

betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff der Imidgruppe durch Phenyl ersetzt ist und würde demnach als Phenylisindol anzusprechen sein.

Ich habe constatirt, dass die in Rede stehende Verbindung sich gegen glühenden Aetzkalk und schmelzendes Aetznatron sehr beständig zeigt. Bringt man sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom im Verhältniss molekularer Mengen zusammen, so verharzt ein grosser Theil, während sich gleichzeitig Bromwasserstoffsäure entwickelt. Wendet man dagegen einen grösseren Ueberschuss von Brom an, so fällt ein krystallinischer Körper aus, welcher aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 96° unter Abscheidung von Brom und zersetzt sich bei gesteigertem Erhitzen weiter unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Dieser Umstand weist deutlich auf das Vorhandensein mehrfacher Kohlenstoffbindung im Phenylisindol hin.

Ich bin gegenwärtig mit dem eingehenderen Studium dieses Körpers beschäftigt und gedenke in einer nächsten Mittheilung auch über die Resultate zu berichten, welche andere aromatische Amide in ihrer Wechselwirkung mit Acetophenonbromid ergeben haben.

#### 40. C. Graebe und J. Walter: Ueber Picen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. O. Burg <sup>1)</sup> über den von ihm aus dem Braunkohlentheer erhaltenen neuen Kohlenwasserstoff theilen wir einige Beobachtungen über denselben Körper mit.

Das zu unseren Versuchen benutzte Material stammt aus Californien und verdanken wir es der Freundlichkeit des Hrn. O. Witt, der uns über seine Gewinnung folgendes mittheilt. Das erwähnte Produkt wird erhalten, wenn der bei der Rektifikation des californischen Petroleums in der Blase bleibende Rückstand bei starker Gluth der trockenen Destillation unterworfen wird. Es könnte, wenn sich eine Verwendung für dasselbe finden würde, in grosser Menge gewonnen werden.

Die so erhaltene Substanz ist krystallinisch, schmilzt nicht ganz gleichmässig, aber im Durchschnitt etwa bei 250°. Sie besitzt eine grüngelbe Farbe. Die Krystallblättchen sind oft intensiv grün; das Pulver mehr gelblich. Beim Destilliren geht der grösste Theil unverändert über und bildet nach dem Erstarren eine feste Masse von schwefelgelber Farbe. Durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und hochsiedendem Benzol und Krystallisation aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1884.

letzterem Lösungsmittel erhielten wir einen immer noch etwas gelblich gefärbten Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation ein dunkel orangeroths Chinon liefert. Nach den Analysen des Kohlenwasserstoffs und des Chinons waren wir Anfangs zweifelhaft, ob die Formel  $C_{21}H_{14}$  oder  $C_{22}H_{14}$  zu wählen sei. Vor Mittheilung unserer Versuche wollten wir daher neue Derivate darstellen. Durch Hrn. Liebermann erfuhren wir, dass Hr. Burg mit einem ähnlichen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlentheer beschäftigt sei.

Nachdem wir Kenntniss von seinen sorgfältigen und genauen Versuchen erhalten hatten, suchten wir vor Allem der Frage der Identität des aus dem Petroleum erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit dem Picen von Hrn. Burg zu entscheiden. Nach sehr lange fortgesetzten Reinigungsversuchen erhielten wir auch unseren Kohlenwasserstoff farblos und vom Schmelzpunkt  $330-335^{\circ}$ . Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Oxydationsproductes entsprechen vollkommen dem Picenchinon.

Besonders beweisend für die Identität ist die gut krystallisirende Bromverbindung. Hr. Burg war so freundlich, uns eine Probe seines Bibrompicens zu schicken. Krystallform und Löslichkeit stimmen vollkommen. Wir haben bei beiden Proben den Schmelzpunkt  $294$  bis  $296^{\circ}$  gefunden. Hr. Burg theilt uns brieflich mit, dass er  $293$  bis  $295^{\circ}$  beobachtet hat.

Es scheint uns daher keinem Zweifel zu unterliegen, dass der von uns aus dem oben erwähnten Petroleumrückstand erhaltene Körper mit dem Picen identisch ist.

Unser Rohmaterial enthält neben den Kohlenwasserstoffen indifferente, sehr beständige, sauerstoffhaltige Körper. Selbst nach sehr häufig wiederholtem Krystallisiren und auch nach Destilliren über Zinkstaub wurde, so lange der Kohlenwasserstoff gefärbt war, immer zu wenig Kohlenwasserstoff und Wasserstoff gefunden. Die Analysen ergaben für beide Elemente zusammen  $98$  pCt., im Maximum  $99.5$  pCt. Die Substanz war vollkommen stickstofffrei.

Es ist sehr möglich, dass unser Rohmaterial mit demjenigen übereinstimmt, welches Smith<sup>1)</sup> in seinem Bericht über Petroleum anführt. Er spricht daselbst von einem von Hrn. Henri Morton daraus isolirten Kohlenwasserstoff, Thallen, der den Analysen nach mit dem nicht ganz reinen Picen übereinstimmt. Da aber dies Thallen nicht hinreichend charakterisirt ist, so können wir die Frage nicht entscheiden, ob es sich um denselben Kohlenwasserstoff handelt, doch halten wir es für sehr wahrscheinlich.

Wir ziehen aber den Namen Picen vor, da er einer bestimmten chemischen Verbindung gegeben wurde.

