

	Marsson.		Sthamer.
Kohlenstoff	73.20	73.45	73.40
Wasserstoff	11.71	11.55	11.36
Sauerstoff	15.09	15.00	15.24
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00.</u>

Das Mittel aus denselben stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung eines Trilaurylglycerins überein:

	Mittel.	$C^3 H^5 (O. C^{12} H^{23} O)^3.$
Kohlenstoff	73.35	73.35
Wasserstoff	11.54	11.60
Sauerstoff	15.11	15.05
	<u>100.00</u>	<u>100.00.</u>

Das Laurostearin ist also ein dreisäueriges Glycerinderivat. Die Rectification der Formel dieser Verbindung hat insofern ein gewisses Interesse, als hiermit die einzige scheinbar vorhanden gewesene Ausnahme verschwindet und wir nun bestimmt behaupten können, dass sämtliche bis jetzt analysirten natürlich vorkommende Glycerinfette als normale (dreisäuerige) Glycerinäther zu betrachten sind. Diese Thatsache steht in physiologischer Hinsicht wohl mit der andern in Beziehung, dass dem Organismus beständig ein Ueberschuss an Fettsäuren zu Gebote steht. Man hat in der That freie Fettsäuren in demselben aufgefunden, aber bis heute noch kein unverbundenes Glycerin.

### 233. C. Graebe: Ueber Chrysochinon.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im vergangenen Jahre theilte ich mit, dass das Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk eine ähnliche Zersetzung erleidet wie Phenanthrachinon, und dass die Analyse des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs zur Formel  $C_{16} H_{12}$  führt. Anfangs durch Mangel an Material, dann durch verschiedene Umstände verhindert, habe ich die Untersuchung noch nicht zum Abschluss bringen können, und wird dazu noch einige Zeit erforderlich sein, da die Arbeit eine mühsame geworden ist. Gegen meinen Wunsch sehe ich mich vorher zu einer zweiten Notiz über obigen Kohlenwasserstoff veranlasst, da sonst in Folge der Abhandlung von Ernst Schmidt<sup>1)</sup> über Anthracen und Chrysen es leicht den Anschein haben könnte, dass ich auf die weitere Untersuchung desselben verzichte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 66.

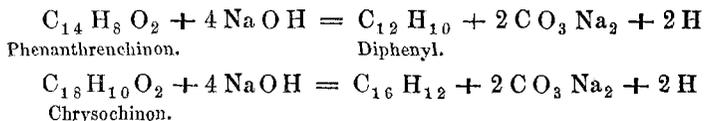
Bei meinen Versuchen, Chrysochinon durch Erhitzen mit Natronkalk in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, war die Schwierigkeit zu überwinden, dass neben dem Hauptprodukt, dem Kohlenwasserstoff,  $C_{16}H_{12}$ , noch ein höher schmelzender (ungefähr bei 200 bis 204°) auftrat, der die Reindarstellung des ersteren erschwert und die Vermuthung nahe legte, dass der bisher als Chrysen beschriebene Kohlenwasserstoff aus zwei isomeren oder in Betreff der Zusammensetzung nahe stehenden Bestandtheilen gebildet werde. Ich habe bisher aber auch bei sorgfältigst gereinigtem farblosem Chrysen vom Schmelzpunkte 248—250° beide Kohlenwasserstoffe erhalten, was mehr dafür spricht, dass der hochsiedende Kohlenwasserstoff ein Nebenprodukt ist. Doch muss ich die Frage noch offen lassen, da ich die Formel noch nicht endgültig feststellen konnte; sie stimmt besser auf  $C_{17}H_{12}$  als auf  $C_{16}H_{12}$ . Die Pikrinsäureverbindung ist schwer rein zu erhalten und enthielt stets zwei Moleküle Pikrinsäure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff. Die Vermuthung, dass der hohe Schmelzpunkt von einer Beimengung von Chrysen herrühre, welches sich aus Chrysochinon zurückgebildet habe, hat sich nicht bestätigt. Es gelang mir niemals, Chrysen zu isoliren oder es mit Hilfe des Chinons nachzuweisen.

Ich habe zu den Versuchen Chrysochinon benutzt, welches durch Ueberführung in Chrysohydrochinon oder in die Verbindung mit schwefligsaurem Natron vollständig von Chrysen befreit war.

