

366. Eug. Bamberger und C. Burgdorf: Zur Kenntniss des Chrysens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

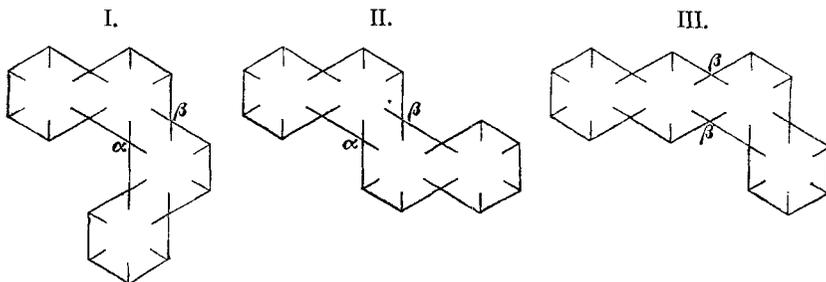
(Eingegangen am 18. Juli.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche gehören einer noch un abgeschlossenen Arbeit an, deren Ziel die Erforschung der Constitution des Chrysens ist. Wenn wir dieselbe — entgegen unserer ursprünglichen Absicht — in unfertiger Form zur Veröffentlichung bringen, so ist daran lediglich der Uebertritt des Einen von uns in die industrielle Praxis und die dadurch entstehende Unterbrechung der nahezu abgeschlossenen Untersuchung Schuld.

Der Andere von uns hat bereits vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit J. Kranzfeld ¹⁾ auf analytischem Wege festgestellt, dass der Bauplan, welcher dem Chrysen zu Grunde liegt, derselbe sein müsse wie derjenige des Phenanthrens. Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich offenbar nur durch das Material, aus welchem ihr Moleculargebäude aufgeführt ist.

Dass dieses Material aus Benzol- und Naphtalinringen besteht, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den pyrogenen Synthesen hervor, welche Graebe und Bungener ²⁾ und neuerdings auch Krämer ³⁾ zur Darstellung des Chrysens geführt haben. Man kann heut zu Tage kaum darüber im Zweifel sein, dass das Chrysen sich nur dadurch vom Phenanthren unterscheidet, dass es an Stelle des einen Benzolkerns einen Naphtalincomplex enthält. Wo indess die Bindestellen dieser beiden Systeme zu suchen sind, mit anderen Worten, in welches von den drei Schemen die zu-

sammengezogene Formel des Chrysens, $\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_4 - \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$, aufzulösen ist,



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1931.

²⁾ Diese Berichte XII, 1078.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 84.

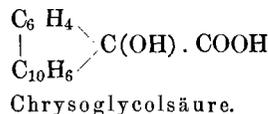
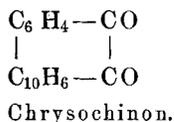
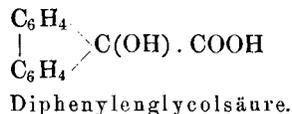
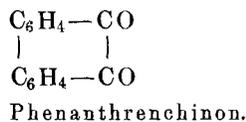
darüber lässt sich vor der Hand nichts Bestimmtes sagen — ausser etwa, dass nach allen unseren Erfahrungen über die Chemie des Naphtalins, welches der Bildung von $\beta_1\beta_2$ -Derivaten besonders abgeneigt zu sein scheint, die dritte Formel geringere Wahrscheinlichkeit für sich hat als die anderen.

Wenn Liebermann ¹⁾ die zweite bevorzugt, so ist das der Ausdruck persönlicher Ueberzeugung, für welchen indess keine experimentellen Anhaltspunkte vorliegen. Man thut daher gut, bis auf Weiteres

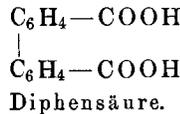
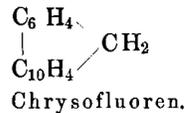
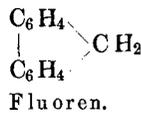
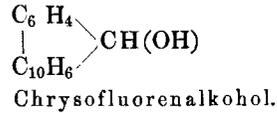
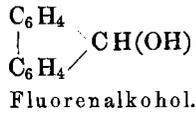
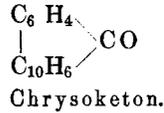
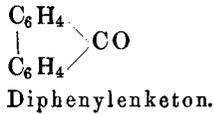
das zusammengezogene Symbol $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \qquad | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$ zu benutzen.

