

Das Chlorid der Säure destillirt unter 19 mm Druck bei 135° und erstarrt zu schwach gelbgefärbten Krystallen, die bei ca. $35-40^{\circ}$ schmelzen.

Das *o*-Jodbenzophenon wurde aus dem Chlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Im Gegensatz zu den durch seltenes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten *o*-Chlor- und *o*-Brombenzophenonen bildet es ein dunkles Oel, welches erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator theilweise fest wurde.

Oxim des *o*-Jodbenzophenons. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mit einem Ueberschuss von salzaurem Hydroxylamin im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Nach Eingießen des Bombeninhalts in Wasser schied sich das Oxim ab, welches nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 152° schmolz und ebenso wie *o*-Brombenzophenonoxim durch Erwärmung mit Natronlauge leicht in Phenylindoxazen übergeht. — Behandelt man *o*-Jodbenzophenon in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man sofort, in der Kälte schon, Phenylindoxazen.

Das Amid der Säure, aus dem Chlorid erhalten, bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183° .

Das Anilid der Säure entsteht aus dem Chlorid mit Anilin. Aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisiert, schmilzt es bei 142° .

Das *o*- und *p*-Toluidid schmelzen bei 165° resp. 170° .

o-Jodbenzoylphenylhydrazid, aus dem Chlorid und Phenylhydrazin erhalten, bildet hellgelbe Nadeln, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

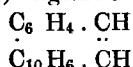
334. Eug. Bamberger und F. Chattaway:

Abbau des Chrysens.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Obwohl das Chrysen bereits synthetisch dargestellt war und obwohl es seit dieser Synthese¹⁾ allgemein als Phenylennaphthylenäthylen,



angesprochen wird, hatte ich mir — schon vor längerer Zeit²⁾ —

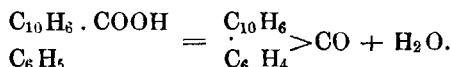
¹⁾ Gräbe und Bungener, diese Berichte 12, 1078.

²⁾ Bamberger und Kranzfeld, diese Berichte 18, 1931. Inzwischen ist das Chrysen abermals auf pyrogenem Wege synthetisiert worden, vergl. Krämer, diese Berichte 23, 84.

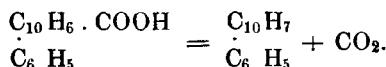
die Aufgabe gestellt, die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs auf analytischem Wege zu ermitteln. Konnte doch die Gräbe'sche Synthese — ganz abgesehen davon, dass sie pyrogener Natur ist — das Constitutionsproblem insofern nur unvollständig lösen, als sie ihrem Wesen nach keine Auskunft über die Ortsbeziehungen jener vier in obiger Formel figurirenden Atomgruppen zu geben vermag.

Ich hatte schon früher — in Gemeinschaft mit Herrn Kranzfeld¹⁾ und Herrn Burgdorf²⁾ — gezeigt, dass Chrysen durch systematischen Abbau in eine (als »Chrysensäure« bezeichnete) Substanz von der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ überführbar ist; die Decarboxylirung derselben war aber nicht geglückt; wir hatten bei diesbezüglichen Versuchen vielmehr immer nur ein Gemenge verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe erhalten, aus welchen der der Säure entsprechende mit den gewöhnlichen Mitteln der Krystallisation und Sublimation nicht herausgearbeitet werden konnte.

Ich habe jetzt mit Herrn Chattaway gefunden, dass die Chrysensäure — freilich auch so durchaus nicht glatt — decarboxylirt werden kann, wenn man sie unter stark verminderter Druck und bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur über Kalk destillirt. Sie zerfällt alsdann zum grösseren Theil in Wasser und Chrysoketon. Wir antcipiren hier die Formel der Chrysensäure:

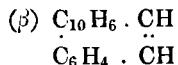


ein anderer Theil aber spaltet sich in normaler Weise in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$:



Letzterer — durch Dampfdestillation vom Chrysoketon trennbar und leicht in Form silberweisser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 102—102.5° zu isoliren — zeigte sich identisch mit dem von Zincke³⁾ aus Styrolenalkohol und von Möhla⁴⁾ aus Naphtalin-dargestellten β -Phenylnaphtalin. Durch die Güte des Hrn. Möhla^u waren wir in der Lage, beide Kohlenwasserstoffe — den aus Chrysen und den aus Naphtalin — direct zu vergleichen.

Damit ist das Chrysen auf seinen Stammkohlenwasserstoff zurückgeführt und seine Formel



synthetisch und analytisch erwiesen.

