

Einfluß von freiem Äthylendiamin auf die Kupfer-Aufnahme der Cellulosefasern im Bodenkörper und auf die in Lösung gehende Cellulose-Menge (Kupfer-Seide); verwendete Cellulose-Menge = 5 mgMol C<sub>6</sub>/100 ccm.

| Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu /100 ccm | en-Konz. in mgMol en/100 ccm | Kupfer-Gleichgew.-Konz. in mgMol Cu /100 ccm | gelöste Cellulose in mgMol C <sub>6</sub> /100 ccm | Kupfer-Aufnahme d. Bodenkörpers in mgMol Cu /mgMol C <sub>6</sub> |
|---|------------------------------|--|--|---|
| 7.48                                      | 0                            | —  | 0  | 0.30  |
| 7.48                                      | 3.08                         | 6.57   | 0  | 0.18  |
| 7.48                                      | 6.16                         | 6.69   | 0  | 0.16  |
| 13.58                                     | 0                            | 13.58  | alles in Lösung                                    |   |
| 13.58                                     | 3.08                         | 12.48  | 2.67   | 0.47  |
| 13.58                                     | 6.16                         | 12.34  | 1.00   | 0.31  |

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme der Cellulosefasern im Bodenkörper und der in Lösung gehenden Cellulose-Menge von der Faserart bei Abwesenheit von Cu(OH)<sub>2</sub> als Bodenkörper; verwendete Cellulose-Menge = 5 mgMol C<sub>6</sub>/100 ccm.

| Faserart             | Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu /100 ccm | Kupfer-Gleichgew.-Konz. in mgMol Cu/100 ccm | gelöste Cellulose in mgMol C <sub>6</sub> /100 ccm | Kupfer-Aufnahme d. Bodenkörpers in mgMol Cu/1 mgMol C <sub>6</sub> |
|----------------------|---|---|--|--|
| Kupfer-Seide . . . . | 13.39                                     | 12.39                                       | 4.10   | 1.10   |
| α-Fibre . . . . .    | 13.37                                     | 11.93                                       | 2.18   | 0.52   |
| Kupfer-Seide . . . . | 20  | —   | alles in Lösung                                    |  |
| Baumwoll-Linters     | 20.10                                     | 16.96                                       | 3.24   | 0.47   |
| „ „                  | 15.09                                     | 12.58                                       | 1.67   | 0.30   |

**333. N. A. Orlow und N. D. Lichatschew:  
Über Berginisation des Anthracens.**

(Eingegangen am 1. August 1930.)

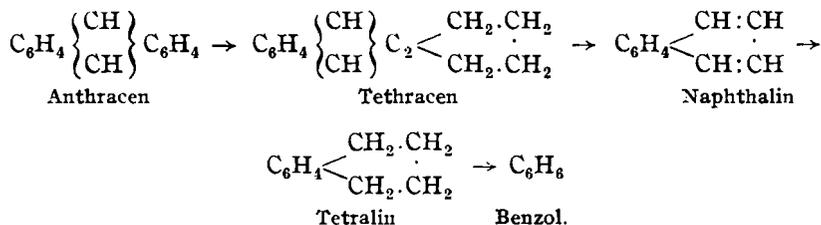
Das Studium der Berginisationsvorgänge individueller organischer Verbindungen hat außer der wichtigen Bedeutung zum Verständnis der Veredungsprozesse technisch wenig verwertbarer Stoffe auch ein bedeutendes theoretisches Interesse, da in dem Reaktionsvorgang eine besondere Art pyrogener Verwandlungen organischer Moleküle vorliegt.