Die im Folgenden skizzirten Versuche haben bestätigt, was bereits diejenigen von Bamberger und Kranzfeld ergeben hatten: dass die schrittweise Niederlegung des Moleküls beim Chrysen in gleicher Weise möglich ist wie beim Phenanthren. Indess müssen wir doch darauf hinweisen, dass das Chrysen dem Analytiker seine destructive Thätigkeit erheblich mehr erschwert als das Phenanthren. Man wird aus den verhältnissmässig geringen Resultaten, welche wir zu verzeichnen haben, gewiss nicht die viele Mühe und Zeit erkennen, welche aufgewendet werden mussten, um in den Besitz derselben zu gelangen. Methoden, welche beim Phenanthren bequem und schnell zum Ziele führen, versagten hier entweder gänzlich oder eigneten sich doch nicht zur praktischen Benutzung und die meisten Abbaureactionen verliefen bei so hohen Temperaturen und unter so reichlicher Harzbildung, dass die Ausbeuten recht unbefriedigende waren.

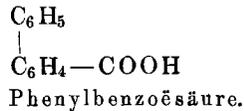
Die Versuche von Bamberger und Kranzfeld hatten zu einer Reihe von Derivaten des Chrysochinons geführt, deren Parallelismus mit denen des Phenanthrenchinons auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres Verhaltens nicht zweifelhaft sein konnte:



¹⁾ Liebermann und Spiegel, diese Berichte XXII, 136; Liebermann und Witt, diese Berichte XX, 2444. Die Frage nach der Natur der Valenzen kommt dabei natürlich nicht in Betracht.



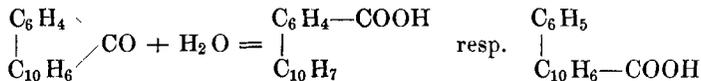
?



?

In dieser Tabelle vermisst man auf der rechten Seite zwei Glieder: die der Diphensäure und der Phenylbenzoësäure entsprechenden Säuren des Chrysens. Die erstere hat sich trotz zahlreicher Bemühungen aus dem Grunde nicht erhalten lassen, weil die in Anwendung gebrachten Oxydationsmittel bei ihrem Angriff auf die Carbonyle des Chrysochinons auch das Naphtalinsystem in Mitleidenschaft ziehen.

Dagegen ist es gelungen, durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Chrysoketon (oder auch auf Chrysochinon) das Analogon der Phenylbenzoësäure zu erhalten:

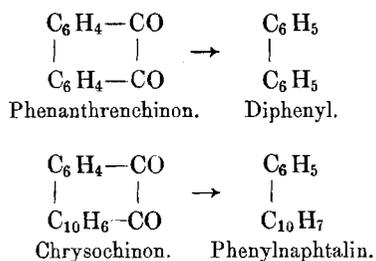


Welche dieser beiden Formeln — ob die einer Naphtylbenzoësäure oder die einer Phenylnaphtoësäure — unserer vorläufig als »Chrysen-säure« zu bezeichnenden Säure zukommt, müssen wir dahingestellt sein lassen. Unsere Versuche deuten übrigens darauf hin, dass die Carbonylbrücke, welche Phenyl und Naphtyl im Chrysoketon verbindet, je nach der Wahl des Sprengmaterials auf der einen oder auch auf der anderen Seite abgebrochen werden kann, so dass der Experimentierende nach Belieben Naphtylbenzoësäure oder Phenylnaphtoësäure wird erhalten können.

Man brauchte nur einer dieser beiden Säuren die Elemente der Kohlensäure zu entziehen — und man wäre zum Mutterkohlenwasserstoff des Chrysens und damit zur gesuchten Constitutionsformel gelangt. Diese Versuche sind indess bisher ohne Erfolg geblieben. Die durch Kalischmelze aus dem Chrysoketon hervorgehende Chrysensäure entlässt ihr Carboxyl erst bei so hoher Temperatur, dass der entstehende Kohlenwasserstoff sogleich weiterer Zersetzung zum Opfer fällt und Veranlassung zur Bildung eines unentwirrbaren Gemischs verschiedenartiger Körper wird, unter welchen die Muttersubstanz des Chrysens — wenn überhaupt noch darunter vorhanden — nur unter Aufwendung sehr beträchtlicher Quantitäten der schwer zugänglichen Chrysensäure isolirt werden könnte.

Die zweite Säure, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei etwa 180° aus Chrysoketon erhalten worden ist, kann dagegen in ziemlich glatter Weise in den zugehörigen Kohlenwasserstoff übergeführt werden. Wir haben dieselbe indess bisher nur in sehr kleinen Quantitäten und daher nicht in genügend reinem Zustande unter Händen gehabt. Sollte sich unsere Vermuthung, dass hier die isomere Chrysensäure vorliegt, bestätigen, so wäre die Chrysenfrage voraussichtlich in kurzer Zeit gelöst. Es handelte sich nur darum, den daraus durch Kalkdestillation zu erhaltenden Kohlenwasserstoff in grösserer Menge zu bereiten und seine chemische Natur festzustellen — ein, wie wir vermuthen, unschwer zu lösendes Problem, das so bald als möglich in Angriff genommen werden soll.

