

Über das Pyrenchinon.

I. Abhandlung.

Von Dr. Guido Goldschmiedt.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1883.)

Gräbe, welcher im Jahre 1871 das Pyren im höchst siedenden Theile des Steinkohlentheeres entdeckte, hat bereits das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes gegen Chromsäure untersucht. Er fand,¹ dass bei entsprechender Behandlung mit diesem Reagens ein Körper erhalten werde, der die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2$ hat, welcher also zu dem Pyren $C_{16}H_{10}$ in derselben Beziehung steht, wie Anthrachinon zum Anthracen. Diesen Angaben Gräbe's stehen die Resultate einer Untersuchung von E. Hintz,² in dem Strassburger Universitätslaboratorium ausgeführt und als Dissertation im Drucke erschienen, widersprechend gegenüber. Hienach bilden sich bei der Oxydation des Pyrens zwei Verbindungen, von denen keine das zu erwartende Pyrenchinon wäre. Die beiden Substanzen lassen sich dadurch von einander trennen, dass man das Oxydationsproduct anhaltend mit kohlensaurem Natrium in der Kälte extrahirt, in welchem Einer der beiden Körper löslich, der Andere unlöslich ist. Dem in kohlensaurem Natrium unlöslichen Körper, welcher nach entsprechender Reinigung rothe verfilzte Nadeln von den äusseren Eigenschaften eines Chinons darstellt, soll die Formel $C_{12}H_6O_2$ ³ zukommen. Von dieser Substanz wurde ein Nitro- und ein Bromproduct dargestellt, deren Zusammensetzung nicht jener von

¹ Annal. d. Chem. et Pharm. 158, pag. 295.

² Beiträge zur Kenntniss des Pyrens und seiner Derivate, Inaugural-Dissertation. Strassburg, 1878. bei Heitz.

³ Nach vier mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen.

Derivaten des Oxydationsproductes $C_{12}H_6O_2$ entsprach. Der in kohlensaurem Natrium lösliche Theil hätte nach den Analysen von Hintz die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$. Es ist eine gelbe krystallinische Substanz. Die Angabe Hintz', dass der rothe Körper $C_{12}H_6O_2$ bei weiterer Oxydation mit Chromsäuregemisch in die gelbe Verbindung $C_{15}H_6O_4$ übergehe, rechtfertigte wohl die Ansicht, dass mindestens Eine der von Hintz aufgestellten Formeln falsch sein müsse.

Zur Darstellung des Pyrenchinons wurde zuerst genau nach der Vorschrift Hintz' verfahren, was die relativen Mengen der dabei verwendeten Substanzen betrifft; nur habe ich jede einzelne Operation mit 10 Grm. Kohlenwasserstoff ausgeführt, während der genannte Chemiker nur 5 Grm. auf einmal verarbeitete. Nach mehrfacher Abänderung der Mischungsverhältnisse hat sich Nachstehendes als das Vortheilhafteste erwiesen: 10 Grm. feingeriebes Pyren auf 15 Grm. Bichromat und 110 Grm. einer mit ihrem fünffachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure. Das Gemische wurde am Sandbade erwärmt, und nachdem die Einwirkung sich gemässigt hatte, am aufsteigenden Kühler etwa eine Stunde gekocht, schliesslich in Wasser gegossen und das ziegelrothe Oxydationsproduct von der Chromalaunlösung abfiltrirt und gewaschen. Es wurde hierauf in einem beinahe ganz gefüllten Kölbchen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter kohlenaurer Natronlösung behandelt, welche, so lange noch etwas in Lösung ging, alle 24 Stunden erneuert wurde. Das verschlossene Kölbchen wurde häufig durchgeschüttelt; trotzdem war immer 30—40malige Extraction erforderlich, bis aus der angesäuerten Lösung keine Abscheidung von in kohlensaurem Natrium löslichem Oxydationsproducte zu bemerken war. Erst wenn dies erreicht war, wurde zur Reinigung des in Sodalösung nicht Aufgenommenen durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Entfärben mit Thierkohle geschritten.

