

256. G. Kraemer und R. Weissgerber: Ueber das Biphenylenoxyd im Steinkohlentheer und das daraus erhältliche Biphenol.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. G. Krämer.)

Jeder, dem die Aufgabe gestellt wird, das in den festen Ausscheidungen der hochsiedenden Theeröle enthaltene Gemisch von Körpern sehr verschiedenen chemischen Charakters zu entwirren, oder der es nur versucht, die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe rein abzuscheiden, hat gewiss auch schon erfahren, welche Schwierigkeiten sich einem solchen Bemühen entgegenstellen. Eine oberflächliche Reinigung lässt sich zwar durch fractionirte Destillation und Behandeln der Fractionen mit verschiedenen Lösungsmitteln leicht erreichen; sobald es sich aber um die Gewinnung reiner chemischer Individuen handelt, werden die Hindernisse grösser und grösser, und es bietet sich dafür schliesslich nur noch das mühsame Verfahren der partiellen Fällungen in Form von Pikraten oder das der Rückbildungen aus gewissen Derivaten der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Verhältnissmässig leicht lässt sich noch das Acenaphten erhalten, weil es ziemlich niedrig siedet und seine Reindarstellung durch die eigenartige Krystallform erleichtert wird. Dagegen sind Fluoren und Phenanthren in grösseren Mengen auf directem Wege wohl überhaupt noch nicht rein erhalten worden. Es war daher die in der vorstehenden Mittheilung enthaltene Beobachtung Weissgerber's, dass auch das Fluoren, ähnlich dem Carbazol, eine Kaliumverbindung liefert, ein wichtiger Schritt nach dem gesteckten Ziele hin. Dabei wurde nun aber noch eine andere, schon weit früher gemachte und verschiedentlich in dem Erkner'schen Laboratorium studirte Beobachtung aufgeklärt. Bei Ansübung des im D. R. P. No. 111359 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von hochprocentigem Anthracen finden sich in der Carbazol-Kalischmelze immer recht beträchtliche Mengen Phenole, welche beim Verdünnen mit Wasser in der Kalilauge gelöst bleiben. Durch partielles Füllen und Reinigen ist schon von Dr. Spilker ein gut krystallinischer Körper abgeschieden worden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ entspricht. Dieser Körper fand sich nun in der Kalilauge der Fluorenschmelze in weit reinerer Form, und er konnte deshalb aus dieser mit grosser Leichtigkeit rein erhalten werden. Durch Anfällen mit wenig Säure und Ausfällen der filtrirten Lauge mit genügenden Mengen Säure erhält man das Biphenol in Form eines bald erstarrenden, schwach gefärbten Oels, das, im Vacuum abdestillirt und aus Toluol umkrystallisirt, sogleich das schon durch Barth¹⁾, sowie durch Hodgkinson und Matthews²⁾ bekannt ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 96.

²⁾ Chemical society 1882 I, 168; Ann. d. Chem. 261, 332.

wordene *o-o*-Biphenol in derben weissen Prismen liefert, dessen Schmelzpunkt bei 109° gefunden wurde, und das bei der Verbrennung für $C_{12}H_{10}O_2$ gut stimmende Zahlen gab.

0.2119 g Sbst.: 0.6049 g CO_2 , 0.1002 H_2O . — 0.210 g Sbst.: 0.5965 g CO_2 , 0.097 g H_2O .

Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.77, 77.47, » 5.18, 5.13.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber schwer in Wasser und kalten Benzolkohlenwasserstoffen.

Beim Schmelzen mit Chlorzink geht es glatt in das bei $86-87^{\circ}$ schmelzende Biphenylenoxyd über, das bei $275.5-276^{\circ}$ (uncorr.) völlig unzersetzt siedet und zuerst von Lesimple¹⁾ aus dem Triphenylphosphat, später von Behr und van Dorp, sowie von Graebe²⁾ aus dem Phenol und später auch von Täuber³⁾ aus dem Diamidodiphenyl erhalten worden ist. Letzterer nimmt dabei an, dass der Bildung des Oxyds die des *o-o*-Biphenols vorangeht. Es lag nun nahe, die Bildung des Biphenols dem Fluoren zuzuschreiben, aus dem es die HH. Hodgkinson und Matthews durch Verschmelzen mittels Kalihydrat erhalten haben wollen. Es liess sich aber zeigen, dass ein aus der Kaliumverbindung abgeschiedenes, ganz reines Fluoren bei wiederholtem Schmelzen mit Kalihydrat zwar Fluorenkalium, nicht aber Biphenolkalium liefert. Von diesem war in der That nicht die geringste Spur nachzuweisen. Der Befund der genannten Forscher ist aus dem oben Gesagten leicht zu erklären. Das von ihnen in Verwendung genommene Fluoren war eben kein reines Fluoren, sondern enthielt noch den Stoff, der durch Schmelzen mit Kalihydrat das Biphenol liefert. Sie haben wahrscheinlich das käufliche Fluoren zu ihren Versuchen benutzt, wie es von den Theerfabriken auscheinend einheitlich auch heute noch in den Handel gebracht wird.