Nach den älteren Untersuchungen von Graebe¹⁾ und E. Schmidt²⁾ scheint es allerdings, als könne die Constitutionsfrage des Chrysens in sehr viel einfacherer Weise erledigt werden. Beide Forscher haben durch Destillation von Chrysochinon über Natronkalk einen Kohlenwasserstoff der Formel C₁₆H₁₂ vom Schmelzpunkt 104 bis 105° erhalten, von dessen Bildung sie vermuthen, dass sie analog derjenigen des Diphenyls aus Phenanthrenchinon erfolgt:



¹⁾ Diese Berichte VI, 66; VII, 782.

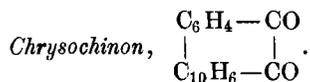
²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 235.

Mit der Natur dieses Kohlenwasserstoffes wäre auch die des Chrysens erkannt. Es handelte sich nur um die Frage: ist derselbe α - oder β -Phenylnaphtalin?

Bevor wir uns entschlossen, den mühsamen Umweg über das Chrysoketon und die daraus zu gewinnenden Säuren einzuschlagen, haben wir natürlich die Versuche von Graebe und von Schmidt wiederholt. Dabei kamen wir aber zu der Ueberzeugung, dass der experimentelle Theil der Frage doch nicht so einfach liegt, als nach den Arbeiten dieser Forscher vermuthet werden könnte. Obwohl unsere Versuche in ziemlich grossem Maassstab angestellt wurden, gelang es nicht, aus dem Product der Destillation von Chrysochinon über Natronkalk einen einheitlichen Körper von den angegebenen Eigenschaften zu isoliren. Wir haben die Kohlenwasserstoffe, welche bei der offenbar sehr complicirt verlaufenden Reaction entstehen, durch Dutzende von Krystallisations- und Sublimationsversuchen in zahlreiche Fractionen zerlegt, ohne dass es gelingen wollte, auch nur an einem einzigen Körper — ausser etwas Chrysen — die Kriterien eines chemischen Individuums mit voller Sicherheit festzustellen. Anscheinend constante Schmelzpunkte haben auch wir beobachtet; indess zeigte sich auf Grund fortgesetzter Krystallisationsversuche, dass dieselben nur zeitweise stehen geblieben waren, um bei weiterer Reinigung regelmässig wieder anzusteigen.

Wir können daher die Angaben von Graebe und von Schmidt, dass bei der Destillation von Chrysochinon über Natronkalk ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Phenylnaphtalins und dem Schmelzpunkt 104—105° entsteht, nicht bestätigen.

Das Folgende enthält eine Uebersicht über die von uns gewonnenen Resultate; ein abgerundetes Bild der analytischen Untersuchungen des Chrysens soll später in den Annalen der Chemie gegeben werden, wenn das letzte Ziel dieser Untersuchungen erreicht sein wird.



Zur Darstellung dieses Körpers sind verschiedene Vorschriften gegeben worden; wir können folgende als zweckmässigste empfehlen:

50 g Chrysen werden fein gepulvert und mit einem Kilo Eisessig zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Derselbe wird in einem Rundkolben zum Sieden erhitzt und allmählich — so, dass 8—10 Stunden dazu gebraucht werden — mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 1000 g Eisessig versetzt. Die Reaction verläuft ruhig und glatt, wenn man jedesmal mit dem Zusatz neuer Chromsäure wartet, bis die

früher eingetragene vollständig reducirt ist. Die Menge des Chinons erreicht unter diesen Umständen 96—97 pCt. der Theorie. Einhalb bis Dreiviertel scheiden sich beim Erkalten der Lösung in prachtvollen, orangerothern Prismen ab, der Rest wird theils durch Abdestilliren der Mutterlauge, theils durch Ausfällen mit Wasser und Auswaschen mit verdünnter Sodalösung erhalten. Diese gefällten Parteen sind wesentlich heller gefärbt¹⁾.

Die Menge des Oxydationsmittels ist übrigens nicht von erheblicher Bedeutung, da Chrysochinon von Chromsäure nur langsam — unter Phtalsäurebildung — angegriffen wird.

