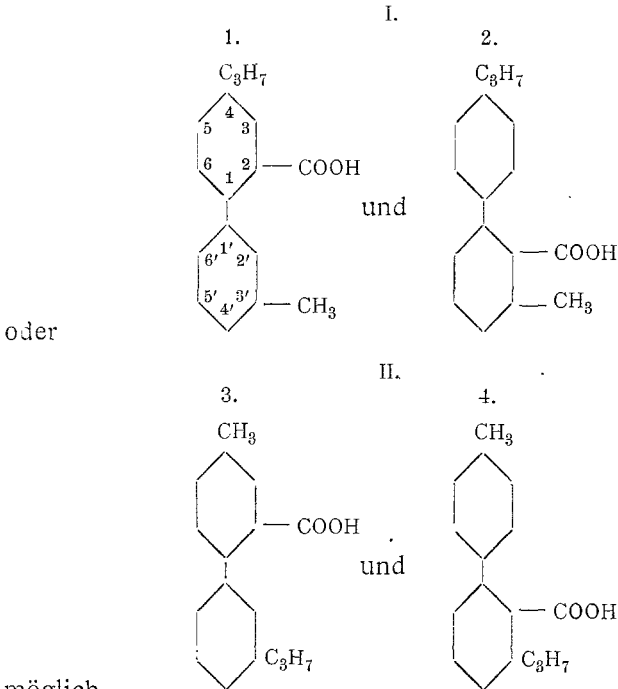
Reten diese beiden Gruppen an einem Benzolring in *p*-Stellung stehen, und geben dem Reten eine dieser beiden Formeln:



¹ Annalen, 229, 102 ff (1885).



der Betrachtung zugrunde, so sind entweder



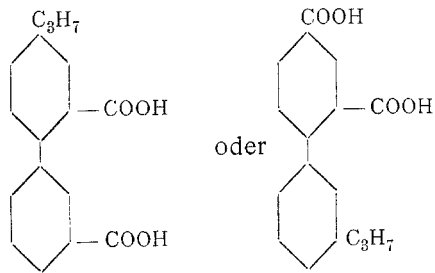
möglich.

Eine dieser zu erwartenden Säuren konnte ich aus der Kalis-
schmelze des Retenketons sowie des Retenchinons isolieren; sie
zeigte die bemerkenswerte Eigenschaft der Nichtesterifizierbar-
keit und konnte dadurch von einer zweiten, gleichzeitig ent-
stehenden zweibasischen Säure getrennt werden. Aus der
Nichtesterifizierbarkeit dieser Methylisopropylbiphenyl-
2-carbonsäure folgt mit Sicherheit, daß sich eine der Seiten-

ketten in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindet, und der Säure die Formel 2 oder 4 zukommt; daher ist auch im Reten

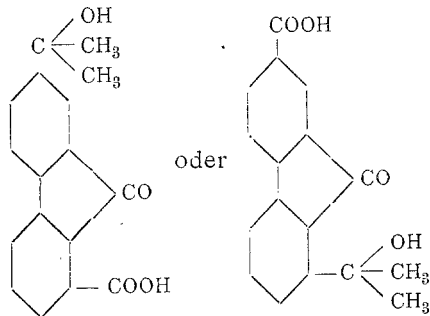
eine der beiden Seitenketten in Orthostellung zur $\begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$ -Gruppe.

Die zweite Säure, welche nur in sehr geringer Menge rein erhalten werden konnte, dürfte, wie aus der Analyse und der Beständigkeit gegen Reduktion (mit HJ) gefolgert werden kann, eine Isopropylbiphenyldicarbonsäure sein; doch muß hier die Aufspaltung der $\diagup \text{CH} = \text{CH} \diagdown$ -Gruppe nach dem anderen Benzolring hin erfolgt sein, da die Säure leicht den Neutralester bildet; ihre Struktur ist wahrscheinlich durch eine der nachstehenden Formeln auszudrücken:



Experimenteller Teil.

