

156. Limpricht: Notizen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Ueber das Phenanthren.

Im Sommersemester 1872 wurde bei Reinigung eines von E. Scheering bezogenen rohen Anthracens ein mit dem Anthracen isomerer, aber schon bei circa  $100^{\circ}$  schmelzender und mit Pikrinsäure in weingeistiger Lösung sich verbindender Kohlenwasserstoff gewonnen. Die Quantität desselben war zu gering, um ihn einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Um dieselbe Zeit erhielt ich von Prof. Otto aus Braunschweig ein Tönnchen fester Kohlenwasserstoffe aus der Fabrik, aus welcher Graebe und Liebermann das Material zur Darstellung des Chrysens und Pyrens bezogen hatten. Diese letztgenannten beiden Kohlenwasserstoffe konnten daraus nur in sehr geringer, Anthracen und die damit isomere bei  $100^{\circ}$  schmelzende Verbindung in weit grösserer Menge abgeschieden werden. Hr. Hayduk übernahm die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, des Phenanthrens, hat sie aber wieder aufgegeben, weil seitdem dieselbe Verbindung von verschiedenen Chemikern bearbeitet wird. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in Kürze die folgenden.

Wegen der leichten Löslichkeit des Phenanthrens auch in kaltem Weingeist empfiehlt es sich, zur Scheidung desselben von den begleitenden Kohlenwasserstoffen das Rohprodukt zunächst wiederholt mit Weingeist auszukochen, die abgossene Lösung nach dem Erkalten zu filtriren und aus dem Filtrat durch Destillation den Weingeist zu entfernen. Mit dem Destillationsrückstande wiederholt man die Operation so oft, als der Kohlenwasserstoff einen noch weit von  $100^{\circ}$  abliegenden Schmelzpunkt besitzt, löst ihn dann in heissem Weingeist, vermischt mit einer weingeistigen Pikrinsäurelösung und reinigt die nach 24 Stunden abgeschiedenen rothen Nadeln durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Diese Pikrinsäureverbindung endlich liefert bei Zersetzung mit wässrigem Ammoniak das Phenanthren, das aber noch nicht ganz rein zu sein scheint, wie aus den wenn auch nur geringen Schwankungen des Schmelzpunktes hervorgeht. Durch Erwärmen mit wenig chromsaurem Kalium und Eisessig auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren des mit Wasser wieder gefällten Phenanthrens aus Weingeist erhält man es rein.

Es krystallisirt zuweilen in ziemlich grossen Krystallblättern, die bei  $96^{\circ}$  schmelzen und schon bei  $100^{\circ}$  anfangen zu sublimiren: in Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. ist es leicht löslich, und die Lösungen zeigen eine schöne blaue Fluorescenz.

Pikrinsäure-Phenanthren,  $C_{14}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3OH$ , bil-

det schön gelbe, bei  $143^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Mit nicht ganz reinem Phenanthren dargestellt besitzen sie eine rothe Farbe.

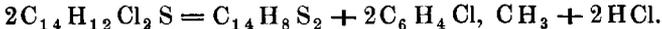
Phenanthrendibromür,  $C_{14}H_{10}Br_2$ , entsteht beim Vermischen stark abgekühlter Lösungen der berechneten Mengen Phenanthren und Brom in Schwefelkohlenstoff. Wohl ausgebildete vierseitige Prismen, die sich unter Bromwasserstoffentwicklung auch im trocknen Zustande und in gut verschlossenen Gefässen allmählig zersetzen, bei  $98^{\circ}$  unter Aufbrausen schmelzen und in Bromphenanthren übergehen und dieselbe Zersetzung beim Kochen mit Weingeist und Wasser erleiden. — Bromphenanthren,  $C_{14}H_9Br$ , krystallisirt aus verdünnter Lösung in dünnen weissen Prismen, die bei  $63^{\circ}$  schmelzen, scheidet sich aus concentrirter Lösung als ein bald erstarrendes Oel ab; es ist leicht löslich in Weingeist und unzersetzt sublimirbar. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Brom vermischt, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff und es entsteht Dibromphenanthren,  $C_{14}H_8Br_2$ , weisse warzenförmig gruppirte Nadeln; beim Erwärmen der Lösung mit Brom bildet sich Tribromphenanthren,  $C_{14}H_7Br_3$ , feine seidenglänzende Nadeln, die bei  $126^{\circ}$  schmelzen.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher von den Krystallen des Phenanthrendibromürs abgegossen worden ist, hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Oel, das an kalten Aether eine nicht krystallisirende ölförmige Verbindung, nach der Brombestimmung  $C_{14}H_9Br$  zusammengesetzt, abtritt und ein in kaltem Aether unlösliches gelbliches krystallinisches, bei  $202^{\circ}$  schmelzendes Pulver enthält, dessen Bromgehalt zur Formel  $C_{14}H_8Br_2$  führt.