<sup>1)</sup> Moniteur scient. 1880, 85.

Bei Dampfdichtebestimmungen nach Victor Meyer's Methode erhielten wir Anfangs Werthe, die für die Formel  $C_{22}H_{14}$  etwas zu niedrig waren. Ein Theil der Substanz war aber immer verkohlt. Wir glaubten anfangs, dass dies noch durch beigemengte Verunreinigungen bedingt sei. Als wir später mit ganzem reinen Material die Bestimmung in einem sehr weiten Glascylinder wiederholten, war die Verkohlung viel bedeutender und die Gasmenge viel zu gross. Es war bei der hohen Temperatur die zur Bestimmung nöthig ist, offenbar eine Verbrennung eingetreten. Wir wiederholten daher die Bestimmung nach vorherigem Füllen des Apparates mit Stickstoff. Jetzt trat keine Verkohlung ein und die Bestimmung konnte bei schwacher Rothgluth ausgefärbt werden, doch mussten Gefässe aus schwerschmelzbarem Glas gewählt werden, da Cylinder aus leicht schmelzbarem Glas im Bleibad zusammengepresst wurden.

Drei Dampfdichtebestimmungen ergaben die Werthe 9.75, 9.80 und 9.90, während der Formel  $C_{22}H_{14}$  die Zahl 9.56 entspricht.

Der Freundlichkeit des Herrn Crafts verdanken wir die Möglichkeit, den Siedepunkt des Picens zu bestimmen. Mit Hilfe des ausgezeichneten von Herrn Crafts construirten Luftthermometers ergab sich, dass das Picen bei 518—520° siedet, also bei beginnender Rothgluth. Es ist also das Picen der höchstschmelzende und höchstsiedende bisher bekannte Kohlenwasserstoff, dessen Formel festgestellt ist.

Nach dem Siedepunkte wie nach den Eigenschaften des Chinons, welches leicht veränderlich ist, gehört das Picen vermuthlich in die Reihe von Phenanthren und Chrysen. Dieselbe besteht demnach aus folgenden Kohlenwasserstoffen.

	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Benzol . . . . .	80.5°*	136.5	18.5
Naphtalin . . . . .	217.0°	110	17
Phenanthren . . . . .	335.0°	101	17
Chrysen . . . . .	436.0° (Crafts)	84	—
Picen . . . . .	520.0°	—	—

Den Siedepunkt des Phenanthrens hatte der Eine von uns früher bei Anwendung eines Quecksilberthermometers aus gewöhnlichem Glas zu 340° gefunden; es würde dies ungefähr 335° des Luftthermometers entsprechen. Hiermit stimmt auch eine von Herrn Crafts mit seinem Luftthermometer gemachte Bestimmung ziemlich gut. Doch soll diese Bestimmung noch mit einer grösseren und sorgfältigst gereinigten Menge Phenanthren wiederholt werden.

Nach dem für die Siedepunkte gefundenen Werthe scheint die Abnahme der Differenzen eine regelmässige zu sein.

Für die Reihe Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und Triphenylbenzol ist Herr Crafts zu einem ähnlichen Resultat gelangt.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 41. Jul. Donath: Physiologische und physiologisch-chemische Wirkungen des Chinolins.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In dem mir soeben zugekommenen Hefte dieser Berichte XIII (No. 19, S. 2319) ersehe ich aus der Mittheilung des Hrn. A. Krakau über die werthvollen Untersuchungen des Hrn. A. Wischnegradsky betreffend das Chinolin und einige andere Alkaloide, dass der letztgenannte Forscher, dessen Verlust die Wissenschaft nun zu beklagen hat, in Gemeinschaft mit Hrn. C. Sakowsky in St. Petersburg die Wirkung des Chinolins auf den Organismus geprüft hat.

Da mich letzterer Gegenstand schon seit etwa 3 Monaten beschäftigt, so möge es mir gestattet sein, die bisher gewonnenen Resultate gleichfalls in diesen Blättern bekannt zu geben, um dann, dem Wunsche des Hrn. Sakowsky entsprechend, ihm bis auf Weiteres dieses Gebiet zu überlassen.

Die genetische Beziehung zwischen dem Chinolin und den Chinaalkaloiden wurde aus einer Reihe von Beobachtungen erschlossen, unter denen insbesondere folgende hervorzuheben sind: 1) wird das Chinolin bei der Destillation von Chinin, Cinchonin mit Alkalien gewonnen; 2) die von H. Weidel durch Oxydation von Chinin und Cinchonin mittels Salpetersäure erhaltene Cinchomeronsäure ist, bei Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel, eine der 6 möglichen Pyridindicarbonsäuren und isomer einem Oxydationsprodukt des Steinkohlentheer-Chinolins, welches S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>1)</sup> erhalten haben. Mit letzterem ist wahrscheinlich die von König aus Cinchoninchinolin dargestellte Säure identisch. 3) Durch Oxydation der Chinaalkaloide erhielten ferner S. Hoogewerff und W. A. van Dorp<sup>2)</sup> eine Pyridintricarbonsäure, welche, im freien Zustande auf 185—190° erhitzt, in Pyridindicarbonsäure und Kohlensäure zerfällt, während das Kalksalz Pyridin liefert. Dieselbe Säure wurde von Zd. Skraup<sup>3)</sup> durch Oxydation der Cinchoninsäure (Chinolin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 61.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 748.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 982.