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir die Reaktionen einiger kondensierter Ringsysteme bei der Behandlung unter Wasserstoff-Druck und bei erhöhter Temperatur bereits studiert. Die vorliegende Untersuchung bildet eine Fortsetzung der früheren und behandelt als Objekt das Anthracen. Die Richtung, in der sich das Anthracen verwandeln werde, war im allgemeinen nach der Erforschung seiner destruktiven Destillation mit Aluminiumchlorid und auf Grund analoger Verwandlungen des Phenathrens vorauszu- sehen, dessen Hydride nach Schroeter durch gegenseitige Übergänge mit den Anthracen-hydriden verbunden sind. Liebermann und Spiegel<sup>2)</sup> hatten ebenfalls schon früher bei der Pyrolyse des Perhydro-phenathrens eine Bildung des Anthracens beobachtet.

<sup>1)</sup> B. 60, 1950 [1927], 62, 710 [1929], 62, 719 [1929].

<sup>2)</sup> B. 22, 780 [1889].

Diese Analogien legen die Voraussetzung nahe, daß bei der Berginisation des Anthracens das erste Hydrierungsprodukt — das Tethracen — unter dem Einfluß der hohen Temperatur eine Sprengung seines Tetramethylen-Rings erleiden und Naphthalin nebst seinen Homologen liefern werde, diese sodann wiederum bis zu Tetrahydriden hydriert und gespalten werden, welcher Vorgang endlich zu den Benzol-Kohlenwasserstoffen führt, zu deren Hydrierung schon mächtigere spezifische Katalysatoren erforderlich sind.



Eine ähnliche Reaktionsrichtung findet ebenfalls bei der Oxydation des Anthracens statt, welches nach den Versuchen von Schrader<sup>3)</sup> zugleich mit dem Anthrachinon auch Naphthalin-2,3-dicarbonssäure ergibt.

Die angestellten Versuche bestätigen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung. In der Mischung der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Berginisation des Anthracens in Gegenwart von metallischem Natrium als Katalysator<sup>4)</sup>, erhalten wurde, wurden mit Sicherheit Benzol-Kohlenwasserstoffe (mit einer unbedeutenden Menge von Grenzkohlenwasserstoffen, offenbar Naphthenen), Tetralin, Naphthalin,  $\beta$ -Methyl-naphthalin,  $\beta$ -Äthyl-naphthalin und Tetrahydride der beiden letzteren nachgewiesen.

Zur Untersuchung des unpikrierbaren Anteils der Kohlenwasserstoffe, der den homologen Tetralinen entsprach, wurde das Verfahren ihrer Dehydrierung mit Selen bzw. Schwefel verwendet. Im ersten Falle fand nur eine mäßige Dehydrierung statt; das Dehydrieren mit Schwefel dagegen verlief dem Anschein nach ganz regelmäßig, doch konnten von den Dehydrogenisationsprodukten — Alkyl-naphthalinen — nur sehr geringe Mengen gefaßt werden. Die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe verwandelte sich in eine asphalt-artige Substanz. Da die Dehydrogenisation der Tetrahydride mit Schwefel im allgemeinen ausgezeichnete Resultate gibt, so liegt es nahe, die kleine Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Bildung einer asphalt-artigen Substanz nur auf die Anwesenheit von Paraffinen oder Olefinen in dem zu dehydrierenden Stoffe zurückzuführen<sup>5)</sup>.

Jedoch waren diese Kohlenwasserstoffe in dem untersuchten Produkt nicht vorhanden. Daher setzten wir voraus, daß die anomale Dehydrierung mit der Anwesenheit von Kohlenwasserstoff mit fünfgliedrigen Ringen zusammenhängt, deren Bildung durch die Isomerisation der Tetraline in Hydrindene herbeigeführt werden könnte. Einigen Grund zu dieser Annahme gaben uns die bekannten Beobachtungen über die Isomerisation des Hexamethylens in Methyl-pentamethylen (Baeyer, Kischner, Aschan,

<sup>3)</sup> Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 4, 310 [1919].

<sup>4)</sup> G. Hugel, Proceedings of the II. Internat. Conf. on bitum. Coal II, 491 [1928], Pittsburg.

<sup>5)</sup> Ruhemann, Von den Kohlen und den Mineralölen I, 73 [1928].

