II. Ueber Derivate des Chrysens;

von *C. Graebe*.

Gelegentlich der verschiedenen von mir und meinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten über Chrysen wurden eine Reihe von Beobachtungen gemacht, über die ich noch nichts veröffentlicht habe, da ich sie vorher noch controliren und vervollständigen wollte. Ich stelle sie jetzt unter folgender Einteilung zusammen:

- 1) Chrysodiphenamidsäuren,
- 2) Naphtophenanthridone und Naphtophenanthridine,
- 3) β -Chrysensäure,
- 4) Chrysoketon,
- 5) Chrysofluoren,
- 6) Dinaphtylendiphenylenäthen.

1. Chrysodiphenamidsäuren, $C_{18}H_{13}O_3N$.

Graebe und Hönigsberger¹⁾ hatten bei der Umlagerung des Chrysenchinonoxims in zugeschmolzenen Röhren, entsprechend den von Wegerhoff für Phenanthrenoxim gemachten Angaben, niemals das Imid der Chrysensäure, sondern immer die ein Mol. Wasser mehr enthaltenden Amidsäuren und zwar meist Gemenge der beiden theoretisch möglichen Isomeren erhalten. Auch bei der viel bequemeren Umlagerung in offenem Gefässe entstehen fast immer gleichzeitig die beiden Säuren. Sie lassen sich durch Esterification trennen; die höher schmelzende Amidsäure liefert leicht einen Ester und entspricht also der Formel I, während der nicht esterificirbaren, niedriger schmelzenden Säure die Formel II zuzuertheilen ist.

¹⁾ Diese Annalen **311**, 372 (1900).

Chrysodiphen-1-amidsäure
Schmelzp. 275°

Chrysodiphen-2'-amidsäure
Schmelzp. 220°.

Häufig waren bei den Darstellungen die Mengen der beiden Isomeren annähernd gleich, in einzelnen Fällen trat die Säure II in überwiegender Menge und einige Male fast ausschliesslich auf. Es wurden verschiedene Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob dies von dem angewandten Oxim abhängt, da das Chrysenchinon zwei isomere Monooxime bilden kann oder ob die Versuchsbedingungen bei der Umlagerung die Bildung der einen oder der anderen Amidsäure begünstigen. Ein definitives Resultat wurde hierbei nicht gewonnen; doch scheint die Menge der Amidsäure I um so grösser zu sein, je länger die Zeit ist, bei der die Umlagerung vorgenommen wird. Es gelang aber nicht, die reine 2'-Chrysodiphenamidsäure (Formel II) durch Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in einem Salzsäurestrom in die I-Säure überzuführen.

Zur Darstellung der beiden Amidsäuren wurde das Chrysochinonoxim, wie oben bei der Darstellung der Chrysodiphen-säure angegeben ist, in offenem Gefässe umgelagert. Zur Trennung derselben wurde das Gemenge, welches gegen 200° schmilzt, mit der zehn- bis zwölffachen Menge Methylalkohol übergossen, die Flüssigkeit unter Abkühlen mittelst Wasser von Lufttemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Der meiste Methylalkohol und die Salzsäure wurden durch Abblasen verjagt. Man fügt zum Rückstande Sodalösung bis zur alkalischen Reaction. Die nicht esterificirbare Säure vom Schmelzp. 220° geht in Lösung und der Ester der Amidsäure vom Schmelzp. 275° bleibt ungelöst. Dieser Methylester schmilzt roh gegen 150° und nach dem Umkrystallisiren bei 170°. Er wird durch Kochen mit alko-

holischer Natron- oder Kalilauge verseift und liefert die 1-Amidsäure. Den Schmelzpunkt der reinen Säure haben wir bei 275° , also etwas höher wie früher Graebe und Hönigsberger gefunden. In Betreff des Verhaltens der beiden Verbindungen ist noch zu ergänzen, dass die 1-Amidsäure auch durch Salzsäure bei 150° nicht verseift wird, während dies bei der 2-Amidsäure der Fall ist, doch wird diese dabei unter Kohlendioxydabspaltung zum grössten Theile in Chrysensäure verwandelt.

2. Naphtophenanthridone und Naphtophenanthridine.

Entsprechend der Ueberführung der Diphenamidsäure in Phenanthridon und in Phenanthridin können aus Chrysendiphenamidsäuren die entsprechenden Derivate erhalten werden.