Dieser Fremdkörper ist nichts anderes als Biphenylenoxyd, der Körper, welcher in der von Kraemer und Spilker⁴⁾ mitgetheilten Uebersicht der in dem Steinkohlentheer aufgefundenen bezw. noch zu gewärtigenden Bestandtheile als ein Glied der Furfuranreihe aufgeführt ist. Mit dem Nachweis seines Vorkommens im Theer ist nunmehr auch diese Lücke glücklich ausgefüllt. Er findet sich in der rohen Fluorenfraction der schweren Steinkohlentheeröle in ähnlichen Mengen wie das Cumaron in der entsprechenden Fraction der leichten Theeröle, wie man aus dem Umstand schliessen kann, dass uns das käufliche Fluoren beim Schmelzen mit Aetzkali bis 12 pCt. Biphenol

¹⁾ Ann. 3138, 376. ²⁾ Diese Berichte 7, 398 [1874]. Ann. 174, 196.

³⁾ Diese Berichte 25, 2746 [1892]. ⁴⁾ Diese Berichte 23, 3281 [1890].

geliefert hat. Eine directe Abscheidung des Biphenylenoxyds als solchem aus dem Theeröl ist bis jetzt noch nicht gelungen, doch ist nicht zu bezweifeln, dass, nachdem man über die Natur der Begleiter aufgeklärt ist, diese Abtrennung schliesslich gelingen wird. Zur Erbringung des directen Nachweises der Anwesenheit des Biphenylenoxyds in den festen Ausscheidungen der hochsiedenden Theerölfractionen sind eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die indessen bis jetzt nur annähernd das gewünschte Ziel erreichen liessen. So wurde das käufliche Fluoren nach Thiele in alkoholischer Lösung mit Oxalester condensirt. Da das Reactionsproduct, der Fluorenoxalester, sich in Alkalien glatt lösen lässt, so war zu erwarten, dass das Biphenylenoxyd dabei zurückbleiben würde.

50 g käufliches Fluoren vom Schmp. 108—109°, das bei der Kalischmelze ca. 12 pCt. Biphenol lieferte, wurde mit der berechneten Menge Oxalester und Natrium-Alkoholat längere Zeit erwärmt und dabei 55 g alkalilöslicher Fluorenoxalester erhalten. Ungelöst blieben 18 g, die auf's Neue mit Oxalester behandelt, noch 11 g Fluorenoxalester lieferten, mit Zurücklassung von 9 g alkalionlöslicher Kohlenstoffverbindung. Nachdem diese wegen ihrer öligen Beschaffenheit aus Alkohol umkrystallisirt worden war, erhielt man blauschillernde, schneeweisse Blättchen vom nicht ganz scharfen Schmp. 81—85°, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

0.1493 g Sbst.: 0.4850 g CO₂, 0.067 g H₂O. — 0.1849 g Sbst.: 0.5998 g CO₂, 0.083 g H₂O.

Fluoren.	Ber. C 93.97,	H 6.03,
Biphenylenoxyd.	» » 85.71,	» 4.76.
	Gef. » 88.59, 88.47,	» 4.98, 5.04.

Man sieht daraus, dass immer noch ein Gemisch vorliegt und das Fluoren selbst durch zweimalige Behandlung mittels Oxalester nicht ganz von Biphenylenoxyd getrennt werden konnte.