I. In kohlensaurem Natrium unlösliches Oxydationsproduct.

Die Lösung des Rohproductes der Oxydation, in Eisessig war in der Regel sehr dunkel braun gefärbt, so dass sie selbst in dünnen Schichten undurchsichtig war; in diesem Zustande war auch beim Erkalten der Lösung die Abscheidung eine geringe

und es musste häufig ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt werden, um eine ausgiebige Krystallisation zu erhalten, obwohl die Lösung nicht leicht und nur bei anhaltendem Kochen am aufsteigenden Kühler erfolgt war. Die Krystallisationen bestanden in der Regel aus zusammenhängenden Krusten, die braun bis schwarz gefärbt waren und oft schon mit freiem Auge, immer mit dem Mikroskope erkennen liessen, dass mehr oder weniger Pyren noch unoxydirt geblieben war. Häufig bestanden die ersten Krystallisationen auch aus kleinen kugelförmigen Aggregaten, die lose neben einander lagen und eine auffallende Härte zeigten. Brachte man einen Tropfen der heissen Eisessiglösung auf den Objectträger, so konnte man dann durch das Mikroskop die Ausscheidung solcher vollkommen runder kugliger Gebilde, neben den für Pyren charakteristischen rombischen Blättchen beobachten. Wurde nun eine solche Krystallisation aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, so zeigte sich die fortschreitende Reinheit der Substanz nach den aufeinanderfolgenden Auflösungen daran, dass die Pyrenkrystalle immer in relativ geringerer Anzahl auftraten und dass die erwähnten kugligen Aggregate eine zuerst zackige Begrenzung hatten, später als sternförmig gruppirte Nadeln erschienen und schliesslich als büschelförmig angeordnete gekrümmte Nadeln auskrystallisirten und zwar in der Weise, dass immer je zwei solcher Büschel, mit ihrer schmalen Seite sich berührend, symmetrisch gegen einander gestellt waren. Da die Substanz nicht durch den Schmelzpunkt auf ihre Reinheit geprüft werden konnte, sie schmilzt nämlich nicht ohne Zersetzung, so musste man sich durch die Analyse von ihrer Reinheit überzeugen. Zur Analyse wurden nur Präparate verwendet, welche unter dem Mikroskope das beschriebene, von Pyrenkrystallen freie Bild zeigten. Trotzdem wurden sehr häufig Zahlen erhalten, welche entweder mehr oder auch weniger Kohlenstoff enthielten, als jene Präparate, welche eine Reihe von gut unter einander übereinstimmenden procentischen Werthen geliefert hatten. Wenn solche Präparate einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisiren aus Eisessig mit Thierkohle unterzogen und dann wieder analysirt wurden, so hatten sie oft schon eine der erwähnten Reihe entsprechende Zusammensetzung, oder diese hatte sich mindestens im Sinne einer Näherung an dieselben

geändert. Da sich das mikroskopische Bild hierdurch auch nicht als verlässliches Kriterium für die Reinheit der Substanz erwiesen hatte, vielmehr, sowohl bei makro- wie mikroskopischer Betrachtung vollkommen einheitlich erscheinende Substanzen häufig als noch unrein erkannt worden waren, so ergab sich daraus die Nothwendigkeit, eine grosse Anzahl von Analysen auszuführen, und zur Darstellung von Derivaten nur analytisch rein befundene Substanz zu verwenden. Alle in dieser Arbeit angeführten Verbrennungen sind nach der Methode von Kopfer ausgeführt und habe ich, lange bevor Demel empfohlen hatte, schwer verbrennliche Körper im Schiffehen mit Platinmoor zu bedecken, mit gutem Erfolg platinirten Asbest verwendet.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

		Kohlensäure		Wasser
I.	0.2342 Grm. Substanz gaben	0.7098 Grm.	und	0.0752 Grm.
II.	0.2626	0.7988	„	0.0918
III.	0.2600	0.7847	„	0.0832
IV.	0.2482	0.7500	„	0.0810
V.	0.2331	0.7092	„	0.0798
VI.	0.2260	0.6867	„	0.0740
VII.	0.2501	0.7570	„	0.0764
VIII.	0.2313	0.7035	„	0.0783
IX.	0.1310	0.3966	„	0.0486
X.	0.2312	0.6983	„	0.0808

In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	82.66	82.96	82.31	82.41	82.97	82.86	82.58	82.94	82.19	82.37
H	3.56	3.38	3.53	3.62	3.80	3.63	3.60	3.75	4.12	3.88.

