auf das Bestimmteste aus einem Vergleich der Eigenschaften derselben hervor. Diese beiden Verbindungen zeigen, wie dies schon Glaser für das Diacetenylphenyl hervorhob, von allen bekannten Kohlenwasserstoffen den relativ größten Kohlenstoffgehalt.

Königsberg in Preussen, 1. April 1871.

Ueber Chrysen; von C. Liebermann.

In der vorhergehenden Abhandlung hat Graebe das Gemisch fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, welches bei der fabrikmässigen Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks als letztübergelassenes Product gewonnen wird. Aus diesem läßt sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln, namentlich mit Schwefelkohlenstoff, leicht ein schwerlöslicher Kohlenwasserstoff von einer Anzahl leichter löslicher absondern. Der erstere bildet den Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung.

Die Darstellung des schwerlöslichen und hochschmelzenden Kohlenwasserstoffs aus dem vorerwähnten Rohmaterial geschah auf folgende Weise :

1 Kil. des grob zerriebenen rohen Products wurde im Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Kil. trockenem Schwefelkohlenstoff kalt zusammengebracht und unter wiederholtem Umschütteln während 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Nachdem hierauf die dunkelgelbe Flüssigkeit abfiltrirt worden, wurde die rückständige feste Substanz (300 Grm.) zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst und von Neuem mit 600 Grm. Schwefelkohlenstoff in derselben Weise behandelt. Nach Verlauf eines Tages blieben noch 230 Grm. fester Substanz

ungelöst, die nochmals mit 400 Grm. Schwefelkohlenstoff zusammengestellt, der sich nunmehr nur noch hellgelb färbte, auf 180 bis 190 Grm. bei 240° C. schmelzenden Kohlenwasserstoffs zusammenschwanden.

Bei dieser Reinigung ging eine ziemlich bedeutende Menge des hochschmelzenden Antheils gleichzeitig mit den niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffen in Lösung. Dieser Verlust wurde aber nicht berücksichtigt, da es nur auf die Reindarstellung des Ungelösten ankam und eine gröfsere Menge Materials vorhanden war.

Die Einheitlichkeit des so erhaltenen ungelösten Rückstandes ergab sich daraus, dafs derselbe nach dem Lösen und fractionirten Auskrystallisiren sich immer in denselben Formen ausschied, die gleichen chemischen Reactionen zeigte und seinen Schmelzpunkt in so weit constant bewahrte, dafs derselbe für die zuerst ausgefallenen Krystalle bei 246 bis 248°, für die durch Abdampfen der letzten Mutterlaugen erhaltenen bei 240 bis 242° lag; eine Differenz, die nach den am Anthracen gemachten Erfahrungen nur auf höchst unbedeutende Verunreinigungen hinweist.

Die durch Ausziehen der rohen Masse gewonnene Substanz stellt ein intensiv gelbes körniges Pulver völlig vom Aussehen der Schwefelblumen dar, welches beim Reiben stark electrisch wird. Aus den kochenden Lösungen in den um 150° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls fällt sie beim Erkalten in glänzenden deutlichen Krystallschuppen, die nach dem Abfiltriren noch stark gelb erscheinen. Obwohl sich diese Färbung durch häufiges Umkrystallisiren, namentlich unter Zuhülfenahme von Aether, sichtlich vermindert, schwindet sie doch nie völlig auf diese Weise. Auch das Aussetzen gesättigter oder schwach übersättigter Lösungen an das Tageslicht bewirkt keine vollständige Entfärbung des Kohlenwasserstoff. Die Sublimation empfiehlt sich zur Reinigung

nicht, da sie sehr träge verläuft und eine geringe dabei stattfindende Zersetzung sich durch Rothfärbung der geschmolzenen Masse kundgiebt. Bei der Destillation größerer Mengen ist man sogar genöthigt, um Zersetzung zu vermeiden, einen indifferenten Gasstrom zum Uebertreiben anzuwenden, und trotzdem schmilzt das nicht weiter gereinigte Destillat durch Beimischung von Zersetzungsproducten dann oft um 10^0 niedriger als vor der Destillation.