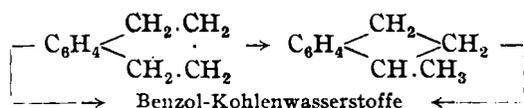
Ipatiew und Dawgelewitsch, Skraup, Lange<sup>6)</sup>). In demselben Sinne spricht auch schon Zelinsky<sup>7)</sup> von der Möglichkeit einer Isomerisation des Dekalins zu Dimethyl-dicyclooctan bei der Herstellung des ersteren aus Naphthalin durch katalytische Verfahren. Natürlich fehlt in dem von uns angeführten Falle die volle Analogie mit den erwähnten Beobachtungen, welche ausschließlich den vollständig hydrierten Benzol-Kern betrafen.

Um die Möglichkeit einer Reaktion Tetralin → Methyl-hydrinden zu prüfen, wurden Versuche mit reinem Tetralin und über sein Verhalten bei der Druck-Erhitzung angestellt. Das Cracken von Tetralin unter Druck ist schon früher untersucht worden. So entdeckten Ssachanen und Tilit-schejew<sup>8)</sup> unter den Crack-Produkten des Tetralins neben dem unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff und dem durch dessen Dehydrierung entstandenen Naphthalin eine bedeutende Menge von Kohlenwasserstoffen, die sie als Benzol-Kohlenwasserstoffe bezeichneten. Ein gleiches Resultat wurde früher von Ipatiew und Kljukwin<sup>9)</sup> bei der Pyrogenisation von Naphthalin in Gegenwart eines gemischten Katalysators unter hohem Wasserstoff-Druck beobachtet.

Das von uns als Produkt der Isomerisation des Tetralins angenommene Methyl-hydrinden konnte sich in der Fraktion bei etwa 190° befinden; sein Brechungsindex und das spezif. Gew. sollten wohl annähernd dieselben wie die des Hydrindens sein und jedenfalls müssen sie sich von den Konstanten der Benzol-Kohlenwasserstoffe mit naheliegender Siedetemperatur wesentlich unterscheiden. Tatsächlich geben die von den obengenannten Verfassern angeführten Konstanten für die Fraktionen 185–195° und 180–191° noch kein Recht, diese Fraktionen als reine Benzol-Kohlenwasserstoffe zu betrachten; sie weisen eher auf eine Beimischung eines kondensierten bicyclischen Kohlenwasserstoffs hin. Aus dem in großer Menge von uns erhaltenen Produkt der Tetralin-Druckerhitzung konnten wir durch sorgfältiges Fraktionieren einige Fraktionen ausscheiden, die frei von Tetralin waren, und die wir in Benzol-Homologe und einen Kohlenwasserstoff, der sich als Methyl-hydrinden erwies, zu zerlegen imstande waren. Da die Berginisation des Anthracens zu hydrierten Naphthalinen und deren Homologen führt, so ist die Anwesenheit von Hydrinden (und substituierten Hydrindenen) in den Reaktionsprodukten leicht erklärlich.

Mit dieser Isomerisation muß man wohl ebenfalls bei der Berginisation von anderen kondensierten Kohlenwasserstoffen (Phenathren, Chrysen usw.) rechnen, bei denen der Übergang zu leichten Ölen durch die Naphthalin-Stufe stattfindet.

Die Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen kann gleicherweise wie infolge des Zerfalls des Tetralin-Moleküls so auch durch Sprengung des Hydrindens geschehen, was schon früher von uns festgestellt wurde.



<sup>6)</sup> Dissertation, Breslau [1929].

<sup>8)</sup> B. 62, 658 [1929].

<sup>7)</sup> B. 57, 2062 [1924].

<sup>9)</sup> B. 58, 1 [1925].

Es erscheint auch möglich, daß sich nicht nur die Naphthalin-hydride in Kohlenwasserstoffe mit fünfgliedrigen Ringen isomerisieren können, sondern daß diese Umlagerung auch den Hydriden der höhermolekularen kondensierten Systeme eigen ist.

