

212. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber die hochsiedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers.

II. Ueber Pyren (von C. Gräbe).

(Mitgetheilt von Hrn. Liebermann.)

Liebermann und ich haben vor einiger Zeit*) ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, die aus dem Steinkohlentheer stammen und höher wie Anthracen sieden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff liess sich einer der Bestandtheile, der in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, von den übrigen trennen. Derselbe wurde von Liebermann untersucht und als Chrysen $C_{18}H_{12}$ erkannt. Ich habe die Bearbeitung des leicht löslichen Antheils übernommen, und es ist mir nach einigen vergeblichen Versuchen gelungen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ zu isoliren.

Nach dem Abdestilliren des vom Chrysen abfiltrirten Schwefelkohlenstoffs bleibt eine braune feste Masse, die nur wenig ölige Beimengungen enthält und unter 100° schmilzt, zurück. Durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Alkohol, dessen Menge zum Lösen der ganzen Masse jedes Mal ungenügend war, wurden verschiedene Krystallisationen von Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Schmelzpunkt von 80 — 160° varirte.

Nach einer Reihe von Krystallisationsversuchen überzeugte ich mich, dass auf diesem Wege kein Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten sei; fractionirte Destillation führte ebensowenig zum Ziel. Ich benutzte daher zum Isoliren eines der Bestandtheile die Beobachtung, dass durch Pikrinsäure eine sehr beständige und gut krystallisirende Verbindung entsteht. Die schon einige Male aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffe wurden in siedendem Alkohol gelöst und die gleiche Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure hinzugefügt. Es schied sich sofort eine rothe Krystallmasse aus, die sich beim Erkalten noch vermehrte. Dieselbe wurde aus kochendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt des aus einer Probe ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs nicht mehr änderte. Dann wurde die Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak zerlegt und so der bei 142° schmelzende Kohlenwasserstoff erhalten.

Ich gebe demselben den Namen Pyren, den Laurent**) schon einem in Aether leichter wie Chrysen löslichen Begleiter des letzteren beilegte. Nach der Art der Gewinnung hat Laurent zweifellos ein Gemenge unter Händen gehabt, welches neben Chrysen und anderen Körpern, den von mir in reinem Zustand isolirten Kohlenwasserstoff als Hauptbestandtheil enthielt. Der von Laurent ausgeführten Ana-

*) Diese Berichte III, S. 170.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 66, 136.

lyse, aus der er die Formel $C_{15}H_{12}$ ableitet, ist kein Werth beizulegen, da er für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 98 pCt. erhielt. Ausserdem sind seine Angaben zu wenig genau, um es zu rechtfertigen, dass der von ihm beschriebene Körper als eine bestimmte chemische Verbindung angesehen werde. Ich halte es daher für zweckmässig, wenn ich den Namen Pyren für den nach obiger Methode erhaltenen Kohlenwasserstoff wähle. Es verschwindet dadurch aus der chemischen Literatur eine Substanz, die in Bezug auf Formel und Eigenschaften unsicher war und ihre Stelle wird von einer genauer erforschten eingenommen, während die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der Namen Pyren und Chrysen erhalten bleibt.

Der von mir als Pyren bezeichnete Körper wird aus Alkohol in Blättchen erhalten, die grosse Aehnlichkeit mit dem Anthracen haben; wie diesem haftet ihnen häufig eine gelbliche Färbung energisch an; ganz rein sind sie aber farblos. In kaltem Alkohol löst sich das Pyren wenig, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 142° und destillirt bei einer höheren Temperatur wie Anthracen. Sehr charakteristisch ist für das Pyren seine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung. Sie ist ausser dem entsprechenden Derivat des Naphthalins die einzige Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure, die sich sofort beim Zusammengiessen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösungen beider Bestandtheile bildet.

Die Analyse des Pyrens führt zur Formel $C_{16}H_{10}$, die durch die Zusammensetzung der im folgenden beschriebenen Derivate bestätigt wird.