Von den vielfachen Analysen, die ich mit dem mehrmals umkrystallisirten gelben Kohlenwasserstoff angestellt habe, will ich die folgenden als Beispiele anführen :

0,1886 Grm. Substanz gaben 0,0913 H_2O und 0,6494 CO_2 .

0,2655 Grm. Substanz gaben 0,1294 H_2O und 0,9153 CO_2 .

0,2124 Grm. Substanz gaben 0,1032 H_2O und 0,7339 CO_2 .

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$
C	93,90	93,94	94,21	94,73
H	5,35	5,39	5,37	5,27
	99,25	99,33	99,58	100,00.

Der Kohlenwasserstoff ist wie die meisten seiner Derivate im höchsten Grade schwerverbrennlich. Dennoch glaube ich die Verluste der Analysen, in welchen die Summe des Kohlen- und Wasserstoffs nie 100 pC. erreicht, nicht diesem Umstand, dem aufs Sorgfältigste begegnet wurde, zur Last legen, sondern aus ihnen auf eine geringe Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Körper schließen zu müssen, welcher vielleicht die Ursache der Gelbfärbung ist. Es gelingt auf verschiedenen Wegen durch chemische Einwirkung den Kohlenwasserstoff rein weiß zu gewinnen und dann werden bei der Analyse auch etwas bessere Zahlenwerthe erhalten. So liefert das Erhitzen des gelben Körpers mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 240^0 , welche in der Absicht Wasserstoffaddition zu veranlassen unternommen war, eine zusammengeschmolzene,

schön blau fluorescirende Masse, welche nichts anderes als der unveränderte Kohlenwasserstoff nach Zerstörung der gelbfärbenden Substanz ist *). Dieser scheidet sich aus den Lösungsmitteln in weissen, schwach blau fluorescirenden Blättchen ab und sublimirt in silberweissen Schuppen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250^0 .

0,1918 Grm. Substanz gaben 0,0954 H_2O und 0,6613 CO_2 .

0,2030 Grm. Substanz gaben 0,0998 H_2O und 0,7012 CO_2 .

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	94,15	94,19	94,73
H	5,52	5,47	5,27.

Unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Fehlergröfse bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ist hiernach das beiderseitige Atomverhältnifs gleich 3 : 2.

Die Zusammensetzung, der hohe Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenwasserstoffs lassen keinen Zweifel, dafs derselbe mit dem von Williams **) aus Steinkohlentheer und dem von Galletly ***) durch directe Destillation der Steinkohle erhaltenen Chrysen identisch ist. Ich bin mit Gmelin der Ansicht, dafs auch den von Robiquet und Colin †) und Pelletier und Walter ††) aus Vogel's flüchtigem Bernsteinharz, von Laurent †††) aus dem Theer von Oelen und Fetten, von Berthelot aus Tannenholztheer erhaltenen Substanzen dasselbe Chrysen in mehr oder minder

*) Es ist nicht unmöglich, dafs auch der von Pelletier und Walter (Ann. chim. phys. IX, 89) beschriebene weisse, durch 20 maliges Krystallisiren des rohen (Bernstein-)Chrysens erhaltene Körper, den sie für Idrialin halten, weisses Chrysen war.

**) Journal für practische Chemie LXVII, 248.

***) Chem. News X, 243.

†) Ann. chim. phys. IV, 326 (1817).

††) Ann. chim. phys. IX, 89 (1843).¹

†††) Ann. chim. phys. LXVI, 136 und LXXII, 415.