### Beschreibung der Versuche.

Die Berginisation des Anthracens geschah in üblicher Weise in einem rotierenden Autoklaven von 3 l Inhalt. Als Katalysator wurden 3% metallisches Natrium zugesetzt. Jede Ladung betrug etwa 250 g Anthracen. Der Wasserstoff-Anfangsdruck war 100 Atmosphären. Nach 3–4 stdg. Erhitzen bei 460–470° wurde der Apparat abgekühlt, der Wasserstoff-Druck aufs neue auf 100 Atm. gebracht, und die Erhitzung dauerte bei fortwährendem Rotieren von neuem 3–4 Stdn. Nach Beendigung des Versuchs war der Druck auf 50–60 Atm. gefallen. Das Reaktionsprodukt erwies sich flüssig, von dunkelbrauner Farbe, mit starker grüner Fluoreszenz. Die Ausbeute des flüssigen Produkts war 80–85%.

Das als Ergebnis einiger Versuche angesammelte Material – im ganzen 760 g – wurde einer Destillation unterworfen. Bei der ersten Destillation erhielten wir folgende Fraktionen: I. 70–200° 125 g; II. 200–280° 540 g + 40 g von den früheren Versuchen, im ganzen 580 g, der Rest war 90 g.

Die niedrigsiedenden Destillate der ersten Fraktion lösten sich in Schwefelsäure nicht vollständig auf, es verblieb eine dünne Schicht, augenscheinlich von Naphthenen. Der übrige Teil der I. Fraktion bestand aus Benzol-Homologen, da er sich vollständig sulfurieren ließ, bei Behandlung mit Salpetersäure eine Mischung von Nitroprodukten lieferte und bei der Permanganat-Oxydation eine Mischung von Benzol-carbonsäuren ergab.

Das Hauptinteresse für die Untersuchung bot die II. Fraktion, welche in pikrierbare und unpikrierbare Kohlenwasserstoffe zerlegt wurde. Bei der Destillation der ersteren wurden folgende Fraktionen gesammelt: 1. 215–225° 90 g; 2. 225–270° 150 g. Die Fraktion 215–225° bestand ausschließlich aus Naphthalin und schmolz schon nach der ersten Krystallisation aus 80-proz. Alkohol bei 80°. Sein Pikrat schmolz bei 149°. Die Fraktion 225–270° wurde durch Destillation in zwei Teile zerlegt. Aus dem ersten Teil, welcher bei 225–245° siedete, wurde ein Pikrat dargestellt, welches nach 5 Krystallisationen aus Alkohol den beständigen Schmp. von 116° zeigte. Durch Zersetzung wurden 50 g  $\beta$ -Methyl-naphthalin erhalten vom Schmp. 32–33°, das durch Überführung in Chinon vom Schmp. 104° charakterisiert wurde; das Chinon wurde weiter nach Madinaweitia<sup>10)</sup> durch Versetzen mit Hydrochinon in ein dunkelrotes Chinhydron vom Schmp. 108.5° übergeführt.

Der zweite, bei 245–270° siedende Teil lieferte ebenfalls ein Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren unscharf bei 72–75° schmolz. Der aus diesem Pikrat ausgeschiedene Kohlenwasserstoff (15 g) wurde bei etwa –20° fest, hatte  $d_0^{19} = 1.0031$ ,  $n_D^{19.5} = 1.60578$  und siedete bei 251–256°.

0.1755 g Sbst.: 0.5952 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O. — 0.8218 g Sbst. in 21.0 g Benzol:  $\Delta = 1.290^\circ$ .

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 92.25, H 7.75, Mol.-Gew. 156. Gef. C 92.07, H 7.82, Mol.-Gew. 155.

