

## Über Derivate des Pyrens.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **Rudolf Wegscheider**.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1883)

### Einwirkung von Chlor auf Pyren.

Durch eine Lösung von Pyren in Chloroform wurde bei Zimmertemperatur ein rascher Chlorstrom geleitet. Es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff und die Temperatur der Flüssigkeit stieg beträchtlich; dabei schied sich in reichlicher Menge eine gelbe krystallinische Substanz ab, so dass der Kolbeninhalt zu einem dünnen Brei gestand. Es ist daher nothwendig, dass Chlor durch eine Röhre von ziemlich grossem Durchmesser in die Lösung eintreten zu lassen, damit keine Verstopfung eintrete. Sowohl das sich Ausscheidende, als das in Lösung Bleibende bildet ein schwer zu entwirrendes Gemenge von Chlorsubstitutionsproducten des Pyrens. Zur Trennung derselben diente die fractionirte Krystallisation aus Alkohol, Chloroform und Xylol; für die bis 200° schmelzenden Fractionen wurde fast ausschliesslich Alkohol verwendet, für höher schmelzende vorwiegend Chloroform. Xylol erwies sich als ein sehr geeignetes Lösungsmittel für die höchstschmelzenden Antheile. Nur in ganz untergeordnetem Masse wurden auch Äther und Eisessig in Anwendung gebracht. Der Versuch, einzelne Fractionen durch Sublimation zu reinigen, führte nicht zum Ziele, da hiebei theilweise Zersetzung eintrat.

Schliesslich gelang es, ein Mono-, ein Di-, ein Tri- und ein Tetrachlorpyren zu isoliren, ferner die Anwesenheit eines zweiten Dichlorpyrens wahrscheinlich zu machen. Ausser diesen fünf Körpern war nur noch ein leicht schmelzbares Harz in sehr

geringer Menge nachweisbar. Welche Schwierigkeit die Trennung der Chlorsubstitutionsproducte des Pyrens bot, wird am besten durch den Umstand charakterisirt, dass zu diesem Zwecke circa 400 Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen werden mussten. Was die Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen betrifft, so ist zu bemerken, dass bei längerem, über dreiviertel Stunden fortgesetztem Einleiten von Chlor als Hauptproduct Tetrachlorpyren entsteht; eine gewisse Menge der chlorärmeren Producte wird jedoch immer vom Tetrachlorpyren umhüllt und dadurch der weiteren Chlorirung entzogen. Bei kürzerer Dauer des Einleitens erhält man neben Tetrachlorpyren Trichlorpyren in bedeutender Menge; um viel Monochlorpyren zu erhalten, darf man höchstens eine Viertelstunde Chlor einleiten. Die beiden Dichlorpyrene entstehen immer nur in untergeordnetem Masse. Über die Eigenschaften der erhaltenen Körper sei Folgendes bemerkt:

1. Monochlorpyren bildet feine, flache, lange, glänzende goldgelbe Nadeln. Es schmilzt bei 118—119° und ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol. Ferner ist es leicht löslich in Essigäther (schon in der Kälte), in Alkohol, beim Erwärmen auch in Petroläther, Amylalkohol und Eisessig. In kaltem Eisessig ist es ziemlich löslich. Endlich löst es sich in heissem Methylalkohol, dagegen nicht in Wasser. Aus allen seinen Lösungsmitteln erhält man es beim Erkalten oder Verdunsten in mehr oder weniger flachen Nadeln. Die aus Essigäther auskrystallisirten hatten sich parallel aneinandergelegt, so dass sie das Aussehen dünner gestreifter Blättchen zeigten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung beim Erwärmen mit prachtvoll veilchenblauer Fluorescenz. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure färbt sie sich roth und geht theilweise in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Nitroproduct heraus.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Kalk ausgeführt und gab folgende Zahlen:

0·1533 Grm. Substanz lieferten 0·0974 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9Cl$
Cl . . . .	15·71	15·01

Monochlorpyrenpikrinsäure wurde dargestellt, indem zur alkoholischen Lösung von 0·13 Grm. Monochlorpyren mehr als die theoretische Menge in Alkohol gelöster Pikrinsäure (0·17 Grm.) hinzugefügt wurde. Nach dem Einengen und Erkaltenlassen krystallisirten rothe, wie Pyrenpikrinsäure aussehende Nadeln heraus, welche abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die so erhaltene Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, schmilzt bei 177—178° und zerfällt leicht in ihre Bestandtheile. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sie sich gelb; durch kochendes Wasser wird sie leicht zersetzt.

Auch heisser Alkohol zerlegt sie, wenn nicht überschüssige Pikrinsäure zugegen ist. Löst man die reine Verbindung in heissem Alkohol, so krystallisirt freies Monochlorpyren heraus; fügt man aber Pikrinsäure hinzu und bringt durch Aufkochen alles in Lösung, so erhält man wieder die Verbindung.

Der Substanz kommt die Formel  $C_{16}H_9Cl + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$  zu, wie aus dem Resultate einer quantitativ ausgeführten Zerlegung erhellt.

0·0959 Grm. Substanz lieferten bei der Zerlegung mit Ammoniak 0·0489 Grm. Monochlorpyren vom richtigen Schmelzpunkte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9Cl + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$
$C_{16}H_9Cl$ . . . .	50·99	50·81

Die Monochlorpyrenpikrinsäure ist also den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe analog zusammengesetzt; die Substituierung eines Wasserstoffatoms im Kohlenwasserstoffmolekül durch Chlor hebt zwar die Fähigkeit, eine Pikrinsäureverbindung zu liefern, nicht auf, vermindert aber deren Beständigkeit sehr bedeutend. Es darf daher wohl vermuthet werden, dass auch Pikrinsäureverbindungen von Substitutionsproducten anderer Kohlenwasserstoffe existenzfähig sind.

2.  $\alpha$ -Dichlorpyren bildet schwefelgelbe, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 154—156°. Es ist schon in der Kälte sehr löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Äther, Chloro-

form, Benzol, Xylol, Petroläther, Essigäther und heissem Eisessig, ziemlich löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Alkoholische Lösungen fluoresciren blau, alle übrigen grün.