Die Namen dieser Verbindungen leite ich in Uebereinstimmung mit einem früher von mir gemachten Vorschlage²⁾ von Phenanthridon und Phenanthridin ab. Die Bezeichnungen α und β habe ich entsprechend den beiden Chrysensäuren gewählt, da die Naphtophenanthridone auch als Anhydroderivate der Aminochrysensäuren aufgefasst werden können. Die Namen Chrysidine³⁾, welche von Amé Pictet und Ehrlich den aus

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3066 (1894).

³⁾ Diese Annalen **266**, 153 (1891).

α - und β -Benzylidennaphtylamin durch pyrogene Reaction entstehenden Basen gegeben wurden, habe ich nicht adoptirt, um Missverständnisse zu vermeiden. In Folge der Bildungsweise hatten die genannten Chemiker für ihr α -Chrysidin dieselbe Formel angenommen, die ich oben für das α -Naphthophenanthridin aufgestellt habe. Ein Vergleich der beiden Basen hat aber zu dem Resultate geführt, dass α -Chrysidin und α -Naphthophenanthridin nicht identisch sind. Da nun über die Constitution des letzteren, in Folge der Bildungsweise, kein Zweifel sein kann und da das α -Benzylidennaphtylamin durch pyrogene Reaction ebenso gut eine dem Acridin als dem Phenanthridin entsprechende Base liefern kann, so erschien es wahrscheinlich, dass das α -Chrysidin ein Naphtacridin ist, dessen Bildung folgender Gleichung entspricht:

Herr Professor Pictet war so freundlich mir eine kleine Probe seines α -Chrysidins zu geben. Dasselbe schmilzt bei 108° , während der Schmelzpunkt des α -Naphthophenanthridins bei 135° liegt. Auch zeigen die Salze beider Basen grosse Verschiedenheiten.

Für die Ansicht, dass das Chrysidin dem Acridin und nicht dem Phenanthridin analog ist, spricht das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Das Chrysidin liefert, genau wie dies beim Acridin der Fall ist, selbst bei Spuren eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die grün fluorescirt. Die beiden Naphthophenanthridine lösen sich bei Anwendung kleiner Mengen farblos in concentrirter Schwefelsäure; diese Lösungen zeigen dieselbe blaue Fluorescenz wie Phenanthridin. Ferner sind die Salze des Chrysidins stark gelb gefärbt, diejenigen der Naphthophenanthridine kaum gefärbt. Vor Kurzem hat Herr Dr. Ullmann aus o-Tolyl- α -naphtylamin beim Erhitzen mit

Bleioxyd ein Naphtoacridin erhalten, dem der Bildung nach obige für α -Chrysidin gegebene Formel zukommt. Ein Vergleich des letzteren mit dem Naphtoacridin hat nun vollständige Uebereinstimmung ergeben. Herr Dr. Ullmann hat dann festgestellt, dass auch das β -Chrysidin mit dem Naphtoacridin aus o-Tolyl- β -naphtylamin übereinstimmt. Es ist bemerkenswerth, dass die pyrogene Ringbildung bei den Benzylidenderivaten der beiden Naphtylamine in anderer Weise verläuft wie beim Benzylidenanilin, welches kein Acridin sondern Phenanthridin liefert.

α -Naphtophenanthridon, $C_{17}H_{11}ON$,

5 g Chrysodiphenamidsäure vom Schmelzp. 275° wurden in 20 ccm Natronlauge von 10 pC. gelöst und die berechnete Menge aus zwei At. Chlor und drei Mol. Aetznatron dargestellten Hypochloritlösung, also entsprechend 1,45—1,5 g Chlor zugefügt und die Mischung während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt mit Salzsäure, nachdem man zweckmässig einen Tropfen einer Bisulfidlösung zugegeben hat. Der Niederschlag wird noch feucht mit etwas Natriumcarbonatlösung behandelt, um allenfalls unveränderte Amidsäure zu entfernen. Der Rückstand besteht aus reinem α -Naphtophenanthridon. Die Ausbeute betrug 4,1—4,2 g, ist also so gut wie quantitativ. Aus Eisessig krystallisirt schmilzt es bei $332,5^{\circ}$; es lässt sich sublimiren.