unreinem Zustand zu Grunde liegt, der sich im Allgemeinen durch die Höhe der Schmelzpunkte charakterisirt. Dieser liegt nach Laurent bei 230 bis 235°, nach Pelletier und Walter bei 240°, nach Galletly bei 244°. Nach meinen Beobachtungen schmilzt das wiederholt umkrystallisirte gelbe Chrysen bei 246 bis 248°, das weisse noch etwas höher bei 250°, und dieser Punkt dürfte als der wahre Schmelzpunkt des Chrysens anzusehen sein. Ich würde kein Bedenken tragen, auch den von Berthelot künstlich dargestellten und von ihm Chrysen genannten Kohlenwasserstoff, welcher beim Hindurchleiten von Benzol durch rothglühende Röhren neben Diphenyl entsteht, mit dem von mir untersuchten für identisch zu erklären, zumal Berthelot in der Lage war, Chrysene verschiedenen Ursprungs zu vergleichen, gäbe nicht Berthelot*) ausdrücklich den Schmelzpunkt seines *als völlig rein* betrachteten synthetischen Chrysens bei 200° liegend an. Die Erklärung, welche Berthelot den abweichenden Angaben Laurent's über Chrysen gab, dafs, wie sehr wahrscheinlich, dessen Chrysen noch anthracenhaltig gewesen sei, reicht zur Aufklärung des Schmelzpunktunterschiedes nicht hin. Schmelze reines Chrysen bei 200°, so würde eine Beimischung von Anthracen (Schmelzpunkt 215°) diesen Punkt nicht um mehr als 20° über den des höchst schmelzenden Antheils erhöhen können. Daher darf, bis die Schmelzpunktsangabe berichtigt ist, Berthelot's künstliches Chrysen nicht als Chrysen, wenigstens nicht als der reine, den bisher mit diesem Namen bezeichneten Substanzen zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, wie Berthelot will, angesehen werden.

Wenn durch die oben erwähnte Darstellung des Chrysens in völlig weissem Zustande die Ansicht, als wäre das-

*) Bull. soc. chim. VI, 276.

selbe ein gelber Kohlenwasserstoff, widerlegt ist, und daher der Name desselben nicht mehr ganz zutreffend erscheint, so habe ich doch geglaubt, diesen der gröfseren Bequemlichkeit wegen im Folgenden beibehalten zu dürfen.

Eigenschaften und Formel des Chrysens. — Das Chrysen ist in kalten Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig sehr wenig, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff löslich. In der Hitze wird es von hochsiedendem Steinkohlentheer oder von Eisessig stärker gelöst, und fällt beim Erkalten in lockeren glänzendgelben Krystallschuppen aus. Größere Blättchen von beistehender Form erhält man aus kochendem Alkohol. Es darf als der am Schwersten lösliche der bekannten Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden. Es sublimirt in Formen, welche denen des Anthracens ausnehmend gleichen. Sein Siedepunkt liegt weit über dem des Quecksilbers. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich wenig, beim Erhitzen stark mit grüner, bei Anwendung großer Mengen heißer Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, unter Bildung von Sulfosäuren. Chlor wirkt in der Kälte wenig, beim Erwärmen bildet sich ein in weißlichen Nadeln unter theilweiser Verkohlung sublimirbares Substitutionsproduct. Brom erzeugt in einer Lösung von Chrysen in Schwefelkohlenstoff gebromtes Chrysen. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur langsam ein und giebt einen gelben, zuletzt einen orangeröthen Nitrokörper; rauchende löst Chrysen schon in der Kälte und bildet eine gelbe, durch Wasser fällbare Nitroverbindung. Kocht man Chrysen mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man ein schön orangeröthes Chinon. Bei sehr großem Ueberschuß von Chromsäure bildet sich Phtalsäure. Pikrinsäure und Chrysen in Benzol mit einander gekocht geben eine Verbindung, welche beim Erkalten der filtrirten Lösung in langen bräunlich orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

Weißes Chrysen entsteht außer nach dem oben angegebenen Verfahren noch bei Oxydation des Chrysens durch Chromsäure in geringer Menge als Nebenproduct, und sehr reichlich beim Kochen des Kohlenwasserstoffs in mit wenig Salpetersäure versetztem Alkohol. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 248 bis 250°. Concentrirte Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit ihm rein blau gefärbt; seine Pikrinsäureverbindung ist rein orangegeb. Im Uebrigen verhält es sich ganz wie das gelbe Chrysen, nur daß es von den meisten Reagentien der concentrirten Schwefelsäure, der Salpeter- und der Chromsäure weniger leicht angegriffen wird. Mononitrochrysen entsteht aus weißem Chrysen nur in sehr geringer Menge, wohl aber aus gelbem Chrysen. Trotz dieser Unterschiede, von denen der letztere einigermaßen auffallend erscheint, glaube ich nicht, daß das weiße Chrysen eine isomere Modification des gelben ist, wie sie z. B. Paranthracen und Anthracen bilden, sondern halte beide für identisch. Durch Schmelzen geht das weiße Chrysen nicht in gelbes zurück.

