

Die dritte, theoretisch mögliche Dinitrosäure von der Bindung: $C_6H_3(C^1H^2)_2(NO_2)^{3,5}_2.SO_3^4H$, haben wir bisher auf keine Weise erhalten können, und ebenso scheint es nicht möglich, eine dritte Nitrogruppe in die Xylolsulfonsäure einzuführen.

Die Untersuchung der neu beschriebenen Säuren wird von Hrn. Gildemeister fortgesetzt.

Freiburg, im Mai 1886.

299. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Pyren, welches — mit andern Kohlenwasserstoffen gemengt — bereits in Laurent's ¹⁾ Händen war, wurde in reinem Zustande zuerst von Gräbe ²⁾ im Jahre 1870 isolirt. Obwohl unter den vielen Thatsachen, die von dem Entdecker ²⁾ selbst und nach ihm von Hintz ³⁾, G. Goldschmidt ⁴⁾ und G. Goldschmidt und Wegscheider ⁵⁾, festgestellt wurden, und welche eine grosse Anzahl von Derivaten des Pyrens kennen gelehrt haben, keine einzige ist, welche sichere Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Constitutionsformel lieferte, hat es doch an Formelspeculationen ⁶⁾ ⁷⁾ über das Pyren nicht gefehlt und die nachfolgende Untersuchung ist aus dem Wunsche hervorgegangen, den schwanken Grund der Vermuthung, auf welchem dieselben ruhen, durch den sicheren Boden experimenteller Thatsachen zu ersetzen.

Die folgenden Mittheilungen stellen die Resultate in möglichst summarischer Form dar; die experimentellen Details, besonders die äusserst mühevoll und langwierige Darstellung des Pyrens aus dem

¹⁾ Ann. chim. phys. 66, 166.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 285; Diese Berichte III, 742.

³⁾ Inaug. Dissert., Strassburg 1878 und Diese Berichte X, 2143.

⁴⁾ Monatshefte f. Chemie 1883, 237.

⁵⁾ Monatshefte f. Chemie 1883, 309.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 298, Gräbe.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 1224, Atterberg.

uns als Rohmaterial vorliegenden Stuppfett würden einen für diese Zeitschrift ungebührlich breiten Raum beanspruchen und sollen deshalb Gegenstand einer ausführlicheren Abhandlung in Liebig's 'Annalen' werden.

Die Arbeit habe ich im Sommer 1885 in Gemeinschaft mit Hrn. Kranzfeld begonnen und — als dieser bald darauf nach Odessa zurückkehrte — mit Hrn. Philip fortgesetzt.

Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$.

Dass das Pyrenchinon in die Classe der Diketone gehört, geht mit Sicherheit aus den Versuchen Gräbe's hervor; durch Prüfung der in neuerer Zeit bekannt gewordenen Reactionerscheinungen der Orthodiketone (das Verhalten gegen Orthodiamine, welches zur Bildung von Chinoxalinen führt¹⁾ und die Farbreaction gegen mit etwas Alkali versetzten Alkohol²⁾) haben wir feststellen können, dass die beiden Carbonyle des Pyrenchinons, $C_{14}H_8 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right.$, keinesfalls direct mit einander verbunden sind.

Pyrensäure, $C_{15}H_8O_5$.

Hintz beobachtete zuerst, dass bei der Oxydation des Pyrens mit Chromsäure neben Pyrenchinon ein in kohlen saurem Natrium lösliches Product entsteht, welches in gelben, dicken, kurzen Nadeln krystallisirt und den analytischen Ergebnissen zufolge die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$ besitzt, eine Formel, die durch weitere Reactionen nicht gestützt ist. Goldschmidt, welcher, wie er sagt, nicht so glücklich war, das Product in der von Hintz beschriebenen Krystallform zu erhalten, analysirte eine Reihe Präparate verschiedener Darstellung mit unter einander differirenden Zahlenergebnissen, unter denen eines und zwar das, welches aus der am sorgfältigsten gereinigten Substanz erhalten war, ebenfalls zur Formel $C_{15}H_6O_4$ stimmt.

Hintz betrachtet den in Soda löslichen Körper nicht als Säure. Goldschmidt äussert sich gar nicht über seine chemische Natur; Hintz' Ansicht rührt vielleicht daher, dass er eine Baryumverbindung daraus dargestellt hat, deren Metallgehalt in keine Beziehung zur Formel des ursprünglichen Körpers zu bringen war.