0,1320 g gaben 0,4015 CO_2 und 0,0565 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}ON$	
C	83,22	83,00
H	4,58	4,79

Das Naphtophenanthridon ist in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr wenig, ziemlich reichlich in heissem Eisessig

löslich. Vollkommen rein ist es farblos. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, aber mit schwach blauer Fluorescenz.

α -Naphtophenanthridin, $C_{17}H_{11}N$,

α -Naphtophenanthridon wurde mit der 15fachen Menge Zinkstaub in einer Röhre erhitzt. Das Destillat wurde in Chloroform gelöst, das Chloroform abgedampft, etwas Salzsäure hinzugegeben und das gebildete Chlorhydrat aus heissem Wasser krystallisirt. Aus 2 g Naphtophenanthridon wurden 1,4 g krystallisiertes Chlorhydrat erhalten. Aus diesem Salze erhält man durch gelindes Erwärmen die freie Base, welche aus Alkohol krystallisirt farblose Blättchen bildet, die bei $135,5^{\circ}$ (corrigirt) schmelzen.

0,1275 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,0565 H_2O .

0,1044 g „ 5,7 ccm Stickgas bei 15° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$	Gefunden
C	89,03	89,20
H	4,84	5,05
N	6,13	6,19

Löst man eine Spur Naphtophenanthridin in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, die prachtvoll blau fluorescirt. Bei relativ grösseren Mengen der Base ist die Flüssigkeit ganz schwach gelblich gefärbt.

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}N, ClH + H_2O$, erhält man am besten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure. Es ist schwer in kochendem, etwas salzsäurehaltigem Wasser löslich und fast unlöslich bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Auswaschen mit Wasser verliert es Salzsäure. Das Chlorhydrat besitzt eine schwach gelbe Färbung,

ebenso sind die Lösungen nur wenig gefärbt. Bei 235° schmilzt es unter Zersetzung. Ueber Kalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Salz entspricht obiger Formel.

0,1710 g gaben 0,0860 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,60	12,44

Goldchlorid fällt aus der heissen Lösung des Chlorhydräts ein gelbgefärbtes, in Wasser nur äusserst wenig lösliches *Goldsalz*, welches bei 218° schmilzt. *Quecksilberchlorid* liefert ein bei 258° schmelzendes Salz. Das *Pikrat* wurde durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Naphtophenanthridin und von Pikrinsäure in Form eines gelben Niederschlags erhalten, der in Alkohol so gut wie unlöslich ist und bei 256° unter Zersetzung schmilzt.

0,3060 g gaben 0,1650 Ammoniumpikrat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}N + C_6H_2(NO_2)_3OH$	
Pikrinsäure	50,00	50,20

Das zurückgewonnene Naphtophenanthridin schmolz wie vorher bei $135,5^{\circ}$.

β -Naphtophenanthridon, $C_{17}H_{11}ON$,

Die Chrysodiphenaminsäure vom Schmelzp. 220° wurde genau so mit Natriumhypochlorit und Natronlauge behandelt, wie oben bei der Gewinnung des α -Naphtophenanthridons angegeben ist. Aus 5 g der Amidsäure wurden 3,9—4 g Naphtophenanthridon erhalten. Dasselbe schmilzt aus Eisessig kry-
stallisirt bei 338° . Es ist in Aether unlöslich und in Alkohol und Benzol wenig löslich. Es ist farblos.

0,1984 g gaben 0,6065 CO_2 und 0,0841 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}ON$	
C	83,32	83,31
H	4,58	4,68

β-Naphtophenanthridin,

Diese Base wurde aus dem *β*-Naphtophenanthridon durch Glühen mit Zinkstaub erhalten und zwar lieferten 2 g des letzteren 1 g reines Naphtophenanthridin. Dieses schmilzt bei 182°.

0,1185 g gaben 0,3860 CO₂ und 0,0518 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}N$	
C	89,03	88,89
H	4,84	4,86

Diese Base ist in Alkohol sehr reichlich löslich und lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol krystallisiren. Ganz rein bildet sie farblose Blättchen. Geringe Mengen liefern mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung mit blauer Fluorescenz.

Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{11}N, ClH$, ist in heissem, salzsäurehaltigem Wasser ziemlich reichlich, bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig löslich. Die Farbe des Salzes ist hellgelb. Es schmilzt bei 220°.