Pyren-Pikrinsäure wird aus seinen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol u. s. w.) in langen rothen Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, reichlicher in heissem Alkohol, ziemlich gut in Aether und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Benzol. Sie ist viel beständiger wie die entsprechenden Verbindungen von Anthracen und Chrysen, und ist auch in dieser Beziehung derjenigen des Naphthalins an die Seite zu stellen. Beim Kochen mit 90procentigen Alkohol wird sie nicht verändert; heisses Wasser dagegen zerlegt sie langsam in ihre beiden Bestandtheile. Durch Alkalien oder Ammoniak wird diese Zersetzung rasch bewirkt.

Die Analyse führt zur Formel: $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Zu derselben gelangt man auch durch Zerlegung der Pyren-Pikrinsäure mittelst Ammoniak und Wägen des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs und des gebildeten pikrinsauren Ammoniaks.

Verhalten des Pyrens. Salpetersäure verwandelt das Pyren sehr leicht in Nitrosubstitutionsprodukte. Schon von einer Salpetersäure von 1, 2 spec. Gew., die mit ihrem sechsfachen Volumen Was-

ser verdünnt ist, wird das Pyren leicht angegriffen und in Nitropyren verwandelt. Bei Anwendung concentrirter Säure entstehen ausserdem höher nitrirte Derivate. Bisher konnte ich die Bildung einer Säure bei dieser Reaction niemals nachweisen. Gegen Chromsäure ist das Pyren beständiger wie Anthracen; seine Lösung in Eisessig wird beim Kochen mit diesem Oxydationsmittel nur sehr schwierig angegriffen. Erwärmt man dagegen fein zerriebenes Pyren mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich in Pyrenchinon.

Durch Brom entstehen zwei verschiedene Derivate, je nachdem dasselbe auf trockenes oder auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt, und zwar im ersten Fall Dibrompyrenbibromid, im zweiten Tribrompyren.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° nimmt Pyren Wasserstoff auf und haben die Analysen zu den Formeln $C_{16}H_{12}$ und $C_{16}H_{14}$ geführt. Doch kann ich bis jetzt wegen der geringen Menge Material, die mir zu Gebote stand, nicht entscheiden, ob ich es mit Gemengen oder reinen Verbindungen zu thun hatte.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Pyren beim Erwärmen in eine Sulfosäure.

Von den angeführten Derivaten habe ich bisher folgende rein erhalten und ihre Zusammensetzung durch gut stimmende Analysen festgestellt. Ich theile ihre Eigenschaft kurz mit, indem ich mir das nähere Eingehen auf Details für eine ausführliche Abhandlung vorbehalten.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$ ist eine in Alkohol und Aether wenig, in heissem Eisessig ziemlich und in Benzol leicht lösliche Verbindung, die je nach der Natur des Lösungsmittels in gelben Nadeln oder in dicken säulenförmigen Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grössten Theil und nur eine kleine Menge sublimirt unverändert.

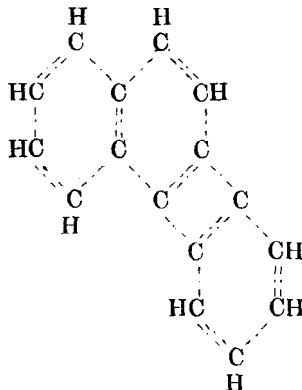
Pyrenchinon (Pyrochinon) $C_{16}H_8(O_2)$ erhält man durch Einwirkung von Chromsäure, wie oben angegeben, als rothes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, ziemlich leicht in heisser Essigsäure und sehr leicht in Nitrobenzol löslich ist. Aus Eisessig mit Wasser gefällt ist es ziegelroth, beim Auskrystallisiren ist die Farbe dunkler. Es sublimirt in rothen Nadeln, aber der grösste Theil wird dabei zersetzt. Im Aussehen ist es dem Chrysochinon sehr ähnlich, färbt sich aber mit kalter Schwefelsäure nicht blau wie dieses, sondern braun. Durch Zinkstaub wird es wieder zu Pyren reducirt; beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung, und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus. Die aus dem

Pyren erhaltene Verbindung schliesst sich also vollkommen dem Anthrachinon und Chrysochinon in Bezug auf Verhalten und Eigenschaften an.

