

**47. K. Dziewoński und S. Suknarowski:  
Über eine neue Dehydrogenisationsmethode. Synthesen von  
Dekacyclen, Fluorocyclen und Chloren, einem grünen Kohlen-  
wasserstoff.**

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 26. November 1917.)

Die pyrogene Autodehydrogenisation von Acenaphthylen,  $C_{12}H_8$ , führt, wie dies hier vor kurzem<sup>1)</sup> mitgeteilt wurde, zu den zwei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen: dem Dekacyclen (Tri-naphthylenbenzol)  $C_{36}H_{18}$  (Schmp. 387°) und dem Fluorocyclen (Tetra-naphthylen-cyclo-octadien)  $C_{48}H_{28}$  (Schmp. 396°). Die Verbindungen bilden sich andererseits direkt aus dem Acenaphthen<sup>2)</sup>,  $C_{12}H_{10}$ , der Muttersubstanz des Acenaphthylens, wenn man es mit Schwefel bei höherer Temperatur (270—290°) erhitzt. Während aber beide Reaktionen das Dekacyclen in reichlicher Ausbeute (25—35 %) liefern, eignen sie sich wenig für die Darstellung des Fluorocyclens und zwar wegen der geringen Ausgiebigkeit an diesem und der Schwierigkeit, es aus den Gemischen mit dem ihm in Bezug auf die Löslichkeit sehr ähnlichen Dekacyclen zu isolieren. Es schien uns nun von Wichtigkeit, eine andere, mehr ausgiebige Darstellungsmethode des wegen seiner prächtigen Fluorescenz und des vielkernigen Molekelbaues so ausnehmend interessanten Kohlenwasserstoffs aufzufinden. Ein richtiger Weg dazu ließ sich durch die Einwirkung von Bleioxyd auf das Acenaphthen einschlagen. Dieses Oxydationsmittel diente bereits früher A. Behr und W. A. van Dorp<sup>3)</sup> (1873) zu einer Dehydrogenisation von Acenaphthen, bei der durch ein kurz dauerndes, aber starkes Erhitzen mit Bleioxyd der genannte farblose Kohlenwasserstoff in das gelbe, um zwei Wasserstoffatome ärmere Acenaphthylen umgewandelt wurde.

Die nämliche Wirkung konnte aber später<sup>4)</sup> ohne Bleioxyd auf pyrogenem Wege erzielt werden; durch bloßes Leiten der Acenaphthendämpfe durch die bis zur Rotglut erhitzten Röhren gelang

<sup>1)</sup> B. 47, 1679 [1914].

<sup>2)</sup> B. 36, 963 [1903]; 47, 1687 [1914] Fußnote.

<sup>3)</sup> B. 6, 753 [1873].

<sup>4)</sup> K. Dziewonski und Z. Leyko: Über die Dehydrogenisation des Acenaphthens. (Eine vorläufige Mitteilung.) Bull. intern. der Akad. der Wissensch. Krakau 1916, 159. S. auch B. 45, 2493 [1912].

es einem von uns nicht nur das Acenaphthylen in sehr guter Ausbeute darzustellen, sondern auch noch einige dunkelrote Nebenprodukte der Reaktion, sogenannte Oxo-pyracene, nebst ihrer Muttersubstanz, dem Pyracen,  $C_{26}H_{24}$ , einem in der Hitze sehr leicht veränderlichen und sich prachtvoll rot färbenden Kohlenwasserstoff (Schmp.  $252^{\circ}$ ) zu fassen.