Durch Oxydation nach Roux<sup>11)</sup> wurde eine Säure dargestellt, deren Silbersalz einen Silbergehalt von 38.71% ergab. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ag 38.68%.

<sup>10)</sup> C. 1930, I 684.

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 12, 311 [1887].

Somit lag in dem Kohlenwasserstoff  $\beta$ -Methyl-naphthalin vor.

Alle Versuche, in Kohlenwasserstoffen, welche aus den Mutterlaugen der Pikrate regeneriert worden waren, ein disubstituiertes Naphthalin, z. B. 2,3-Dimethyl-naphthalin (Guayen) auszuscheiden, blieben erfolglos. Die Kohlenwasserstoffe aus den unpikrierbaren Fraktionen des Berginisats 200—280° wurden durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt: 195—220° 85 g, 220—265° 150 g. Beide Fraktionen lösen sich vollständig in Schwefelsäure auf und enthalten demzufolge keine Grenzkohlenwasserstoffe. Aus der ersten Fraktion wurde durch sorgfältige Destillation eine Fraktion von der Siedetemperatur 200—210° in einer Menge von 20 g ausgeschieden;  $d_0^{18} = 0.9319$ . Dieses spezif. Gew. ist jedenfalls höher als das der Benzol-Kohlenwasserstoffe.

Die Gegenwart von Naphthalin in den entsprechenden Fraktionen der pikrierbaren Kohlenwasserstoffe ließ die Anwesenheit von Tetralin in der untersuchten Fraktion vermuten. In der Tat wurde beim Durchleiten dieser Fraktion durch eine glühende Röhre Naphthalin und ein Öl von indenartigem Geruch erhalten, welches mit Benzaldehyd das charakteristische Oxybenzyl-benzyliden-inden lieferte.

Die folgende Fraktion 220—265° wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine mit Selen, der zweite mit Schwefel dehydriert wurde. Das Dehydrieren mit Selen geht, offenbar infolge der niedrigen Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe, äußerst langsam vor sich. Nach 20-stdg. Erwärmung stieg das spezif. Gew.  $d_0^{18}$  von 0.9486 nur bis 0.9738. Infolgedessen wurde die zweite Portion, 102 g, mit Schwefel dehydriert. Die Wirkung des Schwefels ist sehr energisch; man beobachtet eine sehr reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und der Geruch weist auch auf den Gehalt von Mercaptanen hin. Das Dehydrieren wurde sehr vorsichtig und unter allmählicher Steigerung der Temperatur, im Laufe von 6 Stdn. bis 240°, ausgeführt, bis zuletzt die Schwefelwasserstoff-Entwicklung praktisch nachließ. Das Reaktionsprodukt in Form einer schwarzen, dicken, asphaltartigen Masse wurde mit Wasserdampf destilliert; es gingen 13 g Öl über, aus dem bei der folgenden Behandlung mit Pikrinsäure ein Pikrat ausgeschieden wurde, das nach 5 Kristallisationen und Zersetzung durch Ammoniak 3 g  $\beta$ -Methyl-naphthalin ergab. Aus den Pikrat-Mutterlaugen wurde eine Mischung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die augenscheinlich hauptsächlich aus Äthyl-naphthalin bestanden, ausgeschieden.

#### Die Isomerisation des Tetralins.

Zu den Versuchen diente Kahlbaums Tetralin von einer Siedetemperatur 204—208°,  $d_0^{18.5} = 0.985$ , das in Anteilen von 300 g in einen Autoklaven von 700 ccm Inhalt gebracht wurde. Um den Druck zu erhöhen und um vergleichbare Bedingungen mit denen des vorhergehenden Versuches zu bekommen, wurde in den Apparat Wasserstoff bis zu 70 Atm. eingepumpt. Die Erhitzungsdauer betrug 4—6 Stdn. bei 460—470°. Der Maximaldruck war gegen 270 Atm. Nach Abkühlung des Apparates war der Druck etwas niedriger als am Anfang. Das Reaktionsprodukt (2.730 kg) stellte eine bewegliche, dunkelbraune Flüssigkeit dar. Die erste Destillation lieferte folgende Fraktionen: I. 70—170° 465 g, II. 170—200° 960 g, III. 200—235° 1115 g, Rückstand 180 g.