Beim Erkalten der Lösung in Alkohol oder Eisessig krystallisirt der Körper in Nadeln, ebenso beim Verdunsten der Benzol- oder Essigätherlösung. Aus Äther erhält man beim Verdunsten feine, seidenglänzende Nadeln, aus Chloroform verfilzte, aus Petroläther und Schwefelkohlenstoff verzweigte Nadeln. Eine Pikrinsäureverbindung liess sich nicht darstellen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das  $\alpha$ -Dichlorpyren beim starken Erwärmen. Die Lösung zeigt eine sehr intensive, prachtvoll veilchenblaue Fluorescenz. Beim Glühen mit Ätzkalk liefert es Pyren vom Schmelzpunkt  $144\text{--}147^\circ$  (Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des Letzteren  $216^\circ$ ).

Eine Chlorbestimmung gab Zahlen, welche mit der Formel  $C_{16}H_8Cl_2$  in Einklang stehen.

0.3382 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.3659 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2$
Cl . . . . .	26.75	26.20

3.  $\beta$ -Dichlorpyren (?). Eine bei  $194\text{--}196^\circ$  schmelzende Fraction, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren kaum mehr änderte, deren Menge übrigens für eine weitere Reinigung nicht ausreichte, wurde zu einer Chlorbestimmung verwendet. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Chloroform.

0.2844 Grm. Substanz lieferten 0.3163 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2$
Cl . . . . .	27.50	26.20

Der Chlorgehalt entspricht einem mit Trichlorpyren verunreinigten Dichlorpyren, in welchem der Gehalt an Trichlorpyren

etwa 15% des Gesamtgewichtes beträgt. Da einem so zusammengesetzten Gemenge von  $\alpha$ -Dichlorpyren mit Trichlorpyren ein weit niedrigerer Schmelzpunkt zukommt, ist die Substanz als ein nicht ganz reines isomeres Dichlorpyren anzusprechen.

4. Trychlorpyren bildet dünne weiche verfilzte Nadeln. Ihre Farbe ist weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbe. Sie lösen sich in der Hitze leicht in Xylol, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff (in letzterem auch in der Kälte kaum weniger), ziemlich schwer in Chloroform, Amylalkohol und Petroläther, schwer in Äther, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol, nicht in Wasser. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisirt der Körper beim Erkalten aus, besonders reichlich aus Amylalkohol und Xylol, auch wohl aus Eisessig und Benzol, dagegen sehr wenig aus Methylalkohol, Äther oder Chloroform, fast nicht aus Schwefelkohlenstoff. Beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird wenig gelöst; wendet man dabei viel Schwefelsäure an, so tritt veilchenblaue Fluorescenz ziemlich intensiv auf, jedoch nicht so stark, wie bei den chlorärmeren Substitutionsproducten des Pyrens. Beim starken Erhitzen tritt vollständige Lösung ein, aber die Färbung der Flüssigkeit wird dunkel und die Fluorescenz un- deutlich.

Trichlorpyren schmilzt bei 256—257°. Die Formel  $C_{16}H_7Cl_3$  stützt sich auf folgende analytische Daten:

I. 0·4065 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·5731 Grm. AgCl.

II. 0·2685 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6260 Grm.  $CO_2$  und 0·0598 Grm.  $H_2O$ .

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_7Cl_3$
C . . . . .	63·59	62·85
H . . . . .	2·47	2·29
Cl . . . . .	34·86	34·86

5. Tetrachlorpyren erhält man in Gestalt langer, feiner, prachtvoll seidenglänzender, biegsamer Nadeln, deren Farbe blassgelb mit einem Stich ins Grüne ist. Es ist leicht löslich in heissem Xylol, ziemlich löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in

heissem Amylalkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, heissem Essigäther, Eisessig und Chloroform, in kaltem Benzol und Xylol, sehr schwer in Petroläther, heissem Methyl- oder Äthylalkohol, Äther, kaltem Eisessig oder Chloroform, fast unlöslich in kaltem Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, Äther und Essigäther. Von concentrirter, fast siedender Schwefelsäure wird es nur sehr schwer angegriffen. Hiebei tritt anfangs eine schwache rosenrothe Färbung auf.

Vergleicht man die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Chlorsubstitutionsproducte des Pyrens, so bemerkt man, dass die Löslichkeit in allen angewandten Flüssigkeiten mit steigendem Chlorgehalt abnimmt.

Tetrachlorpyren schmilzt über  $330^{\circ}$ . Beim Glühen mit Ätzkalk liefert es eine kleine Menge Pyren vom Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ . Zur Feststellung der Zusammensetzung wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0·1685 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·2829 Grm. AgCl.

II. 0·2246 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4656 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·0429 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Cl}_4$
C . . . .	56·54	56·47
H . . . .	2·12	1·76
Cl . . . .	41·51	41·76

### Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pyren.

Fein gepulvertes Pyren wurde in Portionen zu 10 Grm. mit 5 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt.<sup>1</sup> Es empfiehlt sich, die Mischung der Substanzen durch beständiges

<sup>1</sup> Pyren und concentrirte Schwefelsäure reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander. Wenn man Pyren mit Schwefelsäure in einer Reibschale verreibt, so tritt eine erhebliche  $\text{SO}_2$ -Entwicklung ein, jedoch bleibt ein grosser Theil des Pyrens auch bei Anwendung eines Überschusses von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unangegriffen.