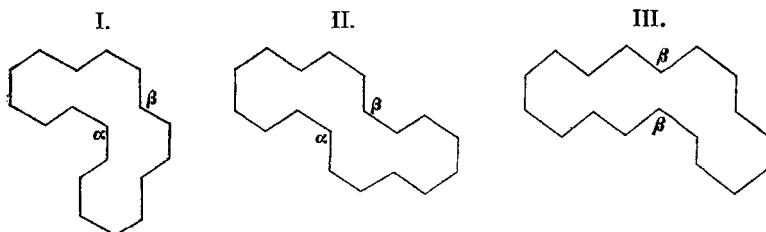
¹⁾ s. Fussnote 2 S. 1745.

²⁾ Diese Berichte 23, 2433.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 240, 137.

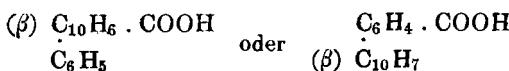
⁴⁾ Diese Berichte 26, 1196.

Von den drei bisher (auf Grund der Synthese) möglichen Schemen

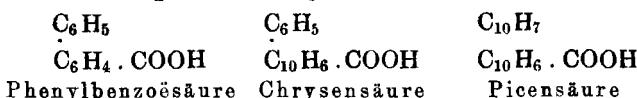


fällt also das erste, in welcher das Chrysen als Derivat des α -Phenyl-naphtalins erscheint, nunmehr fort. Von den beiden andern aber verdient das mittlere aus früher angeführten Gründen den Vorzug. Es muss indess betont werden, dass das dritte nicht definitiv ausgeschlossen ist.

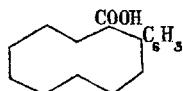
Auch die Natur der Crysensäure kann nicht mehr zweifelhaft sein: sie ist die Carbonsäure des β -Phenylnaphtalins. Freilich bleibt noch die Frage offen, welchem Ringsystem die Carboxylgruppe an gehört, ob dem des Naphtalins oder dem des Benzols:



Ich sprach mich schon früher¹⁾ für die erste dieser Formeln aus und kann dies heute um so nachdrücklicher thun, als wir inzwischen in der Picensäure²⁾ (Dinaphtylcabonsäure) eine Verwandte der Chrysensäure kennen gelernt haben, welche dieser Säure ihren ganzen Eigenschaften nach näher steht als das dritte, nach gleichem Plan aufgeführte Analogon, die Phenylbenzoësäure:



Die Chrysensäure ist daher sicher als β -Phenylnaphtalincarbon-säure und wahrscheinlich als



β -Phenyl- α -Naphthoësäure.

anzusprechen.

Einen Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ und dem Schmelzpunkt 104—105° haben schon vor langer Zeit Gräbe³⁾ und E. Schmidt⁴⁾ aus dem Chrysochinon durch Destillation über Natron-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2442. ²⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

³⁾ Diese Berichte 6, 66; 7, 782. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 9, 285.

kalk erhalten, ohne denselben damals mit einem bekannten Körper identifizieren zu können. Gelegentlich einer Wiederholung der Gräbe-Schmidt'schen Versuche war es mir und Burgdorf nicht gelungen, einen Kohlenwasserstoff von den angegebenen Eigenschaften zu isoliren.

Als wir nun — bei der Destillation der Chrysensäure über Kalk — im β -Phenylnaphtalin eine Substanz kennen lernten, auf welche die Beschreibung sehr annähernd passt, die die genannten Forscher von ihrem aus Chrysochinon gewonnenen Product entworfen haben, fühlten wir uns verpflichtet, die Destillation des Chrysochinons über Natronkalk abermals auszuführen; wir verfuhren dabei wie früher — doch mit dem Unterschied, dass jetzt im Vacuum operirt wurde. Unter diesen Umständen sind wir tatsächlich zu demselben Resultat gelangt wie Gräbe und Schmidt; nur schmolz das Destillationsproduct 2.5° niederer als sie angeben, nämlich bei $102-102.5^{\circ}$, d. h. genau übereinstimmend mit dem aus Chrysensäure erhaltenen β -Phenylnaphtalin. Ein direchter Vergleich liess über die Identität keinen Zweifel. Der Kohlenwasserstoff, den Gräbe und Schmidt in Händen hatten, war voraussichtlich nicht ganz frei von höher schmelzenden Producten.

Ihre Angaben, die ich bisher auf Grund der mit Burgdorf ausgeführten Wiederholung nicht bestätigen konnte, sind daher — abgesehen von der geringfügigen Schmelzpunktsdifferenz — vollkommen richtig. Sowohl aus Chrysensäure wie aus Chrysochinon erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$; derselbe schmilzt bei $102-102.5^{\circ}$ und ist identisch mit β -Phenylnaphtalin.