Leichter unterliegt es dem Angriff von übermangansaurem Kalium, wenn man es in amorpher Form zur Anwendung bringt. 5 g Chinon wurden in 75 g conc. Schwefelsäure gelöst, durch Wasser in amorphem, eigelben Flocken ausgefällt, mit Soda ausgewaschen, mit einer Lösung von 10 g Aetzkali in 100 g Wasser zum Sieden erhitzt und unter fleissigem Schütteln mit 6 g feingepulvertem Kaliumpermanganat portionenweise versetzt. Neben unverändertem Chinon war nichts als Phtalsäure nachzuweisen, welche in Form ihres bei 128° schmelzenden Anhydrids isolirt wurde.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die Lauge sehr viel concentrirter angewendet wurde, liess nach Verbrauch von 3.5 g Permanganat neben Phtalsäure eine zweite, gelbgefärbte Säure erkennen, deren Alkalisalze in Alkalien ziemlich schwer löslich sind. Sie entstand aber in zu geringer Menge, als dass eine gründliche Untersuchung möglich gewesen wäre.

¹⁾ Dass das Chrysochinon ein Orthodiketon ist, habe ich schon früher gezeigt (diese Berichte XVIII, 865, 1932). Unter anderem hatte ich auch mit

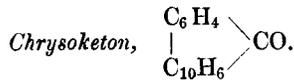
Kranzfeld das Chrysotoluazin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{N} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}-\text{N} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$, dargestellt, in

Folge eines Versehens aber in unserer Publication nicht erwähnt. Derselbe Körper ist dann zwei Jahre später von Liebermann und Witt (diese Berichte XX, 2444) beschrieben worden. Kranzfeld's und meinen Notizen entnehme ich nachträglich Folgendes: 2 g Chrysochinon werden in Eisessig gelöst und mit 1 g Tolylendiamin (in Alkohol gelöst) versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Azin in gelben Flocken durch Wasser ausgefällt. Durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Alkohol nimmt es die Form gelber, glänzender Nadeln vom F. P. 176° an.

0.0717 g gaben 5.5 ccm Stickstoff. $b = 720$ mm. $t = 21^\circ$.

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
N 8.14	8.26 pCt.

Bamberger.



Dieser, dem Diphenylenketon entsprechende, Körper ist schon von Bamberger und Kranzfeld sowohl aus Chryso-glycolsäure als aus Chrysochinon erhalten, aber nicht genauer untersucht worden. Da derselbe nähere Aufschlüsse über die Natur des Chrysens zu geben versprach, haben wir ihn in grösserer Menge bereitet, indem wir uns des folgenden, sehr empfehlenswerthen Verfahrens bedienen:

1 Theil fein gepulvertes Chrysochinon wird mit 7.5 Theilen Bleiglätte innig gemischt, scharf getrocknet und auf dem Verbrennungssofen möglichst rasch destillirt. Im Interesse der Reinheit des Reaction-products, sowie der Ausbeute ist es vorthailhaft, die Operation unter einem Druck von etwa 50 mm Quecksilber und unter gleichzeitigem Durchleiten eines durch eine Capillare eintretenden Luftstroms auszuführen. Das Gemenge wurde in das beiderseits offene Verbrennungsröhr in einem zu diesem Zwecke angefertigten Kupferschiffchen von 40 cm Länge eingeführt, welches etwa 70 g Substanz aufzunehmen im Stande war. Auf diese Weise lassen sich leicht 20 Destillationen an einem Tage unter Benutzung desselben Glasrohres ausführen. Die Ausbeute erreicht 70—75 pCt. der Theorie.

Das Keton sublimirt zum Theil in Gestalt eines feinen, hellgelben Krystallpulvers, zum Theil erstarrt es aus dem Schmelzfluss in prachtvollen, langen Nadeln von rubinrother Farbe. Durch Sublimation (mit dem sehr empfehlenswerthen Brühl'schen Apparat¹⁾) oder durch Krystallisation aus Alkohol ist es leicht zu reinigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 132.5°; also 2.5° höher als Bamberger und Kranzfeld, denen nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, angegeben haben.

Wir erhielten das Keton bisweilen in dünnen, seideglänzenden Nadeln von goldgelber Farbe, bisweilen jedoch in dickeren, orangerothen Prismen; beide Modificationen zeigten sich chemisch identisch und schmolzen genau gleich. Hr. Prof. Groth, welcher die mikroskopische Untersuchung dieser Krystalle mit gewohnter Liebenswürdigkeit übernahm, stellte fest, dass beide Formen auch krystallographisch identisch sind, und dass der Unterschied in der Farbe auf den Pleochroismus der Substanz zurückzuführen ist. Er theilte uns mit:

»Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man feinere goldgelbe oder dickere, orangerothe Krystalle. Beide sind Nadeln des rhombischen Systems mit lebhaftem Pleochroismus, der bei beiden Formen derselbe ist; nur bei den

¹⁾ Diese Berichte XXII, 238.