Laurent's Chrysenformel, $C_{12}H_8$, ist schon von Galletly wegen der Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung, die derselbe $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ fand, in $C_{18}H_{12}$ verändert worden. Ich habe geglaubt, die Analyse dieser für die Moleculargröße des Chrysens wichtigen Verbindung wiederholen zu müssen.

0,2287 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Ammoniak 0,1155 Kohlenwasserstoff = 50,5 pC. Chrysen. Galletly's obige Formel verlangt 49,9 pC.

Die Krystalle der Pikrinsäureverbindung sind für das Chrysen sehr charakteristisch. Sie werden schon von kaltem Alkohol zu Pseudomorphosen von Chrysen zersetzt.

Diese Thatsache schien mir merkwürdig, weil Berthelot angiebt, daß man Chrysen mittelst der Pikrinsäurever-

bindung nachweisen könne, indem man den Kohlenwasserstoff mit alkoholischer Pikrinsäurelösung kocht. Ich habe seine Angaben aber bei Anwendung einer mit Pikrinsäure etwas *übersättigten* Lösung durchaus bestätigt gefunden. Die orangegelben Nadeln werden also durch mit Pikrinsäure übersättigten Alkohol weniger leicht zersetzt.

Außer der Pikrinsäureverbindung nöthigt aber auch das unten beschriebene Chinon von der Formel $C_{18}H_{10}O_2$, welches ohne Kohlenstoffabspaltung aus dem Chrysen entsteht und durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder in dasselbe zurückgeht, die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ für diesen Kohlenwasserstoff anzunehmen. Auch durch alle seine äußeren Eigenschaften ist er als Endglied der um C_4H_2 aufsteigenden Reihe: Naphtalin, Anthracen, Chrysen charakterisirt.

Mononitrochrysen. — Kocht man gelbes Chrysen mit absolutem Alkohol, dem wenig Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zugesetzt ist, gerade wie es Bolley *) zum Nitriren von Anthracen angegeben hat, so färbt sich der Alkohol allmählig orange durch Aufnahme eines entstandenen Nitroproducts. Die Einwirkung geht aber so langsam vor sich, daß erst nach 24 stündigem Kochen ein erheblicher Theil des Chrysens, von welchem man mehr anwendet, als selbst der kochende Alkohol löst, verwandelt ist. Das Nitroproduct läßt sich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol leicht von dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff trennen. Nach dem Filtriren destillirt man den Alkohol so weit ab, daß sich beim Erkalten neben etwas Chrysen orangefarbene Krystalle abscheiden. Dann wird kalt filtrirt, und aus dem Filtrat die orangerothe Nitroverbindung durch Wasser gefällt. Wegen der Unlöslichkeit des Chrysens in dem kleinen Volumen kalten Alkohols können nur Spuren von Chrysen mit-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 811.

gefällt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 80° getrocknet gaben :

0,2775 Grm. Substanz 12 CC. N bei 6° C. und 772,6 MM. Druck.

0,2020 Grm. Substanz 0,6015 CO₂ und 0,0850 H₂O.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ (NO ₂)
C	79,46	—	79,12
H	4,07	—	4,03
N	—	5,32	5,13.

Wie bemerkt wird stets nur ein kleiner Theil des Chrysens in Mononitrochrysen übergeführt. Versucht man den unangegriffenen Rest von Neucm für sich zu nitriren, so gelangt man bald an einen Punkt, bei welchem fast gar keine Einwirkung mehr bemerkbar wird. Man hat dann im Wesentlichen weisses Chrysen, das man sich auf diesem Wege leicht in gröfserer Menge und durch kurzes Kochen mit Kali zur Zerstörung von Spuren der Nitroverbindung, sowie durch eine nachfolgende Krystallisation schneeweiss verschaffen kann. Leider habe ich diese Beobachtung erst gegen Ende der vorliegenden Arbeit gemacht, und daher die im Folgenden beschriebenen Verbindungen mit gelbem Chrysen dargestellt. Ich habe mich aber überzeugt, dafs weisses Chrysen sie in völlig gleicher Weise hervorbringt.