Drehen des Kolbens zu befördern. Sein Inhalt wird dicker und färbt sich unter Entbindung von Schwefeldioxyd grünlichschwarz. Es werden dann noch zweimal  $2\frac{1}{2}$  Cbcm. Schwefelsäure hinzugefügt. Wenn eine Probe sich in Wasser klar löst, was nach etwa 20 Minuten der Fall ist, giesst man das ganze nunmehr sehr zähflüssige Reactionsproduct in Wasser. Die dunkelgelbbraune Lösung wird erhitzt, von kleinen Mengen Pyren, welche der Reaction entgingen, filtrirt, mit Bleiweiss abgesättigt und durch Filtriren vom Bleisulfat von dem überschüssigen Bleicarbonat getrennt. Der Filtrerrückstand wurde dann noch mit heissem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Lösung des Bleisalzes scheidet beim Erkalten gelbe Häute ab. Die Schwerlöslichkeit des Bleisalzes bewirkt auch, dass der Niederschlag von Bleisulfat beachtenswerthe Mengen von pyrensulfo-saurem Blei zurückhält, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser grossentheils gewonnen werden können; jedoch ist die aus den Auszügen erhaltene Pyrensulfo-säure sehr unrein. Daher ist es nicht empfehlenswerth, diese Auszüge mit der übrigen Lösung zu vereinigen, wenn es sich um Darstellung reiner pyrensulfo-saurer Salze handelt.

Die kochende Lösung des Bleisalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelblei ist in der Lösung der Sulfo-säure nicht unlöslich und daher die Ausfällung des Bleis keine vollständige. Man bringt deshalb nach dem Abfiltriren des Niederschlages die Flüssigkeit auf ein kleines Volum und leitet noch einmal Schwefelwasserstoff ein. Dann wird die filtrirte Lösung am Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein grüner unkrystallinischer teigiger Rückstand. Er ist in Wasser leicht löslich; die Lösung ist hellgelb mit grüner Fluorescenz. In Äther ist die Sulfo-säure unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Kocht man das Rohproduct mit Alkohol, so bleibt ein gelbes Pulver zurück, und der Alkohol scheidet beim Erkalten ebenfalls ein gelbes Pulver ab; jedoch gelang es nicht, eine aschenfreie Fraction zu erhalten. Eine aschenhältige, aus Alkohol ausgefallene Fraction verlor beim Stehen im Exsiccator  $6\cdot35\%$ , beim Trocknen bei  $120^\circ$   $9\cdot83\%$  ihres Gewichtes (für  $C_{16}H_{10}S_2O_6 + 2aq$  würden sich  $9\cdot05\%$  berechnen). Von  $120-270^\circ$  bleibt das Gewicht constant; von  $200^\circ$  an tritt jedoch Schwärzung ein. In der Wärme verbreitet

die Substanz einen eigenthümlichen Geruch; getrocknet ist sie sehr hygroskopisch.

Da es nicht gelang, die freie Sulfosäure rein darzustellen, wurde ihre Zusammensetzung durch die Analyse des Kalisalzes festgestellt. Es wurde Sulfosäure in wässriger Lösung mit  $K_2CO_3$  übersättigt, mit Thierkohle gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Sulfosäure genau neutralisirt, zur Trockne gebracht und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Der ungelöst bleibende Theil des Salzes bildet gelbe Krusten und wurde durch Filtration von der tiefrothen, grün fluorescirenden alkoholischen Lösung getrennt, welche übrigens noch erhebliche Mengen des Kalisalzes enthielt. Das gereinigte Kalisalz wurde in Wasser gelöst und entweder durch Eindampfen oder durch Fällung mit Alkohol zur Abscheidung gebracht. Im ersteren Falle erhielt man gelbe Häute, in letzterem aber ein hellgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver. Bei  $180^\circ$  schwärzt sich die Substanz.

Analysen:

I. 0·2042 Grm. wasserfreie (bei  $120^\circ$  getrocknete) Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3290 Grm.  $CO_2$  und 0·0403 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·4961 Grm. wasserfreie Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·5493 Grm.  $BaSO_4$ .

III. 0·4672 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1812 Grm.  $K_2SO_4$ .

IV. 0·2201 Grm. bei  $100^\circ$  getrockneter, daher, wie aus dem folgenden ersichtlich, noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthaltender Substanz (entsprechend 0·2157 Grm. wasserfreier Substanz) gaben 0·0837 Grm.  $K_2SO_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_8(SO_3K)_2$
	I	II	III	IV	
C . . . .	43·94	—	—	—	43·84
H . . . .	2·19	—	—	—	1·83
S . . . .	—	15·18	—	—	14·61
K . . . .	—	—	17·39	17·39 <sup>1</sup>	17·81

<sup>1</sup> Bezogen auf wasserfreies Salz.

Es liegt also das Kalisalz einer Pyrendisulfosäure vor. Dasselbe enthält, wenn es durch Abdampfen der wässerigen Lösung gewonnen wird,  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, von denen zwei im Exsiccator oder bei  $100^\circ$ , das letzte halbe erst bei  $120^\circ$  weggehen. Das mit Alkohol gefällte Salz gibt zu niederen Krystallwassergehalt, welcher aber bei Salzen verschiedener Darstellung schwankend war. Es dürfte daher nicht ein Krystallwassergehalt von 2 Mol. bei demselben anzunehmen sein, sondern vielmehr ein Gemenge des Salzes mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser und des wasserfreien vorliegen.

I. 0·5141 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei  $120^\circ$  0·0469 Grm.  $H_2O$ .

II. 0·5458 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis  $130^\circ$  0·0497 Grm.  $H_2O$ .

III. 0·3784 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei  $120^\circ$  0·0355 Grm.  $H_2O$ .

IV. 0·2569 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis  $130^\circ$  0·0176 Grm.  $H_2O$ .

V. 0·1519 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis  $130^\circ$  0·0119 Grm.  $H_2O$ .

VI. 0·1118 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120 bis  $130^\circ$  0·0080 Grm.  $H_2O$ .

Die Wasserbestimmungen I. bis III. wurden mit dem beim Eindampfen der wässerigen Lösung abgeschiedenen, IV. bis VI. mit dem durch Alkohol gefällten Salze ausgeführt.

In 100 Theilen:

Gefunden						Berechnet für		
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2} aq$		
$H_2O$	9·12	9·11	9·38	6·74	7·83	7·16	9·32	7·59

Dass von den  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser im Exsiccator oder bei  $100^\circ$  nur 2 Mol. entweichen, ergibt sich aus Folgendem:

0·3784 Grm. lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator 0·0303 Grm.  $H_2O$ . Hierauf wurde bei  $100^\circ$  getrocknet, der Gewichtsverlust stieg aber nur bis 0·0307 Grm.