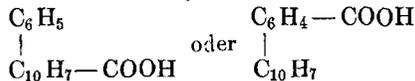
dickeren sind die Farben (für Schwingungen parallel der Längsaxe grünlich gelb, quer orangeroth) intensiver. Auch mikroskopisch lässt sich das absolut gleiche Schmelzen beider constatiren, so dass an ihrer Identität kein Zweifel ist.

Aus dem Schmelzfluss erstarrt das Chrysoketon stets zu den compacten, orangerothern Nadeln, während es durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung in dünneren, goldgelben Krystallen erhalten wird.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe auf; durch Wasser wird es unverändert gefällt. Gegen Kaliumpermanganat und gegen Salpetersäure zeigte es sich sehr widerstandsfähig.

Sein Verhalten gegen schmelzendes und alkoholisches Kali wird unten erwähnt werden.

Chrysensäure



Mit diesem Namen bezeichnen wir das Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Chrysochinon. Da die Darstellung desselben eine etwas subtile Operation ist, so geben wir die ausführliche Vorschrift:

50 g Aetzkali werden mit 5 g Wasser im Oelbade zusammengesmolzen und portionenweise unter fleissigem Umrühren 5 g feingepulvertes Chrysochinon eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur innerhalb 225 bis 230° bleibt¹⁾. Die Operation nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Nach Zusatz der letzten Chinontheile erhält man die Schmelze noch eine halbe Stunde auf der bezeichneten Temperatur. Die erkaltete, grobkörnige, schwarzgrüne Masse wird mit Wasser aufgenommen, mit etwa 45 g engl. Schwefelsäure annähernd neutralisirt (man verhindere dabei durch fleissiges Rühren die Abscheidung harziger Säurepartikeln) und siedend heiss filtrirt. Der Rückstand wird noch mit einem halben Liter Wasser aufgeköcht und das Filtrat mit dem ersten vereinigt. (Auf dem Filter hinterbleibt eine grünliche Masse — vielleicht ein Salz des Chrysohydrochinons resp. Chinhydrons — welche sich an der Luft bräunt und allmählich die Eigenschaften des (amorphen) Chrysochinons annimmt; denn sie löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und liefert, mit Bleioxyd destillirt, Chrysoketon.) Die schwach alkalischen Filtrate werden durch Einengen von der Hauptmasse des Kaliumsulfats befreit und dann unter Kühlung mit Schwefelsäure versetzt. Die Chrysensäure scheidet sich nun in harzigen, gelblichen Flocken

¹⁾ Das Chinon wird zwar schon bei 180° angegriffen, doch nur langsam.

ab. Zur Reinigung wird sie wiederholt aus Benzol krystallisirt oder besser in das gut krystallisirende Baryumsalz verwandelt.

Chrysen säure schmilzt bei 186.5° und stellt atlasglänzende, silberweisse Blättchen dar, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht, etwas schwieriger in Ligroin und nur wenig in Wasser lösen. Beim Erhitzen auf 200° wird sie von verdünnter Schwefelsäure reichlich aufgenommen und beim Erkalten in Naphtalin-ähnlichen Blättchen unverändert wieder abgetrennt.

0.1299 g gaben 0.3878 g Kohlensäure und 0.0653 g Wasser.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ O ₂		Gefunden
C	82.2	81.45 pCt.
R	4.85	5.60 »

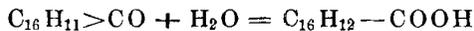
Die Säure bildet sich vermuthlich aus Chrysoketon, welches das erste Product der Einwirkung sein dürfte. Für diese Auffassung spricht die Thatsache, dass Chrysen säure nahezu quantitativ aus Chrysoketon und schmelzendem Kali entsteht (s. unten).

Chrysen saures Baryum, C₃₄H₂₂O₄Ba + H₂O, entlässt sein Krystallwasser selbst bei 130° nur langsam und krystallisirt in sternförmigen Aggregaten silberglänzender Nadeln, welche sich leicht in Wasser auflösen. Beim Erhitzen färbt es sich grünlich, um beim Anfeuchten wieder seine weisse Farbe anzunehmen.

0.1565 g verloren bei 130° 0.0040 g Wasser, 0.2384 g gaben 0.0844 g Baryumsulfat.