Im Mittel gefunden:

C.... 82.62

H.... 3.69

Dies stimmt in sehr befriedigender Weise mit der procentischen Zusammensetzung von Gräbe's Pyrenchinon, welchem nachstehende Zahlen entsprechen:

$$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2$$

C . . .	82·75
H . . .	3·45

Unter den zahlreichen Analysen von anscheinend reinem Chinon (ich habe deren über 30 ausgeführt) ergaben einige einen Procentgehalt an Kohlenstoff, welcher hinter demjenigen des Pyrenchinons um nahezu 2% zurückstanden; ich hebe aber ausdrücklich hervor, dass die gefundene Zahl für Kohlenstoff nie einen so niederen Werth erreichte, wie er dem angeblich von Hintz entdeckten Körper $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$ zukommt. Die Vermuthung, dass Hintz seine vier Analysen mit Substanzen von nahezu gleichem Grade der Unreinheit ausgeführt hat, gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, nachdem es mir gelungen ist, nachzuweisen, dass solche kohlenstoffärmere Fractionen nach weiteren Reinigungsversuchen einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigten; so ist beispielsweise die Analyse IX mit einer Substanz ausgeführt, welche durch Umkrystallisiren von drei vereinigten Fractionen (von verschiedenen Darstellungen stammend), die bei der Analyse C . . . 80·80, 80·79 und 80·95, H . . . 3·82, 3·48 und 3·57 geliefert hatten, erhalten worden war. Als weiteren Beleg für die Reinheit meiner Substanzen will ich auch noch mittheilen, dass ich mehrmals Analysen von Fractionen, die nacheinander aus derselben Lösung auskrystallisirt waren, ausgeführt habe, welche unter einander übereinstimmende Resultate gegeben haben, so ist dies bei den mit III und IV und mit V und VI bezeichneten Analysen der Fall gewesen.

Ich habe es auch versucht, zur Darstellung von Pyrenchinon statt des Chromsäuregemisches freie Chromsäure anzuwenden und diese in eisessigsaurer Lösung auf den ebenfalls in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff einwirken zu lassen. Die Oxydation ist in dieser Weise durchgeführt, eine vollständigere, es bleibt weniger Pyren unangegriffen, hingegen ist das entstandene Oxydationsproduct viel unreiner und die Reindarstellung des Chinons noch viel schwieriger. Der Gedanke, es könnte eine vollständige Oxydation erreicht werden, ohne Bildung grösserer Mengen verunreinigender Nebenproducte, wenn es gelänge die Operation in der Weise auszuführen, dass der Kohlenwasserstoff in Lösung

gebracht und durch successive zu zersetzendes Kaliumbichromat oxydirt werde, veranlasste mich zu folgendem Versuche:

10 Grm. Pyren wurden in Eisessig gelöst und in die kochende Lösung in kleinen Portionen 15 Grm. Kaliumbichromat eingetragen. Nach vollständiger Reduction wurde ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oxydationsproduct abfiltrirt und gewaschen und wie oben gereinigt. Da das Resultat kein auffallend günstigeres war, bin ich zu dem zuerst angegebenen Verfahren zurückgegangen, um so eher als die Abscheidung des Oxydationsproductes beim Verdünnen der essigsauen Lösung in so ausserordentlich feinem Zustande erfolgt, dass das Filtriren und Waschen nicht ohne Schwierigkeiten ist.

Das reine Pyrenchinon ist ein Haufwerk schöner Nadeln, deren Farbe je nach ihrer Dicke gelb bis roth ist. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung und sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt; selbst wenn man die Sublimation in einem evacuirten Kolben, der durch ein Oelbad vorsichtig erwärmt wird, vornimmt, geht der grössere Theil verloren; das so erhaltene Sublimat besteht aus schönen, dunkelbraunen Nadeln, mit metallisch grünem Reflex. Das Chinon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Aceton) nur spurenweise löslich, Xylol nimmt bei Kochhitze etwas mehr davon auf, nur heisser Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel dafür. In Übereinstimmung mit Gräbe¹ habe ich gefunden, dass Pyrenchinon sich in Natriumbisulfit löst; dies geschieht übrigens erst beim Erwärmen und besonders dann leichter, wenn das fein geriebene Chinon früher mit Alkohol befeuchtet worden ist.