Alle Fraktionen, außer der ersten, die einen geringen Rest hinterließ, lösten sich vollständig in Schwefelsäure. Die III. Fraktion bestand aus Naphthalin und Tetralin und erstarrte größtenteils bei Zimmertemperatur.

Das gesuchte Isomerisationsprodukt konnte nur in der II. Fraktion enthalten sein; durch wiederholtes Fraktionieren, zuletzt in der Grenze von 2°, hatte sich ihre Menge bis zu 495 g vermindert, hauptsächlich infolge der Entfernung des Tetralins und Herabsetzung der oberen Siedegrenze bis 195°.

|    | Fraktionen | Menge in g | $d_0^{18}$ | $n_D^{18}$ |
|----|------------|------------|------------|------------|
| 1  | 170—174°   | 9          | 0.8940     | 1.50383    |
| 2  | 174—177°   | 12         | 0.9006     | 1.50651    |
| 3  | 177—180°   | 22         | 0.9059     | 1.50872    |
| 4  | 180—184°   | 47         | 0.9152     | 1.51266    |
| 5  | 184—186°   | 93         | 0.9203     | 1.51502    |
| 6  | 186—188°   | 90         | 0.9260     | 1.51709    |
| 7  | 188—190°   | 96         | 0.9297     | 1.51897    |
| 8  | 190—192°   | 82         | 0.9340     | 1.52190    |
| 9  | 192—195°   | 44         | 0.9391     | 1.52507    |
| 10 | 195—197°   | 53         | 0.9518     | 1.53369    |
| 11 | 197—199°   | 53         | 0.9502     | 1.53250    |
| 12 | 199—205°   | 55         | 0.9596     | 1.53896    |

Der Verlauf der Destillation, die Werte des spezif. Gew. und der Brechungsindices weisen darauf hin, daß Tetralin praktisch in den Fraktionen bis 195° nicht enthalten war.

Die orientierenden Versuche zur Sulfurierung der Fraktionen 4, 5, 6, 7, 8 zeigten, daß Schwefelsäure vom spezif. Gew. 1.84 in der Kälte bei energischem Turbinieren vorzugsweise zuerst die schwereren Kohlenwasserstoffe löst; so zeigte z. B. Fraktion 6, die vor dem Sulfurieren  $d_0^{19} = 0.9260$  hatte, nachher das spezif. Gew.  $d_0^{18} = 0.9086$ , wobei die Schwefelsäure annähernd 50% des Kohlenwasserstoffes gelöst hatte.

Für das Gemisch der Fraktionen 2 und 3 war die Volumenabnahme gleich 20%:  $d_0^{20} = 0.905$  vor dem Sulfurieren und 0.8947 nachher; ebenso sank auch der Brechungsindex. Aus der Fraktion 5 wurden gegen 35% absorbiert. Infolgedessen wurden weiter die Fraktionen 4—8 vereinigt und 408 g derselben 3 Stdn. bei energischem Turbinieren mit 700 g Schwefelsäure behandelt. Die von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen abgetrennte Sulfonsäure wurde mit 20% Wasser verdünnt, die untere Schicht der verd. Schwefelsäure abgelassen, und aus der oberen Schicht stellten wir durch Vermischen mit gesättigter Kochsalzlösung ein Natriumsalz der Sulfonsäure dar. Ungeachtet vielfacher Krystallisationen aus Wasser gelang es uns nicht, das Salz in krystallinischem Zustande darzustellen.

