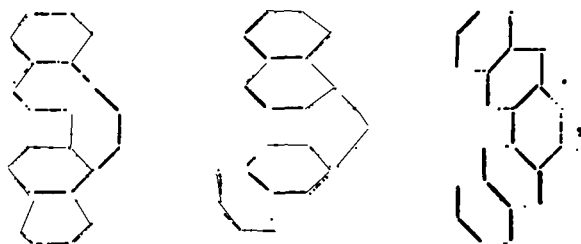


hier von Hrn. P. Rösler mit demselben Resultat in Angriff genommen und das Tetrahydromonochlortoluol etwas näher untersucht worden. Als sehr bemerkenswerth ergab sich dabei die feste Bindung des Chlors in jenem Körper.

#### 490. T. Hirn: Ueber eine Synthese des Picens.

(Eingegangen am 23. November.)

Dass das Picen das Phenanthren der Naphtalinreihe sei, wurde schon von Graebe und Walter<sup>1)</sup> vermuthet. Später wurde dies von Bamberger und Chattaway<sup>2)</sup> bestätigt, die ausserdem bewiesen haben, dass Picen eine  $\beta$ - $\beta$ -Bindung zwischen den Naphtalin-kernen hat. Die Lage der Dimethinbrücke blieb indessen unbestimmt, sodass man dem Picen folgende drei Formeln hat zutheilen können:



obwohl die letztgenannten Verfasser unter Berücksichtigung der allgemeinen Abneigung des Naphtalins gegen die Bildung von  $\beta_1\beta_2$ -Derivaten die erste Formel als die wahrscheinlichste betrachteten. Auch die einzige Synthese des Picens, die bisher gemacht worden ist<sup>3)</sup>, lässt nichts davon vermuthen.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die erste der drei Formeln richtig ist, habe ich das durch eine Synthese zu beweisen gesucht. Es zeigte sich auch, dass das Picen sich ganz in analoger Weise aus  $\alpha$ -Dinaphtostilben darstellen lässt, wie das Phenanthren aus Stilben.

Das Rohmaterial für diese Untersuchung,  $\alpha$ -Dinaphtostilben, wurde nach der Methode von Elbs<sup>4)</sup> erhalten, also durch 15—18-stündiges Kochen von 1.1- $\alpha$ -Dinaphtyltrichloräthau mit Alkohol und Zinkstaub. Es entsteht ausser  $\alpha$ -Dinaphtostilben auch  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 175.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 284, 52.

<sup>3)</sup> Lespieau, Bull. soc. chim. [3] 6, 238.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 56.

äthan. Die erste Substanz wurde mit Pikrinsäure in Form von beinahe reinem  $\alpha$ -Dinaphtostilbenpikrat aus der Mischung abgeschieden. Der durch Zersetzen des Pikrats erhaltene Kohlenwasserstoff wurde 1–2-mal umkrystallisirt, bevor derselbe für die Synthese verwendet wurde. Die Operation wurde auf folgende Weise ausgeführt. 15.3 g  $\alpha$ -Dinaphtostilben wurden in ein Verbrennungsrohr eingeführt; das eine Ende zugeschmolzen und das andere etwas nach unten gebogen, um das Destillat in einen als Vorlage dienenden Kolben zu leiten. Das Rohr wurde dann mit Glasscherben gefüllt und in einem Verbrennungsofen in geneigter Stellung so aufgestellt, dass die Substanz sich in dem unteren Ende befand. Nachdem der mit Glasscherben gefüllte Theil bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt war, wurde auch die Substanz allmählich erhitzt, bis Alles überdestillirt war. In der Vorlage sammelte sich eine dunkelbraune dickflüssige Masse, deren Gewicht 12.3 g betrug.