3. *β-Chrysensäure*, $C_{17}H_{12}O_2$,
(*2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure*),

In einer Mittheilung über die Constitution der Chrysensäure hatte ich nachgewiesen, dass beim Schmelzen des Chryso-

chinons mit Kalihydrat neben der von Bamberger und Burgdorf beschriebenen Säure eine zweite entsteht, welche ich als β -Chrysensäure bezeichnet hatte und welche das Carboxyl im Naphtalin enthält⁴). Wie von Hönigsberger und mir angegeben wurde, erhält man das Gemenge beider Säuren am besten, wenn man bei Gegenwart von Bleisuperoxyd verschmilzt⁵). Die aus der Schmelze gefällten Säuren wurden in heissem Eisessig gelöst und so viel kochendes Wasser hinzugegeben, bis Krystalle anfangen sich zu bilden. Beim Erkalten scheidet sich die α -Chrysensäure vom Schmelzpt. 190° (2-Phenyl-naphtalin-2'-carbonsäure) zum grössten Theile aus. Die Reindarstellung der in der Mutterlauge enthaltenen β -Chrysensäure war anfangs ziemlich schwierig. Ich adoptirte schliesslich folgendes Verfahren. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade so weit wie möglich eingedampft, wobei ein Syrup zurückbleibt. Derselbe wird mit wenig heissem Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Barytwasser erwärmt, der Ueberschuss des Baryumhydroxyds mit Kohlensäure gefällt und filtrirt. Die Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryumsalz liefert auf Salzsäurezusatz fast reine β -Chrysensäure; dieselbe schmolz bei $109\text{--}110^{\circ}$. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie ganz rein; Schmelzpt. 114° .

0,1890 g gaben 0,5670 CO_2 und 0,0828 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$	
C	82,24	81,92
H	4,83	4,86

Sie ist kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie schon bei Lufttemperatur in Chrysoketon verwandelt.

⁴) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 680 (1900).

⁵) Diese Annalen **311**, 269 (1900).

Das *Silbersalz* wurde aus dem Ammoniumsalz erhalten; es ist in Wasser unlöslich.

0,1958 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0598 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}O_2Ag$	
Ag	30,40	30,15

Der *Methylester* entsteht nicht bei Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur auf β -Chrysensäure. Auch beim Erwärmen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff hatten sich nur Spuren gebildet. Dagegen kann er aus dem Silbersalz und Jodmethyl durch Erwärmen am aufsteigenden Kühler dargestellt werden. Er ist in Methylalkohol leicht löslich und schmilzt bei 75°.

0,1565 g gaben 0,4745 CO_2 und 0,0774 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{14}O_2$	
C	82,41	82,68
H	5,38	5,44

Der Methylester lässt sich beim Kochen mit wässriger Natronlauge nicht verseifen; auch bei längerem Kochen mit alkoholischem Aetznatron tritt nur spurenweise Verseifen ein. Das Verhalten der beiden Chrysensäuren⁶⁾ beim Esterificiren kann auch zum Trennen der beiden benutzt werden, doch bietet dies gegenüber der Trennung mittelst Essigsäure keinen Vorzug. 8 g der direct aus Chrysochinon erhaltenen Säuren, welche mit 80 g Methylalkohol während zwei Stunden im Chlorwasserstoffstrome erhitzt wurden, lieferten nach dem Verseifen des gebildeten Esters 3,7 g α -Chrysensäure.

⁶⁾ Die Chrysensäure vom Schmelzp. 190° wird bei 24stündigem Stehen mit Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, zum grössten Theile esterificirt. Bei Wasserbadtemperatur tritt die Esterbildung fast vollständig ein. Der so erhaltene Ester schmilzt bei 63° und lässt sich durch alkoholisches Natron rasch verseifen. Auch wässrige Natronlauge bewirkt Zersetzung, doch ist zum vollständigen Verseifen ein längeres Kochen nöthig.

Ebenso schwierig wie die directe Esterificirung erfolgt auch die Amidbildung der β -Chrysensäure. Behandelt man sie bei Gegenwart von Benzol mit Phosphorchlorid, wobei man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt und leitet nach dem Erkalten Ammoniak ein, so wird kein *Amid* erhalten. Der grösste Theil der Säure wurde zurückgewonnen und nur ein kleiner Theil war in Chrysoketon verwandelt. Die α -Chrysensäure liefert unter denselben Umständen, wie in der Arbeit von Graebe und Hönigsberger angegeben ist, das entsprechende Amid.