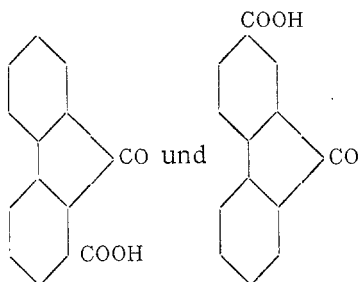
Es war zuerst geplant, die Oxyisopropylfluorenoncarbonsäure ¹



abzubauen; da ich jedoch bei dem Versuch der Darstellung dieser Säure trotz genauer Einhaltung der von Bamberger

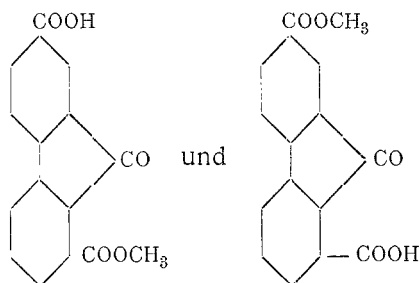
¹ Bamberger und Hooker, *Annalen*, 229, 146 (1885).

und Hooker gegebenen Vorschriften fast nur Diphenylenketondicarbonsäure¹ erhielt, wählte ich dann diese Säure als Ausgangspunkt der Untersuchung, um, wenn möglich, durch Abspaltung je einer Carboxylgruppe zu den beiden Fluorennonmonocarbonsäuren



zu gelangen, die auf Grund der Fortner'schen Strukturformel des Retens zu erwarten waren; ich stellte zu diesem Zwecke die beiden sauren Methylester der Säure dar und wollte durch Destillation ihrer Silbersalze die Carboxylgruppe entfernen.

Biphenylenketondicarbonmethylestersäuren.



Erste Estersäure, erhalten durch Halbverseifung des Neutralesters. Die Biphenylenedicarbonsäure und ihren Neutralester stellte ich nach der Vorschrift von Bamberger und Hooker² dar und fand die Angaben derselben bestätigt; nur zeigte mein Neutralester nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen etwas höheren Schmelzpunkt (188 bis 189° [korr.], Bamberger und Hooker 184°).

¹ Bamberger und Hooker, *Annalen*, 229, 151 (1885).

² *Annalen*, 229, 151 und 154 (1885).

Der Neutralester wurde mit der fünffachen Menge Benzol übergossen und in die siedende Flüssigkeit im Verlauf einer halben Stunde die berechnete Menge einer (fast normalen) methylalkoholischen Kalilauge zufließen gelassen und unter Rückflußkühlung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion weiter gekocht (6 Stunden), hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand, welcher aus dem Kaliumsalz des sauren Esters und etwas Neutralester bestand, in Wasser aufgenommen, wobei die kleine Menge unveränderter Neutralester ungelöst blieb und durch Filtration entfernt werden konnte; durch Ansäuern wurde aus dem Filtrate der saure Ester gefällt, an der Saugpumpe abfiltriert und möglichst trocken gesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder viel Benzol gereinigt, schmolz die Estersäure bei 260 bis 261° (korr.)

Zweite Estersäure, erhalten durch partielle Esterifizierung der Säure. 10 g Dicarbonsäure wurden mit 100 cm³ Methylalkohol gekocht und in die siedende Flüssigkeit 25 Minuten trockenes Salzsäuregas eingeleitet, hierauf auf 30 cm³ eingengt, erkalten gelassen und filtriert; das so gewonnene Reaktionsprodukt wurde nun mit Benzol mehrmals ausgekocht, um den Neutralester zu entfernen und der Rückstand (zirka 2 g) aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert; die Estersäure zeigt dann den Schmelzpunkt 275 bis 277° (korr.).

0·1915 g Estersäure ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·1497 g AgJ.

In 100 Teilen:

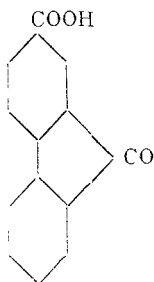
	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O ₅
OCH ₃	10·32	11·00

Die beiden Estersäuren zeigen die gelbe Farbe der Säure, sind in Wasser unlöslich und in den organischen Lösungsmitteln wenig löslich.

Welche der beiden obigen Formeln der ersten oder der zweiten Estersäure zukommt, konnte, wie aus Nachstehendem hervorgeht, bisher nicht sichergestellt werden.

Aus diesen beiden Estersäuren wurden die Silbersalze dargestellt und dieselben im Vakuum trocken destilliert. Das Silbersalz der ersten Estersäure lieferte neben etwas Fluorenon

den Methylester der Fluorenonmonocarbonsäure, welche Bamberger und Hooker¹ bei der Destillation des neutralen Silbersalzes der Biphenylenketondicarbonsäure erhielten



Fortner hat diese Säure auch auf anderem Wege (ausgehend vom 2-Nitrofluorenon) erhalten und so die Struktur dieser Säure als 2-Fluorenoncarbonsäure bewiesen und auch deren Methylester dargestellt; der von mir erhaltene Methylester war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol vollkommen rein und schmolz bei 186 bis 187° (korr.) (Fortner 181°) und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben Fortner's hergestellten Ester als identisch mit demselben.

