

letztere Schmelzpunkt stimmt mit dem der von uns dargestellten Paracumarsäure (bei 206⁰ uncorr.) nahezu überein.

Da die Cumarsäure aus Cumarin erst bei starkem Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge erhalten wird, so ist es denkbar, dass bei dieser Operation eine ähnliche Verschiebung der Seitenkette wie bei der bekannten Darstellung von Paroxybenzoesäure aus Salicylsäure stattfindet.

Da aus dem¹⁾ Vanillin, dem metamethoxylierten Paroxybenzaldehyd eine cumarinartige Verbindung entsteht, so hoffen wir, dass uns bei weiteren Versuchen auch die Darstellung des Paracumarins gelingen wird.

Dass die Bildung desselben nicht so leicht erfolgt wie die des Cumarins, ist nicht auffallend, da innere Condensationen in der Parareihe, wie neuerdings besonders Ladenburg²⁾ betont hat, im Allgemeinen weit schwieriger als in der Orthoreihe eintreten.

Wir werden uns erlauben, über die Resultate der soeben angezeigten Versuche, sowie über die aus dem Paroxybenzaldehyd durch Reduction entstehenden Verbindungen (Paroxybenzylalkohol und Hydroparoxybenzoin) der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.

19. Br. Radziszewski: Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin.

Erste Mittheilung.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Das Leuchten des Lophins.

Seit längerer Zeit beschäftigt mich das Studium des Hydrobenzamids, Amarins und Lophins. Schon gleich anfangs erweiterte sich ganz erheblich die Grenze der Untersuchung und wesentlich aus dem Grunde, weil es nöthig erschien einige frühere Arbeiten zu wiederholen, deren Angaben oft mangelhaft, ja manchmal unrichtig sind. Meine Untersuchungen sind noch lange nicht beendet; ich erlaube mir jedoch schon jetzt der chemischen Gesellschaft diese Mittheilung zu übersenden, weil erstens das von mir beobachtete Leuchten der drei Körper eine überaus interessante Erscheinung ist und ich mir gern die Erforschung dieses Gebietes, auf welchem ich manche Erfahrungen nicht ohne erhebliche Mühe gesammelt habe, vorbehalten möchte. Die ganze Menge Lophins, welche ich zu meinen Experimenten verwende, stellte ich durch trockene Destillation des Hydrobenzamids dar. Dabei

¹⁾ Diese Berichte IX, 416.

²⁾ Diese Berichte IX, 1524.

beobachtete ich Folgendes. Hydrobenzamid schmilzt beim Erwärmen in einer Retorte zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Steigern der Temperatur mehr und mehr orange gelb wird. Bei einer Temperatur über 360° C. findet eine plötzliche, stürmische Reaction statt; es entweichen reichlich Gase, und es destillirt eine Flüssigkeit über. Ammoniak und Wasserstoff fand ich unter den Gasen, in der Flüssigkeit habe ich Toluol, Stilben und Benzonitril gefunden. Am reichlichsten finden sich Ammoniak und Toluol (auf 300 Grm. rohes Lophin 30 Grm. Toluol). Der flüssige Retorteninhalt wird beim weiteren Erwärmen dunkler, bräunt sich und destillirt schliesslich als unreines Lophin. Bis jetzt kann ich nicht angeben, welche Substanzen das Lophin verunreinigen. Gewöhnlich erwärmte ich den Retorteninhalt nach der stürmischen Reaction einige Zeit, goss den Rückstand in eine Schale, zerrieb die erkaltete Masse in einem Mörser und behandelte mit Aether, welcher eben die braunfärbenden fremden Substanzen neben etwas Lophin aufnimmt. Der Rückstand wurde weiter in Essigsäure gelöst, durch Wasser gefällt und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Lophin bildete feine, weisse, weiche Nadeln, die bei 275° C. schmolzen.