Wir fanden nun neuerdings eine neue Art der Anwendung von Bleioxyd für die Zwecke der Dehydrogenisation, die uns ganz andere, als die früher von den genannten Forschern erzielten Resultate ergab. Es wurde nämlich versucht, das Acenaphthen, statt es über das stark erhitze Bleioxyd destillieren zu lassen, damit bei mäßiger Hitze ( $300-380^{\circ}$ ) unter Druck in geschlossenen Röhren mehrere Stunden lang zusammen zu erhitzen. Als die Hauptprodukte dieser mit reichlicher Ausscheidung von Wasser und metallischem Blei verbundenen Reaktion erhielten wir statt des Acenaphthylens zwei hochmolekulare Kohlenwasserstoffe: das Dekacyclen und Fluorocyclen, und zwar vorwiegend das eine oder das andere, je nach den Bedingungen des Erhitzens, in einer Ausbeute von 25—35 % des angewandten Acenaphthens; als ein Nebenprodukt der Einwirkung gelang es uns aber, außerdem noch eine überaus interessante, bisher bei keiner der zahlreichen bekannten Dehydrogenisationsreaktionen des Acenaphthens bzw. des Acenaphthylens bemerkte, prächtig grüne Substanz zu isolieren. Ihre Reindarstellung, speziell Absonderung von Fluorocyclen und einem anderen, ihr hartnäckig anhaftenden, gelben, amorphen Begleitkörper bereitete uns beträchtliche Schwierigkeiten; sie gelang jedoch durch eine vielmals wiederholte Behandlung des Rohprodukts mit kaltem Benzol bzw. einem Gemisch von Ligroin und Benzol und Krystallisation aus dem letzteren kombinierten Lösungsmittel. Es ist ein in verdünnten Lösungen gegen Licht stark empfindliches, dunkel- bzw. fast schwarz-grünes Produkt, das bei  $265^{\circ}$  zusammenschrumpft (ohne zu schmelzen) und sich in Aceton und Ligroin äußerst schwer, in Benzol dagegen sehr leicht mit rein grüner Farbe löst. Da es sich als ein Kohlenwasserstoff der empirischen Formel  $C_{48}H_{26}$  erwies und somit den ersten bekannten Repräsentanten dieser Farbe und Körperklasse vorstellt, wird es von uns, analog der Benennung Fluoren, Chloren bezeichnet.

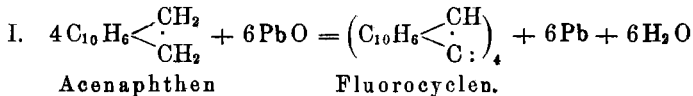
In der weiteren Bearbeitung der bisher erzielten und unten eingehender beschriebenen Reaktionsergebnisse werden neue Versuche über die chemische Natur der neu dargestellten Kohlenwasserstoffe, sowie über die neue und so viel versprechende Dehydrogenisationsmethode angestellt.

## Versuchs-Teil.

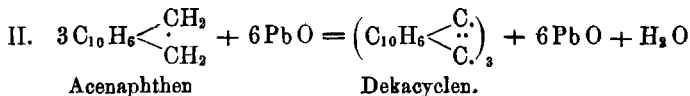
## Die Einwirkung von Bleioxyd auf das Acenaphthen.

Die neue, von uns angewandte Methode der Einwirkung von Bleioxyd auf das Acenaphthen bietet der früheren von Dorpschen gegenüber insofern Vorteile, als sie beliebige Mengen der reagierenden Stoffe auf bestimmte Temperatur beliebig lange Zeit zusammen zu erhitzen gestattet, ohne daß dabei der sonst sehr leicht sublimierende Kohlenwasserstoff aus der Reaktionsmasse im Laufe des Erhitzens durch Ausdestillieren, wie dies sonst in offenen Gefäßen der Fall wäre, entweicht und verloren geht. Auf diese Weise läßt sich ein Zusammenschluß von verschiedenen, mehr oder weniger dehydrogenisierten Acenaphthenresten unter Bildung von komplizierten, ringförmigen Komplexen herbeiführen. So wurden von uns, entsprechend den Bedingungen der Temperatur, Dauer des Erhitzens und Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien, sei es das Fluorocyclen und das Chloren, sei es das Dekacyclen, als die wichtigsten Produkte der Reaktion isoliert.