Die nur aus gelbem Chrysen in nennenswerther Menge stattfindende Bildung von Mononitrochrysen erkläre ich dahin, dafs die geringe Verunreinigung das Chrysen angriffsfähiger macht. Sobald mir gröfsere Mengen von Mononitrochrysen zu Gebote stehen, werde ich aber versuchen, von diesem aus zum Chrysen zurückzugelangen.

Tetranitrochrysen. — Eine weitergehende Nitrirung des Chrysens erreicht man, wenn man diesen Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure übergießt und die entstandene Lösung nach mehrstündigem Stehen mit Wasser fällt.

0,2916 Grm. Substanz gaben 0,5521 CO_2 und 0,0651 H_2O .

0,3321 Grm. Substanz gaben 0,6338 CO_2 und 0,0718 H_2O .

0,3497 Grm. Substanz gaben 48,8 CC. N bei 18,9° C. und 768,8 MM. Druck.

0,4740 Grm. Substanz gaben 54,3 CC. N bei 22° C. und 760,7 MM. Druck.

Gefunden					Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_8(\text{NO}_2)_4$
C	51,63	52,03	—	—	52,94
H	2,46	2,41	—	—	1,96
N	—	—	13,37	13,04	13,73.

Tetranitrochrysen bildet ein gelbes, schwerlösliches Pulver. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure verharzt es. Von der Vorstellung ausgehend, daß die Nitrogruppen um einen deshalb leichter abspaltbaren Benzolkern gruppirt seien, versuchte ich durch Erhitzen der Verbindung mit Salpetersäure bei 170° zu einem Derivat des Naphthalins oder Anthracens zu gelangen. Es wurde aber nur eine stickstoffhaltige zerfließliche Säure erhalten, welche zu weiterer Untersuchung ungeeignet schien. Beim Erhitzen des Tetranitrochrysens mit Chromsäure wurde ein großer Theil der Substanz zerstört, der Rest besaß noch annähernd die Zusammensetzung der angewendeten Verbindung.

Schon Laurent *) stellte durch Kochen von Chrysen mit Salpetersäure Nitroproducte dar, von denen das rothe, nach ihm Binitrochrysen $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$, nach dem von mir benutzten Atomgewicht des Chrysens also Trinitrochrysen wäre. Für das von ihm dargestellte gelbe Product läßt die Analyse keine einfache Formel zu.

Bromchrysen. — Die Einwirkung von Brom auf unter Schwefelkohlenstoff befindliches Chrysen findet unter starker Bromwasserstoffentwicklung statt. Man erhält, aus Benzol umkrystallisirend, prachtvolle weißse Krystallnadeln. Leider

*) Ann. chim. phys. LXVI, 140 und LXXII, 426.

konnten für dieselben keine constanten Zahlen erhalten werden, mochten nun 2, 3 oder 4 Molecule Brom mit einem Molecule Chrysen zusammengebracht werden. Auch durch fractionirtes Krystallisiren konnte keine Verbindung von einfacher Zusammensetzung erhalten werden. Die bei der Brombestimmung gefundenen Werthe (43,4 bis 45,1 pC. Br bei Anwendung von 2; 48,0 bis 48,7 pC. bei 3 Moleculen Br) deuten auf ein Gemisch von Di- und Tribromchrysen hin ($C_{18}H_{10}Br_2$ berechnet 41,45 pC. Br; $C_{18}H_8Br_3$ berechnet 51,61 pC. Br).