Das Silbersalz der isomeren Estersäure lieferte als Hauptprodukt der Destillation denselben Ester; es scheint daher ein Platzwechsel von Ag und CH₃ der Abspaltung vorauszugehen. Ähnliches beobachtete Wegscheider² bei der Destillation der Silbersalze der sauren Ester der Hemipinsäure.

Da ich auf diesem Wege zu keinem Resultate gelangen konnte, versuchte ich vom *Retenketon* auszugehen und dasselbe in der Kalischmelze aufzuspalten.

Bamberger und Hooker³ empfehlen als beste Darstellungsmethode des Retenketons die Destillation von Retenchinon mit Bleioxyd, machen jedoch keine Angaben über die Ausbeute; ich erhielt dabei 8 bis 10% Retenketon und konnte auch durch Arbeiten im Vakuum die Ausbeute nicht verbessern. Auch die Darstellung aus Retenglykolsäure durch Oxy-

¹ Annalen 229, 158 (1885).

² Monatshefte für Chemie, 16, 96 und 102 (1895).

³ Annalen, 229, 138 (1885).

dation erwies sich als unzuweckmäßig. Die *Retenglykolsäure* erhielt ich, gegen meine Absicht, als ich Retendiphensäure darstellen wollte; Bamberger und Hooker¹ erhielten letztere in äußerst geringer Menge beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Retenchinon mit Natriumamalgam. R. Meyer und O. Spengler² geben an, daß sie beim Kochen von Phenanthrenchinon mit methylalkoholischem Kali (10%) neben wenig Diphenylenglykolsäure 76% reine Diphensäure erhalten haben; Retenchinon, auf gleiche Weise behandelt, lieferte jedoch in wechselnder Ausbeute (10 bis 30%) Retenglykolsäure; Retendiphensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Retenglykolsäure erhielt ich nicht in reinem Zustande, da sie, wie Bamberger und Hooker³ schon angeben, beim Freimachen durch Säuren sofort verharzt; doch gelang es, den mit Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellten Methylester durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle rein darzustellen; sein Schmelzpunkt liegt bei 112 bis 113° (korr.).

0·2162 g Methylester ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·1700 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$
OCH ₃	10·38	10·52

Das Silbersalz der Retenglykolsäure wurde schon von Bamberger und Hooker beschrieben.⁴

0·3503 g Silbersalz gaben 0·0970 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3Ag$
Ag	27·7	27·74

¹ Annalen, 229, 128 (1885).

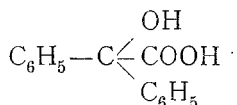
² Berl. Ber., 38, 440 (1905).

³ Annalen, 229, 134 (1885).

⁴ L. c.

Daß hier wirklich die Retenglykolsäure vorlag, ergibt sich auch aus folgenden Eigenschaften der Säure.

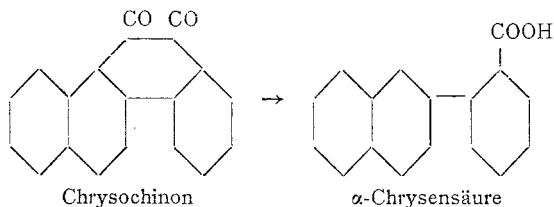
Nach den Angaben von J. Schmidt und K. Bauer ¹ mit Essigsäureanhydrid gekocht, lieferte die Säure das zu erwartende, von Bamberger und Hooker ² aus dem Retenfluorenalkohol dargestellte Acetat dieses Alkohols; dasselbe schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 67 bis 69° (Bamberger und Hooker 70 bis 71°). Ferner zeigte diese Säure die Eigenschaft der tertiären α -Oxysäuren, durch Oxydation in Ketone überzugehen; auch wirkt Thionylchlorid ebenso wie auf Diphenylglykolsäure ³



unter Benzophenonbildung auf Retenglykolsäure unter Retenfluorenonbildung ein.

Methylisopropylbiphenyl-2-carbonsäure.

Ich stellte diese Säure zuerst dar, indem ich Retenketon gemengt mit Bleisuperoxyd in geschmolzenes Ätzkali (180°) eintrug; dabei entsteht die Säure in guter Ausbeute (50 bis 60%); da jedoch das Retenketon nur in geringer Menge aus Retenchinon erhalten werden konnte, versuchte ich diese Säure direkt durch Verschmelzen des Retenchinons mit Ätzkali darzustellen; es war zu erwarten, daß auch das Retenchinon diese Säure liefert, da Graebe und Höningsberger ⁴ aus dem Chrysochinon auf diese Weise die beiden isomeren Chrysensäuren erhielten:



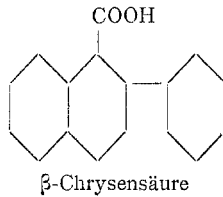
¹ Berl. Ber., 38, 3758 (1905).