Was die Bildung von Fluorocyclen anbelangt, so erfolgt sie am ausgiebigsten, wenn man Bleioxyd (auch Mennige oder Bleisuperoxyd) in fast berechneten Mengen auf das Acenaphthen bei einer 340° nicht übersteigenden Temperatur längere Zeit (etwa 20 Stunden lang) in geschlossenen Röhren einwirken läßt. Die betreffende Reaktion wird wohl durch folgende Gleichung (I) am besten erklärt:



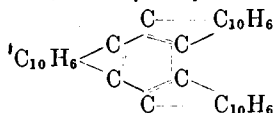
Wird dagegen das Gemisch der reagierenden Stoffe (Bleioxyd im Überschuß) stärker (auf 380° etwa) und kürzere Zeit erhitzt, so bildet sich vorwiegend das Dekacyclen, ein Vorgang, der sich wieder durch eine andere Reaktionsgleichung (II) als eine weitergehende Dehydrogenisation veranschaulichen läßt.



Das dritte Reaktionsprodukt schließlich, das Chloren, stellt seiner Zusammensetzung, speziell dem Wasserstoffgehalt  $(\text{C}_{24}\text{H}_{12})_n$  nach, einen mittleren, zwischen dem Fluorocyclen  $(\text{C}_{24}\text{H}_{14})_2$  und dem Dekacyclen  $(\text{C}_{12}\text{H}_6)_3$  stehenden Dehydrogenisationsabkömmling des Acenaphthens dar; seine Bildung findet dementsprechend bei ähnlichen Bedingungen, wie die des Fluorocyclens, nur durch kürzeres Erwärmen auf etwas höhere Temperatur (350°) statt.

Bei allen den Vorgängen bleiben stets beträchtliche Mengen Acenaphthen zum Schluß der Reaktion unverändert, ein Gleichgewichtszustand, der durch die Rückwirkung der gebildeten Produkte, wie Wasser, Blei und ungesättigten Kohlenwasserstoffe bedingt ist. Um nun die Ausbeute an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen zu erhöhen, empfiehlt es sich, das gebildete Wasser während des Erhitzens wenn auch nur teilweise zu beseitigen. Dies geschieht so am besten, daß man von Zeit zu Zeit die Flammen des Schießofens abstellt und, nachdem die Temperatur auf etwa  $100^{\circ}$  gesunken ist, den Wasserdampf aus den Glasröhren unter Abschmelzen der Capillare austreten läßt, worauf nach dem Zuschmelzen wieder erhitzt werden kann.

### 1. Dekacyclen (Trinaphthylen-benzol) $C_{36}H_{18}$ .



Dieser prächtig bronzegelbe, wasserstoffärmste aromatische Kohlenwasserstoff gehört dank seiner leichten Darstellungsweise zu den synthetisch zugänglichsten Repräsentanten der betreffenden Körperklasse. Er wurde von dem einen von uns zuerst durch eine Dehydrogenisation mittels Schwefels aus Acenaphthen, dann durch Erhitzen des Acenaphthylens bezw. seines Polymeren auf eine Temperatur von  $280^{\circ}$  (unter Druck) neben dem Fluorocyclen in sehr reichlicher Ausbeute erhalten. Ein so günstiges synthetisches Ergebnis steht wohl im Einklang mit der Baeyerschen Spannungstheorie, welche die Bildung eines sechsgliedrigen Atomringes, wie hier des Benzolringes, als neben den fünfgliedrigen am meisten begünstigt bei den Ringschluß-Reaktionen betrachtet. Der Kohlenwasserstoff ließ sich nun auch bei unserer Dehydrogenisationsmethode, als das Endprodukt der energischen Wirkung von Bleioxyd auf das Acenaphthen, bei folgenden Bedingungen sehr ausgiebig darstellen:

10 g Acenaphthen werden mit 3.5 g Bleioxyd in einer etwa 50—60 cm langen dickwandigen Einschmelzröhre, wie bei der Carius-Methode, eingeschmolzen und in einem Schießofen 3—4 Stunden lang auf  $370\text{—}380^{\circ}$  erhitzt. Das nach dieser Zeit erhaltene Reaktionsprodukt stellt eine zusammen mit Blei und Bleioxyd erstarrte Schmelze dar. Sie wird durch Abgießen vom reichlich gebildeten Wasser befreit und nach einander mit siedendem Alkohol, kaltem und heißem Benzol, schließlich siedendem Cumol behandelt. Durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Alkohol wird das unveränderte Acenaphthen aufgelöst, während das Behandeln mit kaltem Benzol grünlich-braune

amorphe Verunreinigungsprodukte zu entfernen gestattet; in siedendem Benzol löst sich dann meistens Fluorocyclen neben etwas Dekacylen, im Cumol schließlich die Hauptmasse des letzteren Kohlenwasserstoffs auf. Aus den heißen durch Filtrieren von Blei und unverändertem Bleioxyd getrennten Auszügen in Benzol und Cumol krystallisiert nach Erkalten das rohe Dekacylen als eine goldgelbe, voluminöse Substanz und wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Cumol bezw. Nitrobenzol solange gereinigt, bis eine Krystallprobe, unter dem Mikroskop geprüft, neben charakteristischen langen, bronzegelben Nadeln keine kleinen, hellgelben Tafeln bezw. Rhomboederkrystalle von Fluorocyclen mehr aufweist. Die auf diese Weise isolierte Substanz: goldgelbe, flache Nadeln, stellt allen ihren Eigenschaften, wie z. B. dem Schmp. ( $387^{\circ}$ ), der Löslichkeit, der rotvioioletten Verbindung mit Pikrinsäure und schließlich der Zusammensetzung nach, das völlig reine Dekacylen dar.

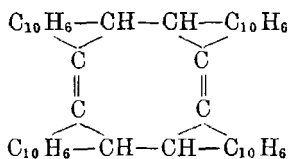
0.1083 g Sbst.: 0.3797 g  $\text{CO}_2$ , 0.0394 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ . Ber. C 96.00, H 4.00.

Gef. » 95.62, » 4.08.

Die Ausbeute an dem so gewonnenen Kohlenwasserstoff betrug etwa 30—35 % des zur Reaktion angewandten Acenaphthens.

Fluorocyclen (Tetranaphthylen-cyclo-octadien)  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}$ .



Der wegen seiner ausnehmend starken und schönen Fluorescenz, sowie seiner mehrkernigen Struktur so genannte Kohlenwasserstoff bildet eine der interessantesten hochmolekularen Verbindungen. Seine Synthese gelang zuerst dem einen von uns durch Erhitzen des Acenaphthylens auf  $280^{\circ}$  in geschlossenen Röhren. Es wurde auch neben Acenaphthen, Polyacenaphthylen und Dekacylen durch eine ähnlich ausgeführte Autodehydrogenisation von dem Diacenaphthylen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Heptacyclenen) und zwar mit etwas besserer Ausbeute, als von dem Acenaphthylen ausgehend, erhalten. Das Fluorocyclen bildet sich weiter, wie unsere neueren Versuche festzustellen gestatten, neben Dekacylen, wenn das Acenaphthen mit Schwefel bei einer Temperatur von  $270$ — $290^{\circ}$  zusammen verschmolzen wird; aus der erhaltenen Schmelze läßt sich das Fluorocyclen durch Ausziehen mit heißem Benzol, als darin etwas leichter als Dekacylen löslich, mit einer Ausbeute von etwa 5 % des angewandten

Acenaphthens, isolieren. Seine ausgiebigste (bis 25 %) aber und bequemste Darstellungsweise ist die im Folgenden beschriebene Einwirkung von Bleioxyd auf das Acenaphthen:

10 g Acenaphthen werden im Gemisch mit 30 g Bleioxyd (bezw. entsprechend kleinerer Menge Mennige oder Bleisuperoxyd) in einer zugeschmolzenen Röhre im Schieföfen bis 330—340° etwa 20 Stunden lang erhitzt. Alle 5—10 Stunden wird auf 110° erkalten gelassen, die Röhrencapillare in der Flamme durch Abschmelzen geöffnet und das gebildete Wasser als Dampf ausgelassen; nach Zuschmelzen kann weiter erhitzt werden. Nach vollendetem Erhitzen, Erkalten und Öffnen der Röhre wird die erhaltene Schmelze ebenso, wie bei der bereits beschriebenen Isolierung von Dekacyclen, nacheinander mit Alkohol, kaltem bezw. siedendem Benzol und schließlich Cumol mehrmals behandelt.