Auf 100 Theile berechnet:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}aq$ Abgabe von 2 aq.
Wasserverlust	$\left. \begin{array}{l} \text{im Exsiccator} \\ \text{bei } 100^\circ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 8 \cdot 01 \\ 8 \cdot 11 \end{array}$	7 · 45

Diese Bestimmung wurde endlich durch eine andere kontrollirt, welche beweist, dass das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthält.

0·2988 Grm. bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz verloren bei  $120^\circ$  0·0058 Grm.  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(SO_3K)_2 + \frac{1}{2}aq$
$H_2O$ . . . . .	1 · 94	2 · 01

Pyrendisulfosaurer Baryt wurde durch Absättigen der Säure in siedender wässriger Lösung mit Bariumcarbonat, Filtriren, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Eindampfen, in der Form schwefelgelber Häute erhalten, welche bei  $250^\circ$  sich zu schwärzen beginnen.

0·4426 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei  $210^\circ$  0·0505 Grm.  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ba + 3\frac{1}{2}aq$
$H_2O$ . . . . .	11 · 41%	11 · 25%

0·3921 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1843 Grm.  $BaSO_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8S_2O_6Ba$
Ba . . . . .	27 · 64	27 · 59

Das Kalksalz wurde als gelbes Pulver beim Absättigen der mit Alkohol gereinigten Pyrendisulfosäure mit Calciumcarbonat, Filtriren und Eindampfen erhalten.

Die Calciumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·5212 Grm. wasserfreie (bei 140° getrocknete) Substanz lieferten 0·1721 Grm.  $\text{CaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca}$
Ca . . . . .	9·71	10·00

Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche erst bei 130° vollständig entweichen.

I. 0·1493 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 130° 0·0126 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0·5628 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0·0416 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca} + 2\text{aq}$
	I.	II.	
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	8·44	7·39 <sup>1)</sup>	8·26

Ein Molekül Krystallwasser entweicht jedoch schon beim Stehen über Schwefelsäure.

0·1493 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei viertägigem Stehen im Exsiccator 0·0064 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca} + 2\text{aq}$ für Abgabe von 1 aq
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	4·29	4·13

Die Darstellung eines Silbersalzes gelang nicht.

### Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Pyrendisulfosäure.

Wir haben pyrendisulfosaures Kali unter verschiedenen Bedingungen mit Ätzkali verschmolzen, ohne dass es uns gelungen

<sup>1</sup> Die zu niedrige Ziffer ist wahrscheinlich die Folge einer theilweisen Entwässerung der an der Gefässwand abgeschiedenen Krusten beim Eindampfen der wässerigen Lösung.

wäre, daraus das entsprechende Phenol zu erhalten. Beim Beginn des Schmelzens tritt starkes Schäumen ein und der Inhalt des Silbertiegels färbt sich roth. Dabei wird ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar, ähnlich demjenigen, welchen die freie Sulfo-säure beim Erwärmen zeigt. Beim ersten Male wurde die Schmelze fortgesetzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löste und beim Ansäuern viel Schwefeldioxyd entwickelte. Der Tiegelinhalt wurde nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure eingetragen; dabei schied sich eine braune Substanz ab, welche abfiltrirt wurde. Sie bestand, wie das Mikroskop erkennen liess, theilweise aus gelben Krystallen.

Behandelt man sie mit Weingeist, so bleibt eine Schmiere ungelöst. Das in Lösung gegangene wurde mit Alkohol und Thierkohle behandelt. Man erhielt so braune glänzende Nadeln, unter dem Mikroskop grosse gelbliche Spiesse, die aber noch immer mit dunkelgefärbter Materie verunreinigt waren. Sie sind in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. Die Lösung zeigte rosenrothe Fluorescenz reagirte neutral und gab mit Eisenchlorid keine Färbung. In Sodalösung oder Kalilauge ist die Substanz leicht löslich; aus diesen intensiv veilchenblau fluorescirenden Lösungen wird sie durch Säuren in braunen Flocken gefällt. In Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Sie sublimirt nicht; der Schmelzpunkt konnte wegen Schwärzung nicht genau bestimmt werden, er liegt aber jedenfalls über  $180^{\circ}$ . Die Menge dieses Körpers betrug, obwohl er erst theilweise gereinigt war, höchstens  $\frac{1}{2}\%$  vom Gewicht des angewendeten pyrendisulfosauren Kalis; es war daher nicht möglich, seine Zusammensetzung festzustellen, umsoweniger, da der Körper bei den folgenden Versuchen nicht mehr erhalten wurde.

Beim Destilliren mit Zinkstaub gibt er eine Substanz, welche beim Auskrystallisiren aus alkoholischer Lösung unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Pyrens zeigt und eine schon aus heisser alkoholischer Lösung herausfallende rothe Pikrinsäureverbindung liefert.

Die von der Ausscheidung filtrirte schwefelsaure Lösung der Schmelze gab an Äther nur wenig einer tiefbraunen Schmiere ab, welche sich nicht reinigen liess; auch der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand gab an Alkohol keine krystallisirende

organische Substanz ab. Sowohl die Ätherausschüttelung, als die schwefelsaure Lösung zeigten veilchenblaue, mit Alkalien grün werdende Fluorescenz.

Ein zweites Mal wurde das Schmelzen länger fortgesetzt. Der Tiegelinhalt zeigte einen metallischen grünen Reflex und es entwichen aromatische Dämpfe. Daher wurde die Schmelze in eine mit einer Kühlröhre versehene eiserne Retorte übergefüllt und das Erhitzen fortgesetzt, bis brennbare Gase entwichen. Das Destillat bestand aus einer kleinen Menge eines mit einem Öl verunreinigten krystallinischen Körpers, welcher nach dem Abpressen zwischen 130—140° schmolz und durch den Schmelzpunkt seiner Pikrinsäureverbindung (220°) als Pyren erkannt wurde.

