

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

622. Peckolt, Theodoro e Gustavo. Historia das plantas medicinaes e uteis. 5^o fasciculo. Rio de Janeiro 1893.
731. Ostwald, Wilhelm. Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. 1. Lfrg. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
I. V.:
W. Will.

Mittheilungen.

181. C. Graebe: Ueber Chrysen und Chrysofluoren.

(Eingegangen am 27. März.)

Nachdem Möhlau und Berger¹⁾ im vergangenen Jahr das α -Phenylnaphtalin als flüssigen Körper erhalten hatten, war auch die Frage nach der Natur des von mir vor zwanzig Jahren aus dem Chrysochinon dargestellten Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, nicht mehr zweifelhaft; derselbe konnte nur noch dem β -Phenylnaphtalin entsprechen. Die Abweichungen in den Schmelzpunkten 104—105^o, wie ich es beobachtet, während Zincke 101—102^o und Möhlau und Berger 102^o, angeben sind nicht bedeutend. Dass Bamberger und Burgdorf denselben Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk nicht erhalten hatten, schien mir nicht dagegen zu sprechen, da bei derartigen Reactionen häufig die Qualität des Natronkalks von Einfluss ist und da ich nicht nur bei der Analyse sondern auch bei den Dampfdichtebestimmungen²⁾ mit der Formel, $C_{16}H_{12}$, übereinstimmende Werthe gefunden hatte. Ferner war auch J. Schmidt unabhängig von mir zu demselben Resultat gelangt. Ich hatte mir nach dem Erscheinen der Arbeit von Möhlau und Berger vorgenommen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, aber vorher zu versuchen, die Constitution des Chrysens vollkommen aufzuklären. Inzwischen haben Bamberger und Chattaway³⁾ gleichfalls aus Chrysochinon beim Destilliren mit Natronkalk unter vermindertem Druck β -Phenylnaphtalin erhalten und durch einen directen Vergleich die Identität mit dem von Möhlau und Berger dargestellten, controlirt. Bei einer Wiederholung meiner früheren Versuche konnte ich

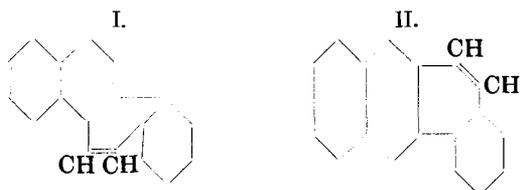
¹⁾ Diese Berichte 26, 1198.

²⁾ Diese Berichte 7, 782.

³⁾ Diese Berichte 26, 1748.

auch bei normalem Druck das Auftreten von β -Phenylnaphtalin von Neuem constatiren.

In Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Darier habe ich mir nur die Aufgabe gestellt, die synthetischen Versuche über Chrysen wieder aufzunehmen und, wenn möglich, mit Hülfe derselben die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs definitiv festzustellen. Wie Bamberger und Chattaway in ihrer letzten Publication anführen, bleibt jetzt noch die Frage zu entscheiden, welche Stellung die beiden Kohlenstoffatome, welche die Ringbildung zwischen dem Naphtalin und dem Benzol bewirken, einnehmen und ist nur die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln zu treffen.



Wir haben nun zuerst versucht, das vom Chrysen sich herleitende Chrysofluoren, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$, synthetisch darzustellen, um zu entscheiden, ob das Methylene eine α - oder β -Stellung des Naphtalins ersetzt, wodurch auch obige Frage über die Constitution des Chrysens sich entscheiden lässt.

Isochrysofluoren (1,2 oder 1,8-Naphtylenphenylenmethan).

Um zu prüfen, ob das Methylene der α -Stellung entspricht, wurde α -Benzylnaphtalin durch eine glühende Röhre geleitet. Das erhaltene Product wurde fractionirt destillirt, und der bei 360—400° destillirende Antheil in die Pikrinsäureverbindung übergeführt. Dieses durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und durch Ammoniak zersetzt, lieferte einen bei 76° schmelzenden Kohlenwasserstoff, welcher in kaltem Alkohol wenig und leicht in heissem löslich ist und in Blüten krystallisirt.

Die Analyse entspricht der Formel $C_{17}H_{12}$.

Ber. Procente: C 94.40, H 5.60,
Gef. » » 94.18, » 5.58.

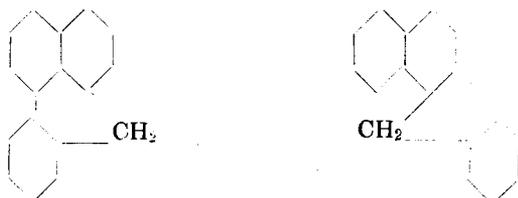
Die Pikrinsäureverbindung ist gelblichroth, ist beständig gegen Alkohol und schmilzt bei 122.5°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: Pikrinsäure 51.46.
Gef. » » 51.41.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhält man einen rothen Körper, der schwierig fest wird und einen niedrigen Schmelzpunkt hat. Die Analyse stimmte annähernd auf ein Keton, $\frac{C_{10}H_6}{C_6H_4} > CO$.