Die noch pyrenhaltigen Fractionen der zahlreichen Darstellungen wurden in Quantitäten von 25 Grm. mit 20 Grm. Bichromat und der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure nochmals oxydirt, und das Oxydationsproduct, wie oben beschrieben wurde, bis zur Erschöpfung mit Sodalösung extrahirt schliesslich mit Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Es wurden daraus noch beträchtliche Mengen Chinon erhalten, deren Reinigung aber noch häufigeres Umkrystallisiren erfor-

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. VII, pag. 785.

derden. Die letzten Mutterlaugen wurden vereinigt, sie enthielten relativ geringe Mengen Chinon, obwohl sie sehr dunkel gefärbt waren, dagegen neben viel Pyren noch einen stark färbenden Körper. Der Eisessig wurde zum grössten Theile abdestillirt und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt. Es entsteht hierdurch eine dunkel fleischrothe Fällung, die abfiltrirt und gewaschen wurde; dieselbe vorzugsweise aus unangegriffenem Kohlenwasserstoff bestehend, wurde neuerdings nach der bekannten Vorschrift auf Chinon verarbeitet. Das Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwarzbraune amorphe Masse, die vorläufig noch nicht untersucht worden ist, welche aber wahrscheinlich die Ursache des zu niederen Kohlenstoffgehaltes ist, welchen Hintz bei seinen Substanzen fand und den ich selbst bei meinen noch nicht ganz reinen Präparaten erhalten habe. Diese Lücke soll demnächst ausgefüllt werden.

Verhalten des Pyrenchinons bei der Destillation über Zinkstaub, über Natronkalk und über Ätzkalk.

3 Grm. Pyrenchinon wurden mit der 20fachen Menge Zinkstaub innig gemischt in eine Röhre gefüllt, noch etwas reiner Zinkstaub vorgelegt und die ganze Röhre, während ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffes durchgeleitet wurde, auf einmal erwärmt; die Hitze wurde in der ganzen Ausdehnung der Röhre allmählig und gleichmässig gesteigert, bis das Auftreten dichter Dämpfe den Beginn der Reaction anzeigte. Es wurde auf diese Weise erreicht, dass die Reduction bei möglichst niederer Temperatur stattfand. Das Destillat bestand aus einem gelben, sehr schnell festwerdenden Öle, welches auf einer Thonplatte von etwas schmierigen Producten befreit, dann mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Auskrystallisirte wurde in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure in Alkohol zusammengebracht, worauf sofort die Abscheidung rother Krystallnadeln erfolgte, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Pyrenpikrinsäure (222°) hatten. Nach dem Zerlegen dieser Verbindung mit Ammoniak schoss der Kohlenwasserstoff aus alkoholischer Lösung in den für Pyren charakteristischen Formen an und verflüssigte sich bei $147-48^{\circ}$ (reines Pyren $148-49^{\circ}$). Es ist also Gräbe's Angabe, wonach Pyrenchinon durch glühenden Zinkstaub redu-

cirt wird, vollkommen richtig, hingegen hat Hintz wahrscheinlich die Reduction seines Oxydationsproductes, welches, wenn es wirklich nichts Anderes als unreines Pyrenchinon ist (woran kaum zu zweifeln), ebenfalls Pyren hätte liefern sollen, bei zu hoher Temperatur eingeleitet und deshalb nur ganz geringe Mengen schmieriger Zersetzungsproducte erhalten, während die Hauptmasse verkohlte. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist zwar keine glänzende zu nennen, doch habe ich aus den angewendeten 3 Grm. Chinon immerhin etwas über 0.5 Grm. Pyren erhalten.

Das von Gräbe¹ entdeckte interessante Verhalten mancher Chinone, wie jenes des Phenanthren's, des Anthracens und des Chrysens, bei der Destillation über glühenden Natronkalk, welches sich in vielen Fällen geeignet erwies, einen Einblick in die Constitution der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu bieten, war von dem genannten Forscher auch schon auf Pyrenchinon angewendet worden. Es konnte jedoch damals nicht mehr constatirt werden, als dass hiebei ein fester Körper gebildet werde. Ich habe diesen Versuch, der mir von besonderer Wichtigkeit zu sein schien, wiederholt, und gefunden, dass der feste Körper, welcher sich condensirt, der Hauptmenge nach jedenfalls Pyren ist. Dass nicht etwa ausserdem noch andere Substanzen in geringer Menge gebildet werden, möchte ich nicht behaupten, da ich den Versuch mit nur 1½ Grm. Chinon ausgeführt habe. Ganz dasselbe Resultat wurde erhalten, als statt des Natronkalkes Ätzkalk genommen wurde. In beiden Fällen wurde die Bildung von Pyren durch Darstellung der Pikrinsäureverbindung constatirt.