Die Hauptmenge Fluorocyclen geht beim Auskochen mit Benzol und Cumol in Lösung und scheidet sich aus den betreffenden Auszügen nach Verdunsten des Lösungsmittels in Form eines gelben, mikrokrySTALLINISCHEN, glänzenden Niederschlages aus. Das letztere, noch mit kleinen Mengen Dekacyclen verunreinigte Produkt wird aus siedendem Xylol oder Cumol unter Zugabe von etwas Tierkohle solange umkrystallisiert, bis in einer unter dem Mikroskop geprüften Krystallisationsprobe keine bronzegelben Nadeln von Dekacyclen zwischen den hellgelben, feinen Fluorocyclen-Krystallen mehr festzustellen sind. Man erhält so, mit 25 % Ausbeute, das reine, mit dem aus Acenaphthen bezw. Acenaphthylen auf andere Weise gewonnenen, völlig identische Fluorocyclen. Es stellt ein feines, je nach der Krystallgröße, hell- bis orangegelbes, krystallinisches Pulver vor, das, wie man mikroskopisch feststellen kann, aus kleinen, aber prächtig ausgebildeten, sehr stark lichtbrechenden, rhomboederartigen Krystallen besteht.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Stefan Kreutz (Krakau) verdanken wir folgende Mitteilung über die krystallographische Beschaffenheit des Fluorocyclens:

An den Krystallen des Fluorocyclens herrschen gewöhnlich drei ein Parallelepiped bildende Flächenpaare vor, die einen rhomboederartigen Habitus bestimmen. Die zwischen den Kanten der Rhombusflächen gebildeten Winkel wurden zu ca. 70° und 110°, an anders ausgebildeten, mehr spitzen Krystallen zu annähernd 48° und 132° gemessen.

Größere Krystalle erweisen sich meist als Zwillinge, wobei die Zwillingenahnt annähernd parallel der kürzeren Diagonale der rhombusartigen Flächen verläuft. Die Substanz ist optisch anisotrop, stark lichtbrechend und weist eine hohe Doppelbrechung auf. Die Auslöschungsrichtungen liegen meist schief gegen die Krystallkanten.

Im konvergenten Licht zeigen die Krystalle das Verhalten eines optisch zweiachsigen Krystalles mit einem ziemlich großen Achsenwinkel. An

den Krystallflächen beobachtet man das Bild einer optischen Achse und der Mittellinie  $a$ , die scheinbar erste Mittellinie ist. Pleochroismus sehr deutlich. Farbe der Richtung:  $c$  = gelb bis bräunlich gelb,  $b$  = fast farblos.

Das optische und geometrische Verhalten spricht für die Zuweisung der Krystalle zum triklinen Krystallsystem, obgleich das monokline System nicht ausgeschlossen, wenn auch wenig wahrscheinlich erscheint.

Das Fluorocyclen schmilzt scharf bei  $396-397^{\circ}$  und bildet somit den höchstschmelzenden, bekannten Kohlenwasserstoff. Es ist in Alkohol, Äther fast unlöslich, in siedendem Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich; am leichtesten, obwohl auch nicht leicht, löst es sich in heißem Cumol und Nitrobenzol. Seine verdünnten Lösungen sind fast farblos und zeichnen sich durch eine prachtvoll schöne und starke violette Fluorescenz aus. Brom wirkt auf das in Chloroform suspendierte Fluorocyclen zuerst, besonders in der Kälte, addierend; denn ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff geht dabei die ungelöste Substanz völlig in Lösung, um sich nach einigen Minuten, sofort aber nach Erwärmen, unter starker Ausscheidung von Bromwasserstoff-Dämpfen in Form von citronengelbem, krystallinischem Pulver als ein Dibromsubstitutionsprodukt wieder auszuscheiden.

