

Die Frauenmilch enthält demnach im Mittel aus 8 Analysen 2.53 pCt. Eiweiss, die Kuhmilch im Mittel aus 4 Analysen 3.5 pCt., also 1 pCt. Eiweiss mehr als die Frauenmilch. Ich will dabei bemerken, dass in der Frauenmilch ausser dem Eiweiss keine andere stickstoffhaltige Substanz — Harnstoff oder Kreatin — vorzukommen scheint, da die Alkoholauszüge der enteweissten und eingedampften Milch sich stets stickstofffrei zeigten. Aus den obigen Zahlen geht die Unzulässigkeit der bisher angewandten directen Eiweissbestimmungsmethoden hervor. Durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Maly erlaube ich indessen, dass es Hrn. Liebermann in Innsbruck gelungen ist, durch Fällung der Milch mit essigsaurer Tanninlösung sämtliche Eiweissstoffe daraus abzuscheiden.

Bern, im Juli 1875.

314. C. de la Harpe und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf Fluoren.

(Eingegangen am 2. August.)

Durch die Güte des Hrn. Upmann erhielten wir aus der Fabrik des Hrn. Greiff in Riehl bei Cöln ein sehr phenanthrenreiches Material, welches bei der Reinigung des Anthracens als Nebenprodukt gewonnen wird.

Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dasselbe verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Fluoren enthielt, einem Kohlenwasserstoff, der von Berthelot zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden und erst in neuerer Zeit von Barbier¹⁾ genauer untersucht wurde.

In seiner Darstellung wandten wir die von Berthelot befolgte, von Barbier etwas modificirte Methode an und erhielten so das Fluoren, wie es von diesen Forschern beschrieben ist. Die Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Fluoren wurde noch durch die Analyse und durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung der sehr charakteristischen Bromverbindung constatirt.

Um Barbier's Untersuchungen nicht vorzugreifen, haben wir das Fluoren selbst nicht weiter untersucht und nur sein Verhalten gegen erhitztes Bleioxyd einer genaueren Prüfung unterzogen. Vor einiger Zeit zeigte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Behr²⁾, dass das erhitzte Bleioxyd auf viele organische Körper in der Art einwirkt, dass unter Wasserstoffaustritt eine Condensation stattfindet.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1263; VII, 1648; VIII, 829.

²⁾ Diese Ber. VI, 753.

Aus dem Toluol C_7H_8 und dem Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ entsteht unter diesen Umständen Stilben $C_{14}H_{12}$, aus dem Acenaphten $C_{12}H_{10}$, Acenaphtylen $C_{12}H_8$ u. s. w. Auf Fluoren übt das Bleioxyd eine ähnliche Wirkung aus; die Untersuchung des Reactionsprodukts wird jedoch in diesem Fall dadurch erschwert, dass verschiedene Körper entstehen, deren Trennung nicht leicht ist.

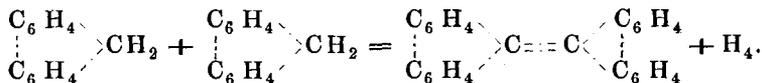
Wird Fluoren über mässig erhitztem Bleioxyd destillirt, so erhält man ein halbfestes, röthlich gefärbtes Produkt, das wir Behufs Entfernung harziger Materien verschiedentlich mit heissem Alkohol behandelten. Der Rückstand wurde in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst. Nach einigem Stehen krystallisiren lange, gelbe Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 270° schmelzen, heraus. Die Analyse zeigte, dass wir es hier mit einem Kohlenwasserstoff zu thun hatten, der C und H im Verhältniss von 13 zu 7 enthält. Ueber seine Molekulargrösse können wir vorläufig nichts Näheres angeben.

Die Mutterlauge dieses Kohlenwasserstoffs wurde eingedampft und der Rückstand wiederholt mit zur Lösung ungenügenden Mengen Eisessig ausgekocht; dadurch werden noch weitere Mengen desselben Körpers entfernt, während rothe, compacte Krystalle zurückbleiben. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man diese rein. Nur auf diesem Wege, der allerdings mit Verlusten verbunden ist, gelang es uns, diesen Körper rein zu erhalten. Er krystallisirt in grossen, regelmässig ausgebildeten Krystallen von lebhaftem Glanz ¹⁾, welche bei $182-183^\circ$ schmelzen, und deren Siedepunkt über 360° liegt. Es gelang uns nicht, ihn farblos zu erhalten; trotz wiederholten Umkrystallisirens behält er seine rothe Farbe bei. Die Analysen zeigten, dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, dem die Formel $C_{13}H_8$ oder ein Multiplum derselben zukommt. In weingeistiger Lösung mit Pikrinsäure behandelt entsteht eine in braunrothen Nadeln krystallisirende, leicht zersetzbare Pikrinsäureverbindung, welche bei $177-178^\circ$ schmilzt, und der Analyse zufolge die Formel $C_{26}H_{16} + C_9H_3N_3O_7$ besitzt. Leitet man den Kohlenwasserstoff über erhitzten Zinkstaub, so entsteht neben anderen Produkten Fluoren. Behandelt man ihn in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so entfährt sich die anfangs röthlich gefärbte Flüssigkeit allmählig und man erhält einen neuen Kohlenwasserstoff, der aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei $241-242^\circ$; die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{26}H_{18}$ stimmen. Nebenbei scheinen bei dieser Reduction noch andere Produkte zu entstehen, die wir noch nicht im Zustand der Reinheit isoliren konnten.

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung hat Hr. Arzruni in Strassburg gütigst übernehmen wollen.

Nach den Untersuchungen Gräbe's¹⁾ und Barbier's²⁾ kommt dem Fluoren unzweifelhaft die Constitutionsformel $\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \end{array} \text{CH}_2$ zu; die

Bildung des bei 182° schmelzenden Kohlenwasserstoffs aus diesem wird wohl in der Art erfolgen, dass 2 Mol. $\text{C}_{13} \text{H}_8$ sich unter Abspaltung von 2 Mol. H zusammenlagern



Für diese Verdoppelung des Moleküls spricht erstens die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung, dann aber vor allen Dingen die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{26} \text{H}_{18}$ bei der Reduction mit Natriumamalgam.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die beiden isolirten Kohlenwasserstoffe nicht die einzigen Produkte der Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf Fluoren sind; es entsteht wenigstens noch ein wohlcharakterisirter Körper, der bei ungefähr 170° schmilzt und der vorzüglich dann erhalten wird, wenn das Fluoren langsam über Bleioxyd destillirt wird.

Diese Untersuchungen werden weiter fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

315. C. Lorenz und M. Blumenthal: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. August.)

In dem VII. Jahrgange dieser Berichte, Seite 1096 hatte der Eine von uns die Mittheilung gemacht, dass durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Stilben mit rauchender Salpetersäure ein stickstoffhaltiges Derivat derselben entstehe. Ueber die Constitution dieser Verbindung konnte damals wegen der schwierigen Darstellung grösserer Mengen nichts gesagt werden; eine Behandlung derselben mit Brom, nascirendem Wasserstoff und verschiedenen Oxydationsgemischen war nach vorläufigen Versuchen resultatlos geblieben.

Neuerdings haben wir die weitere Untersuchung gemeinschaftlich aufgenommen und sind dabei der Auffindung der Constitution um Etwas näher gerückt. Die bisherigen Resultate sind in Kurzem folgende.

Durch Erhitzen der in Nadeln krystallisirenden, weissen Substanz mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhielten wir als charakteristische Spaltungsprodukte:

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 174, S. 194.

²⁾ a. a. O.