

**395. Ernst Schmidt: Ueber Chrysen.**

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Chrysens und seiner Abkömmlinge, deren Resultate ich vor Kurzem <sup>1)</sup> mittheilte, liess ich vorläufig die Frage offen, ob der von Bertholet durch Hindurchleiten von Benzol durch glühende Röhren erhaltene Kohlenwasserstoff identisch mit dem als Chrysen bezeichneten Körper sei oder nicht. Da ich ursprünglich beabsichtigte diese Arbeit, namentlich bezüglich der Ermittlung der Constitution des Chrysens, fortzusetzen, so habe ich die Versuche Bertholet's <sup>2)</sup> nochmals wiederholt, in der Erwartung, dass in grösseren Quantitäten der betreffenden Condensationsprodukte sich doch vielleicht jener Kohlenwasserstoff würde nachweisen lassen, obschon nach den Angaben von Schulz <sup>3)</sup> das Bertholet'sche bei 200° schmelzender Chrysen identisch mit Diphenylbenzol ist.

Es ist mir indessen ebensowenig wie Schulz gelungen, Chrysen in den Condensationsprodukten des Benzols nachzuweisen, obschon ich über 800.0 fester Produkte zu verfügen hatte und ein Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs durch das charakteristische Chinon und die ebenso bezeichnende Doppelverbindung mit Dinitroanthrachinon, welche ich früher beschrieben habe, mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Die Produkte der Condensation des Benzols, welche man erzielt, wenn man ein zur Rothgluth erhitztes Glas oder Eisenrohr anwendet, bestehen im Wesentlichen aus Diphenyl, mit geringen Mengen von Diphenylbenzol und schmierigen, schwer zu reinigenden, höher siedenden Körpern, ohne jedoch Naphtalin, Anthracen oder Chrysen zu enthalten. Ich habe mich vergeblich bemüht aus den über 400° siedenden Produkten weitere Condensationen des Benzols zu isoliren, namentlich ein Triphenylbenzol oder einen Körper, in dem vier Benzolkerne in ähnlicher Weise aneinander geheftet sind, wie selbiges in dem Diphenylbenzol der Fall ist.

Ob eine Bildung von diesem Körper, sowie von Chrysen aus Benzol bei noch höherer Temperatur, vielleicht bei Weissgluth stattfindet, muss ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

In Betreff der Eigenschaften des Diphenylbenzols, sowie dessen Identität mit dem von Riese <sup>4)</sup> aus Dibrombenzol und Brombenzol dargestellten Körper, mit welchem dasselbe sowohl im Schmelzpunkt (205—206°), als auch, wie ich mich überzeugt habe, in den Oxydationsprodukten, als welche sich bei beiden Kohlenwasserstoffen Tere-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 1874, S. 241.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. VI, S. 276.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, S. 415.

<sup>4)</sup> Annal. 164, S. 161.

phtalsäure ergibt, übereinstimmt, kann ich nur die Angaben von Schulz bestätigen. Ich möchte noch auf ein eigenthümliches Verhalten, welches dieser Körper gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung zeigt, aufmerksam machen; nämlich während das Diphenyl, also das monophenylirte Benzol und das Triphenylbenzol <sup>1)</sup> mit Leichtigkeit unter diesen Umständen in ein Monobromsubstitutionsprodukt verwandelt werden, wird das Diphenylbenzol nur sehr wenig, bisweilen fast gar nicht davon angegriffen.

Lässt man dagegen unter Wasser direct Brom darauf einwirken, so erhält man einen in feinen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen die Analysen Zahlen ergaben, welche zwischen einem Tri- und Tetrabromsubstitutionsprodukt schwanken.

Gefunden bei zwei verschiedenen Darstellungen:

			$C_{18}H_{11}Br_3$	$C_{18}H_{10}Br_4$
C	41.51	42.40	46.25	39.56
H	2.39	2.47	2.35	1.83
Br.	56.30	55.25	51.40	58.61.

Versuche, welche ich mit dem aus Chrysochinon durch Erhitzen mit Natronkalk gewonnenen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{12}$  begonnen hatte, habe ich sistirt, da Graebe, wie aus dessen Mittheilung über das Chrysochinon <sup>2)</sup> hervorgeht mit dessen eingehendem Studium beschäftigt ist.