Beim Eintragen des Retortenrückstandes in Schwefelsäure schied sich unter Entwicklung von viel Schwefeldioxyd ein braunschwarzer unkrystallinischer Körper ab, dessen Gewicht mehr als die Hälfte des angewendeten pyrendisulfosauren Kali betrug. Er war theilweise löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Äther. Da seine Reinigung nicht gelang, wurde er mit Zinkstaub destillirt. Hierbei wurde eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher nach passender Reinigung (mit Alkohol und Thierkohle) der Hauptsache nach als Pyren erkannt wurde (Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs 141—143°, seiner Pikrinsäureverbindung 218°). Daneben konnte eine Spur eines in Alkohol schwer löslichen, bei 230—232° schmelzenden Körpers nachgewiesen werden.

Durch Ausschüttelung der schwefelsauren Lösung der Schmelze mit Äther erhielt man nur Schmierer, deren Reinigung nicht gelang. Destillirt man sie, so geht ein braunes, gleich erstarrendes Öl über. Das Destillat ist aber auch nicht krystallinisch. Es ist in Wasser löslich und gibt mit Eisenchloridlösung eine röthliche Färbung.

Eine andere Schmelze wurde in der Absicht, etwaige Zwischenproducte zu fassen, fünf Minuten nach Eintritt der Rothfärbung unterbrochen. Beim Eintragen der Schmelze in überschüssige Schwefelsäure entsteht ein grünlichgelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich merkwürdigerweise als das Kalisalz einer Pyrenmonosulfosäure erwies. Das Salz

wurde in Weingeist gelöst und von schwarzen Schmierem filtrirt. Es bildet mikroskopische Nadeln, die in Weingeist leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches zur Hälfte im Exsiccator entweicht. Die zweite Hälfte geht bei 100° ziemlich langsam weg, schneller bei höheren Temperaturen. Das Trocknen über 100° erfordert jedoch Vorsicht; schon bei 118° ist eine geringe Schwärzung bemerkbar.

Die Formel  $C_{16}H_9SO_3K$  stützt sich auf folgende Analysen:

I. 0·2680 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·0694 Grm.

$K_2SO_4$ .

II. 0·1805 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·0474 Grm.

$K_2SO_4$ .

III. 0·2600 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·2003 Grm.

$BaSO_4$ .

IV. 0·2124 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·4609 Grm.

$CO_2$  und 0·0602 Grm.  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_9SO_3K$
	I.	II.	III.	IV.	
C . . .	—	—	—	59·18	60·00
H . . .	—	—	—	3·14	2·83
K . . .	11·60	11·77	—	—	12·18
S . . .	—	—	10·81	—	10·00

Der Krystallwassergehalt wurde durch folgenden Trockenversuch bestimmt:

0·2875 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 118°

0·0189 Grm.  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9SO_3K + H_2O$
$H_2O$ . . . . .	5·28	5·32

Dass die Hälfte desselben im Exsiccator entweicht, ergibt sich aus folgender Wasserbestimmung:

0·5071 Grm. Substanz, welche längere Zeit im Exsiccator gestanden waren, verloren bei 100° 0·0138 Grm.  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9SO_3K + \frac{1}{3}aq$
H <sub>2</sub> O . . . . .	2·72	2·73

Es ist auffallend, dass pyrenmonosulfosaures Kali durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird; einen ähnlichen Fall hat auch C. Liebermann<sup>1</sup> beobachtet, nämlich dass anthracenhydrärsulfosaures Natron von überschüssiger Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen wird.

Die vom pyrenmonosulfosauren Kali abfiltrirte gelbrothe, beim Stehen nachdunkelnde Flüssigkeit gab beim Ausschütteln mit Äther nur Schmierer; sie zeigte ebenso wie bei den übrigen Kalischmelzen eine schön veilchenblaue und nach dem Übersättigen mit Alkalien eine prachtvolle und intensive grüne Fluorescenz. Nach dem Ausschütteln blieben nur geringe Mengen organischer Substanz in Lösung, welche bei der Aufarbeitung nicht in der zur näheren Untersuchung erforderlichen Reinheit erhalten werden konnten.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen folgt das eine mit Sicherheit, dass mindestens ein Theil der Pyrendisulfosäure in der Kalischmelze successive die Sulfogruppen abspaltet; vermuthlich verdanken jedoch das in kleiner Menge entstehende krystallisirte Product und die Schmierer einer nebenherlaufenden Ersetzung der Sulfogruppe durch Hydroxyl ihre Entstehung. Dass auch Condensation stattfindet, könnte man vielleicht mit Rücksicht auf den bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen, bei 232° schmelzenden Kohlenwasserstoff annehmen. Dass von Kohlenwasserstoffen sich ableitende Sulfosäuren in der Kalischmelze die Sulfogruppe gegen Wasserstoff vertauschen, ist nur ausnahmsweise beobachtet worden. So erhält man aus Anthracenhydrärsulfosäure nach C. Liebermann<sup>2</sup> in der Kalischmelze Anthracenhydrärsulfosäure und Anthracen; auch die von Barth und Herzig<sup>3</sup> bewerkstelligte glatte Überführung von Mesitylendisulfosäure in

<sup>1</sup> Lieb. Ann. Chem. CCXII, S. 45—46.

<sup>2</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII. 190.

<sup>3</sup> Monatschr. f. Chemie, I., 812 ff.

Oxymesitylensäure (die nach Fittig und Hovgewerff<sup>1</sup> aus Mesitylenmonosulfosäure entsteht) kann in diesem Sinne gedeutet werden.

Die angeführten Beobachtungen zeigen ausserdem, dass Hydroxylderivate beim Pyren ungleich schwieriger als bei anderen Kohlenwasserstoffen zu erhalten sind. Die gleiche Erfahrung hat der eine von uns<sup>2</sup> bereits früher bei Versuchen, das Amidopyren in Pyrenphenol überzuführen, gemacht.

### **Destillation des pyrendisulfosauren Kali mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.**

Die Überführung des pyrendisulfosauren Kalis in ein Pyren-cyanür wurde durch Destillation mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz in verschiedenen Mengenverhältnissen, sowie mit und ohne Zusatz von Eisenpulver versucht. Am vortheilhaftesten ist folgendes Verfahren: pyrendisulfosaures Kali wird in Portionen zu 6 Grm. mit je 8 Grm. entwässertem gelbem Blutlaugensalz und einer entsprechenden Menge reinen Eisenpulvers gut verrieben und aus einer kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase destillirt.