Warum es nicht gelungen ist, die Gräbe-Schmidt'schen Resultate auch ohne Anwendung von vermindertem Druck zu erhalten, vermag ich nicht zu erklären.

Ueberführung der Chrysensäure in Chrysoketon und β -Phenylnaphtalin.

Chrysensäure, aus Chrysochinon oder aus Chrysoketon dargestellt¹⁾, wurde — mit ihrem zehnfachen Gewicht Calciumhydroxyd innig gemischt — der Destillation auf einem schwach geneigten Verbrennungsofen unterworfen, indem man Sorge trug, dass der Druck während der Operation nicht über $40-50$ mm stieg; die zersetzende Wirkung höheren Barometerstands ist sofort an der dunklen Farbe des Destillats bemerkbar.

Letzteres besteht theilweise aus bernsteingelben, beim Abkühlen erstarrenden Tröpfchen, theilweise aus einem feinen, hellgelben Kry-

¹⁾ Zweckmässiger aus Chrysoketon. Wir befolgten die Vorschrift von Bamberger und Burgdorf und regulirten die Temperatur so, dass sie sich auf der Höhe von etwa 220° erhielt. Während der Schmelze entweicht weisser Rauch, welcher durch Benzol aspirirt wurde. Er enthielt geringe Mengen von Phenylnaphtalin und wie es scheint auch etwas Diphenyl.

stallmehl. Es wurde in heissem Benzol gelöst und von unbedeutenden festen Partikelchen abfiltrirt. Der Benzolrückstand — ein Gemenge von Chrysoketon und β -Phenylnaphtalin — beträgt 60 pCt. vom Gewicht der Chrysensäure; davon entfallen 50 auf das Keton und 10 auf den Kohlenwasserstoff.

Die Trennung beider — durch Krystallisation kaum erreichbar — erfolgt sehr leicht durch Destillation im Dampfstrom; Phenylnaphtalin geht in fast reinem Zustand langsam in Form schwach gelber Blättchen über, während Chrysoketon im Rückstand verbleibt.

Der vom Condenswasser abfiltrirte Kohlenwasserstoff ist nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol völlig rein; er bildet silberweisse, lebhaft perlmuttenglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 102—102.5°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7 \cdot C_6H_5$.

Procente: C 94.10, H 5.89.

Gef. » » 94.16, » 6.11.

Er ist identisch mit dem von Zincke synthetisch aus Styrolen-alkohol dargestellten β -Phenylnaphtalin¹⁾. Da Zincke den Schmelzpunkt um 1° niedriger angibt, so haben wir mittels Chromsäure und Eisessig auch das Chinon des Kohlenwasserstoffs dargestellt und alle Eigenschaften wiedergefunden, welche Zincke für sein β -Phenyl-naphtalinchinon angibt. Auch unser Oxydationsproduct krystallisierte in goldgelben, seideglänzenden bei 109° schmelzenden Nadeln, und zeigte die von Zincke hervorgehobene, sehr charakteristische Lichtempfindlichkeit: die alkoholische Lösung — kurze Zeit der Wirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt — erfüllte sich mit gelben Krystallchen eines nunmehr äusserst schwerlöslichen Products²⁾, welches um mehr als 100° höher schmolz wie das ursprüngliche Chinon. Wir können noch hinzufügen, dass sich das Chinon des β -Phenylnaphtalins mit dunkel kirschartiger Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und dass auch diese Erscheinung in gleicher Weise für das Zincke'sche wie für unser Präparat zutrifft.

Denselben Kohlenwasserstoff hat in allerneuester Zeit Möhla³⁾ durch Behandlung von Naphtalin mit Diazobenzolchlorid und Aluminiumchlorid erhalten; wir haben das Möhla'sche Product direct mit dem unsrigen in Bezug auf alle oben angegebenen Eigenschaften (insbesondere auch das Verhalten des Chinons gegen Belichtung) verglichen und auch hier die Identität constatiren können. Nicht ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 23; 240, 137.

²⁾ Nach Zincke's Untersuchung ein durch die Insolation erzeugtes Gemenge zweier Polymerisationsprodukte.

³⁾ Diese Berichte 26, 1199. Hr. Chattaway ist seit einiger Zeit ebenfalls mit der Synthese von α - und β -Phenylnaphtalin beschäftigt und wird gelegentlich selbst darüber berichten.

schwiegen sei, dass der Möhlau'sche Kohlenwasserstoff — im gleichen Bad erhitzt — etwa 0.2° niederer schmolz wie der aus Chrysen erhaltenen.

Im Rückstand der Dampfdestillation befindet sich das Chrysketon, welches nach Bamberger's und Burgdorf's Vorschrift leicht rein darzustellen ist und alle von diesen angegebenen Eigenschaften zeigte.