Ber. für C ₃₄ H ₂₂ O ₄ Ba + H ₂ O		Gefunden
H ₂ O	2.77	2.56 pCt.
Ba	21.11	20.82 »

Dass die Chrysen säure als Phenylnaphtoesäure oder als Naphtylbenzoësäure anzusprechen ist, geht aus ihren nahen Beziehungen zum Chrysoketon hervor, welche sich experimentell auf zweierlei Art nachweisen lassen. Zunächst daran, dass letzteres fast glatt im Sinne der Gleichung:



in Chrysen säure übergeht, wenn es in schmelzendes Kali eingetragen wird. Auf 2.5 g Keton wurden 25 g Aetzkali und 5 g Wasser verwendet und im Uebrigen verfahren, wie es oben beim Chinon auseinandergesetzt ist. Die gebildete Chrysen säure wurde sowohl als solche als auch in Form ihres Baryumsalzes identificirt.

Umgekehrt lässt sich die Säure wieder glatt in das Keton zurückverwandeln; man braucht sie zu dem Zweck nur in (der 30fachen Menge) kalter englischer Schwefelsäure auflösen. Trägt man die tiefbraune Flüssigkeit dann in eiskaltes Wasser ein, so scheiden sich die gelben Flocken des Chrysoketons aus, welches nach ein bis zwei-

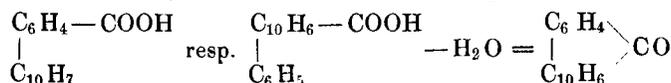
maliger Krystallisation aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 132.5° zeigte und folgende analytischen Zahlen lieferte:

0.1121 g gaben 0.3624 g Kohlensäure und 0.0491 g Wasser.

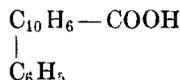
	Berechnet für C ₁₇ H ₁₀ O	Gefunden
C	88.68	88.17 pCt.
H	4.35	4.86 »

Das Keton ist ausserordentlich schwer verbrennlich; man muss die Substanz, mit Bleichromat gemischt, längere Zeit der stärksten Hitze des Verbrennungsofens aussetzen und thut gut, nicht viel mehr als 0.1 g Substanz anzuwenden.

Diese Reaction, welche durch die Gleichung



auszudrücken ist, vollzieht sich in analoger Weise bei der gleichartig construirten Phenylbenzoësäure; auch diese verliert nach Graebe's Beobachtungen¹⁾ unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure die Elemente des Wassers und geht in Diphenylenketon über. Der Umstand, dass in unserem Falle die Schwefelsäure bereits in der Kälte leistet, was sie gegenüber der Phenylbenzoësäure erst bei höherer Temperatur vermag, deutet vielleicht darauf hin, dass die Chrysensäure keine carboxylirte Benzoësäure, sondern eine substituirte Naphtoësäure,



ist, welche voraussichtlich leichter als jene zur Ketonbildung befähigt sein dürfte. Zur Entscheidung dieser Frage sind weitere Versuche erforderlich.

Unsere Bemühungen, die Chrysensäure in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoff überzuführen und damit einen Einblick in die Construction des Chrysenmoleküls zu gewinnen, sind leider erfolglos geblieben.

Als wir ein Gemenge von einem Theil des Calciumsalzes mit sechs Theilen Aetzkali bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Verbrennungsofen destillirten, ging ein krystallinisch erstarrendes Gemenge verschiedener Körper über, welches neben Chrysoketon eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von ähnlichem Verhalten enthielt, wie die aus Chrysochinon und Natronkalk entstehenden. Bei den geringen Mengen, mit welchen wir operirten, war es nicht möglich, auch nur einen einzigen in reinem Zustand herauszuarbeiten. Offenbar vollzieht sich die Decarboxylierung erst oberhalb des Zersetzungspunktes des zu erwartenden Phenylnaphtalins.

¹⁾ Diese Berichte XX, 847.

Destillation des Baryumsalzes oder der freien Säure mit trockenem Barythydrat führte ebenso wenig zum Ziel wie die Anwendung von Natriumalkoholat¹⁾; letzteres auch dann nicht, als wir — um ein inniges Gemenge zu erhalten — die Chrysensäure in alkoholischem Natriumäthylat auflösten und durch Destillation vom Lösungsmittel befreien.

Verdünte Schwefelsäure liess die Säure selbst bei 200° unverändert.

Isochrysensäure (?).

Mit diesem Namen bezeichnen wir vorläufig eine Säure, welche ebenfalls aus Chrysoketon und Aetzkali erhalten wird, wie die Chrysensäure — nur mit dem Unterschiede, dass letzteres in alkoholischer Lösung und bei 170° zur Einwirkung gelangt.