In verschiedenen Arbeiten über Lophin wird angegeben, dass dasselbe am besten durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Kalilösung zu reinigen sei; nirgends jedoch finde ich eine Erwähnung von der totalen obgleich äusserst langsamen Zersetzung, welche das Lophin unter diesen Bedingungen erleidet, nirgends eine Angabe, dass diese Zersetzung von einer andern Erscheinung begleitet wird, nämlich von einer verhältnissmässig intensiven Lichtentwicklung. Diese äusserst interessante Erscheinung stellt sich sogar beim Arbeiten in ganz kleinem Maasstabe ein. Es genügt einige Centigramme Lophin in einem Probirröhrchen mit concentrirter alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu übergiessen, um eine Lichtentwicklung zu constatiren. Im Dunkeln, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, besser beim Erwärmen oder starkem Umschütteln, sieht man ein weisses, sanftes Licht, das sehr lange Zeit dauert. In grösserem Maasstabe gestaltet sich die Sache verhältnissmässig grossartig, so war in meinen Versuchen (ich nahm 100 Grm. Lophin und 300 Grm. KHO in Alkohol gelöst) das entwickelte Licht so stark, besonders beim Schütteln, dass man in einer Entfernung von 2 — 3 Fuss leicht das Gesicht der beobachtenden Personen, und in einer Entfernung von 1 — 2 Zoll Buchstaben und Taschenuhrzeiger erkennen konnte. Das Licht lässt sich schon bei $+10^{\circ}$ C. deutlich bemerken, wird beim langsamen Erwärmen intensiver, erreicht bei 65° C. das Maximum der Intensität; von dieser Grenze an wird es schwächer und verschwindet plötzlich beim Aufsieden des Alkohols. Wenn der Kolben sich in Ruhe befindet, so leuchtet am meisten die obere Schicht der Lösung, und es erscheint

auf der Oberfläche, vom Rand etwas entfernt, eine lichte, ringförmige Zone. Diese Zone verwandelt sich manchmal — besonders wenn nicht die ganze Menge des Lophins gelöst ist — in lichte Linien mit gegenseitig sich verschlingenden Krümmungen. Das Centrum und die Ränder der Oberfläche leuchten weniger. Beim starken Umrühren leuchtet die ganze Masse lebhaft auf, die Oberfläche bedeckt sich dann oft mit Schaum, der gleich leuchtenden Inseln darauf herumschwimmt. Im Allgemeinen darf ich behaupten, dass starkes Umrühren, ebenso wie Erhöhung der Temperatur bis zur besagten Grenze die Intensität des Lichtes begünstigt; worauf aber diese Grenze beruht wird sich im Weitern zeigen.

Es war vom vielem Interesse, die Ursachen dieser chemischen Phosphorescenz eines organischen Körpers zu erforschen, denn es kann nicht geleugnet werden, dass das Leuchten mancher Pilze und Thiere eine ähnliche Ursachen haben wird. Zu diesem Ende theile ich nachstehende Beobachtungen mit:

1) Lophin für sich erwärmt (sogar beim Reiben etc.) leuchtet nicht; dasselbe ist der Fall beim Erwärmen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des Lophins, selbst nach Zugabe einer wässerigen Ammoniaklösung.

2) Beim Auskrystallisiren des Lophins aus Alkohol oder Aether findet keine Lichtentwicklung statt. Aber es stellt sich das Leuchten schon beim Berühren mit alkoholischer Kalilösung ein, ebenso beim Auflösen in oder Ausscheiden aus dieser Lösung. Am schönsten ist das Leuchten, wenn filtrirte alkoholische Lösungen von Kali und Lophin mit einander gemischt und stark geschüttelt werden.

3) Neben Kali spielt hier der Sauerstoff der Luft eine wesentliche Rolle. Dies bezeugen folgende Experimente: a) Eine Röhre wurde gefüllt mit 1 Grm. Lophin, 4 Grm. KHO und 25 CC. absolutem Alkohol. Das Ganze wurde mit Anilinschwarz dunkelbraun gefärbt. Die zweite Röhre enthielt: 1 Grm. Lophin, 4 Grm. KHO, 25 CC. absoluten Alkohol und 1 Grm. Pyrogallussäure. Beide zugeschmolzene Röhren waren nach 5 Stunden gleich dunkelbraun gefärbt, es leuchtete jedoch nur die erste, wogegen die zweite ganz dunkel blieb. b) Durch eine leuchtende Lophinlösung leitete ich reinen Wasserstoff, welcher, um alle Spuren von Sauerstoff zu entfernen, vorher eine alkoholische Kali- und Pyrogallussäurelösung passirte. Das Licht wurde immer schwächer, bis es zuletzt nach 15 Minuten gänzlich verschwand. Jetzt ersetzte ich den Wasserstoffstrom durch einen Sauerstoffstrom, welcher vorher durch alkoholische Kalilösung gewaschen war. Gleich fing die Flüssigkeit an zu leuchten und erreichte das Licht nach einigen Minuten eine ungewöhnliche Intensität. Beim Erwärmen wurde es noch stärker, so dass man schon bei Anwendung von 5 Grm. Lophin in einem kleinen Kolben das Gesicht der beobachtenden Person wahr-

nehmen oder die Zeit auf der Taschenubr ablesen konnte. Während des *Leuchtens* entweicht aus der Lösung immer Ammoniak, was durch besondere Versuche festgestellt wurde.