Die Temperatur wurde nach und nach bis zur schwachen Rothgluth gesteigert, wobei darauf zu achten ist, dass die Bildung eines gelben Rauches möglichst vermieden wird. Neben dem Ammoniakgeruch war auch ein charakteristischer, dem organischen Reactionsproduct zukommender Geruch bemerkbar. Man erhielt so neben etwas Ammoniumcarbonat ein öliges, sofort erstarrendes Destillat, und zwar 0·8 Grm. für je 6 Grm. sulfosaures Salz.

Das Rohdestillat bildet eine feste rothe compacte Masse. Nur einzelne Theile sind deutlich krystallinisch. Es wurde mit Wasser behandelt, um Ammoniumsalze zu entfernen, dann in Benzol gelöst und von übergerissenen Theilchen des Retortenrückstandes abfiltrirt, endlich aus Benzol, Alkohol und Petroläther umkrystallisirt, wobei wiederholt kleine Mengen von dunkel-

---

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. CL. 333.

<sup>2</sup> G. Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie. II. 586.

gefärbter Schmiere ungelöst blieben und durch Filtriren abgetrennt werden konnten. Anwendung von Thierkohle erwies sich als nicht vortheilhaft. Es zeigte sich, dass mindestens zwei Körper vorhanden waren, von denen einer über  $300^{\circ}$ , der andere bei  $150^{\circ}$  schmilzt. Eine annähernde Trennung in Fractionen, die bis zu circa  $150^{\circ}$  oder höher schmolzen, wurde durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Petroläther erzielt. Für die vollständige Reinigung der bei  $150^{\circ}$  schmelzenden Substanz erwies sich Auflösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Petroläther als sehr vortheilhaft. Man fällt zuerst eine kleine Menge aus, welche ein Gemenge der bei  $150^{\circ}$  und der über  $300^{\circ}$  schmelzenden Substanz ist, dann die Hauptmasse und erhält endlich durch Abdestilliren des Gemisches von Benzol und Petroläther noch ein par Fractionen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei Anwendung von zuviel Benzol überhaupt keine Fällung eintritt, dagegen wenn zu wenig Benzol genommen wurde, alles auf einmal herausfällt. So wurde endlich der grössere Theil der niedrig schmelzenden, leichter löslichen Fractionen auf den Schmelzpunkt  $149$  bis  $150^{\circ}$  oder einen wenig davon abweichenden gebracht. Eine beträchtliche Menge jedoch zeigte hartnäckig zwischen  $120$  bis  $140^{\circ}$  liegende, meist unscharfe Schmelzpunkte. Das Auftreten pyrenähnlicher Krystalle in denselben, liess es räthlich erscheinen, sie in die Pikrinsäureverbindung zu verwandeln, und in der That gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, einerseits über  $200^{\circ}$  schmelzende schwerlösliche und zwischen  $120$ — $150^{\circ}$  schmelzende leichtlösliche Fractionen der Pikrinsäureverbindung zu erhalten. Die ersteren schmolzen schliesslich bei  $222$ — $223^{\circ}$  und gaben nach dem Zerlegen mit Ammoniak einen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $147$ — $149^{\circ}$  schmolz und alle Eigenschaften des Pyrens zeigte. Die leichtlöslichen Fractionen gaben nach dem Zerlegen mit Ammoniak das bei  $149$ — $150^{\circ}$  schmelzende Cyanür, waren also ein Gemenge desselben mit seiner Pikrinsäureverbindung und freier Pikrinsäure.

Pyrenmonocyanür. Das bei  $149$ — $150^{\circ}$  schmelzende Cyanür ist wenn rein, fast weiss, gewöhnlich aber mehr weniger grün. Es ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, beim Erwärmen sehr leicht in Xylol, leicht in allen

anderen angewendeten Lösungsmitteln (Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigäther, Petroläther). Aus Petroläther krystallisirt es sofort beim Erkalten in kleinen Nadelbüscheln, auch aus Methyl- und Amylalkohol krystallisirt es reichlich in feinen Nadeln aus.

Aus Äthylalkohol krystallisirt es beim Erkalten der heissen Lösung ebenfalls in feinen Nadeln, beim Verdunsten auch in undeutlichen Krystallwarzen. Beim Erkalten der heissen Eisessiglösung trat nur eine ganz unbedeutende Abscheidung ein. Beim Verdunsten erhielten wir es aus Äther in Aggregaten theils derber, theils feiner Nadeln aus Chloroform in kugeligen Massen, aus Schwefelkohlenstoff in stengeligen Krusten, aus Eisessig theils in Nadeln, theils in Krystallwarzen (wie aus Alkohol), aus Essigäther in derben, aus Benzol in verfilzten Nadeln. Alle Lösungen fluoresciren grün, die in Alkohol, Äther oder Benzol jedoch intensiver als die in Petroläther. Das Cyaur verbrennt mit russender Flamme.

Die Analysen ergaben, dass ein Monocyanpyren vorliegt.

I. 0·1771 Grm. Substanz gaben 0·5829 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0689 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·2332 Grm. Substanz gaben beim Barometerstand 748·5 Mm. und der Temperatur 22° 15 Cbcm. Stickstoff.

III. 0·1997 Grm. Substanz gaben beim Barometerstand 733·4 Mm. und der Temperatur 23° 13 Cbcm. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> (CN)
	I.	II.	III.	
C . . . .	89·76	—	—	89·87
H . . . .	4·32	—	—	3·96
N <sup>1</sup> . . . .	—	7·16	7·05	6·17

<sup>1</sup> Wie sich bei nachträglicher Prüfung herausstellte, enthielt das zur Kohlensäureentwicklung verwendete kohlensaure Mangan sehr geringe Spuren von Stickstoff, wodurch die etwas zu hohe Stickstoffzahl erklärt ist.