Verhalten des Pyrenchinons in der Kalischmelze.

Trägt man Pyrenchinon in schmelzendes Ätzkali ein, so löst es sich bald auf; die Schmelze färbt sich dunkelroth und hat einen sehr starken metallisch grünen Reflex. Es wurde so lange erwärmt, bis deutlich Wasserstoff sich entwickelte. Die angesäuerte Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten eine braunschwarze amorphe weiche Masse zurückliess, die nicht untersucht worden ist, da hiezu das Materiale

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch., VI, 66.

unzureichend war. Es wurde nur constatirt, dass dieselbe theilweise in kohlen-saurem Natrium löslich ist und daraus in schmutzig graugelben Flocken durch Säuren wieder fällbar ist. Es scheint also hier die Bildung einer Säure stattgefunden zu haben, neben der von Pyrenhydrochinon, welches letzteres aus dem metallischen Reflex der mit rother Farbe löslichen Schmelze mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden dürfte, wenn man den vorliegenden Beobachtungen die von Gräbe und Liebermann bei dem analogen Versuche mit Anthrachinon an die Seite stellt. Jedenfalls soll auch dieser Gegenstand weiter verfolgt werden.

Einwirkung von Brom auf Pyrenchinon.

Eine Lösung von reinem Pyrenchinon in Eisessig wurde mit Brom versetzt; die Lösung wurde am aufsteigenden Kühler gekocht, wobei unter Entweichen von Bromwasserstoff ein rothbrauner körnig krystallinischer Niederschlag ausfällt. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde er wiederholt mit Eisessig ausgekocht. Es bleibt dann ein chocoladefarbiges krümmliches Pulver zurück, welches bei 310° noch nicht schmilzt und dem nach der Analyse die Formel eines Dibrompyrenchinons zukommt.

0.4153 Grm. Substanz gaben 0.4076 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6Br_2O_2$
Br. . . .	41.75	41.03

Die essigsäuren Mutterlaugen wurden concentrirt, das beim Erkalten zuerst Ausrystallisirende entfernt, hierauf noch weiter eingengt und das Ausrystallisirende nach dem Abfiltriren aus heissem Eisessig umkrystallisirt; das beim Erkalten sich abscheidende schon rothe, jedoch nur undeutlich krystallinische Pulver ist Dibrompyrenchinon.

0.3051 Grm. Substanz gaben 0.3662 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_5Br_3O_2$
Pr.	51.07	51.17.

Hintz hat bei Finwirkung von Brom auf die heisse Eisessiglösung des Körpers $C_{12}H_6O_2$ die Bildung eines Bromproductes mit 56·27% Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung beobachtet; aus der vollständigen Analyse dieser Verbindung konnte keine Formel abgeleitet werden, welche in Beziehung zu dem Körper $C_{12}H_6O_2$ gebracht werden könnte; ebenso wenig lässt sich aber eine solche ableiten, unter der Voraussetzung Hintz', bromhaltiger Körper sei ein Derivat des Pyrenchinons gewesen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrenchinon.

Die hier mitzutheilenden Beobachtungen sind durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten und werden nur als vorläufige mit aller Reserve gegeben, nachdem die Untersuchung fortgesetzt werden soll, eine ausführliche Publication über diesen Gegenstand wegen der grossen Schwierigkeit der Gewinnung reinen Pyrens sowohl, wie des Chinons daraus, aber noch ziemlich lange ausstehen dürfte.

Es wurde Pyrenchinon, so wie es Hintz mit der Verbindung $C_{12}H_6O_2$ gethan, mit verdünnter Salpetersäure (ein Theil concentrirte und zwei Theile Wasser) am Rückflusskühler gekocht, wobei es sich vollkommen unter Entwicklung rother Dämpfe löste. Beim Erkalten wurden hellcitronengelbe mikroskopische Kriställchen ausgeschieden, welche nach zweimaligem UmkrySTALLISIREN aus verdünnter Salpetersäure nahezu dieselbe Zusammensetzung hatten, wie das von Hintz aus seinem chinonartigen Körper $C_{12}H_6O_2$ auf demselben Wege erhaltene Product.