Es wurde nun noch versucht, die grosse Widerstandsfähigkeit des Biphenylenoxyds gegen reducirende oder oxydirende Agentien auszunutzen, um das in dieser Beziehung leichter anzugreifende Fluoren in eine Form zu bringen, die ermöglichte, es von dem unveränderten Begleiter zu trennen, jedoch mit geringem Erfolg. Schliesslich wurde für den directen Nachweis noch die Ueberführung in Phenol versucht, die sich mittels Aluminiumchlorid verwirklichen lässt, welches Reagens nach Gattermann¹⁾ ein ausgezeichnetes Verseifungsmittel für Phenoläther bildet. Erhitzt man gleiche Theile Biphenylenoxyd und Aluminiumchlorid im Oelbad 2—2½ Stdn. auf 140°, trägt die dickliche dunkelviolette Schmelze in Wasser ein, äthert aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge, so geht in diese das gebildete

¹⁾ Diese Berichte 25, 353 [1892].

Phenol hinein, das sich auf bekannte Weise völlig rein gewinnen lässt. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass reines Fluoren keine Spur von Phenol liefert, wurde mit käuflichem Fluoren operirt; es konnte nunmehr in der That der Nachweis von Phenol erbracht werden. Das Einfachste bleibt hiernach immer der Nachweis durch die Kalischmelze als Diphenol. Uebrigens mag dabei erwähnt werden, dass in dem Rohfluoren stets noch kleine Mengen der entsprechenden Schwefelverbindung vorkommen, weshalb auch in der Biphenol-Kalischmelze stets etwas Schwefel zu finden ist. Im käuflichen Fluoren z. B. konnten 0.32 pCt. Schwefel bestimmt werden.

1.9320 g Sbst.: 0.043 g BaSO₄. — 2.3615 g Sbst.: 0.059 g BaSO₄.

Gef. S 0.30, 0.34.

Die grösseren Mengen des Diphenylensulfids dürften wohl in den flüssigen Antheilen der Theerölfractionen zu finden sein.

Nachdem nicht mehr bezweifelt werden konnte, dass das erhaltene Biphenol dem Biphenylenoxydgehalt des Theeröls entstammt, lag uns noch ob, den Nachweis zu führen, dass das Letztere durch Schmelzen mit Aetzkali auch wirklich in Biphenol umgewandelt werden kann. Anfangs begegnete diese Aufgabe den grössten Schwierigkeiten. Als dann aber die Höhe der dafür erforderlichen Temperatur festgestellt war — man schmilzt am besten bei 280–300° —, gelang es leicht, erhebliche Mengen davon in Biphenol umzuwandeln.

Eine etwas bessere Ausbeute erzielt man, wenn das Oxyd zur Vermeidung zu starken Abdestillirens mit Phenanthren verdünnt wird, etwa in dem Verhältniss, wie es in der Theerölfraction vorkommt. So wurden aus 500 g Biphenylenoxyd, für sich allein mit 200 g Kalihydrat verschmolzen, 313 g unzersetztes Oxyd zurückerhalten, neben 180 g Biphenol; dagegen lieferten 40 g Biphenylenoxyd, in 200 g reinem Phenanthren gelöst, mit 100 g Aetzkali 18.6 g Biphenol.

Die Erkenntniss von dem Vorhandensein so beträchtlicher Mengen von neutralen Oxyverbindungen in dem schweren Theeröl und das Verfahren der Abscheidung derselben hat einen nicht unerheblichen technischen Werth, da man darauf ein Verfahren der Darstellung reiner Theerkohlenwasserstoffe, insbesondere des Fluorens und Phenanthrens, aufbauen kann, für welche in der Farbentechnik und für mancherlei andere Zwecke unstreitig ein Bedürfniss vorhanden ist.

Das Verfahren ist deshalb auch von der Actien-Gesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie zum Patent angemeldet worden.

Zugleich kommt dem Funde ein allgemeineres Interesse zu. Wie sich in den leichten Theerölen, neben dem Cumaron, die Homologen desselben vorfinden, welche sich bis in die Naphtalinölfractionen hineinziehen, so begleiten das Biphenylenoxyd und seine Homologen die höher siedenden Theerkohlenwasserstoffe. Wie dort die methylierten Cumarone, trotzdem sie flüssig sind, die Reindarstellung des Naphta-

lins erschweren, denn auf deren und der entsprechenden Schwefelkörper Gegenwart ist die beim Lösen des käuflichen Naphtalins in concentrirter Schwefelsäure entstehende Rothfärbung zurückzuführen, so haften diese neuen Körper an den höher, über 260° siedenden Theerkohlenwasserstoffen und beeinträchtigen deren Trennung und Reindarstellung. Auch die Neigung der Letzteren, sich am Licht zu färben, mag, wenn auch nicht der Gegenwart des völlig lichtbeständigen Biphenylenoxyds, so doch der der entsprechenden Schwefelverbindung zuzuschreiben sein, denn das durch die Kalischmelze gereinigte Fluoren und Phenanthren färben sich am Lichte nicht mehr. In den über 300° siedenden Theerölfractionen werden sich gewiss auch Körper finden wie das Phen-naphtenoxyd, von der Formel