Das Hauptprodukt bestand wie erwähnt aus dem Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zur Formel,  $C_{16}H_{12}$ , führt. Derselbe schmilzt bei 104—105°, löst sich leicht in siedendem, etwas weniger, doch ziemlich reichlich in kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

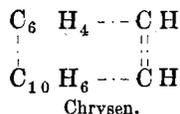
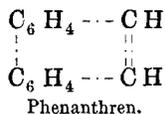
Dass obige Formel nicht nur der procentischen Zusammensetzung entspricht, sondern in der That die richtige Molekulargrösse ausdrückt, habe ich durch Dampflichtbestimmungen im Schwefeldampf festgestellt. Dieselbe verlangt die Dichte 7.07, während die Beobachtungen 7.26 u 7.35 ergeben, also etwas zu hoch, wie es ausnahmslos bei meinen Dampflichtbestimmungen organischer Körper im Schwefeldampf der Fall war.

Es verläuft also die Reaction beim Chrysochinon wie beim Phenanthrenchinon:



Versuche, die Constitution des Kohlenwasserstoffs  $C_{16}H_{16}$  zu ermitteln, haben bisher noch nicht das gewünschte Resultat erreicht;

ich verschiebe deshalb die Mittheilung derselben, bis sie gründlicher durchgearbeitet sind. Ich verzichte auch vorläufig darauf, demselben einen Namen zu geben, da sich hoffentlich ein Name aus der Constitution herleiten lässt. Vielleicht bestätigt sich die Vermuthung, dass er als Phenylnaphtalin zu betrachten ist. In diesem Falle würde dem Chrysen wohl eine dem Phenanthren analoge Constitution zukommen, indem es sich von dem Phenylnaphtalin so herleitet wie dieses vom Diphenyl.



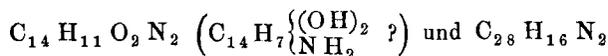
Die Vermuthung findet eine Stütze in dem Verhalten der Chinone. Das Chrysochinon entspricht vollständig dem Phenanthrenchinon und nicht dem Anthrachinon.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es farblose in Wasser lösliche Verbindungen. Die Bildung erfolgt nicht ganz so leicht wie beim Phenanthrenchinon. Behandelt man getrocknetes Chrysochinon mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so löst es sich nur äusserst schwierig, übergiesst man es aber vorher mit Alkohol, so geht es vollständig bei gelindem Erwärmen in Lösung. Die aus der concentrirten Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden beim Auswaschen mit Wasser in der Art zersetzt, dass wieder Chrysochinon frei wird. In einer Lösung, die saures schwefligsaures Salz im Ueberschuss enthält, ist sie beständig. Vermuthlich hat sie, analog der Phenanthrenchinonverbindung sowie der Thiochronsäure, die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3 \text{ Na} \end{array} \right.$ . Stärkere Säuren fällen das Chrysochinon in Form mikroskopischer gelbrother Nadeln. Wie beim Phenanthrenchinon eignet sich diese Verbindung sehr gut zum Trennen des Chrysochinons von unverändertem Chrysen. Ihre Anwendung ist hierzu viel geeigneter als die Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge, die ich anfangs benutzte, ehe ich fand, dass ein Zusatz von Alkohol obige Verbindung leicht darstellbar macht. Das Anthrachinon wird auch bei Gegenwart von Alkohol nicht durch saure schwefligsaure Salze gelöst.

Die Analogie mit Phenanthrenchinon zeigt sich ferner in Bezug auf das Verhalten gegen schweflige Säure. Das Chrysochinon wird durch dieselbe zu farblosen Nadeln von Chrysohydrochinon reducirt, wenn man es mit wässriger schwefliger Säure auf  $100^\circ$  erhitzt. Alkoholische schweflige Säure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte, aber dann weniger leicht. Anthrachinon wird selbst beim Erhitzen über  $200^\circ$  durch dieses Reagens nicht verändert.

Von wässrigem Ammoniak wird Chrysochinon beim Erhitzen in

einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° angegriffen und in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Es verhält sich auch in dieser Beziehung wie Phenanthrenchinon, welches, wie ich aus einer angefangenen Untersuchung mittheile, durch wässriges und alkoholisches Ammoniak in stickstoffhaltige Derivate übergeführt wird. Bisher habe ich zwei derselben rein isolirt, die Analysen führen zu den Formeln



Anthrachinon zeigt auch in dieser Beziehung seine grosse Beständigkeit.