Chrysochinon. — Wegen der vielfachen Aehnlichkeit des Chrysens mit Anthracen war die Bildung eines wohlcharakterisirten Chinons desselben vorauszusehen. In der That geht die Oxydation des Chrysens durch Chromsäure bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel leicht von Statten. Man muß aber gut umkrystallisirtes lockeres Chrysen anwenden, wenn sie vollständig und gleichmäÙig sein soll. Alsdann ist es nicht nöthig, so viel Eisessig anzuwenden, um den Kohlenwasserstoff von vornherein vollständig zu lösen, da dieß beim Fortschreiten der Reaction allmählig von selbst geschieht. Man giebt zu dem Gemisch von Eisessig und Chrysen stets nur geringe Mengen Chromsäure auf einmal, wartet die Reaction ab und erhitzt dann zum Sieden. Nachdem die Lösung grün geworden, setzt man nach theilweisem Abkühlen neue Mengen Chromsäure, im Ganzen soviel hinzu, daß ihr Gewicht das $1\frac{1}{2}$ fache des angewandten Chrysens beträgt. Zur Entfernung von Spuren ungelösten Chrysens filtrirt man kochend durch ein im Plantamour'schen Trichter befindliches Faltenfilter, fällt aus dem Filtrat das Oxydationsproduct durch Wasser aus und filtrirt und wäscht kochend. Nur so entledigt man sich einigermaßen der schwer löslichen Chromverbindungen, welche dem Niederschlag hartnäckig anhaften. Dieser bildet ein schön

orangeröthes, beim Trocknen dunkler roth werdendes Pulver. Die Ausbeute an dieser Verbindung kommt bei richtig geleiteter Darstellung dem angewandten Chrysen an Gewicht fast gleich. Sie ist dann noch mit einer geringen Menge einer farblosen Verbindung verunreinigt, die sich unter dem Mikroskop als sehr regelmässig gebildete Krystallblättchen von der charakteristischen Form des Chrysens zu erkennen giebt. Um vollkommen reines Material für die Analyse zu gewinnen, wurde daher das Rohproduct mit wenig kalter concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und durch Asbest filtrirt. Die weissen Blättchen bleiben ungelöst, während das Chrysochinon in Lösung geht. Das Filtrat wird durch Wasser gefällt, der entstandene Niederschlag getrocknet und in kochendem Benzol gelöst. Durch Verdampfen des letzteren erhält man die Substanz in schönen rothgelben Nadeln. Das Unkrystallisiren aus Benzol mußte stets mehrmals wiederholt werden, um die Substanz völlig aschen(chrom-)frei zu erhalten.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,0768 H_2O und 0,6412 CO_2 .

0,2339 Grm. Substanz gaben 0,0910 H_2O und 0,7155 CO_2 .

0,2627 Grm. Substanz gaben 0,0981 H_2O und 0,8023 CO_2 .

	Gefunden			Berechnet für
				$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	83,36	83,43	83,29	83,72
H	4,04	4,32	4,15	3,88.

Das bei der Chrysochinondarstellung in rein weissen Blättchen gewonnene Nebenproduct ist weisses Chrysen. Es schmilzt bei 250° . Für sich mit Chromsäure und Eisessig oxydirt liefert es sehr schönes Chrysochinon.

Eigenschaften des Chrysochinons. — Die Verbindung ist in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig zwar nicht stark löslich, aber doch bei Weitem mehr als Chrysen. Beim Erkalten scheidet sie sich nur aus Alkohol gut aus in länglichen rhombischen Blättchen. In Aether und in kaltem

Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt scheint bei 220° zu liegen, läßt sich aber wegen der dunklen Färbung der Substanz nicht genau beobachten. Erhitzt destillirt sie mehr als sie sublimirt, zugleich bildet sich viel Kohle. Das Sublimat besteht aus kleinen orangefarbenen Nadeln, das Geschmolzene erstarrt zu langen gelbrothen Krystallen. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Chrysochinon mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe. Dießs Erkennungszeichen ist charakteristisch und so scharf, daß sich schon unwägbare Stäubchen Chrysochinon dadurch aufs Bestimmteste erkennen lassen. Man muß sich aber vor Anwendung auch nur wenig rauchender Säure hüten, welche die Farbenreaction beeinträchtigt. In der blauen Flüssigkeit ist das Chrysochinon nur gelöst, denn Wasser fällt es unverändert wieder heraus; erst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht es nach vorhergehender sehr charakteristischer Rothfärbung der Lösung in eine Sulfosäure über. Kali löst Chrysochinon in der Kälte nicht, beim Kochen geht nur ein geringer Theil in Lösung, den Säuren als orangefarbige Flocken fallen. Salpetersäure in Alkohol greift Chrysochinon nicht an, rauchende löst es als Nitroverbindung. Uebermangansaures Kali erzeugt Phtalsäure. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst wirkt, geringe Mengen Bromwasserstoff entwickelnd, nur sehr wenig ein.