Destillation des Chrysketons über Natronkalk.

Ein Theil Chinon wurde mit 15 Theilen Natronkalk in der bei der Chrysensäure (s. oben) angegebenen Weise im Vacuum destillirt. Bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur ist das Destillat anfangs fast weiss; allmählich wird es gelblich und nur bei zu schnellem Erhitzen roth. Die Ausbeute erreicht 70 pCt. des angewandten Chinons.

Das gepulverte Destillat wurde (während mehrerer Tage) mit Dampf destillirt; dabei geht β -Phenylnaphtalin (möglicherweise mit Spuren von Diphenyl, dessen Geruch wenigstens intensiv auftrat) in ziemlich reinem Zustand über. Um es farblos zu erhalten und geringe Beimengungen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffs zu entfernen, wird es unter Benutzung von Thierkohle fractionirt aus Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man es in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 102 bis 102.5° , welche alle oben angegebenen Eigenschaften des β -Phenylnapthalins zeigten, durch Oxydation mittels Chromsäure das goldgelbe, bei 109° schmelzende, am Licht sich polymerisirende Chinon lieferten u. s. w.

Der mit Dampf nicht flüchtige Rückstand ballte sich beim Erkalten zu festen, roth gefärbten Kugelchen mit glänzend krystallinischer Bruchfläche zusammen. Zerkleinert, lösten sie sich in kochendem Ligroin (bis auf ein graue gefärbtes Pulver) mit tief orangerother Farbe und Fluorescenz auf. Das Unlösliche wurde mehrere Male (mit Thierkohle) aus kochendem Benzol umkristallisiert und nahm auf diese Weise die Form glitzernder weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 250° an: es war Chrysen. Dasselbe ist bei der gleichen Reaction schon von E. Schmidt erhalten worden.

Die Ligroinlösung setzte — hinreichend eingeengt und abgekühlt — schwach rothe Krystallblättchen ab, welche durch Thierkohle und wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt wurden; sie werden so in glitzernden Schuppen vom Schmelzpunkt 204° erhalten und sind offenbar identisch mit dem zweiten Kohlenwasserstoff, den schon Gräbe¹⁾ aus Chrysochinon isolirt hat und der möglicherweise Di-Phenylnaphtyl darstellt.

¹⁾ Diese Berichte 7, 783.

Die letzte Ligroïnmutterlauge enthält neben diesem Körper Chrysoketon, welches an seinen bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen war.

Die tiefrote Farbe, die dem Rückstand der Dampfdestillation eigen ist, beruht wohl auf der Bildung jenes »bekannten rothen Körpers«, welcher bei Einwirkung höherer Temperatur auf hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (resp. deren Derivate) so häufig auftritt¹⁾.

Eine Uebersicht über die Abbauprodukte des Chrysens findet man — zusammen mit denen des Picens — in der folgenden Mittheilung.

335. Eugen Bamberger und F. Chattaway: Ueber das Picen.
[Mitgetheilt aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die analytische Untersuchung des Picens, des einzigen wohldefinierten hochmolekularen Theerkohlenwasserstoffs, dessen chemische Natur bisher noch in Dunkel gehüllt war, hatte ich schon vor 6 Jahren in Angriff genommen²⁾. Ich disponirte damals aber nur über so viel Material, um den Weg im Allgemeinen festzustellen, auf welchem ein systematischer Abbau des Picens ausgeführt werden kann; den Stammkohlenwasserstoff aber oder die Zwischenkörper, welche vom Picen aus zu diesem führen, in reinem Zustand darzustellen und zu diagnosticiren, war bei dem geringen Vorrath, über welchen ich damals verfügte, nicht möglich.

Inzwischen bin ich durch die Liberalität des Herrn Dr. Krey, Directors der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau in der Provinz Sachsen, in Besitz so ansehnlicher Mengen des höchstschmelzenden aller Kohlenwasserstoffe gelangt, dass ich den früher nur der allgemeinen Richtung nach erschlossenen Weg nun auch wirklich beschreiten konnte. Die gemeinschaftlich mit Hrn. F. Chattaway gewonnenen Resultate sind folgende:

Picen — noch höher, als sein Entdecker Burg angiebt, nämlich uncorrigirt bei 350° , corrigirt bei 364° schmelzend — giebt ein Chinon,

¹⁾ Bamberger und Hooker, Ann. d. Chem. 229, 156; vgl. auch die einschlägigen Arbeiten von Fittig, Anschütz, Schultz u. s. w.

²⁾ Vgl. den Bericht im Tagblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden (1887). Ich habe dort auch bereits mitgetheilt, dass das letzte Abbauprodukt des Picens Dinaphyl zu sein scheine.