1 g Chrysoketon, 0.25 g Kali und 10 g Alkohol werden 8 bis 10 Stunden auf 170° und zum Schluss noch kurze Zeit auf 190—195° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine nahezu klare, schwach gelbliche Lösung dar, welche neben geringen Mengen unveränderten Ketons das Kalisalz einer organischen Säure enthält. Zur Isolirung derselben wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt; beim Ansäuern des Filtrats fällt die Säure in gelblichen, krystallinischen Flocken aus, welche durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryum- oder in das schwerer lösliche Calciumsalz gereinigt werden.

Die Säure löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien und ist nur schwer in krystallisirtem Zustand daraus abzuschneiden; auch von Wasser wird sie merklich aufgenommen. Die Neigung zum Verharzen erschwert ihre Reindarstellung.

Da wir dieselbe bisher nicht in völlig reinem Zustande unter Händen gehabt haben, verzichten wir auf weitere Angaben.

Erwähnenswerth ist, dass sie — im Gegensatz zur Chrysensäure — in ziemlich glatter Weise einen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit trockenem Kalkhydrat liefert, welcher bereits nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 181.5° zeigte. Er löst sich in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem und stellt silberweisse, atlasglänzende Blättchen dar. Seine Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Die weitere Untersuchung wird an diesem Punkte einzusetzen haben.

Da wir auch Versuche angestellt haben, durch Oxydation eines hydroxyilirten Chrysens unser Ziel zu erreichen, so seien folgende Substanzen erwähnt, welche uns zur Bereitung desselben dienen.

¹⁾ May, diese Berichte XXII, 2133.

Mononitrochrysen, $C_{18}H_{11} \cdot NO_2$

ist zwar schon von Liebermann und E. Schmidt¹⁾ dargestellt worden, jedoch nach unzweckmässigen Methoden. Ersterer, welcher mit Salpetersäure und Alkohol nitrirte, konnte nur gelbes, also unreines Chrysen und auch dies nur zum kleinen Theil in Nitrochrysen überführen. Schmidt erhielt zwar durch Erwärmen mit Salpetersäure (V.-G. 1.25) reichlich Nitrochrysen, dasselbe zeigte jedoch geringe Krystallisationsfähigkeit, so dass es nöthig war, es zunächst zwischen Uhrgläsern zu sublimiren und die so erhaltenen Nadeln dann aus Benzol umzukrystallisiren.

Leicht und schnell kann Mononitrochrysen nach folgendem Verfahren bereitet werden: 10 g Chrysen werden mit 100 g Eisessig fein verrieben und mit 4.5 g Salpetersäure (V.-G. 1.415) einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Je feiner vertheilt der Kohlenwasserstoff, um so glatter die Reaction. Schliesslich ist die Masse rein gelb geworden. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig ist sie leicht zu reinigen.

Die Eigenschaften des Nitrochrysens, welches als einziges Reactionsproduct erhalten wurde, stimmen mit den Angaben Schmidt's überein. Nur den Schmelzpunkt fanden wir statt bei 209° bei 205.5°; vielleicht ist die Schmidt'sche Zahl corrigirt.

0.1388 g lieferten 6.90 ccm Stickstoff, $b = 710.4$, $t = 23^{\circ}$.

Ber. für $C_{18}H_{11}(NO_2)$	Gefunden
N 5.13	5.15 pCt.

Um einen Anhaltspunkt in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe zu gewinnen, unterwarfen wir das Nitrochrysen der Behandlung mit Chromsäure und Eisessig und erhielten daraus, indem wir eine Lösung von 1 Theil Chromsäure in 10 Theilen Eisessig allmählich in eine kochende Mischung von 1 Theil Nitrochrysen in 20 Theilen Eisessig eintrugen und im Uebrigen wie bei der Darstellung des Chrysochinons verfahren, ein in orangerothern glänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrochrysochinon, welches mit *o*-Toluylendiamin ein Azin, mit Triamidobenzol ein Eurhodin, mit Alkohol und etwas Kali die Bamberger'sche Reaction gab, sich in concentrirter Schwefelsäure kornblumenblau löste, kurz die grösste Aehnlichkeit mit dem Chrysochinon erkennen liess. Die Schlüsse, welche sich daraus in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe im Nitrochrysen ergeben, liegen bei Bevorzugung der Chrysenformel I²⁾ auf der Hand.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 281; Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 158, 306.

²⁾ Siehe den Anfang dieser Mittheilung.

Amidochrysen, $C_{18}H_{11} \cdot NH_2$

ist vor uns noch nicht erhalten worden¹⁾. Zur Darstellung desselben wurden 10 g Nitrochrysen in siedendem Eisessig gelöst, auf einmal 7 g Zinngranalien und dann tropfenweis concentrirte Salzsäure hinzugegeben, bis die über dem krystallisirten Niederschlage des bald sich ausscheidenden Zinndoppelsalzes stehende Flüssigkeit farblos ist. Durch Kochen des Doppelsalzes mit verdünnter Natronlauge erhält man die freie Base, welche zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt wird; es scheidet sich dann das Chlorhydrat als krystallinische Fällung ab, aus welcher durch Alkalien das Amidochrysen leicht regenerirt werden kann.