Das rothe Chinon eignet sich vorzüglich zur Entscheidung, ob ein Kohlenwasserstoff Chrysen ist.

Um darzulegen, daß das Chrysochinon wirklich das Chinon des Chrysens sei, wurden nach drei Richtungen Versuche angestellt, welche die Reduction des Chrysochinons zu Chrysen; die Reduction zu Chrysohydrochinon und das Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid betreffen.

Erhitzt man Chrysochinon in der bekannten Weise mit Zinkstaub zum Glühen, so erhält man einen Kohlenwasserstoff

von allen Eigenschaften des rohen Chrysens. Sein Schmelzpunkt, der zuerst bei 225° beobachtet wurde, stieg durch einmaliges Umkrystallisiren auf 240° . Das Chrysen konnte durch Chromsäure in Chrysochinon zurückgeführt werden.

Chrysohydrochinon. — Beim Kochen von Chrysochinon mit Zinkstaub und Kalilauge erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus der Säuren bei Luftabschluss fast farblose Flocken von Chrysohydrochinon fallen. Es ist etwas beständiger als Anthrahydrochinon, geht aber allmählig in sein Chinon zurück. Trocken auf 200° erhitzt verwandelt es sich schnell in Chrysochinon. Dieser Uebergang lässt sich auch sehr schön durch Uebergießen des Chrysohydrochinons mit concentrirter Schwefelsäure wahrnehmen, welche dasselbe mit gelbgrüner Farbe löst. Beim Schütteln mit Luft oder bei gelindem Erwärmen geht diese Lösung allmählig in die charakteristische königsblaue von Chrysochinon in Schwefelsäure über.

Dichlorchrysochinon und Decachlorchrysen. — Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chrysochinon liefert zuerst chlorirend gechlortes Chrysochinon, erst später werden auch die Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt und gechlortes Chrysen gebildet. Wird 1 Mol. Chrysochinon mit 2 Mol. PCl_5 und einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid, in welchem sich das Chinon löst, kurze Zeit auf 200° erhitzt, so ist das Product der Einwirkung eine nicht krystallisirende, in Alkohol, Aether, Benzol fast unlösliche, in Schwefelkohlenstoff und in Phosphoroxychlorid lösliche grüne Substanz. Da sie sich aus dem Phosphoroxychlorür durch Wasserzusatz harzig abschied, wurde diese Lösung langsam in Alkohol getropft, der hellgelbe flockige Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,1926 Grm. Substanz gaben 0,0466 H_2O und 0,4728 CO_2 .

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,2247 AgCl .

Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_8Cl_2O_2$
C	66,92	—	66,06
H	2,70	—	2,44
Cl	—	22,83	21,71.

Die Analysen stimmen ziemlich gut zu der Formel des Bichlorchrysochinons; die Reaction verläuft hier also in etwas anderer Art, als in der von Graebe *) beobachteten Einwirkung des Phosphorchlorids auf Bichlornaphtochinon und andere gechlorte Chinone, indem hier vor der Ersetzung der Chinonsauerstoffe durch Chlor Substitution eines Theils des Wasserstoffs stattfindet. Bei größerem Ueberschufs von Phosphorsuperchlorid wird auch der Sauerstoff durch Chlor vertreten. Da ich einen sehr großen Ueberschufs von Phosphorchlorid anwendete, und 12 Stunden bei 220° erhitze, bin ich aber nicht zu dem erwarteten Pentachlorchrysen, sondern, indem eine weitere Chlorirung durch das Phosphorsuperchlorid stattfand, zum Decachlorchrysen gelangt. Dasselbe fiel durch Wasser als gelbrothe harzige, sehr schwer lösliche und nicht krystallisirende Substanz, welche in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst nach dem Filtriren durch Verdunsten des letzteren gewonnen wurde.

