

230. C. Graebe: Ueber einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff.

(Eingegangen am 1. November.)

Bei dem Behandeln des Rohanthracens mit Lösungsmitteln wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff geht in das Filtrat ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe über, von denen mit Sicherheit nur das Acenaphten isolirt und in Bezug auf seine Formel erforscht ist. Vielfache Versuche habe ich angestellt, die in Bezug auf Siedepunkt zwischen Acenaphten und Anthracen stehenden Körper zu isoliren; aber es war mir nicht möglich sie so zu erhalten, dass die den Charakter reiner Verbindungen besaßen.

Herrn Dr. Glaser ist es nun bei der Verarbeitung des Anthracens im Grossen geglückt, einen dieser Begleiter zu gewinnen, und hatte derselbe die Freundlichkeit, wir den von ihm entdeckten Kohlenwasserstoff zur Untersuchung zu überlassen.

Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde derselbe so rein erhalten, dass er seinen Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen nicht ändert und einen constanten Siedepunkt besitzt. Die Analyse und die Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{14}H_{10}$, deren Richtigkeit durch die Untersuchung der Derivate ganz sicher festgestellt ist.

Es kommen demnach im Steinkohlentheer zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ vor. Die neue Verbindung steht aber in keiner Beziehung zu dem Phoen von Fritzsche, welches meiner Ansicht nach, wahrscheinlich auf ein unreines Anthracen zurückzuführen ist.

In Bezug auf das Verhalten zeigt der neue Kohlenwasserstoff viele Aehnlichkeiten mit Anthracen aber auch wieder bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Ich hoffe daher, dass ein eingehendes Studium desselben uns neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe liefern wird.

Im Folgenden theile ich kurz einige zum Abschluss gekommene Resultate mit, welche die besprochene Verbindung hinreichend als eine bisher nicht bekannte characterisiren werden.

Der neue Kohlenwasserstoff hat im äusseren Habitus grosse Aehnlichkeit mit Anthracen, krystallisirt in Tafeln und zeigt die blaue Fluorescenz-Erscheinung. Er schmilzt bei 105° und siedet bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In kaltem Alkohol löst er sich wenig, reichlicher in heissem. In Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich. Er lässt sich weniger gut wie Anthracen sublimiren.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf gleich 6.28 gefunden, während die Rechnung 6.16 verlangt. Mit Pikrinsäure verbindet er sich beim Auflösen beider Körper in heissem Alkohol oder Benzol und scheidet sich beim Erkalten in grossen langen röthlich

gelben Nadeln aus. Auch beim Zusammengiessen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen derselben wird die Pikrinsäureverbindung gefällt. Die Farbe schwankt nach der Grösse der Krystalle etwas; sie ist bald mehr gelb, bald mehr röthlich, ohne dass die Zusammensetzung oder der Schmelzpunkt, welcher bei 144° liegt, ein anderer wäre. Die Analysen führen zur Formel $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gegen Chromsäure verhält sich der neue Kohlenwasserstoff wie Anthracen, doch bedarf es einer viel energischeren Oxydation, um ihn in das Chinon $C_{14}H_8O_2$, zu verwandeln. In Eisessig gelöst und 6—8 Stunden mit 3 Theilen chromsauren Kaliums gekocht, war noch viel Kohlenwasserstoff unverändert. Vermischt man die heissen Lösungen von Kohlenwasserstoff und von Chromsäure, so ist die Einwirkung weniger energisch wie bei Anthracen; es gelingt aber auf diesem Weg die vollständige Umwandlung in das Chinon, wenn man einige Zeit die Lösung im Kochen hält. Auf Wasserzusatz fällt das Chinon als röthlichgelbe krystallinische Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in Form gelber Nadeln, deren Farbe viel dunkler ist als die des Anthrachinons und einen Stich in's röthliche hat. Es schmilzt bei 205° und sublimirt in Nadeln, aber ziemlich schwierig. In Alkohol löst es sich schwer, leicht in Benzol, besonders bei erhöhter Temperatur.