I. 0·2655 Grm. Substanz gaben 0·5812 Grm. Kohlensäure und 0·0448 Grm. Wasser.

II. 0·4024 Grm. Substanz gaben bei $B=743\cdot7$ Mm. und $t=23^\circ$, 18·5 C. C. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	(Goldschmiedt)	Gefunden	(Hintz)
	I	II	
C	59·70	—	59·21
H	1·89	—	2·10
N	—	5·08 ¹	4·31

¹ Der Stickstoffgehalt dürfte etwas zu hoch sein, da das zur Kohlensäureentwicklung verwendete Mangancarbonat, welches zu einer grösseren

Es ist mir nicht gelungen, aus diesen Zahlen eine Formel abzuleiten, die das vorliegende Nitroproduct als ein durch Substitution von Wasserstoff im Pyrenchinon Entstandenes anzusehen, gestatten würde. Es ist wahrscheinlich, dass ein an Kohlenstoff ärmeres Molekül durch Abspaltung gebildet worden ist. Am besten würde den gefundenen Zahlen die Formel $C_{14}H_5[NO]_2O_4$ entsprechen, welche $C = 59.36$, $H = 1.77$ $N = 4.94$ verlangt.

Die Deutung dieser Formel zu versuchen wäre verfrüht, da die Zusammensetzung der Nitroverbindung selbst noch weiterer analytischer Controlle bedarf. Indem ich mir die ausführlichere Besprechung dieser Verbindung für eine nächste Abhandlung vorbehalte, will ich nur erwähnen, dass dieselbe in kohlen-sauren Alkalien löslich ist, ja im Wasser suspendirt, mit kohlen-saurem Barium gekocht, selbst dieses zu zersetzen vermag.

Eine andere Verbindung erhält man, wenn man Pyrenchinon mit einer mit dem zweifachen Volum Eisessig verdünnten Salpetersäure behandelt. Beim Kochen entweichen rothe Dämpfe, nach dem Erkalten krystallisirt zuerst etwas einer hellcitronengelben Substanz, wahrscheinlich die oben beschriebene Nitroverbindung, später schöne rothe, verfilzte Nadeln aus. Diese sind in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich und scheiden sich daraus sehr schön in glänzenden rothen Nadeln ab; sie wurden wiederholt umkrystallisirt und nach dem Trocknen der auch unter dem Mikroskope vollkommen homogen aussehenden Substanz bei 140° , analysirt.

I. 0.1987 Grm. Substanz gaben 0.4367 Grm. Kohlensäure und 0.0450 Grm. H_2O .

II. 0.3309 Grm. Substanz gaben bei $B = 735.4$ und $t = 20^\circ$ 34 C. C. Stickstoff.

In 100 Theilen

	Gefunden	
	I	II
C.....	59.94	—
H.....	2.51	—
N.....	—	11.37.

Anzahl von Stickstoffbestimmungen, welche immer etwas zu hohen Stickstoffgehalt ergaben, gedient hatte sich, nachträglich geprüft, als Spuren von Stickstoff enthaltend erwies.

Auch hier soll vorläufig von der Aufstellung einer Formel abgesehen werden, nachdem ich nicht mehr genügendes Materiale besass, um obige Zahlen durch weitere Analysen zu controlliren und nur beiläufig erwähnt werden, dass eine Molekularformel mit 14 C. sich obiger Analyse am besten anpassen würde; $C_{14}H_6[NO_2]_2$ verlangt $C = 59.50$, $H = 2.48$ $N = 11.57$.

Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pyrenchinon.

$5\frac{1}{2}$ Grm. Pyrenchinon wurden mit 11 Grm. Zinkstaub und 40 Grm. mit dem fünffachen Gewichte Wassers verdünntem Ammoniak zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet Einwirkung statt, daran erkennbar, dass sich das Chinon auflöst und die Flüssigkeit röthlich violett fluorescirend wird. Die Lösung ist sehr luftempfindlich und färbt sich an der Oberfläche tief dunkelroth. Unter wiederholtem Zusatz von verdünntem Ammoniak wurde etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht, bis die Flüssigkeit gelb geworden war, und dann unter Luftabschluss in mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnte Salzsäure filtrirt. Es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, der schnell filtrirt und gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt und diese Operation, immer unter Luftabschluss, nochmals wiederholt. Die alkoholische Lösung zeigte eine sehr starke, dunkelblaue Fluorescenz. Die Filtration wurde in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt und der gelbe krystallinische Körper im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte, dass ihm die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$ zukommt.