4. Chrysoketon, $C_{17}H_{10}O$,

Bamberger und Kranzfeld haben dies Keton durch Destillation eines Gemenges von Chrysochinon und Bleioxyd dargestellt und bei vermindertem Druck 70—75 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Doch ist die Darstellung eine mühsame. Bequemer ist es, das Chrysochinon in die Chrysensäuren und dann diese in Chrysoketon zu verwandeln; es wurden so 75—80 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Das aus Chrysochinon nach Graebe und Hönigsberger durch Schmelzen mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd dargestellte Gemisch beider Säuren wird in die 15fache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Man lässt ein bis zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag kalt oder unter Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, um allenfalls unveränderte Chrysensäure zu lösen. Auch bilden sich immer geringe Mengen Sulfo-säuren. Aus 25 g Chrysochinon wurden 21—21,5 g Chrysensäuren und daraus 16,5—17 g Chrysoketon von 126—128° Schmelzpunkt erhalten; vollkommen reines Keton schmilzt bei 132,5°. Dass dasselbe Chrysoketon aus α -Naphtoylbenzoësäure erhalten werden kann, habe ich schon früher mitgetheilt und ist unten beim Chrysfluoren durch Formeln veranschaulicht.

Beim Verschmelzen des Chrysoketons mit Aetznatron wird ein Gemenge der beiden Chrysensäuren erhalten:

Es wurde das Keton in die dreifache Menge auf 220° bis 230° erhitztes Natronhydrat nach und nach eingetragen und dann noch während einer halben Stunde die Temperatur auf ungefähr 230° erhalten. 5 g Chrysoketon lieferten 4,8—4,9 g Säure, aus der sich durch Krystallisation aus verdünntem Eisessig 2,5 g hochschmelzende Chrysensäure isoliren liess. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali traten beide Säuren auf, doch hatte sich relativ etwas mehr der hochschmelzenden Säure gebildet.

Das *Chrysoketonoxim*,

wurde dargestellt, um bei dem auf verschiedene Art erhaltenen Chrysoketon noch durch einen zweiten Schmelzpunkt einen Vergleich möglich zu machen. Das Chrysoketon wurde mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin einige Stunden in alkoholischer Lösung bis zum Sieden erhitzt. Es wurden nach dem Erkalten schön goldgelbe Tafeln erhalten, welche nach nochmaligem Krystallisiren bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind reichlich in heissem und weniger in kaltem Alkohol löslich. Auch aus Benzol lassen sie sich gut krystallisiren.

0,1400 g gaben 0,4265 CO₂ und 0,0583 H₂O.

0,1460 g „ 7,7 ccm Stickgas bei 18° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₁ ON	
C	83,26	83,15
H	4,49	4,63
N	5,71	5,86

5. Chrysofluoren, $C_{17}H_{12}$,

Bamberger und Kranzfeld⁶⁾ hatten diesen Kohlenwasserstoff durch Reduction des Chrysoketons mittelst Jodwasserstoff und Phosphor bei 150—160° dargestellt. Ich hatte dann gefunden, dass er mit dem Kohlenwasserstoff identisch ist, der beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk neben β -Phenylnaphtalin entsteht⁷⁾, sowie mit demjenigen⁸⁾, der synthetisch aus α -Naphthoylbenzoesäure entsprechend folgenden Formeln erhalten wird:

Auch durch Erhitzen mit Zinkstaub lässt sich das Chrysoketon leicht in Chrysofluoren verwandeln und ist diese Methode, wenn es sich um geringe Mengen, ein bis zwei Gramm, handelt, die bequemste; sie liefert, in einer Verbrennungsröhre ausgeführt, fast ebenso gute Ausbeute wie die mittelst Jodwasserstoff. Bei dem hohen Siedepunkte des Chrysoketons kann man auch ein Gemenge von Chrysoketon mit der 12—15fachen Menge Zinkstaub in einer Retorte der Destillation unterwerfen, doch waren die Ausbeuten etwas geringer; 5 g Chrysoketon lieferten 3,5 g Destillationsproduct, welches aber etwas unverändertes Keton enthält; doch konnte dieses leicht durch Erwärmen mit Alkohol entfernt werden. Es wurden 2,9 g reines Chrysofluoren erhalten. Will man grössere Mengen Chryso-

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1934 (1885).