Monocyanpyrekrinsäure erhält man als ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkte 133—134°, wenn man alkoholische Lösungen von Monocyanpyren und von mehr als dem doppelten Gewicht Pikrinsäure mischt und abdestillirt, bis die Flüssigkeit für die Siedetemperatur nahezu eine gesättigte Lösung geworden ist. Beim Erkalten krystallisirt dann die Verbindung aus; sie wird abfiltrirt und, ohne zu waschen, schnell zwischen Fliesspapier abgepresst oder besser auf eine poröse Thonplatte gebracht. Sie ist noch viel zersetzlicher als die Monochlorpyrenpikrinsäure. Destillirt man bei der Darstellung die Lösung nicht genug ab, so krystallisirt das unverbundene Cyanür heraus, da der überschüssige Alkohol die Entstehung der Verbindung hindert; sie wird schon von kaltem Alkohol zerlegt. Kaltes Wasser greift sie an, heisses zerlegt sie vollständig; beim Übergiessen mit Ammoniak wird sie sofort weiss.

Wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, verbinden sich 2 Mol. Monocyanpyren mit 1 Mol. Pikrinsäure.

I. 0·2457 Grm. Substanz gaben 0·0903 Grm. pikrinsaures Ammon.

II. 0·1663 Grm. Substanz gaben 0·1101 Grm. Monocyanpyren vom richtigen Schmelzpunkte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$2C_{16}H_9(CN) + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$
	I.	II	
$C_{16}H_9(CN)$ . . . . .	—	66·21	66·47
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .	34·21	—	33·53

Pyrendicyanür. Die über 300° schmelzende Fraction des Reactionsproductes von pyrendisulfosaurem Kali auf Ferrocyankalium war in untergeordneter Menge vorhanden; sie stellte ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches körniges gelbes Pulver dar, dessen krystallinische Structur unter dem Mikroskope erkennbar war. Die Lösungen fluoresciren sehr stark grün. Eine kleine Quantität wurde einmal aus Benzol in Gestalt glänzender grünlichweisser Blättchen erhalten. Die Substanz scheint sich bei höheren Temperaturen theilweise zu

zersetzen, da die Lösungen in Benzol oder Xylol bei Kochhitze dunkler werden.

Nach einer mit dieser Substanz ausgeführten Stickstoffbestimmung zu schliessen, war dieselbe noch nicht ganz rein; jedesfalls geht aber aus derselben hervor, dass sie der Hauptmenge nach Dicyanpyren ist.

0·2142 Grm. Substanz gaben 19·5 Cbcm. Stickstoff, abgelesen bei der Temperatur 23° und dem Barometerstand 753·3 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(CN)_2$
N . . . . .	10·15	11·11

### Einwirkung von Atzkali auf die Pyrencyanüre.

Es wurde zuerst versucht, aus dem Monocyanpyren durch anhaltendes Kochen desselben mit concentrirter wässriger Kalilauge die entsprechende Monocarbonsäure darzustellen; hiebei zeigte es sich, dass durch diese Behandlung keine oder nur unmerkliche Einwirkung erfolgt. Selbst die concentrirteste alkoholische Kalilösung wirkt nur äusserst langsam verseifend, so dass nach tagelangem Kochen am Rückflusskühler die äusserst träge Ammoniakentwicklung nicht beendet ist. Das Cyanür wurde deshalb in einem Silbertiegel mit Ätzkali und wenig Wasser erwärmt; erst nachdem der grösste Theil des Wassers verdampft ist, macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Die Schmelze, die früher dunkel ist, nimmt schliesslich eine hellere Farbe an. Es wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt und die Schmelze in Wasser gelöst. Ein geringer darin unlöslicher Rückstand (aus kleinen Krystallfittern bestehend), wurde von der alkalischen gelben, grün fluorescirenden Lösung durch Filtration getrennt und aus dieser dann durch verdünnte Schwefelsäure die Carbonsäure gefällt. Diese scheidet sich als sehr voluminöser, gelatinöser und opalisirender Niederschlag ab, der abfiltrirt und gewaschen, dann noch durch zweimaliges Lösen in kohlensaurem Natron, Filtriren der Lösung und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt wurde; der so erhaltene flockige gelblichgrün gefärbte Niederschlag wurde aus Äther-Alkohol

unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, wobei er beim Stehen unter dem Exsiccator in Form gelblicher Warzen auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 267°. Sie sublimirt bei sehr vorsichtigem Erwärmen in langen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt; wird aber die Temperatur hiebei nicht möglichst tief gehalten, so zerfällt sie theilweise in Pyren und Kdhlsäure. Beim Erhitzen mit Kalk ist dieser Zerfall ein nahezu quantitativ der Theorie entsprechender. Der Kalk bleibt dabei ganz weiss. Die Säure ist nicht ganz unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol und in Äther. Die Analyse führte zur Formel einer Pyrenmonocarbonsäure.

0.2042 Grm. Substanz gaben 0.6197 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.0757 Grm. H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> (COOH)
C . . . . .	82.76	82.93
H . . . . .	4.12	4.06

Barytsalz. Pyrenmonocarbonsäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks eingedampft und die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbariumlösung versetzt. Es scheidet sich sofort ein dem freien Auge schon krystallinisch erscheinendes gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope als aus schönen Prismen bestehend sich erweist.

0.1730 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3992 Grm. CO<sub>2</sub>, 0.0438 Grm. H<sub>2</sub>O und 0.0530 Grm. BaCO<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba
C . . . . .	64.79	65.07
H . . . . .	2.81	2.87
Ba . . . . .	21.31	21.83

0.1849 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.0119 Grm. Wasser, was einem Krystallwassergehalte von 2½ Mol. entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}aG$
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·43	6·69

Kalksalz. Es wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Barytsalz und besteht aus mikroskopischen krystallinischen Blättchen.

0·1408 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben beim Einäschern und Glühen auf constantes Gewicht 0·0144 Grm. Ätzkalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ca$
Ca . . . . .	7·78	7·55

0·1450 Grm. lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 140° 0·0042 Grm. Wasser, was einem Molekül Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_9O_2)_2Ca + H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	2·89	3·28

Silbersalz, erhalten durch Fällen von Pyrenmonocarbon-saurem Ammon mit Silbernitrat; es ist ein anfangs gelblicher Niederschlag, der sich aber bald schwärzt und bei der Analyse einen zu hohen Silbergehalt lieferte.