Bei obiger Synthese des Isochrysofluorens haben wir das Auftreten eines mit dem Chrysofluoren identischen Körpers nicht beobachtet. Das so erhaltene Resultat lässt es nun wenig wahrscheinlich erscheinen, dass das Chrysofluoren sich vom α -Benzylnaphtalin herleite und dass also das Chrysen nach Formel I. zusammengesetzt sei. Immerhin entscheidet dasselbe die Frage nicht endgültig, da das Isochrysofluoren ebenso gut ein 1.8 wie ein 1.2-Derivat des Naphtalins sein kann.



Synthese des Chrysofluorens.

Um weiteres Material zur Beurtheilung des Chrysens zu erhalten, haben wir alsdann das β -Benzylnaphtalin der pyrogenen Reaction unterworfen. Um letzteres sicher frei von beigemengtem α -Benzylnaphtalin zu haben, wurde es durch Reduction von β -Naphtylphenylketon mittels Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Durch eine rothglühende Glasröhre geleitet und das Product fractionirt, erstarrte der zwischen 370—400° übergegangene Antheil. Wiederholt aus Alkohol krystallisirt, schied es sich in farblosen Bättchen aus, welche bei 186—187° schmolzen. Nach Bamberger und Kranzfeld schmilzt Chrysofluoren bei 187—188°. Der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff wurde mit Eisessig und Natriumbichromat erwärmt und dadurch in eine ziegelrothe Substanz verwandelt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet sie mikroskopische Nadeln und schmilzt bei 130°. Chrysoketon hat dieselbe Farbe, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt vollkommen rein bei 132.5°; anfangs hatten Bamberger und Kranzfeld auch den Schmelzpunkt bei 130° gefunden. Demnach erscheint es mir kaum zweifelhaft, dass der aus β -Benzylnaphtalin durch pyrogene Synthese entstandene Kohlenwasserstoff wirklich mit Chrysofluoren identisch ist.

Dasselbe Chrysofluoren haben wir auch aus den höher schmelzenden Antheilen des Products isolirt, welches aus Chrysochinon und Natronkalk entsteht. Eine ältere Probe, welche bei 186—188° schmolz, hatte früher Zahlen gegeben, welche der Formel $C_{17}H_{12}$

entsprechen (Gef. C 94.53 und H 5.89). Wir haben auch dieses oxydirt und gleichfalls ein Oxydationsproduct erhalten, welche beim Umkrystallisiren ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 130° liefert.

Dieser aus Chrysochinon erhaltene Kohlenwasserstoff und der synthetisch dargestellte hatten genau dasselbe Aussehen.

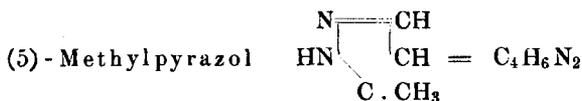
In Folge dieser Resultate glaube ich die zweite der obigen Chrysenformeln als die wahrscheinlichste erklären zu dürfen. Immerhin halte ich es für wichtig, dieses Ergebniss noch weiter zu controliren und habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Darier das Studium der Chrysensynthese von Graebe und Bungener wieder aufgenommen. Wir sind damit beschäftigt, sowohl das α - wie das β -Naphthylphenyläthan vollkommen rein darzustellen und dann jedes derselben der pyrogenen Reaction zu unterwerfen. Im Laufe des Sommersemesters hoffen wir über diese Versuche berichten zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

182. R. v. Rothenburg: Ueber (5) - Methylpyrazol.

(Eingegangen am 21. März.)

Das Studium des (3)-Methylpyrazolons¹⁾ aus Hydrazinhydrat und Acetessigester veranlasste mich gelegentlich die Einwirkung von Acetessigaldehyd auf Hydrazinhydrat zu studiren, die zum



führte, dass bereits früher von G. Marchetti²⁾ erhalten wurde, dessen Angaben ich völlig bestätigt fand.

Man giebt zu einer wässrigen Lösung von Acetessigaldehyd-Natrium die berechnete Menge Hydrazinacetat und etwas Alkohol. Es tritt gelinde Selbsterwärmung ein; nach einigem Erwärmen bis zum Sieden, lässt man erkalten, versetzt mit viel Soda und schüttelt das Oel mit Aether aus. Das Pyrazol siedet bei etwa 200° und bleibt auch bei 0° flüssig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$.

	Procente:	34.1,
Gef.	»	34.6.

¹⁾ Dissertation, Kiel 1892.

²⁾ G. Marchetti, Atti d. R. Lincei Rndct. 1892, I Sem. 356—362. Gazz. chim. 22,2, 359—367. Diese Berichte 25, Ref. 744.