

**547. C. von Than: Berichtigung.**

(Eingegangen am 10. December.)

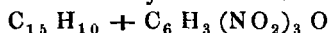
Bei der Revision der Correctionsrechnungen stellte es sich heraus, dass sich bei den Berechnungen für die vorläufige Anzeige „über die Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen“ (diese Berichte X, 947) kleine Fehler eingeschlichen hatten. Bei der Berechnung der Werthe von  $c_v$  ist aus Versehen  $-d$  statt  $+d$  genommen, und ausserdem die Correction wegen der Verschiedenheit der Temperatur des Quecksilberfadens weggeblieben. Berichtigt man diese Correctionen, so erhält man für  $e_v = 2.02216$  und bei dem Controllversuch für  $e_{v_h} = 33.964$ .

**548. Rud. Fittig und Ferd. Gebhard: Ueber das Fluoranthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer.**

(Eingegangen am 17. December.)

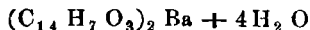
Bei Gelegenheit der ersten Untersuchung über das Phenanthren sprach der Eine von uns Herrn Dr. Greiff, dem er das Material zu dieser Arbeit verdankte, die Bitte aus ihm womöglich in der Fabrik aus den Oelen durch Destillation und Abpressen festes wenn auch unreines Phenanthren abscheiden zu lassen. Hr. Dr. Greiff hatte darauf die Güte, eine grössere Quantität fester Kohlenwasserstoffe vor annähernd dem Schmelzpunkt des Phenanthrens zu schicken. Versuche, daraus Phenanthren oder Phenanthrenderivate darzustellen, ergaben indess ein negatives Resultat und bei einem Destillationsversuch zeigte sich denn, dass die Masse kein Phenanthren enthielt, sondern aus weit höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestand. Sie wurde als zu dem damaligen Zweck untauglich, einstweilen bei Seite gesetzt. Im letzten Jahre nun haben wir in Gemeinschaft mit Hrn. E. Hintz die Untersuchung dieser Masse wieder aufgenommen und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht. Die Masse ist sehr reich an Pyren. Hr. Hintz hat dieses daraus in grösserer Menge und in so reinem Zustande dargestellt, wie es wohl noch kein Chemiker unter Händen gehabt hat. Bei der Abscheidung desselben mittelst der Pikrinsäure-Verbindung nach der Methode von Graebe wird regelmässig ein anderer Kohlenwasserstoff mit ausgefällt, dessen Pikrinsäure-Verbindung in Alkohol ebenfalls schwer löslich ist. Eine Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe ist nur durch wiederholtes Umkrystallisiren der Pikrinsäure-Verbindungen, Abscheidung der Kohlenwasserstoffe daraus, Umkrystallisiren dieser, abermalige Ueberführung in die Pikrinsäure-Verbindung u. s. w. möglich. Durch diese etwas zeitraubenden Operationen aber gelingt es, beide Kohlenwasserstoffe

ganz rein darzustellen. Von diesen ist der Eine bis jetzt nicht beschrieben. Er ist leichter löslich in Alkohol als das Pyren, lässt sich aber durch Umkrystallisiren allein nicht davon trennen. In ganz reinem Zustande krystallisirt er in langen breiten, stark glänzenden Blättern, die bei  $109^{\circ}$  schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{15}H_{10}$ . Er enthält also nur ein Kohlenstoffatom mehr als das Anthracen und Phenanthren. Die Pikrinsäure-Verbindung, für welche mehrere Analysen die Formel

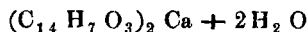


ergaben, krystallisirt aus Alkohol in langen, röthlich gelben Nadeln, die constant bei  $182-183^{\circ}$  schmelzen. In rauchender Salpetersäure löst sich der Kohlenwasserstoff unter ziemlich heftiger Reaction auf und beim Erkalten scheiden sich lange, gelbe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Nadeln ab, die bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzen. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper die Trinitroverbindung des neuen Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_7(NO_2)_3$  ist.

Sehr interessant ist das Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Unter Entwicklung von Kohlensäure wird er dadurch, wie das Phenanthren, in ein Gemenge von einem Chinon und einer Säure verwandelt, die man durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium leicht von einander trennen kann. Das Chinon haben wir noch nicht eingehender untersucht. Wir werden später darauf zurückkommen. Die Säure wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als ein röthlicher Niederschlag gefällt. Man reinigt sie am besten durch Darstellung ihres in Wasser ziemlich schwer löslichen Calciumsalzes. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser und aus wässrigem Alkohol in schönen, langen, röthlich gefärbten Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei  $191-192^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab die Formel  $C_{14}H_8O_3$ . Sie ist einbasisch. Das Bariumsalz

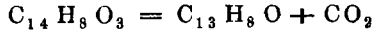


scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen, gelben Warzen ab. Das Calciumsalz

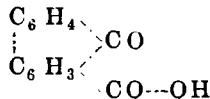


krystallisirt in kleinen, goldgelben Nadeln. Die Säure ist isomerisch mit dem Oxyanthrachinon, aber sie hat mit diesem nichts weiter als die empirische Formel gemein. Sie ist eine wirkliche Säure, die unzweifelhaft die Gruppe  $COOH$  enthält, denn sie löst sich augenblicklich in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien und in wässriger Lösung wird sie auch durch kohlen-saures Barium und kohlen-saures Calcium sehr leicht neutralisirt. Ihre Constitution ergibt sich aus den Zersetzungsprodukten, welche sie beim Erhitzen mit Zinkstaub und Aetzkalk liefert. Bei der Destillation über Zinkstaub geht sie fast