Bibrompyrenbibromid. Pyren wurde mit Brom so lange unter einer Glocke stehen gelassen, als davon aufgenommen wurde. Die erhaltene Masse aus Nitrobenzol umkrystallisirt, schied sich in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, deren Analyse zur Formel $C_{16}H_8Br_2, Br_2$ führte.

Tribrompyren, $C_{16}H_7Br_3$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff so lange Brom zutropfen lässt, als es noch verschwindet. Die in Alkohol und Aether fast unlösliche und auch in Benzol nur wenig lösliche Verbindung krystallisirt man am besten aus Nitrobenzol und erhält sie in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grossen Theil; nur eine geringe Menge geht unverändert über.

Constitution des Pyrens. Obwohl ich bisher wegen der mühsamen und langwierigen Reindarstellung des Pyrens sein Verhalten nicht ausführlicher studiren konnte, so glaube ich doch schon jetzt, gestützt auf die mitgetheilten Beobachtungen, eine Ansicht über die Structur desselben aussprechen zu dürfen. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel, das Auftreten eines Chinons, spricht vor Allem dafür, dass das Pyren ähnlich constituirt ist wie Anthracen und Chrysen. Da keine Säure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure nachzuweisen war, so verliert die Annahme, das Pyren enthalte Seitenketten, an Wahrscheinlichkeit, und ist damit eine sehr nahe liegende Ansicht, dass es Acetylanthracen, $C_{14}H_9 \cdot C \equiv CH$, sei, unvereinbar. Ich halte es dagegen für wahrscheinlich, was ich aber vorläufig nur als Vermuthung ausspreche, dass das Pyren als Phenylennaphthalin anzusehen ist und dass vielleicht folgende Formel seine Constitution richtig ausdrückt.



Ich werde, nachdem ich mehr experimentelles Material gesammelt

habe, näher auf die Frage eingehen, ob diese Formel wahrscheinlich ist oder nicht.

Hier will ich nur noch darauf hinweisen, dass das Pyren, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diacetenylphenyl, $C_6H_5 \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot C_6H_5$, von Glas (*) ist.

Königsberg, i. Pr., 23. Juli 1870.

213. C. Graebe und H. Caro: Ueber Acridin.

(Verlesen von Hrn. Liebermann.)

Bei der Reinigung des Anthracens im Grossen zeigte es sich, dass als Begleiter des rohen Kohlenwasserstoffs in geringer Menge Körper von basischen Eigenschaften vorkommen. Dem Einen von uns ist es geglückt, einen derselben zu isoliren. Wir haben uns nun vereinigt, um die Zusammensetzung und die chemische Natur desselben festzustellen, und theilen in dieser vorläufigen Notiz einige unserer Beobachtungen mit. Sowie wir uns grössere Mengen der Base verschafft haben, werden wir das Wenige, welches wir jetzt anführen können, vervollständigen.

Rohes, noch nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Anthracen wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat mit saurem, chromsaurem Kali versetzt. Es bildet sich sofort ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich in einer grossen Menge kochenden Wassers löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man ein in schönen orangegelben Nadeln oder Säulen krystallisirendes Salz, aus dem mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt und durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, vom chromsauren Ammoniak befreit wird. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht reinigen. Da hierzu sehr grosse Mengen Lösungsmittel nöthig sind, so wollen wir noch durch neue Versuche feststellen, ob die Anwendung verdünnten Alkohols statt Wasser, oder das Umkrystallisiren eines Salzes ebenso sicher zu der reinen Base führt.

Wir geben derselben den Namen Acridin wegen der scharfen und beissenden Wirkung, die sie auf die Haut ausübt.

Das reine Acridin ist farblos, krystallisirt in Blättchen, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, schmilzt bei $107^{\circ} C.$ und beginnt bei derselben Temperatur in Blättchen zu sublimiren; über 360° erhitzt destillirt es unverändert. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in kochendem Wasser, und leicht in Alkohol und

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 154, S. 159.