Dieser in kohlen saurem Natrium lösliche Theil der Oxydationsproducte des Pyrens bildete den Ausgangspunkt unserer Untersuchung.

¹⁾ Hinsberg, Diese Berichte XVII, 319, und Körner, Diese Berichte XVII, Ref. 519.

²⁾ Bamberger, Diese Berichte XVIII, 865.

Derselbe besitzt in dem Zustande, in welchem ihn Hintz und Goldschmidt zur Analyse brachten, nämlich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig, in der That die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$. Der Process des Umkrystallisirens hat jedoch den ursprünglichen Körper, der durch Säuren aus der Sodalösung abgeschieden wird, chemisch verändert, indem er ihm die Elemente des Wassers entzog; die Zusammensetzung des direct gefällten Productes entspricht der Formel $C_{15}H_8O_5$, und letzteres ist eine gut definirte Säure, für welche wir den Namen Pyrensäure vorschlagen. Durch Erhitzen auf 120^0 oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig verwandelt sich dieselbe in ihr Anhydrid, $C_{15}H_6O_4$, eben das Product, welches von den früheren Forschern zur Analyse verwendet wurde; dass eine Anhydridbildung beim Umkrystallisiren stattfindet, ist leicht daran zu erkennen, dass die momentane Lösbarkeit in Ammoniak verloren geht. Dass das entweichende Wasser kein Krystallwasser ist, wird durch die gleich zu erwähnende Zusammensetzung des Baryum- und Silbersalzes erwiesen.

Pyrensäure scheidet sich in prächtig glänzenden, flimmernden Blättchen von goldgelber Farbe auf Zusatz von Säuren zu den Lösungen ihrer Salze aus. Das Anhydrid krystallisirt aus Eisessig in kurzen, glasglänzenden, gelben Nadeln.

Pyrensäure ist zweibasisch, wie aus der Analyse des Silber- und Baryumsalzes hervorgeht, daher ihre Formel $C_{15}H_8O_5 = C_{15}H_6O \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$; die leichte Bildung des Anhydrids und ebenso die gleich zu erwähnende des Imids beweist die Orthostellung der zwei Carboxylgruppen; daher die Säure $C_{15}H_8O_5 = C_{15}H_6O \begin{Bmatrix} COOH (1) \\ COOH (2) \end{Bmatrix}$ und das Anhydrid $C_{15}H_6O_4 = C_{15}H_6O \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix} > O$.

Löst man die Säure in Ammoniak auf, so scheidet sich in der Kälte nach kurzem Stehen, beim Erwärmen momentan ein aus flimmernden, messinggelben Blättchen bestehender Niederschlag aus, welcher das Imid der Pyrensäure darstellt und die Formel $C_{15}H_7O_3N = C_{15}H_6O \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix} > NH$ besitzt.

Hintz beobachtete bereits, dass die ammoniakalische Lösung des Körpers $C_{15}H_6O_4$ schon beim Stehen an der Luft einen schweren, gelben Niederschlag als Product der Einwirkung abscheidet; dieser gelbe Niederschlag ist nichts anderes als das erwähnte Imid, dessen Bildung ohne Betheiligung der Luft erfolgt.

Dasselbe ist auch die Ursache, dass Hintz in seiner Baryumverbindung einen in keinem einfachen Verhältniss zum Körper $C_{15}H_6O_4$

stehenden Metallgehalt fand; er stellte die Verbindung durch Auflösen des Pyrensäureanhydrids in Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum dar; als wir nach dieser Vorschrift verfahren, erhielten wir fast die gleichen Procentzahlen für Baryum wie Hintz, die auch wir in keine Beziehung zur Pyrensäureformel bringen konnten; als wir aber das Ammoniak als Lösungsmittel vermieden und durch Natriumhydrat ersetzten, zeigte der nun gefundene Baryumgehalt, dass an Stelle zweier Wasserstoffatome in der Pyrensäure ein Baryumatom getreten, letztere also zweibasisch ist; die Bestimmung des Silbers im Silbersalz, das ebenfalls unter Ausschluss von Ammoniak dargestellt wurde, bestätigte die Bibasicität. Wendet man Ammoniak zur Darstellung der Salze an, so bildet sich Pyrensäureimid und der Metallgehalt wird in Folge dessen zu niedrig gefunden.