$$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{O}, \text{ u. a. m.}$$

Aus dem Auftreten dieser Verbindungen in dem Steinkohlentheer lässt sich nun unseres Erachtens ein gewisser Schluss ziehen auf die Art des Zerfalls der Steinkohle bei der trocknen Destillation, bezw. auf deren Zusammensetzung vor derselben. Sind doch die Furfurane als Abkömmlinge von ungesättigten Oxy Säuren anzusprechen, welche demnach als solche oder wenigstens doch als leicht zerfallende gepaarte Verbindungen noch in der Steinkohle enthalten sein müssen. Anders ist es nicht erklärlich, dass bei vermehrter Wärmezufuhr unter Austritt von Kohlensäure und Ringschluss der Rest des Säuremoleküls noch erhalten bleibt. Das Biphenylenoxyd würde sonach von seiner Carbonsäure, ebenso wie das Cumaron von der Cumarilsäure, abstammen müssen, und die somit beide mit ihren Homologen in der Steinkohle, wenn auch in gebundenem Zustande, in noch unbekannter Form enthalten sein sollten.

Auf alle Fälle können diese Oxyde nicht wie etwa die Kohlenwasserstoffe aus Bruchstücken (Acetylen, Methan) aufgebaut sein, sondern müssen als Abbauproducte von complexeren Verbindungen betrachtet werden.

Indessen ist die Zeit noch nicht gekommen, um solche Gedanken weiter auszuspinnen und weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Auffällig ist die Stabilität gewisser Abkömmlinge des Biphenylenoxyds. So ist die sich leicht bildende, prachtvoll krystallisirende Sulfonsäure auf dem gewöhnlichen Wege durch Erhitzen ihrer Lösung in Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf nicht zu spalten. Es gelang, selbst bei einer Temperatur von 200°, nur Spuren von Biphenylenoxyd abzublasen, das wohl nur als solches in der rohen Säure gelöst war.

Es war auch keinerlei Verkohlung eingetreten, die Säure gab vor wie nach der Operation dasselbe schön krystallisirende Baryum-

salz. Durch Erhitzen mittels Salzsäure im Druckrohr lässt sie sich dagegen zerlegen. Die Abwesenheit der Acetylengruppe bekundet sich darin, dass das Biphenylenoxyd sich farblos in concentrirter Schwefelsäure auflöst, zum Unterschiede von dem Cumaron und noch mehr dem Furfuran, die beide beim Vermischen mit Schwefelsäure unter mehr oder weniger starker Färbung sich zersetzen bezw. polymerisiren.

Ueber das Biphenol ist von Dr. Weissgerber noch das Folgende festgestellt worden, während eine eingehendere Untersuchung Hr. Dr. Diels übernommen hat.

Aus kochendem Wasser lässt es sich in wasserhaltigen, bei 73—75° schmelzenden Blättchen erhalten, welche aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure unter Wasserabgabe verwittern. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkel rothviolet gefärbt. Im reinen Zustand siedet das Biphenol unzersetzt bei 315° (768 mm Bar.). Als mehrwerthiges Phenol ist es selbst in kalter Sodalösung leicht löslich, lässt sich aber aus dieser Lösung zum Theil mit Aether extrahiren. Andererseits wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Soda ein Theil des gelösten Biphenols wieder entzogen. Mit Diazobenzol combinirt das Biphenol zu einem in Wasser schwer löslichen, rothen Farbstoff, welcher Wolle in gelben Tönen anfärbt. Mit Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink verschmolzen, liefert es, offenbar unter Bildung eines Phtaleins ein fast farbloses Product, welches sich in Alkalien mit blavioletter Farbe auflöst. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Biphenol in das Biphenoldiacetat über, welches aus Xylol in grossen wasserhellen Krystallen vom Schmp 95° erhalten wird.

0.2317 g Sbst.: 0.6019 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 70.84, » 4.77.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leicht dagegen in den üblichen Solventien bei Siedehitze.

Hrn. Dr. Frank sind wir für die thatkräftige Unterstützung bei den vorstehenden Arbeiten, die sich zumal auf die Schmelzversuche mit Biphenylenoxyd erstreckten, sehr dankbar.

Erkner-Berlin.