Chinon des Phenanthrens,  $C_{14}H_8O_2$ . Die Lösung des Phenanthrens in Eisessig wird mit der berechneten Menge Chromsäure erwärmt. Gelbrothe Nadeln, die bei  $202^{\circ}$  schmelzen. Mit Wasser und Brom auf  $180^{\circ}$  erhitzt entsteht  $C_{14}H_6Br_2O_2$ , gelbe warzenförmige Krystalle, die bei  $230^{\circ}$  schmelzen. Alle Versuche aus diesen eine dem Alizarin entsprechende Verbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg. — Bei der Darstellung des Chinons tritt noch eine andere Verbindung auf, die beim Umkrystallisiren des rohen Chinons in der weingeistigen Mutterlauge bleibt und beim Verdunsten des Weingeistes als rothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen wird. Von noch beigemengtem Chinon wird sie durch häufiges Behandeln mit kaltem Aether befreit, bis der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand auch bei mehrtägigem Stehen nichts Krystallinisches mehr absetzt. Die Zusammensetzung dieses Oelsscheint  $C_{14}H_{10}O_2$  zu sein. Wird es nochmals in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt, so entstehen gelbe körnige Krystalle, die sich leicht in Weingeist lösen, bei  $156^{\circ}$  schmelzen und  $C_{14}H_8O_2$  zusammengesetzt, also mit dem Chinon isomer sind.

2. Ueber eine Verbindung  $C_{14}H_8S_2$ .

In der Erwartung ein gechlortes Toluylen zu erhalten, wurde von Hrn. Pauly das gechlorte Toluolsulfür  $(C_6H_4Cl, CH_2)_2S$  der Destillation unterworfen, die Zersetzung erfolgte aber nach der Gleichung



Die Verbindung  $C_{14}H_8S_2$  bildet nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Weingeist und Aetherweingeist leichte, glänzende weisse Blättchen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei  $208^\circ$  und lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen sehr kleiner Mengen unzersetzt sublimiren, nehmen aber bei zu raschem Erhitzen eine gelbe Farbe an.

Mit Pikrinsäure bilden sie eine Verbindung  $C_{14}H_8S_2, 2C_6H_3(NO_2)_3OH$ , die bei freiwilligem Verdunsten ihrer Lösung in Benzol in kleinen gelbrothen, bei  $146^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser und Weingeist zersetzt wird.

Beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf  $180^\circ$  entsteht  $C_{14}H_6Br_2S_2$ , weisse krystallinische Krusten, sehr schwer löslich in kochendem Weingeist, Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Xylol und bei  $250^\circ$  noch nicht schmelzend.

