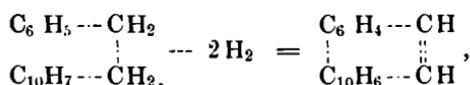


382. Eug. Bamberger und J. Kranzfeld: Ueber Chrysen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Von allen Arbeiten, deren Gegenstand das in den höchstsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers aufgefundene Chrysen $C_{18}H_{12}$ ist, hat nur eine zu einer auf sicherer, experimenteller Grundlage ruhenden Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffs geführt, nämlich die synthetische Darstellung durch Gräbe und Bungener¹⁾ beim Durchleiten von Benzylnaphtylmetan durch rothglühende Röhren. Nach Ansicht dieser Forscher vollzieht sich die Synthese im Sinne der Gleichung:



so dass das Chrysen als ein Phenanthren erscheint, in welchem sich an Stelle eines Phenylens C_6H_4 der zweiwerthige Naphtalincomplex $C_{10}H_6$ befindet. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der Formel des Phenylnaphtalins $C_{16}H_{12}$, welcher aus dem Chrysochinon erhalten wurde.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, auch auf analytischem Wege zu Beweisen für die Richtigkeit der Gräbe-Bunger'schen Chrysenformel zu gelangen. Die wichtigste Stütze derselben bildet bisher jene pyrogene Synthese, und wir glauben, dass neben dieser noch weitere experimentelle Beweise wünschenswerth sind. Das Material, mit welchem wir arbeiteten, haben wir aus einem halbfesten, von Theerölen durchsetzten Kohlenwasserstoffgemenge isolirt, welches den letzten Fractionen des Steinkohlentheers, die nach dem Anthracen übergehen, entstammte.²⁾ Nähere Details darüber, sowie über die Darstellung des Chrysochinons, welche wir mit einer kleinen Modification der Liebermann'schen Vorschrift ausführten, gedenken wir in einer ausführlicheren Abhandlung später nachzutragen.

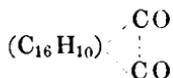
Im Ganzen standen uns etwa 60 g reines Chrysen zur Verfügung; wir haben daher unsre Untersuchung auf einen nur bescheidenen Umfang beschränken müssen; dieselbe soll indess vervollständigt werden, sobald es gelungen sein wird, mehr von dem schwierig zu erlangenden Material zu erhalten.

Das Chinon des Chrysens besitzt nach Liebermann's Untersuchung die Formel $C_{18}H_{10}O_2$.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1078.

²⁾ Der Theerdestillerie Hartmann & Lucke in Mühlheim a. Rh. bin ich für freundliche Ueberlassung des Rohmaterials zu grossem Dank verpflichtet. Bamberger.

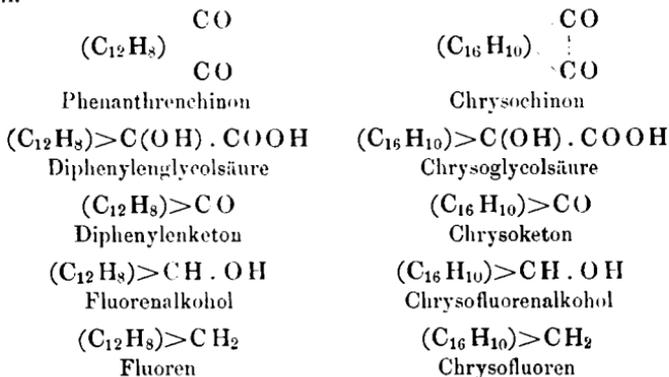
Dasselbe enthält zwei direct mit einander verbundene Carbonyle, seine Formel ist daher aufzulösen in die Zeichen



Der Eine von uns ¹⁾ hat bereits früher in der Farbreaction gegen Kali einen Beweis für diese Auffassung gefunden, welcher durch die Reihe der im Folgenden zu beschreibenden Derivate unterstützt wird. Die beiden Carbonyle des Chrysochinons zeigen nämlich dieselben Reactionsverhältnisse wie diejenigen des Phenanthrenchinons und des Retenchinons, deren Orthostellung mit Sicherheit festgestellt ist.

Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird aus Chrysochinon durch Aufnahme der Elemente des Wassers eine »Chrysoglycolsäure« $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}) > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ gebildet, genau wie — unter gleichen Bedingungen — aus Phenanthrenchinon Diphenylenglycolsäure entsteht; und wie diese durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Diphenylketon oxydirt wird, so verwandelt sich unter der Einwirkung der nämlichen Reagentien Chrysoglycolsäure in »Chrysoketon« $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}) > \text{CO}$. Die Reduction endlich dieses Ketons zu »Chrysofluorenalkohol«, $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}) > \text{CH} \cdot \text{OH}$ einerseits und zu »Chrysofluoren« $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}) > \text{CH}_2$ andererseits entspricht genau der Umwandlung des Diphenylketons in Fluorenalkohol und Fluoren.

Eine Gegenüberstellung der correspondirenden Phenanthren- und Chrysenderivate mag die Analogie noch deutlicher zum Ausdruck bringen.