Nach diesen Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass Chrysochinon mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon <sup>1)</sup> in eine Klasse von Verbindungen gehört. Vom Anthrachinon dagegen wird es mir in Folge des Studiums obiger Chinone immer wahrscheinlicher, dass er nicht in so naher Beziehung zu denselben steht und dass dasselbe, entsprechend der von Zincke ausgesprochenen und später von Fittig vertretenen Ansicht, als Doppelketon zu betrachten sei. In Betreff der übrigen Chinone scheint mir dagegen die Formel, der ich in meiner Arbeit über die Chinogruppe den Vorzug gab, immer noch diejenige zu sein, welche dem Verhalten am besten Rechnung trägt. Diese Anschauung wurde schon auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung sowohl von Wislicenus wie von mir gelegentlich einer Debatte über Chinone vertreten.

Zu dieser vorläufigen Mittheilung von noch nicht ganz abgeschlossenen Versuchen hat mich, wie erwähnt, die Arbeit von Ernst Schmidt veranlasst. Dass durch die Wiederholung meiner Versuche auch von anderer Seite die Formel,  $C_{16}H_{12}$ , eine Bestätigung erhalten hat, kann ich nur als erwünscht bezeichnen. Die Form in welcher Schmidt seine Versuche mittheilt, glaube ich aber mit Recht als auffallend hinstellen zu dürfen. Wer Schmidt's Abhandlung liest, ohne meine Publication zu vergleichen, muss zur Ansicht gelangen, Schmidt sei selbstständig darauf gekommen, das Verhalten von Chrysochinon zu Natronkalk zu studiren und er habe sowohl zuerst die Formel  $C_{16}H_{12}$  festgestellt, wie die Bedeutung dieses Kohlenwasserstoffs für die Erforschung der Chrysenconstitution erkannt, während ich ihn nur unter analogen Bedingungen beobachtet hätte. Ich würde diese Bemerkung unterdrückt haben, wenn nicht der ganze Abschnitt über Chrysen in Schmidt's Arbeit denselben Charakter trüge. Derselbe ist, wie ein Vergleich der Abhandlungen für Jeden ergeben wird, wesentlich nur eine Wiederholung von Liebermann's Untersuchung mit

<sup>1)</sup> Auch Pyrenchinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen. Ich habe dieses Chinon wegen Mangel an Material noch nicht genauer in obiger Richtung untersuchen können.

einigen Variationen und wenigen Ergänzungen. So zweckmässig es auch ist, dass frühere Arbeiten bestätigt werden, so wenig scheint mir für eine derartige Abhandlung das Gewand zu passen, in welches Schmidt den Abschnitt über Chrysen gekleidet hat.

Universitätslaboratorium Königsberg i. Pr.

### 234. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Nitrolsäuren und ihre Isomeren.

(Zwölfte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einem der Gesellschaft vor Kurzem vorgelegten Aufsätze haben wir die Propylnitrolsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe sowohl in Eigenschaften als allen charakteristischen Reactionen (Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelsäure und gegen Wärme) der Aethylnitrolsäure vollkommen analog ist. Diese Analogie der beiden Homologen hat sich uns jetzt auch in sehr augenfälliger Weise durch die allmähliche freiwillige Zersetzung der Propylnitrolsäure gezeigt.

#### Spontane Zersetzung der Propylnitrolsäure.

Früher wurde mitgetheilt, dass die Aethylnitrolsäure, wie beim Erwärmen momentan, so beim längeren Aufbewahren allmählig, vollkommen zerfalle, unter Bildung von Essigsäure, Stickstoff und salpetrigen Dämpfen. Wir haben genau das analoge Verhalten auch bei der Propylnitrolsäure beobachtet. Ungefähr 1 Gr. reine, schön krystallisirte und trockene Propylnitrolsäure wurde in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Ein ähnliches Röhrchen wurde, mit Aethylnitrolsäure beschickt, zugeschmolzen und beide Präparate neben einander stehen gelassen. Nachdem beide sich circa 4 Wochen völlig unverändert gehalten, begann fast gleichzeitig in beiden Röhren die Bildung rother Dämpfe. Nach 4—5 Tagen waren beide Röhreninhalte in tief grüne Flüssigkeiten verwandelt und die Spitzen der Röhren, in eine Flamme gehalten, öffneten sich unter enormem Drucke. Da für die Aethylnitrolsäure als Produkte dieser Zersetzung schon früher Essigsäure, Stickstoff und Untersalpetersäure nachgewiesen waren, so war bei der Propylnitrolsäure die Bildung von Propionsäure zu erwarten. In der That war der Röhreninhalt eine stark saure Flüssigkeit, in Wasser löslich und von stechendsaurem Geruche. (Genau wie der aus der Aethylnitrolsäure erhaltene Eisessig scheidet auch die hier erhaltene Propionsäure beim Vermischen mit Wasser eine kaum wägbare Menge weisser Flocken ab.) Um die Propionsäure zu