Von vielen Versuchen, welche zur Entziehung des Schwefels angestellt wurden, gab nur ein einziger, der aber leider nicht wiederholt werden konnte, ein günstiges Resultat. Die in Benzol gelöste Verbindung  $C_{14}H_8S_2$  wurde mit Natriumamalgam versetzt und während des Erwärmens auf dem Wasserbade Salzsäure hinzugegropft. Mit dem Wasserstoff entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es bildeten sich kleine flache Nadeln, die bei  $143$ — $144^\circ$  schmolzen und  $C_{14}H_{10}S$  zusammengesetzt waren. Diese Verbindung besass die Zusammensetzung des Tolallylsulfürs und war ihm in den Eigenschaften sehr ähnlich; sollte sich die Identität beider herausstellen, so müsste sie die Formel  $C_{28}H_{28}S_2$  erhalten und die der ursprünglichen Schwefelverbindung ( $C_{14}H_8S_2$ ) in  $C_{28}H_{18}S_4$  umgewandelt werden, zu welcher die Analysen auch recht gut passen.

$C_{14}H_8S_2$  in Eisessig gelöst und mit Chromsäure versetzt, wird unter stürmischer Kohlensäureentwicklung vollständig verbrannt.

Mit Salpetersäure entsteht eine gelbe, körnig krystallinische Verbindung  $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$ , die bei  $260^\circ$  noch nicht schmilzt.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erwärmt, bildet sich ein schlecht krystallisirendes Substitutionsproduct  $C_{14}H_5Cl_3S_2$ .

## 3. Ueber das Chlorür der Benzylsulfonsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung gab Hr. v. Pechmann trocknes benzylsulfonsaures Kalium mit dem gleichen Gewichte Phosphor-

chlorid zusammen. Es erfolgte von selbst Einwirkung, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Die nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Masse löste sich in Aether, und beim Verdunsten der Lösung schied sich das Chlorür in farblosen Prismen ab, die bei  $92^{\circ}$  schmolzen und bei stärkerem Erhitzen in Benzylchlorür und schweflige Säure zerfielen. — Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak entstand das Amid  $C_6H_5, CH_2SO_2NH_2$ , in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei  $105^{\circ}$  schmelzende kleine Prismen.

Greifswald, den 18. April 1873.

### 157. H. Salkowski: Ueber Isokreatin.

(Eingegangen am 21. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Mit dem Namen Isokreatin bezeichne ich eine dem Kreatin isomere Verbindung, welche durch Addition von Alanin und Cyanamid entsteht.

Bekanntlich ist es Volhard bereits vor einer Reihe von Jahren gelungen, die von Strecker aufgefundene Synthese des Glycoamins aus Glycocol und Cyanamid mit Erfolg für die synthetische Darstellung des Kreatins aus Sarkosin und Cyanamid zu verwerthen. In der Hoffnung, aus dem leichter als Sarkosin zugänglichen Alanin auf analogem Wege zu einer dem Kreatin isomeren Substanz zu gelangen, deren näheres Studium einiges Interesse zu bieten schien, stellte ich vor etwa drei Jahren Versuche in dieser Richtung an, welche jedoch damals erfolglos blieben. Dieselben wurden theils so ausgeführt, dass concentrirte wässrige Lösungen gleicher Moleküle Alanin und Cyanamid gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurden, theils in der Art, dass beide Substanzen mit 80 oder 50procentigem Alkohol längere oder kürzere Zeit auf 100 bis  $130^{\circ}$  erwärmt wurden. Im ersteren Falle (bei Anwendung wässriger Lösungen) zeigte sich in der Zeit, während welcher ich dieselben zu beobachten Gelegenheit hatte, abgesehen von einer geringen Trübung, keine Veränderung oder Ausscheidung; im letzteren Falle krystallisirte das Alanin, soweit es überhaupt von dem Weingeist gelöst war, beim Erkalten unverändert heraus, während das alkoholische Filtrat kein Cyanamid mehr, sondern Zersetzungsprodukte desselben enthielt. — Ich gab damals diese Versuche auf. Als ich jedoch später eine noch von demselben herrührende, in einer versiegelten Flasche aufbewahrte wässrige Lösung beider Stoffe, welche vielleicht ein Jahr gestanden haben mochte, näher untersuchte, zeigte es sich, dass in der That eine in Verhältniss zu den angewandten Materialien nicht unerhebliche Menge des gesuchten Körpers darin enthalten war. Auf dem Wasser-