¹⁾ Bamberger, diese Berichte XVIII, 865. Bei dieser Gelegenheit möchte ich betonen, dass die Farbreaction der Orthodiketone genau in der von mir angegebenen Weise auszuführen ist, d. h. durch Hinzufügen eines Tropfens alkoholischer oder wässriger Alkalilauge zur alkoholischen Lösung des Diketons. Erwärmt man letzteres dagegen mit mehr oder minder concentrirtem alkoholischem Kali, so erhält man die Reaction auch bisweilen mit anderen als Orthodiketonen, z. B. mit Anthrachinon.

Chrysoglycolsäure ($C_{16}H_{10}$) $>C(OH) \cdot COOH$.

Beim Kochen von Chrysochinon mit Alkalien geht nach Liebermann ein nur geringer Theil in Lösung, den Säuren als orangefarbige Flocken ausfallen. Diese, die bei Anwendung krystallisirten Chinons allerdings nur spärlich, bei Anwendung frisch gefällten, amorphen Chinons dagegen, wie es durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser erhalten wird, reichlicher entstehen, sind indess kein Chinon mehr, sondern Chrysoglycolsäure.

Dieselbe ist in Ammoniak, fixen und kohleisuren Alkalien, sowie in Barytwasser leicht löslich und von ähnlicher Unbeständigkeit wie die entsprechende Retenglycolsäure¹⁾; wir haben sie durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt, aus dessen Lösung sie sich nach Behandlung mit Thierkohle auf vorsichtigen Säurezusatz und unter Abkühlung in rein weissen Flocken ausscheidet; das Silbersalz bildet einen weissen, äusserst lichtempfindlichen Niederschlag.

Bei der geringen Materialmenge, über welche wir verfügten und die wichtigeren Zwecken dienen zu können schien, haben wir auf eine analytische Begründung der obigen Formel verzichten müssen; dieselbe ergibt sich indess unzweifelhaft sowohl aus der Bildung der Säure als aus ihrem Verhalten gegen oxydirende Agentien.

Chrysoketon ($C_{16}H_{10}$) $>CO$ ²⁾

entsteht beim Kochen von Chrysoglycolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, jedoch in nur geringer Ausbeute, da der grösste Theil der Säure verharzt. Reichlicher bildet es sich direct aus Chrysochinon durch Destillation mit Bleiglätte.

Chrysoketon stellt hell ziegelrothe, stark glänzende, oft dendritisch verzweigte Nadeln dar, welche bei 130° schmelzen, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse dieses Körpers, sowie sämmtlicher übrigen dieser Mittheilung wurden durch Mischen der Substanz mit fein gepulvertem Bleichromat und unter Anwendung möglichst hoher Temperatur im Sauerstoffstrom ausgeführt.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O$	Gefunden	
C	88.69	88.12	88.45 pCt.
H	4.34	4.13	4.02 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 134.

²⁾ Dieser Körper soll — wie wir soeben vor Absendung dieser Mittheilung an die Redaction von Hrn. Dr. Hansen hier erfahren — in einer im Hilger'schen Laboratorium zu Erlangen ausgeführten Dissertation vor etwa 2 Jahren beschrieben sein. Es findet sich jedoch darüber in keinem Journal etwas publicirt.

Chrysofluorenalkohol ($C_{16}H_{10}$) $>CH.OH$

wird durch Reduction des Chrysoketons mittelst Zink und Salzsäure erhalten und bildet weisse, seideglänzende Nadeln, bei schnellem Auskrystallisiren atlasglänzende Blättchen, welche bei 166—167° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind und fast ohne Zersetzung sublimiren. Durch geringe Verunreinigungen wird das Krystallisationsvermögen sehr beeinträchtigt.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt Chrysofluorenalkohol mit rothvioletter Farbe auf, welche besonders nach einigem Stehen scharf hervortritt; die alkoholische Lösung dagegen färbt sich durch Schwefelsäure blau und scheidet beim Erwärmen weisse Flocken aus, welche vielleicht den Chrysofluorenäther darstellen.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O$	Gefunden
C	87.93	87.5 pCt.
H	5.17	5.34 »

Chrysofluoren ($C_{16}H_{10}$) $>CH_2$

bildet sich in theoretischer Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Chrysoketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° und stellt silberweisse, atlasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 187—188° dar, welche von Aether, Benzol, Chloroform etc. leicht, von kaltem Alkohol schwieriger aufgenommen werden.

In Eisessiglösung entsteht durch Salpetersäure (spec. Gew. 1.43) ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes Nitroproduct, welches wir wegen Substanzmangel nicht mehr untersuchen konnten.

	Ber. für $C_{17}H_{12}$	Gefunden
C	94.44	94.16 pCt.
H	5.55	5.68 »

383. Alexander Krakau: Ueber die Einwirkung von Aetzalkalien auf Cinchonin und einige andere China-Alkaloide.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Aetzalkalien auf China-Alkaloide beschäftigt, werde ich die von mir benutzten Methoden, sowie die dabei erhaltenen Resultate kurz anführen ¹⁾, um mir das Recht zu wahren, meine Untersuchungen ungestört fortzusetzen.

¹⁾ Der Anfang einer eingehenden (in deutscher Sprache abgefassten) Beschreibung meiner Untersuchungen wird in Kurzem in dem Bulletin der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften zu St. Petersburg erscheinen.