I. 0.2680 Grm. Substanz gaben 0.8087 Grm. Kohlensäure und 0.1064 Grm. Wasser.

II. 0.2792 Grm. Substanz gaben 0.8360 Grm. Kohlensäure und 0.1120 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2$
	I	II	
C.	82.29	81.66	82.05
H.	4.41	4.45	4.27

Das Pyrenhydrochinon geht sehr leicht in Pyrenchinon über, schon beim Stehen seiner Lösung scheidet sich Letzteres unter vorangehender Rothfärbung der Flüssigkeit in Gestalt rother Flocken ab, noch schneller erfolgt die Abscheidung beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft, augenblicklich nach Zusatz von etwas Eisenchlorid. Ein auf letzterem Wege gewonnenes Präparat wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 140° , analysirt; es hatte die Zusammensetzung des Pyrenchinons.

0.2310 Grm. Substanz gaben 0.7009 Grm. Kohlensäure und 0.0800 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_2$
C.	82.75	82.75
H.	3.84	3.45

Die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ Pyrenhydrochinon, welche in ähnlicher Weise aus Pyrenchinon dargestellt worden ist, wie seinerzeit Gräbe und Liebermann¹ Anthrahydrochinon aus Anthrachinon erhalten hatten, konnte wie dieses die zwei Wasserstoffe in verschiedener Weise gebunden haben. Die Frage, ob dem Anthra-

hydrochinon $C_{14}H_{10}O_2$, die Constitutionsformel $C_{14}H_9 \left\{ \begin{array}{l} O \\ OH \end{array} \right.$ oder

$C_{14}H_8 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ zukomme, zu lösen, wurde erst viel später von Lieber-

mann² versucht. Es gelang dies bekanntlich nicht mit Sicherheit für das Anthrahydrochinon selbst, da dieses bei der Acetylierung manchmal Producte von der Zusammensetzung eines Monacetates, aber auch wieder solche, denen die Procentzahlen eines Diacetates zukamen, lieferte. Zu sicherem Aufschluss führte die Untersuchung des aethylirten, beziehungsweise amylierten Reductionsproductes des Anthrachinons, wonach festgestellt wurde, dass diese nach der Einführung eines Alkyls keine Hydroxylgruppe mehr enthalten, so dass ihnen die Formel

$C_{14}H_9 \left\{ \begin{array}{l} O \\ OR \end{array} \right.$ zugesprochen werden musste.

¹ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. III, pag. 636.

² Ebendasselbst XIII, pag. 1596.

Das Pyrenhydrochinon nimmt, wie aus Nachstehendem ersichtlich, zwei Acetyle auf, es musste also wenigstens in dem von mir beobachteten Falle, zwei Hydroxylgruppen enthalten haben und die Formel $C_{16}H_8 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ besitzen, womit natürlich nicht behauptet werden soll, dass nicht auch beim Pyrenchinon unter Umständen die Reduction in anderer Weise verlaufen könnte, so dass ein den Oxanthranolen entsprechender Körper entstehen könnte.

Diacetylpyrenhydrochinon. Pyrenhydrochinon wurde etwa zwei Stunden mit essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht, die Masse dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und gewaschen. Der Filtrerrückstand besteht aus schönen, stark glänzenden, aber noch violett gefärbten Blättchen. Es wurde in Benzol gelöst, wobei ein geringer schwarzer Rückstand bleibt, mit Kohle entfärbt und im Vacuum krystallisiren gelassen. Es scheidet sich ein deutlich krystallinisches glitzerndes Pulver ab, das nur schwach gelblich gefärbt ist, bei 166—67° schmilzt und in Benzol, Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich ist. Schmilzt man eine Probe desselben mit Ätzkali, so kann man dieselben Erscheinungen beobachten, wie beim Verschmelzen des Pyrenchinons.