Ein Versuch, den Äthyläther der Pyrenmonocarbonsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas darzustellen, führte zu keinem brauchbaren Reactionsproducte; nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols schied sich beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser ein schwarzes, zähes Öl ab, welches, da der Versuch mit sehr geringen Mengen der Säure ausgeführt worden war, bei der Reinigung keinen Erfolg versprach und deshalb nicht weiter untersucht worden ist.

Die in der wässrigen Lösung der Kalischmelze unlösliche Substanz bestand im Wesentlichen aus Pyren, welches von dem

zweiten in untergeordneter Menge entstandenen Körper in Folge der sehr geringen Löslichkeit des letzteren in Alkohol getrennt werden konnte. Das Pyren wurde an Krystallform und Schmelzpunkt erkannt und durch Überführung in die Pikrinsäureverbindung noch ausserdem identificirt. Der in Alkohol kaum lösliche Körper löst sich etwas reichlicher in Benzol und krystallisirt beim Verdunsten in schönen weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt über  $300^{\circ}$ . Die vorhandene Substanz war nicht einmal zu einer Analyse ausreichend. Wir machen darauf aufmerksam, dass der eine von uns beim Verseifen des Idrylcyanürs<sup>1</sup> ein analoges Product erhalten hat.

Was das Verhalten des Pyrendicyanürs gegen Ätzkali betrifft, so war es bei der geringen Menge der im Zustand annähernder Reinheit isolirten Substanz nicht möglich, an einem solchen Präparate, dessen Verhalten gegen Alkaliën zu studiren. Wir haben dies daher mit den Fractionen gethan, deren Schmelzpunkte zwischen  $241^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  gelegen waren, die also vorzugsweise aus Dicyanür bestehen mussten und die wir zu diesem Zwecke vereinigt haben. Alkoholische Kalilauge wirkte auch hier äusserst langsam ein; ungefähr 0.3 Grm. eines solchen Gemisches von Mono- und Dicyanür waren nach 112stündigem Kochen noch nicht ganz zersetzt; denn es ging noch immer Ammoniak weg. Beim Erhitzen mit Ätzkali und wenig Wasser tritt Verseifung erst ein, nachdem das Wasser ganz oder nahezu ganz verdampft ist. Wie beim Monocyanür, haben wir auch hier eine kleine Quantität eines über  $300^{\circ}$  schmelzenden krystallinischen Körpers durch Filtration der alkalischen Lösung der Schmelze abgetrennt. Demselben war auch Pyren beigemischt, welches in bekannter Weise am Schmelzpunkt und den auffallenden Eigenschaften seiner Pikrinsäureverbindung erkannt werden konnte.

Die alkalische Lösung, welcher eine sehr starke grüne Fluorescenz eigenthümlich war, wurde mit Salzsäure gefällt und die stark gefärbte, sehr voluminöse und gelatinös sich abscheidende Säure abfiltrirt. Diese wurde in kohlensaurem Natron gelöst, von einer sehr geringen Menge eines schwarzen unlös-

---

<sup>1</sup> G. Goldschmidt, Monatshefte f. Chemie, I, 234.

lichen Rückstandes filtrirt und abermals ausgefällt. Diese Procedur wurde noch zweimal wiederholt. Die Fällung wurde jedesmal etwas heller, doch war der Erfolg dieser Reinigungsversuche kein befriedigender. Auch Kochen der Lösung in Soda oder der alkoholischen, veilchenblau fluorescirenden Lösung der freien Säure mit Thierkohle führte nicht zu einem reinen Präparate. Es wurde deshalb die Säure in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit eingedampft und mit Chlorecalcium gefällt; es fällt ein krystallinischer gelblicher Niederschlag, der sich als Kalksalz der Pyrenmonocarbonsäure erwies. Mit diesem Salze wurde die im Vorstehenden aufgeführte Analyse ausgeführt. Das Filtrat vom Kalksalz wurde mit Salzsäure ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Säure schmilzt erst über  $300^{\circ}$ , gleicht aber sonst in ihren äusseren Eigenschaften ganz der Monocarbonsäure. Ihr Kalksalz ist ziemlich leicht löslich, desgleichen das Barytsalz, welches aus den Lösungen nicht wie jenes der Monocarbonsäure durch Fällung erhalten werden kann, sondern erst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator zur Ausscheidung kommt. Die unreine Säure, welche wir besaßen, gab hiebei ein rothes Barytsalz; unsere Bemühungen, es zu reinigen, waren vergeblich. Doch spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass wir es mit der erwarteten Pyrendicarbonsäure zu thun hatten.

---

Es kann als eine den beschriebenen Derivaten des Pyrens (Sulfosäuren, Cyanüre, Carbonsäuren) gemeinsame Eigenschaft angeführt werden, dass dieselben mit grosser Leichtigkeit die den Wasserstoff substituierenden Seitenketten unter Rücksubstitution von Wasserstoff wieder abspalten. In der Kalischmelze entsteht aus der Bisulfosäure Monosulfosäure und die Reaction geht bei stärkerem Erhitzen sogar bis zur Bildung von Kohlenwasserstoff. Desgleichen entsteht aus der Disulfosäure vorzugsweise Monocyanür und auch hier wird eine geringe Quantität Pyren regenerirt. Auch die Umwandlung von Monocyanür in Monocarbonsäure erfolgt unter nebenhergehender Bildung des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes. Es ist dies eine Erscheinung

welche, worauf bereits hingewiesen wurde, nicht ohne Analogie ist; doch scheint es uns, dass nirgends die Abspaltung der Seitenketten von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen so vielfach beobachtet worden ist, wie im vorliegenden Falle. Es dürfte dies in Zusammenhang stehen mit der eigenthümlichen, der Untersuchung so grosse Schwierigkeiten entgegenstellenden Constitution des Pyrens. Der eine von uns, der sich schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Oxydationsproducte des Pyrens beschäftigt, hofft übrigens, der Lösung dieser so lange offenen Frage auf diesem Wege näher zu kommen.

---