Die Function des Sauerstoffatoms, das der in der Pyrensäure, $C_{13}H_6O \begin{cases} COOH & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$ enthaltenen Atomgruppe $C_{13}H_6O$ angehört, stellten wir durch die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin und salzsaurem Hydroxylamin fest, welche in der neutralen Alkalisalzlösung¹⁾ der Pyrensäure — nahezu momentan — prächtig krystallisirende, gefärbte Niederschläge erzeugen; daraus ergibt sich die Anwesenheit eines Carbonyls und die Pyrensäureformel löst sich auf in die Zeichen $C_{12}H_6(CO) \begin{cases} COOH & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$.

Liesse sich bezüglich der Stellung dieses Carbonyls zu den Carboxylgruppen der Nachweis führen, dass dasselbe mit einer derselben direct verbunden ist, so nähme die Formel der Pyrensäure die noch präcisere Form $C_{12}H_6 \begin{cases} CO---COOH \\ COOH \end{cases}$ an, in deren Gewande sie als eine α -Keto- α -dicarbonsäure erschiene.

Der Beweis der α -Stellung des Carbonyls zu Carboxylgruppen in Ketonensäuren stützt sich auf eine jüngst von Homolka²⁾ mitgetheilte Beobachtung, der zufolge α -Ketonensäuren sehr leicht Kohlensäure abspalten und daher wie Aldehyde reagiren; so z. B. gegen Dimethylanilin und Chlorzink unter Bildung von Leukobasen der Triphenyl-

¹⁾ Ich habe diese Darstellungsweise von Hydrazin- und Hydroxylamin-derivaten stets mit gutem Erfolg bei Ketonensäuren angewandt, so z. B. diese Berichte XVIII, 2563 und Ann. Chem. Pharm. 229, 150, 155, 158; man setzt zu einer neutralen Salzlösung der Keton- (jedenfalls auch Aldehyd-) Säure salzsaures Hydroxylamin resp. salzsaures Phenylhydrazin; die Ausscheidung der freien Ketoxim- resp. Hydrazinsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, und momentan beim Erwärmen. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 987.

methangruppe. Die Pyrensäure zeigt diese Reaction in der That ebenfalls; mit den genannten Agentien längere Zeit und stark erwärmt, erzeugt sie unter schwacher Kohlensäureentwicklung eine Leukobase, welche durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure und nachheriges Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat in einen tiefgrünen Farbstoff übergeführt wird, der zweifellos zur Gruppe des Rosanilins gehört; eine anscheinende Bestätigung dieser auf die α -Stellung des Carbonyls deutenden Reaction fand sich in dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und essigsäures Natrium, welche bei langem und starkem Kochen ebenfalls unter schwacher Kohlensäureentwicklung einwirken. Obwohl die für α -Ketonsäuren charakteristischen Reactionen auch bei der Pyrensäure zu beobachten sind, sind wir dennoch geneigt, sie nicht als dieser Körperklasse zugehörig zu betrachten; einmal ist die sowohl bei der Einwirkung von Dimethylanilin und Chlorzink, als auch bei derjenigen von Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium eintretende Kohlensäureentwicklung äusserst schwach und nur bei anhaltendem starkem Kochen nachweisbar, während die α -Ketonsäuren sehr leicht, oft schon in der Kälte unter Kohlensäurebildung reagiren; dann aber spricht die Natur der Phenylhydrazinverbindung, die aus der Pyrensäure entsteht und die in der folgenden Mittheilung näher charakterisirt werden soll, entschieden gegen die Auffassung als α -Ketodicarbonsäure.

Das im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der Pyrensäure beweist, dass ihr die Formel $C_{12}H_6(CO)\left\{\begin{array}{l} COOH \text{ (1)} \\ COOH \text{ (2)} \end{array}\right.$ zu geben ist; die Auflösung des Atomcomplexes $C_{12}H_6(CO)$ soll den Gegenstand der in kurzer Zeit folgenden Mittheilung bilden¹⁾.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, auf eine im vergangenen Jahre veröffentlichte Untersuchung über das Chrysen (Diese Berichte XVIII, 1931) hinzuweisen, deren Abschluss mir bisher wegen Mangel an Material unmöglich war; ich würde den Herren Fachgenossen, die mir eine Quelle für Chrysen verschaffen könnten, zu grossem Dank verpflichtet sein.

Bamberger.