Die Analyse des bis zum beständigen Gewicht getrockneten Salzes ergab: 1.5168 g Sbst.: 0.4521 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Im ganzen wurden 193 g Salz erhalten. Zur Ausscheidung des Kohlenwasserstoffes wurden 95 g Salz mit 93 ccm 70-proz. Schwefelsäure vermengt und mit überhitztem Wasserdampf bei einer Badtemperatur von 160—180° zersetzt. Die Zersetzung geht sehr langsam vor sich. Die Destillation lieferte 31 g eines Kohlenwasserstoffes, der, über Natrium destilliert, bei 188—193° siedete.

$d_0^{18} = 0.942$ ;  $n_D^{18} = 1.52551$ ;  $M_D = 42.965$ ; für Methylhydrinden ber. 42.5279.

0.1744 g Sbst.: 0.5662 g  $\text{CO}_2$ , 0.1638 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.6805 g Sbst. in 21 g Benzol:  $\Delta 1.239^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ . Ber. C 90.84, H 9.16, Mol.-Gew. 132. Gef. C 90.60, H 9.28, Mol.-Gew. 130.8.

Die Oxydation durch Permanganat führte zur vollständigen Zerstörung des Kohlenwasserstoffes. Die Bromierung in der Kälte unter Zusatz von Jod wurde von reichlicher Ausscheidung von Bromwasserstoff und Bildung eines nicht krystallinischen brom-haltigen Produktes begleitet.

Die angeführten Konstanten und die Analyse veranlaßten uns, den Kohlenwasserstoff für Methyl-hydrinden, oder mit Rücksicht auf die unscharfe Siedetemperatur für ein Gemisch seiner zwei Isomeren I und II zu halten.



Beim Durchleiten von 18 g des Kohlenwasserstoffs durch ein glühendes verzinntes Eisenrohr nach Kruber wurden 12 g Öl gewonnen, das durch Wasserdampf-Destillation in einen flüchtigen, wiederum öligen Anteil und einen festen Rückstand zerlegt wurde. Der ölige Anteil siedete hauptsächlich zwischen 179° und 188°. Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Na-Äthylat wurde Oxybenzyl-benzyliden-inden vom Schmp. 136° dargestellt, das Produkt reagierte ferner mit Oxalsäure-diäthylester und stellte daher in der Hauptmasse Inden dar. Der mit Wasserdampf nichtflüchtige Rückstand erwies sich nach der Krystallisation aus Cumol als Chrysen vom Schmp. 250°; er lieferte ein charakteristisches rotes Pikrat. Chrysen ist durch pyrogene Kondensation des Indens entstanden. Der Berginisations-Rückstand von oberhalb 235° wurde nicht näher untersucht, nur aus der Fraktion, die höher als 330° siedete, wurde β.β-Dinaphthyl ausgeschieden. Ebenso wurde auch die I. Fraktion nicht untersucht, da man ihre Zusammensetzung als ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachten kann, was genugsam durch frühere Arbeiten bewiesen worden ist.

Frau O. A. Radschenko, die einige Analysen ausgeführt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

### 334. Arnulf Sippel: Die Zerlegung und Berechnung des Parachors.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1930.)

1. Ähnlich der üblichen Zerlegung additiver Funktionen (z. B. Molvolumen beim Siedepunkt; Molrefraktion) in Atomäquivalente erfolgt bekanntlich die Zerlegung des Parachors P einer Substanz mit der Summenformel  $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$  nach Sugden im wesentlichen nach folgendem Schema:

$$P = wc_1 + xh_1 + yo_1 + zn_1 + \Sigma I \dots\dots\dots (1),$$

wenn  $c_1, h_1, o_1, n_1$  die den Elementen C, H, O, N entsprechenden Äquivalente bedeuten und  $\Sigma I$  die Summe der Inkremente für Doppelbindung, Dreifachbindung usw. darstellt. Die Anzahl und Art der Bindungen wird dabei nach Sugden durch die Oktett-Regel festgelegt, für die streng allgemeine Geltung angenommen wird. Konsequenz dieses Verfahrens ist die Annahme abnormer,