Mit conc. Salpetersäure bildet es eine Lösung von dunkelrother Farbe und wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht nitriert. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es aber in ein Binitrochinon $C_{14}H_6(O_2)(NO_2)_2$, jedoch schwieriger wie es bei Anthrachinon der Fall ist.

Gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich nicht so beständig wie Anthrachinon, indem es unter den Umständen, unter denen dieses Sulfosäuren bildet, wesentlich verkohlt.

Durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Chinon reducirt. Während hierbei das Anthrachinon sofort mit schön rother Farbe in Lösung geht, tritt bei dem neuen Chinon zuerst eine grüne Farbe auf, die bei weiterer Reduction sich in eine schmutzig rothe verwandelt. Auch bei der Oxydation an der Luft beobachtet man diese Farbewandlung; nur in umgekehrter Reihenfolge. Es scheidet sich schliesslich das Chinon wieder aus.

In Bezug auf Chinonbildung zeigt sich also grosse Analogie zwischen Anthracen und dem neuen Kohlenwasserstoff. Abweichend verhält sich dieser dagegen in Bezug auf die Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure. In Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht löst er sich unter Erwärmen auf und wird, ohne dass Erhitzen von aussen nöthig ist, in die gelbe krystallinische Nitroverbindung $C_{14}H_9NO_2$, übergeführt.

Schwefelsäure verwandelt den neuen Kohlenwasserstoff bei 100°

ohne eine Spur von Verkohlung in die Monosulfosäure, deren Barytsalz analysirt und der Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Königsberg, 31. Oktober 1872.

231. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXVII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Chlor auf Aceton ist schon zu verschiedenen Malen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Von Matteuci, Liebig*) und Kane**) rühren die ersten darauf bezüglichen Angaben her. Liebig erklärte das direkte Chlorirungsprodukt, im Anschluss an Kane's Beobachtungen, für Bichloracetone. Städeler***) und Fittig****) haben später die bekannten Resultate theils bestätigt, theils erweitert. Städeler giebt an, dass 5 Chlorderivate des Acetons bekannt sein, von denen das erste, Bichloracetone, durch direkte Einwirkung von Chlor, theils durch Einleitung, theils in einer Mischung von Aceton, Salzsäure und Kaliumchlorat erzeugt werde. Trichloracetone soll das von Bouis†) 1847 durch Behandlung von acetonhaltigem Holzgeist mit Chlor erhaltene Oel sein, das sich an feuchter Luft nach demselben Beobachter in das Hydrat des Quadrichloracetons umwandeln soll. Pentachloracetone ist als Zeretzungsprodukt vieler organischer Körper von Städeler††) durch Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Hexachloracetone endlich soll durch Behandeln von Citronensäure mit Chlor entstehen. — Riche†††) stellte bald darauf durch Einwirkung eines galvanischen Stroms aus Mischungen von Salzsäure und Aceton ein Oel von der Formel des Monochloracetons dar, bei 117° siedend, das die Reihe der gechlorten Acetone zu vervollständigen schien. Borsche und Fittig††††) jedoch bestritten die Existenz eines Monochloracetons, da sie bei sorgfältigster Kühlung stets direkt Bichloracetone erhalten hatten, bei 120° siedend, und da eine Siedepunktdifferenz von 3° zu gering erschien, um einen Unterschied von 1 Chloratom annehmen zu können, erklärten sie das Produkt von Riche als wahrscheinlich identisch mit dem isomeren

*) Ann. Pharm. 1, 228.

**) J. pr. Chem. 15, 152.

***) Ann. Chem. Ph. 111, 301.

****) Ann. Chem. Ph. 110, 40.

†) Ann. Pharm. 64, 316.

††) Ann. Chem. Ph. 111, 320.

†††) Compt. rend. 49, 176.

††††) Ann. Chem. Pharm. 133, 111.