4) Dass die ganze Erscheinung nicht nur als ein Oxydationsprocess aufgefasst werden darf, erhellt schon daraus, dass Lophin in Eisessig gelöst und mit übermangansaurem Kalium oxydirt, kein Licht entwickelt. Die Produkte, welche dabei resultiren, hoffe ich bald beschreiben zu können.

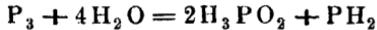
Alle diese Versuche erklären, warum das meiste Licht von der Oberfläche ausstrahlt, warum der beim Umrühren sich bildende Schaum stärker leuchtet als das umgebende Medium und warum beim Aufsieden der Flüssigkeit die ganze Erscheinung verschwindet. Im letzten Falle wird durch die Alkoholdämpfe jede Spur von Luft aus dem Kolben entfernt, und in der That tritt das Licht wieder in seiner ganzen Stärke auf, wenn durch eine siedende, nicht leuchtende Lophinkalilösung (immer die alkoholische gemeint) Sauerstoff geleitet wird.

Aus diesen Beobachtungen erhellt zur Genüge, dass das Leuchten des Lophins nur die chemische Einwirkung der alkoholischen Kalilösung und des Sauerstoffs auf Lophin aufklären kann. Diese Einwirkung charakterisirt sich von allem und hauptsächlich dadurch, dass sie überaus langsam vor sich geht. So wurden z. B. in einem Falle 26 Grm. Lophin mit 80 Grm. KHO in Alkohol gelöst und durch 150 Stunden, d. i. durch 15 Tage, je 10 Stunden per Tag, erwärmt, bisweilen bis zum Sieden. Nach dieser Zeit fand ich in der Lösung noch 12 Grm. unzersetztes Lophin. Als Zersetzungsprodukte des Lophins constatirte ich bis jetzt nur Ammoniak und benzoësaures Kali (im letztgenannten Falle habe ich 11 Grm. umkrystallisirte Benzoësäure erhalten). Der chemische Vorgang, welcher hier stattfindet, lässt sich ausdrücken durch folgende Gleichung: $C_{21}H_{16}N_2 + 4H_2O + O_2 = 3C_7H_6O_2 + 2NH_3$. [Ob ausserdem noch andere Körper sich bilden, bleibt weitem Versuchen vorbehalten.] Es ist also ein Oxydationsprocess, begleitet von einer Ammoniakentwicklung, — und diese Reaction vollzieht sich —, wie schon erwähnt, äusserst langsam.

Es scheint mir, dass die Interpretirung des chemischen Vorgangs beim Leuchten des Lophins sich ganz ungezwungen dem Phosphorleuchten anpassen lässt.

Aus dem Umstande, dass jedes Agens, welches den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff zerstört, auch die Phosphorescenz des Phosphors verhindert, folgern Donny und Szuch, dass das Leuchten des Phosphors nur durch Bildung und Verbrennung des selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs bedingt werde. Diese Hypo-

these ist, scheint mir, nicht zu verwerfen. Die Bildung von PH_2 aus Phosphor und Wasser liesse sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Zwar ist die Flamme des verbrennenden PH_2 eine lichte und gelblichweisse, wogegen das im Dunkeln von Phosphor erzeugte Licht äusserst schwach und bläulich erscheint. Es ist aber bekannt, dass die Stärke des Lichtes und die Farbe der Flamme von der Temperatur des in der Flamme suspendirten Körpers abhängig ist. Wenn es also gelingen würde, die Verbrennungsprodukte des Phosphors abzukühlen oder dieselben sogar aus der Flamme zu entfernen, so würde sich vielleicht auch ihre Farbe ändern. Und in der That verhält sich die Sache nicht anders. Folgendes Experiment, welches ich noch vor zwei Jahren auf der Versammlung polnischer Naturforscher und Aerzte in Lemberg ausführte, bestätigt vollkommen meine Vermuthung. In einem mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder befinden sich 2 Zuleitungsröhren; durch die eine derselben strömt PH_2 durch die zweite O. In dem Momente, wo sich die Blasen unter dem Wasser begegnen, erfolgt die Verbrennung mit explosionsartigem Geräusch. Die Verbrennungsprodukte lösen sich im Wasser auf, das entwickelte Licht ist aber schwach und bläulich, mit einem Worte ganz dasselbe, wie es Phosphor im Dunkeln entwickelt. Man kann also behaupten, dass auch das Leuchten des Phosphors nur in einer äusserst langsamen chemischen Einwirkung seine Erklärung erhält. An dieser Reaction theiligen sich neben Phosphor auch Wasserstoff und Sauerstoff.