² Annalen, 229, 142 (1885).

³ H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 698 (1901).

⁴ Annalen, 311, 269 (1900); 335, 129 (1904).

und



Ich arbeitete nach der Vorschrift, die Graebe und Hönigsberger¹ für die Darstellung der Chrysensäuren angeben, jedoch bei etwas höherer Temperatur.

20 g Chinon wurden mit 28 g Bleisuperoxyd vermischt und das Gemenge im Verlaufe einer halben Stunde in eine auf 250 bis 270° erhitzte Schmelze von 70 g Kaliumhydroxyd und 20 cm³ Wasser eingetragen und unter Umrühren noch eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhalten; die erkaltete Schmelze wurde in Wasser aufgenommen und das zum großen Teile unangegriffene Bleisuperoxyd mehrmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten fast neutralisiert und filtriert; aus dem Filtrate schieden sich beim Ansäuern harzige Klumpen ab, die in Äther gelöst wurden; die abgehobene ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf in ein Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand in absolutem Methylalkohol gelöst und durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas und darauffolgendem Kochen unter weiterem Durchleiten des Gases esterifiziert. Es zeigte sich, daß die Esterifizierung auch bei längerer Behandlung unvollständig blieb; der Grund liegt darin, daß hier ein Gemenge zweier Säuren vorliegt, von denen die eine, eine einbasische, nicht esterifizierbar ist, während die andere, eine zweibasische Säure, leicht in den Neutralester übergeht. Der Inhalt des Kölbchens wurde auf Krystallsoda gegossen und Wasser zugesetzt; dabei ging die nicht esterifizierte Säure in Lösung (*A*). Der abgeschiedene Ester, welcher auch den größten Teil der Verunreinigungen enthielt, wurde mit Äther ausgeschüttelt; aus dieser Lösung blieb beim Verjagen des Äthers ein öliger Rückstand (*B*) zurück.

¹ Annalen, 311, 269 (1900); 335, 129 (1904).

Aus der wässrig alkalischen Lösung *A* wurde die nicht-esterifizierbare Säure mit Salzsäure gefällt und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine krystallisierte, schwach gelblich gefärbte Säure (Ausbeute 10 bis 16%) zurück, welche bei 80 bis 100° schmolz; durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 132 bis 134° (korr.); diese Säure, welche aus dem Retenketon (Temperatur der Schmelze 180°) sowie aus dem Retenchinon (auch ohne Zusatz von Bleisuperoxyd) auf gleiche Weise erhalten werden kann, ist im reinen Zustande farblos, krystallisiert in Oktaedern und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther leicht, in Petroläther schwieriger löslich, in Wasser unlöslich.

0·1679 *g* Säure gaben bei der Verbrennung 0·4957 *g* Kohlendioxyd und 0·1023 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$
C	80·52	80·27
H	6·83	7·14

0·5790 *g* Säure (gelöst in Alkohol) wurden durch 22·75 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Lauge neutralisiert.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$
Molekulargewicht	254	254·1

Das Silbersalz der Säure, welches beim Fällen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat flockig ausfiel, ist in Wasser unlöslich.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2Ag$
Ag	29·91	29·83

Wird die Säure mit Thionylchlorid übergossen, so geht sie schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit in Retenketon über.

Destilliert man die Säure mit Kalk oder Natronkalk oder ihr Bariumsalz mit Natriummethylat (nach den Angaben von Mai ¹), so findet nicht Abspaltung von CO₂ und Kohlenwasserstoffbildung, sondern Fluorenonringschließung statt, und Retenketon bildet sich; bei der Destillation des Silbersalzes im Vakuum unter Durchleiten eines kapillaren Wasserstoffstromes destillierte die Säure über.²

Aus dem esterifizierten Teile der in der Kalischmelze erhaltenen Säuren konnte eine zweite Säure isoliert werden. Der ölige Rückstand (*B*) wurde mit alkoholischem Kali verseift, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure fast neutralisiert und der Alkohol durch Kochen verjagt; der erkalteten Lösung setzte ich etwas Barytwasser und Chlorbariumlösung zu und konnte durch Einleiten von Kohlensäure einen Teil der Schmierer mit dem Bariumcarbonat fällen. Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure fiel ein gelb gefärbter, harziger Niederschlag aus, welcher in Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde; nach dem Abdampfen des Filtrates blieb ein nur noch schwach gelblich gefärbter, nicht krystallisierter Rückstand, welcher mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas esterifiziert wurde. Der entstandene Ester wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol und aus Petroläther umkrystallisiert und stellt ein rein weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, welches bei 93 bis 95° (korr.) schmilzt (Ausbeute aus 100 g Retenchinon 0·3 g).