Das Rohdestillat wurde mit heissem Benzol auf ein Filter gespült und mehrere Male damit extrahirt. Es blieb ein hellbrauner unlöslicher Rückstand zurück, welcher 1.4 g wog. Nach 2–3-maligem Umkrystallisiren aus kochendem Xylol erhielt ich die Substanz in perlmutterglänzenden Blättern von nur schwach röthlicher Farbe, und die Schmelzpunktbestimmung, die in einem Bad von Wood's Legirung ausgeführt wurde, gab einen Schmelzpunkt von  $350^0$  (uncorr.). In diesem Reinheitszustand zeigte die Substanz in Xylollösung eine deutliche roth-grüne Fluorescenz. Um die Substanz weiter zu reinigen, wurde dieselbe fractionirt sublimirt, das zuletzt Uebergegangene war eine schneeweiße Masse, die durch Krystallisiren aus Xylol eine farblose, blättrige, violetschillernde Substanz lieferte. In festem Zustand hatte sie genau das Aussehen von Perlmutter, wie auch das reine Picen von Chattaway beschrieben worden ist. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen zeigte das von mir dargestellte Picen dagegen in Xylollösung keine Fluorescenz. Aus diesem Lösungsmittel erhielt ich durchsichtige Krystalle, prismatische Platten von rhombischem Aussehen, welche bisweilen zwillingsartig ausgebildet waren. In heisser concentrirter Schwefelsäure löste die Substanz sich mit grüner Farbe.

0.1619 g Sbst.: 0.5647 g  $\text{CO}_2$ , 0.0756 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1427 g Sbst.: 0.4979 g  $\text{CO}_2$ , 0.0676 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2418 g Sbst.): 0.1105 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ . Ber. C 94.95, H 5.05.

Gef. » 95.13, 95.16, » 5.32, 5.24, 5.08.

Ein Theil der Substanz wurde bromirt. Der Verlauf der Reaction stimmte mit dem Entstehen von Dibrompicen ganz überein. Nach

<sup>1)</sup> Die C-Bestimmung ist verunglückt.

dem Umkrystallisiren aus Xylol bestand das Product aus feinen haarförmigen Krystallen, die papierähnlich zusammengefilzt waren und einen Schmelzpunkt von  $293-294^{\circ}$  (uncorr.) hatten.

0.0947 g Sbst.: 0.0804 g AgBr.

$C_{29}H_{19}Br_2$ . Ber. Br 36.70 Gef. Br 36.22.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

#### 491. H. Palomaa: Zur Darstellung des Aethyldichloramins.

(Eingegangen am 27. November.)

Aethyldichloramin,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$ , wurde zuerst von Wurtz <sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlor in wässrige Aethylaminlösung dargestellt. Er fand dabei, wie auch später Wilm <sup>2)</sup>, dass die so erhaltene ölige Flüssigkeit sich unter Ausscheidung von Krystallen zersetzt. Leichter entsteht das Aethyldichloramin, wie Tscherniak <sup>3)</sup> zeigte, durch Destillation von salzsaurem Aethylamin mit Chlorkalklösung. Er charakterisirte es als Oel vom Siedepunkte  $88-89^{\circ}$ , welches sich unter Wasser aufbewahren lässt. Köhler <sup>4)</sup> beobachtete indessen, dass die nämliche Substanz, nach dieser Methode dargestellt, bei längerem Aufbewahren in mehrere Producte zerfällt. Nach einer späteren Publication Tscherniak's <sup>5)</sup> lässt sich nur das völlig reine Aethyldichloramin unter Wasser unzersetzt aufbewahren, wogegen die zersetzende Wirkung des Wassers noch ferner von Selivanow <sup>6)</sup> bestätigt wurde.

Ich habe das Aethyldichloramin mehrere Male nach der Tscherniak'schen Methode dargestellt und zwar in der Weise, dass Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, salzsaures Aethylamin zugegeben, dann destillirt und weiter nach Tscherniak gereinigt wurde. Die mehrmals fractionirte, reine Substanz, ebenso wie die in nicht unerheblichen Mengen entstehenden, niedriger siedenden Nebenfractionen, fangen indess nach kurzer Zeit, sowohl trocken als mit Wasser aufbewahrt, an, sich zu zersetzen. Statt breiigen Chlorkalk anzuwenden, habe ich dann auf trocknen Chlorkalk eine concentrirte Lösung von salzsaurem Aethylamin einwirken lassen und bin dann, wie vorher angegeben, verfahren. Schon beim ersten Fractioniren ging Alles zwischen  $85^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  über, weshalb eine Fractionirung überhaupt unnöthig ist, da nach Tscherniak <sup>7)</sup> eine bei  $86-90^{\circ}$  sie-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 11, 180.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 427.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 146.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1870.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 12, 2129.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 3621.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 9, 147.