0.2410 Grm. Substanz gaben 0.6639 Grm. Kohlensäure und 0.0939 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_2[C_2H_3O]_2$
C.	75.13	75.47
H.	4.33	4.40

Durch die in dem Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen ist somit vor Allem mit vollkommener Sicherheit festgestellt worden, dass das Pyren bei der Oxydation unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen zwei Sauerstoffatome bindet, dass es sich also ganz ähnlich verhält wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Idryl etc., das heisst ein Chinon bildet, wie dies ja schon von Gräbe vor langer Zeit beobachtet worden ist. Das

von Hintz über diesen Gegenstand Mitgetheilte muss als durchaus irrthümlich hingestellt werden. Für die Richtigkeit der Formel $C_{16}H_8O_2$, als derjenigen des primären Oxydationsproductes des Pyrens stimmen nicht allein die zahlreichen zu derselben führenden Analysen, sondern auch die verhältnissmässig leichte Reducirbarkeit zu Pyren durch Zinkstaub, beziehungsweise Natronkalk und Ätzkalk in der Glühhitze, ausserdem die Zusammensetzung der zwei Bromsubstitutionsproducte und des Pyrenhydrochinons. Die beiden beschriebenen Nitroverbindungen sind jedenfalls nicht als Substitutionsproducte des Pyrenchinons aufzufassen; deren eingehendere Untersuchung soll feststellen, ob dieselben in naher Beziehung zu dem in kohlen saurem Natrium löslichen Oxydationsproducte des Pyrens stehen und vielleicht aus diesem selbst durch Einwirkung von Salpetersäure zu erhalten sind.

II. In kohlen saurem Natrium lösliches Oxydationsproduct.

Die aus dem Rohoxydationsproducte des Pyrens durch Behandlung mit kohlen saurem Natrium in der Kälte erhaltenen Lösungen waren bei den verschiedenen Darstellungen gelb bis nahezu braun gefärbt und dem entsprechend mehr oder weniger stark grün fluorescirend. Beim Ansäuern mit Salzsäure, was immer sofort nach dem Abfiltriren geschah, fällt ein rothbrauner flockiger Niederschlag heraus, derselbe wurde von einer grossen Anzahl von Operationen vereinigt, filtrirt, gewaschen nochmals in kohlen saurem Natrium gelöst, von sehr geringen Mengen Unlöslichem getrennt und der Körper wieder durch Säure ausgefällt. Es ist mir nicht gelungen, aus den geringen Mengen (2—3 Grm.), die ich auf diese Weise als Nebenproduct der Pyrenchinondarstellung gewonnen hatte, die Substanz in so reinem Zustande darzustellen, wie Hintz, da ich immer nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen aus Eisessig und auch bei Anwendung von Thierkohle in nicht erheblich hellerer Farbe erhalten habe. Besser gelang dies, als ich reines Pyrenchinon mit dem oben angeführten Oxydationsgemisch bis zur vollständigen Reduction des Letzteren kochte. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtrirt, gewaschen und der noch sehr viel Chinon enthaltende Niederschlag mit kohlen saurem Natrium wie gewöhnlich extrahirt. In diesem Falle waren die Lösungen hellgelb

gefärbt, nur wenig fluorescirend. Die daraus durch Salzsäure fällbaren Flocken waren hellcitronengelb gefärbt und in nicht unbeträchtlicher Quantität entstanden. Auch war daraus leichter, ein allem Anscheine nach reines Präparat zu erzielen, obwohl ich auch hier nicht so glücklich war, wie Hintz, es in „gelben kurzen dicken Nadeln“ zu erhalten. Zwei, mit dem zweimal aus Eisessig umkrystallisirten Körper ausgeführte Verbrennungen gaben 69·97 und 69·68 Procent Kohlenstoff, 2·42 und 2·45 Procent Wasserstoff. Nach mehrmaligem Auskochen des Präparates mit absolutem Alkohol, in welchem dasselbe sehr schwer löslich ist, stieg der Kohlenstoffgehalt auf 71·49 Procent, Wasserstoff wurden 2·43 Procent gefunden. Hintz hat bei drei Verbrennungen Kohlenstoff 71·59, 71·85 72·02, Wasserstoff 2·50, 2·41 und 2·67 gefunden, was in ziemlicher Übereinstimmung mit meiner zuletzt aufgeführten Analyse steht. Daraus berechnete er die Formel $C_{15}H_6O_4$, welche für Kohlenstoff 72·00, für Wasserstoff 2·40 verlangt. Durch weitere Reactionen hat Hintz die Formel nicht gestützt und habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, diesen Gegenstand in der nächsten Zeit eingehend zu bearbeiten.