0.1054 g Sbst.: 0.3683 g  $\text{CO}_2$ , 0.0442 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ . Ber. C 95.30, H 4.65.

Gef. » 95.36, » 4.64.

Das Fluorocyclen verhält sich wie ein typisch aromatischer Kohlenwasserstoff; es läßt sich nitrieren, sulfonieren usw., nur geht es mit Pikrinsäure keine Verbindung ein. Nachdem es jetzt dank der neuen Methode leicht zugänglich geworden ist, wird es möglich sein, ein eingehenderes Studium über seine Struktur und seine Derivate vorzunehmen.

#### Chloren, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$ .

Als Nebenprodukt der eben beschriebenen Darstellung von Fluorocyclen bildet sich eine in Alkohol äußerst schwer, in Benzol dagegen sehr leicht, denn bereits in der Kälte lösliche Substanz, die den Lösungen des rohen Schmelzproduktes eine intensiv grüne bzw. bei Gegenwart von braungelben Verunreinigungssubstanzen eine olivengrüne Farbe verleiht. Wird das Erhitzen des Acenaphthens mit Bleioxyd (im Verhältnis 1:3) auf ähnliche Weise, wie bei der Darstellung von Fluorocyclen in zugeschmolzenen Röhren, bei einer Temperatur von etwa  $350^{\circ}$ , nur kürzere Zeit (5—8 Stdn. lang) vorgenommen, so resultiert eine Schmelze, die verhältnismäßig am reichlichsten den grünen Körper enthält. Sie wird zuerst mit Alkohol ausgekocht, um das unveränderte Acenaphthen möglichst vollständig zu entfernen, und

der Rückstand mit einem Gemisch von Ligroin und Benzol (1:1) in der Kälte nochmals behandelt, wodurch die grüne Substanz in Lösung geht. Die erhaltenen Auszüge werden zusammengebracht und zwecks Absonderung der gelben Beimengungen nach und nach eingedampft, bis sich die grüne Substanz aus dem Rückstande freiwillig auszuschcheiden beginnt; dann fällt man den in der Lösung verbliebenen Rest mit Ligroin aus. Durch ein derartiges, mehrfach wiederholtes Lösen des Produktes im Gemisch von Ligroin und Benzol, Filtrieren, Eindampfen der Lösung und Ausscheiden der Substanz aus den letzten Eindampf-Laugen gewinnt man einen sich mit immer reinerer, tief grüner Farbe lösenden Körper, während die ihm hartnäckig anhaftenden, schmutzig gelben Begleitstoffe als schwerer löslicher im Laufe des Lösens bzw. Eindampfens abgeschieden und durch Abfiltrieren abgesondert werden. Verbleibt schließlich beim Auflösen des gereinigten Produktes in einer kalten Mischung von Ligroin und Benzol kein gelber Rückstand mehr, und bemerkt man schließlich durch Vergleich zweier letzter, gleich verdünnter Lösungsproben, daß durch Wiederholen der Reinigungsoperation kein Fortschritt mehr in der Reinheit der grünen Farbe zu erreichen ist, so krystallisiert man die Substanz aus siedendem Aceton oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin (1:4) um. So rein dargestellt, bildet der Kohlenwasserstoff in trockenem Zustande ein dunkelgrünes Pulver, das aus kleinen, grünen, in dünnen Schichten durchsichtigen Schuppen besteht und keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist (es fängt an, bei 265° zusammenzuschrumpfen, ohne bei 300° deutlich zu schmelzen). Es ist in Alkohol, Äther fast unlöslich, in Aceton, Ligroin, Chloroform löst es sich nur schwer, sehr leicht dagegen in kaltem Benzol und anderen Mitteln von aromatischem Charakter. Die lufttrockne, aus Benzol ausgeschiedene Substanz enthält stets beträchtliche Menge dieses Mittels, wie dies durch Erhitzen bei 110—120° aus dem Gewichtsverlust festgestellt wurde.