0·1831 g Ester gaben bei der Methoxybestimmung 0·2593 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden
OCH ₃	18·7
Berechnet für	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cccc} \begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{12}\text{H}_7 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} & \begin{array}{c} \text{(COOCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{12}\text{H}_7 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} & \begin{array}{c} \text{(COOCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{12}\text{H}_7 \quad \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} & \begin{array}{c} \text{(COOCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{12}\text{H}_7 \quad \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \end{array}$ </div>	
OCH ₃ 11·5	21·8 19·9 18·9

¹ Berl. Ber., 22, 2133 (1889).

² Ähnliche Beobachtungen bei Silbersalzen anderer Säuren: Gerhardt und Cahours, Annalen, 38, 80 (1841), Wegscheider und Kusy, Monatshefte für Chemie, 24, 807 (1903).

Der Methylester wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die freie Säure ist weiß gefärbt, in Wasser und Petroläther unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 247 bis 249° (korr.).

0·1069 g Säure, in Alkohol gelöst, verbrauchten 7·50 cm³ 1/10 normaler Lauge.

	Gefunden			
Äquivalentgewicht	143			
	Berechnet für			
	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOH})_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOH})_2 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOH})_2 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{matrix}$
Äquivalentgewicht	254	134	142	156

In der bei der Titration erhaltenen neutralen Kaliumsalzlösung wurde mit Silbernitrat das in Wasser unlösliche Silbersalz gefällt.

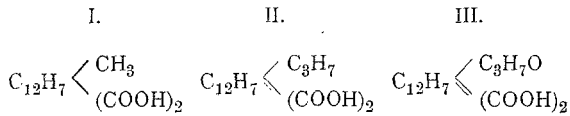
0·1586 g Silbersalz, in wenig Ammoniak gelöst und nach Verdünnung mit Wasser mit Jodkaliumlösung gefällt,¹ gaben 0·1474 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
Ag	42·7			
	Berechnet für			
	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup \text{COOAg} \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOAg})_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOAg})_2 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$	$C_{12}H_7 \begin{matrix} \diagup (\text{COOAg})_2 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{matrix}$
Ag	29·8	46·0	43·3	42·1

Wie aus den Analysen hervorgeht, liegt hier nicht die isomere Methylisopropylbiphenylcarbonsäure vor, sondern eine zweibasische Säure. Von zweibasischen Säuren sind folgende möglich:

¹ Es wurde diese Methode benützt, um aus dem Filtrate die Säure, von der ich nur geringe Mengen zur Verfügung hatte, wieder gewinnen zu können.



Von diesen schließen die Analysen die erste sofort aus; die Methoxylbestimmung stimmt allerdings für die dritte recht genau und zeigt, auf die zweite Säure bezogen, eine Abweichung von 1·2⁰/₀; doch muß ich trotzdem der zweiten Formel, für welche die Titration spricht, während die Silberbestimmung in der Mitte zwischen II und III liegt, den Vorzug, geben, da die Säure im Methoxykölbchen durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1·27) und Essigsäureanhydrid (zu gleichen Teilen) unverändert geblieben war, wie der Schmelzpunkt der zurückgewonnenen Säure und ein Mischschmelzpunkt zeigten; läge die dritte Säure, eine Oxyisopropylbiphenyldicarbonsäure vor, so wäre die Oxyisopropylgruppe durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sicher zu Isopropyl reduziert worden.

Es ist daher die in der Kalischmelze erhaltene esterifizierbare Säure als eine Isopropylbiphenyldicarbonsäure anzusprechen, welche durch Aufspaltung des Chinonringes und Oxydation von CH₃ zu COOH entstanden ist; es ist die Bildung zweier isomerer Säuren möglich, je nachdem auf welcher Seite die $\begin{array}{l} \rangle \text{CO} \\ \rangle \text{CO} \end{array}$ -Gruppe des Retenchinons aufgespalten wird. Ausgehend von den beiden Fortner'schen Formeln, sind entweder