0,2064 Grm. Substanz gaben 0,5104 AgCl.

0,2065 Grm. Substanz gaben 0,0114 H_2O und 0,2819 CO_2 .

Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_2Cl_{10}$
C	37,24	—	37,69
H	0,62	—	0,35
Cl	—	61,19	61,96.

Um zu einem Spaltungsproduct des Chrysens zu gelangen, habe ich die Einwirkung der Chromsäure über die Bildung des Chrysochinons hinaus fortzusetzen versucht. Es ist mir aber nicht gelungen, die zunächst entstehende hell-

*) Diese Annalen CXLVI, 1 und CXLIX, 8.

gelbe Substanz, welche ein zweites Chinon des Chrysens zu sein scheint, in einem ihre Reinheit verbürgenden Zustand zu erhalten. Dagegen kann man leicht als Endproduct der Reaction Phtalsäure nachweisen, welche ich durch Constatirung ihrer charakteristischsten Eigenschaften festzustellen mich begnügte.

Tetranitrochrysochinon. — Beim Uebergießen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure entsteht Tetranitrochrysochinon. Nach mehrstündigem Stehen wird die salpetersaure Lösung durch Wasser orangegelb gefällt. Beim Erhitzen schwach verpuffende, in den meisten Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindung.

0,2166 Grm. Substanz gaben 22,9 CC. N bei 11,5° C. und 762 MM. Druck.

Gefunden		Berechnet für
		$C_{13}H_6(NO_2)_4O_2$
N	12,6	12,8.

Die im Vorhergehenden gegebene Beschreibung einiger Abkömmlinge des Chrysens, welche ein ungefähres Bild von dem Verhalten dieses kohlenstoffreichsten der bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe zu geben bestimmt war, konnte wegen der Schwierigkeit, welche das Arbeiten mit demselben darbietet, nur über wenige seiner Verbindungen ausgedehnt werden und daher den beabsichtigten Zweck nur unvollkommen erreichen. Bei vielen Chrysenabkömmlingen ist es wegen der übergroßen Schwerlöslichkeit, der geringen Krystallisations- und Sublimationsfähigkeit, der Höhe und Unsicherheit der Schmelzpunkte unmöglich, durch Beobachtung physikalischer Eigenschaften feinere Unterschiede festzustellen. Hiernach könnte es gewagt erscheinen, schon jetzt eine Ansicht über die Constitution des Chrysens auszusprechen. Wenn man aber das ganze Verhalten des Kohlenwasserstoffs

berücksichtigt, welches ihn aufs Schärfste als ein Glied der aufsteigenden Reihe Naphtalin-Anthracen kennzeichnet, ferner seine Oxydation zu Chrysochinon und dessen Rückverwandlung in Chrysen, welche das Vorhandensein fetter Gruppen ausschließt, sowie endlich seine Ueberführung in Phtalsäure ins Auge faßt; so ist man genöthigt, ihm wenigstens eine dem Naphtalin und Anthracen ähnliche Constitution zuzuschreiben, wie dieß auch schon Strecker *) vorgeschlagen hat. Es bleiben dann noch mehrere Structurformeln möglich, von denen, falls Berthelot's synthetisch aus Benzol dargestelltes Chrysen sich mit dem hier beschriebenen als identisch erweisen sollte, die folgende :

(Chrysen aus den drei Benzolringen I, II, III unter H-Austritt entstanden)
den Vorzug verdienen würde.

Berlin, im Mai 1871. Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

Ueber künstliches Alizarin;

von *W. H. Perkin* **).

Den Farbstoff, welcher entweder nach Graebe's und Liebermann's ursprünglichem Verfahren oder aus der

*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, S. 762.

**) Im Auszug aus Journal of the Chemical Society [2] VIII, 133.