0.2077 g Subst. verloren bei 120° 0.0089 g am Gewicht.

Gef. 4.27 % Benzolgehalt.

Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz:

0.1015 g Subst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.0661 g Subst.: 0.2320 g CO<sub>2</sub>, 0.0265 g H<sub>2</sub>O. — 0.0982 g Subst.: 0.3440 CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 94.68, H 4.32.

Gef. » 94.92, 95.73, 95.53, » 4.45, 4.45, 4.36.

Aus den obigen Analysenzahlen ergibt sich die empirische Formel (C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>)<sub>n</sub> bzw. die kleinste C<sub>48</sub>H<sub>26</sub>.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit olivgelber Farbe in der Kälte auf. Ihre verdünnten Lösungen in Benzol



oder anderen organischen Mitteln zeichnen sich durch eine sehr reine, tief-grüne Farbe aus; konzentrierte dagegen zeigen ein interessantes Farbenspiel: während sie im reflektierten bzw. schwachen, durchgehenden Licht rein grün sind, erscheinen sie, im intensiven, durchgehenden Licht betrachtet, purpurrot; werden die ersteren einem starken Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt, so schlägt ihre grüne Farbe, wahrscheinlich infolge einer Oxydation der Substanz, in eine bräunlich-rote um.

Charakteristisch ist schließlich das Absorptionsspektrum des Chlorens, das von uns bisher nur im sichtbaren Gebiet näher betrachtet wurde. Es besteht aus drei Streifen verschiedener Breite und Intensität:

1. einem sehr dunklen und scharf begrenzten:  $\lambda = 648-600 \mu\mu$ ,
2. einem anderen, dem ersteren nächstliegenden, viel helleren und schmäleren:  $\lambda = 550-546 \mu\mu$ ,
3. dem dritten, sehr breiten und schwachen, das sich von  $\lambda = 490 \mu\mu$  bis an die Grenze des sichtbaren Violets erstreckt.

Bei weniger intensiver Beleuchtung fallen die beiden ersteren Streifen zusammen, indem sie ein breites, von  $\lambda = 648 \mu\mu$  bis  $552 \mu\mu$  sich erstreckendes Absorptionsband mit einer bei  $\lambda = 568 \mu\mu$  deutlich erkennbaren Abstufungsgrenze bilden. Bei sehr intensiver Beleuchtung (eine elektrische Bogenlampe) bleibt nur ein dunkles Streifen zwischen  $\lambda = 626-600 \mu\mu$  bestehen, während von den beiden anderen nichts mehr zu bemerken ist.

Infolge der langwierigen Reinigungsoperationen, bei denen es uns auch öfters an manchen Lösungsmitteln (wie besonders dem jetzt schwer erhältlichen leichten Ligroin) fehlte, war es uns bisher nicht möglich, eine zur weiteren Erforschung der Konstitution ausreichende Menge völlig reiner Substanz zu beschaffen. Gelingt es uns aber — was wir hoffen —, die Darstellung des grünen Kohlenwasserstoffes derart zu verbessern, daß er sich schon als Reaktionsprodukt frei vom gelben Begleitstoff erweist, so wird man auch bald zur Lösung dieser Frage schreiten können. Wir beabsichtigen zugleich, die hier beschriebene, modifizierte Methode der Anwendung von Bleioxyd als Dehydrogenisationsmittels noch an anderen Kohlenwasserstoffen, außer dem Acenaphthen, zu erproben, denn sie hat uns schon in dem hier erörterten einzelnen Fall dazu verholfen, durch eine Wasserstoffverarmung aus einem bereits so oft untersuchten Ausgangsmaterial, wie das Acenaphthen, wieder zu neuen, in chemischer und physikalischer Hinsicht so interessanten, synthetischen Werten zu gelangen.

Krakau, II. Chemisches Institut der Universität.