Es möge mir indessen noch gestattet sein auf einige Bemerkungen, welche Hr. Graebe in questionirter Publication in Bezug auf einen Theil einer vor Kurzem von mir über Anthracen und Chrysen <sup>3)</sup> mitgetheilten Untersuchung macht, zurückzukommen.

Nach Ansicht von Hrn. Graebe hat es in meiner Abhandlung den Anschein, als habe ich zuerst die Formel  $C_{16}H_{12}$  für den bei der Destillation des Chrysochinons mit Natronkalk entstehenden Kohlenwasserstoff festgestellt und die Bedeutung desselben für die Erforschung der Chrysenconstitution erkannt. Ich bin weit entfernt mir ein derartiges Verdienst zuzuschreiben. Meine Angaben beschränken sich nur auf eine Mittheilung des analytischen Materials, welches allerdings scharf zu der Formel  $C_{16}H_{12}$  führt, ich stelle es aber in Frage, ob jenem Körper eine derartige Formel zukommt, da ich, in Ermanglung eines geeigneten Apparates, nicht in der Lage war die Dampfdichtebestimmung dieses Kohlenwasserstoffs auszuführen. Ich habe daher ebensowenig die Formel dieses Körpers positiv festgestellt, wie es Hr. Graebe in seiner ersten Abhandlung <sup>4)</sup> gethan hat, wo er

<sup>1)</sup> Engler u. Berthold, diese Ber. VII, 1122.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, S. 782.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1874, S. 241.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, S. 66.

nur angiebt, dass aus dem Chrysochinon ein Kohlenwasserstoff erhalten werde, dessen Analysen am besten mit der Formel  $C_{16}H_{12}$  stimmen, wohl aber habe ich ausdrücklich bemerkt, dass dieser Körper zuerst von jenem Forscher beobachtet worden ist.

Dass dieser Kohlenwasserstoff eine Bedeutung für die Ermittlung der Chrysenconstitution haben muss, liegt auf der Hand und wenn ich das Verhalten des Chrysochinons gegen Natronkalk studirte, so war dies nur eine einfache unerhebliche Variation und Fortsetzung von Versuchen, welche ich bereits im Jahre 1872, also vor der ersten Graebe'schen Mittheilung mit Aetzkalk ausführte, und bei welchem es mir gelang, durch Erhitzung des betreffenden Chinons einen bei  $104^{\circ}$  schmelzendem Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das mir damals zu Gebote stehende Material reichte leider nicht aus, um mit Erfolg analytisches Material zu sammeln, daher die spätere Wiederholung der Versuche.

In wie weit meine Untersuchungen über Chrysen eine Wiederholung der Liebermann'schen Arbeit, und in wie weit sie dieselbe und frühere Mittheilungen ergänzen und erweitern, dürfte bei einem Vergleich der beiden Abhandlungen leicht hervorgehen.

Jedenfalls schien mir eine theilweise Wiederholung der über jenen Gegenstand vorliegenden Arbeiten erforderlich, da sie ausnahmslos mit einem Material ausgeführt sind, welches in keinem reinen Chrysen, sondern einem Kohlenwasserstoff, der stets mit einem anderen, demselben gelb färbenden Körper, verunreinigt war, bestand.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im Juli 1874.

### 395a. Ernst Schmidt und Bernh. Schaal: Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Säuren, denen die Formel  $C_{10}H_9NSO^3$  oder  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ SO^3H \end{cases}$  zukommt, waren bisher nur die von Piria<sup>1)</sup> als Naphtion- und Thionaphtionsäure bezeichneten, durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitronaphtalin erhaltenen Körper und die von Laurent<sup>2)</sup> durch Reduction der Nitronaphtalinsulfosäure dargestellten Säuren, welche nach Angaben dieses Forschers, die sich jedoch auf keinerlei Versuchsdaten stützen, identisch mit der als Naphtionsäure bezeichneten Verbindung sein soll, bekannt.

<sup>1)</sup> Annal. 78, S. 31.

<sup>2)</sup> Annal. 72, S. 297.