Zink und Salzsäure als Reductionsmittel zu verwenden, ist nicht empfehlenswerth, da dadurch Veranlassung zur Bildung harziger Nebenproducte gegeben wird, welche die Reinigung der Base erschweren.

Das Amin wird aus seinen Salzen in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers abgeschieden, welches sich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, noch leichter in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwieriger in Ligroin und gar nicht in Wasser mit prächtig blauvioletter Fluorescenz löst. Die Lösungen nehmen beim Stehen und schneller noch beim Erwärmen braune Farbe an; daher ist umkrystallisirtes Amin stets schwach chokoladefarben. Weiss erhält man es nur durch Zerlegen seiner Salze mit Alkalien. Es schmilzt bei 199° .

0.2061 g gaben 11.0 ccm Stickstoff, $b = 712$, $t = 18^{\circ}$.

I. 0.1686 g gaben 0.5492 g CO_2 und 0.0863 g N_2O ,

II. 0.1080 g » 0.3514 g CO_2 und 0.0557 g H_2O .

	Ber. für $C_{18}H_{11} \cdot NH_2$	Gefunden		
N	5.78	5.77	—	— pCt.
C	88.88	—	88.83	88.74 »
H	5.35	—	5.70	5.74 »

Mit Diazobenzolsulfosäure combinirt sich Amidochrysen zu einem himbeerrothen, in wässrig-alkoholischer Lösung schön blau fluorescirenden Farbstoff.

Das Chloroplatinat, $(C_{18}H_{11}NH_2)_2PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Aminlösung in gelben, krystallinischen Flocken aus.

0.0565 g gaben 0.0123 g Platin.

	Ber. für $C_{18}H_{26}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	21.75	21.77 pCt.

Das Chlorhydrat und Sulfat des Amidochrysens sind sowohl in Wasser wie in Alkohol und den organischen Solventien nahezu unlöslich, so dass man anfangs im Zweifel ist, ob man eine Base unter Händen hat. Das Sulfat löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1006.

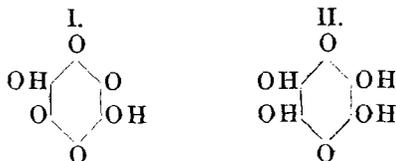
Das Verhalten des Amidochrysens gegen salpetrige Säure, welches nicht normal zu sein scheint, bedarf eingehenderen Studiums. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure auf 170° wird ein Oxychrysen erhalten, das bisher nicht eingehender studirt werden konnte.

387. F. Kehrman: Zur Constitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe.

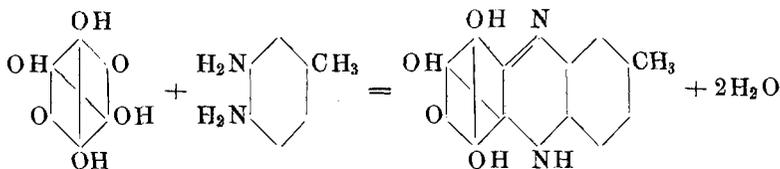
(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Mittheilung über Chinonimide und Amidochinone.

Vor längerer Zeit¹⁾ haben Nietzki und Kehrman die Einwirkung von Ortho-toluylen-diamin auf Rhodizonsäure I. und Tetroxy-chinon II. studirt



und gefunden, dass sich beide Oxy-chinone leicht mit 1 Molekel des Diamins zu Azin-Derivaten condensiren. Von der Rhodizonsäure war ein solches Verhalten zu erwarten, da sie zu den Orthochinonen gehört. Etwas räthselhaft blieb jedoch die Thatsache, dass auch das Tetroxy-chinon, welches wohl ohne Zweifel ein Para-chinon ist, sich genau ebenso leicht mit *o*-Diaminen condensirt wie die Rhodizonsäure, und dass ferner das Condensationsproduct aus Tetroxy-chinon durch Oxydation unter Verlust zweier Wasserstoffatome in das Derivat der Rhodizonsäure verwandelt wird. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde die Annahme gemacht, dass bei der Einwirkung des Diamins auf Tetroxy-chinon zugleich mit einem Chinon-Sauerstoff ein benachbartes Hydroxyl substituirt werde, dass also die Condensation nach folgendem Schema stattfände:



¹⁾ Diese Berichte XX, 322 und 3150.