Zum Schluss will ich noch einiges über das Verhalten des Hydrobenzamid und Amarin unter solchen Bedingungen anführen. Hydrobenzamid leuchtet in einer alkoholischen Kalilösung sehr schwach und vorübergehend, Amarin dagegen entwickelt ein ziemlich starkes Licht, das jedoch schwächer als beim Lophin zu sein scheint. Ausser Ammoniak bildet sich hier eine, wie es scheint, neue bei 204°C . schmelzende, schön krystallisirte Base, welche in alkoholischer Kalilösung nicht leuchtet. Unter denselben Bedingungen leuchtet auch das rohe Reactionsprodukt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil. Ich beabsichtige auch das Cholin (Amanitin) in dieser Richtung zu prüfen. Näheres über diese Erscheinungen wie auch über die Beziehung der drei in Rede stehenden Körper — worüber ich schon manches Material habe — hoffe ich baldigst berichten zu können. — Es sei mir noch endlich erlaubt folgendes zu bemerken. Es ist bekannt, dass die physiologischen Wirkungen mancher in äusserst kleinen Portionen gegebener Körper sich durch die chemischen Prozesse selbst nicht erläutern lassen. Lophin und die damit verwandten Körper liefern uns ein lehrreiches Beispiel, dass durch gewisse in kleinem Maasstabe und sehr langsam vor sich gehende chemische Prozesse sehr starke Schwankungen des Weltäthers entstehen können,

welche gewiss eine Wirkung auf das Nervensystem und resp. auf die von demselben abhängigen physiologischen und psychologischen Functionen ausüben müssen.

Lemberg, im Januar 1877.

20. Reinhard Struve: Ueber Phenanthrenderivate.

(Eingegangen am 19. Januar.)

Das zur Darstellung von Phenanthren angewandte Rohmaterial enthielt etwa 40—50 pCt. Phenanthren, woraus das Chinon nach der Methode von Fittig und Ostermayer erhalten wurde. Das durch Ausziehen der Masse mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigte Chinon wurde nach der Angabe von Graebe nitriert, und das gebildete Binitrophenanthrenchinon durch Ausziehen mit Essigsäure gereinigt. Es bildet ein gelbes, ziemlich schweres Pulver, welches in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig, in Essigsäure etwas löslicher ist; ziemlich leicht löst es sich in schmelzendem Naphtalin, woraus es nach dem Ausziehen mit Aether in Blättchen erhalten wird. Es wird durch stark oxydirende Substanzen in Binitrodiphensäure verwandelt, wobei ein rothgefärbtes, schwer isolirbares Zwischenprodukt sich bildet. Die erhaltene Binitrodiphensäure bildet gereinigt ein lockeres, weisses Pulver oder krystallisirt wasserhelle Krystalle mit 1 Mol. H_2O .

0.4083 Gr. der krystallisirten Säure verloren bei $140-150^{\circ}C$. 0.0216 Gr. H_2O .

0.2415 Gr. entwässerte Säure gab 0.4453 Gr. CO_2 und 0.0558 Gr. H_2O .

0.4055 Gr. derselben Säure gab bei $13^{\circ}C$. und 764.4 Mm. Barometerstand $29.5^{\circ}CC$. N.

	Berechnet.	Gefunden.
1 Mol. H_2O	5.14	5.28
C_{14}	50.60	50.25
H_8	2.41	2.58
N_2	8.43	8.6
O_8	38.55	—

Die Binitrodiphensäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(COOH)_2 + H_2O$ ist wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser, sehr reichlich in Alkohol. Ihre Salze verpuffen beim Erhitzen. Das Bariumsalz $C_{14}H_6N_2O_8Ba + 6H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten krystallisirt sehr schön in langen, concentrisch gruppirten Prismen aus Wasser beim langsamen Verdunsten.