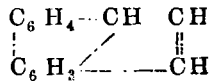
quantitativ in Fluoren über, welches nur mit einer kleinen Menge des rothen Körpers verunreinigt ist, der auch bei der Darstellung von Fluoren aus Diphenylenketon entsteht. Die Zersetzung mit Aetzkalk erfolgt erst bei hoher Temperatur, es verflüchtigt sich ein rothgelbes schwierig erstarrendes Oel, aus welchem man durch Lösen in verdünntem Alkohol die charakteristischen, gelben Krystalle des Diphenylenketons erhält. Die Säure spaltet sich also beim Erhitzen mit Kalk nach der Gleichung



in Kohlensäure und Diphenylenketon und die gleiche Zersetzung findet beim Erhitzen mit Zinkstaub statt, nur wird das Diphenylenketon weiter zu Diphenylenmethan reducirt. Die Säure ist danach als Diphenylenketoncarbonsäure



aufzufassen. Eine Säure von dieser Constitution wird sich aus einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}$  aber nur bilden, wenn diesem die Constitution



zukommt, wenigstens erklärt, wie wir glauben, diese Formel von allen möglichen das Verhalten des Kohlenwasserstoffs am besten. Der neue Kohlenwasserstoff steht danach zu dem Fluoren in ähnlicher Beziehung wie das Phenanthren zum Diphenyl und das ist der Grund, weshalb wir denselben als Fluoranthen bezeichnen.

Die verhältnissmässige Leichtigkeit, mit welcher sich aus diesem Rohmaterial das Pyren gewinnen lässt, war die Veranlassung auch diesen Kohlenwasserstoff etwas genauer zu untersuchen. Hr. Hintz, der mit dieser Arbeit noch beschäftigt ist, hat, was die nächsten Abkömmlinge betrifft, im Allgemeinen die Angaben von Graebe bestätigt gefunden, allein Graebe scheint weder den Kohlenwasserstoff, noch die Derivate in ganz reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben. Das ganz reine Pyren krystallisirt in prachtvoll glänzenden, compacten Krystallen, die dem monoklinen System angehören, die Combination Prisma mit der Basis zeigen und tafelförmig nach der Basis ausgebildet sind. So lange das Pyren in Blättern krystallisirt ist es mit anderen Kohlenwasserstoffen verunreinigt. Es schmilzt bei 148—149°. Die Pikrinsäure-Verbindung, welche prachtvoll krystallisirt, schmilzt bei 222°, das Mononitropyren bei 149.5—150.5°.

In Bezug auf das Verhalten des Pyrens bei der Oxydation weichen Hrn. Hintz' Beobachtungen erheblich von denen Graebe's ab, die

Resultate sind indess noch nicht mit genügender Schärfe festgestellt und wir wollen deshalb die Mittheilung derselben noch verschieben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich zugleich noch erwähnen, dass Hr. Schmitz im hiesigen Laboratorium das von mir vor einiger Zeit aus Diphenylenketon dargestellte Diphenylenmethan genau mit dem von Barbier untersuchten Fluoren verglichen und die vollständige Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen hat. Die Angaben von Barbier sind indess nicht ganz correct, weil in seinem Material noch andere Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Ausserdem hat Hr. Schmitz die Phenylbenzoësäure untersucht und glaubt dadurch den Nachweis liefern zu können, dass in ihr und folglich auch im Phenanthren das eine in das Diphenylen eingetretene Kohlenstoffatom in der Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen steht. Die Arbeit ist ganz abgeschlossen und wird demnächst in den Annalen ausführlich publicirt werden.

Strassburg, den 10. December 1877.

#### Nachschrift.

Nachdem die obige Notiz schon zusammengestellt war, erhalte ich soeben das 18. Heft dieser Berrichte, welches eine sehr interessante Abhandlung von Guido Goldschmiedt über das Idryl enthält. Darin wird ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{10}$  beschrieben, der unzweifelhaft identisch mit dem obigen Fluoranthen ist. Die kleinen Abweichungen in den Angaben erklären sich wohl genügend aus dem Umstande, dass Goldschmiedt erheblich geringere Mengen von dem Kohlenwasserstoff unter Händen hatte, als wir.

Strassburg, den 12. December 1877.

Fittig.

#### 549. Phil. Zoeller u. E. A. Grete: Ueber Ammoniumnitritbildung. (Eingegangen am 13. December.)

Die von Schönbein beobachteten Bildungsweisen des Ammoniumnitrits sind, abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, für die Pflanzenernährung von der allergrössten Bedeutung <sup>1)</sup>. Von verschiedener Seite erhoben sich jedoch Zweifel gegen die Angaben Schönbein's; insbesondere war es Bohlig <sup>2)</sup>, welcher darzuthun sich bemühte, dass es Schönbein nicht mit einer Bildung aus Stickstoff und den Elementen des Wassers zu thun hatte, sondern nur mit einer Condensation des in der Atmosphäre bereits vorhandenen Am-

<sup>1)</sup> Liebig, Agriculturchemie, 9. Aufl. pag. 61 ff.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 126, 21.