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 954 (1894).

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 826 (1896).

keton reduciren, so erwärmt man am besten mit Jodwasserstoff in offenem Gefäss. 10 g Chrysoketon, 20 ccm Jodwasserstoffsäure von 50 pC. oder 18 ccm von 57 pC. und 2 ccm Wasser und 2 g rother Phosphor werden während acht bis zehn Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Doch hängt die Zeit etwas von der Art des Erhitzens ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, wozu aber verhältnissmässig viel nöthig ist. Es bleiben geringe Mengen von rothem Phosphor und von einer hochschmelzenden, schwer löslichen Substanz zurück. Doch ist die Ausbeute eine sehr gute, 85—88 pC. der theoretischen; 8 bis 8,2 g Kohlenwasserstoff aus 10 g Chrysoketon. Versuche, das Chrysoketon mit Natrium und absolutem Alkohol zu reduciren, entsprechend den von Klages und Allendorf für Benzophenon gemachten Angaben, lieferten keine guten Resultate. Die Lösung wurde erst violett und dann gelb. Auf Wasserzusatz schied sich ein harziges Product aus, welches durch Umkrystallisiren reines Chrysofluoren lieferte; es wurden aus 5 g Chrysoketon nur 1,2—1,3 g erhalten.

Das Chrysofluoren schmilzt entsprechend den Angaben von Bamberger und Kranzfeld bei 188°. Sein Siedepunkt ist 35° tiefer wie der des Schwefels, also bei 413°. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Benzol löst es heiss ziemlich reichlich, bei 15° sind in 100 Theilen Benzol nur 4,9 Theile Chrysofluoren löslich. Heisser Alkohol löst es viel schwieriger und kalter sehr wenig. 100 Theile Alkohol von 95 pC. lösen bei 15° nur 0,2 Theile. Chloroform ist ein besseres Lösungsmittel als Benzol.

Das Chrysofluoren wird durch Chromsäure genau so wie Fluoren in das entsprechende Keton verwandelt. 1,2 g Chrysofluoren mit 3 g Natriumbichromat und 5 ccm Eisessig zwei bis drei Stunden am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, lieferten 1,1 g Chrysoketon. Vor einiger Zeit hat R. Fanto⁹⁾

⁹⁾ Monatsh. f. Chem. **19**, 585 (1898).

vorgeschlagen, bei der Oxydation des Fluorens mit Natriumbichromat und Eisessig etwas Schwefelsäure zuzugeben, um die Bildung von schwer löslichem basischem essigsauerm Chrom zu vermeiden. Bei sehr zahlreichen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Darstellungen des Fluorens nach den Angaben von Graebe und Rateanu ist dieses basische Chromsalz nie aufgetreten. Es bildet sich offenbar nur dann, wenn beim Kochen von Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig sich ein Theil des letzteren in Folge ungenügenden Functionirens des aufsteigenden Kühlers verflüchtigt. Ich hatte früher auch bei einigen Darstellungen Schwefelsäure hinzugegeben, doch keinen Vortheil dabei gefunden.

Das *Pikrat des Chrysofluorens* besteht aus einem Mol. Kohlenwasserstoff und zwei Mol. Pikrinsäure und zwar auch dann, wenn man bei der Darstellung gleiche Moleküle beider Körper anwendet. Man stellt es am besten durch Auflösen beider Bestandtheile in Chloroform dar und zwar im Verhältniss, welches der Analyse entspricht. Das Pikrat bildet orangefarbene Krystalle, welche bei 127,5° schmelzen. Analyse I entspricht einem Pikrat, welches aus gleichen Molekülen und Analyse II einem solchen, welches aus einem Mol. Kohlenwasserstoff und zwei Mol. Pikrinsäure erhalten wurde.

I. 0,4292 g gaben 0,3138 Ammoniumpikrat.

II. 0,3849 g „ 0,2812 Ammoniumpikrat.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{12} + 2C_6H_3(NO_2)_3.OH$		I.	II.
Pikrinsäure	67,95	68,09	68,02

Alkohol wirkt zersetzend auf das Pikrat.

6. *Dinaphtylendipenylenäthen*, $C_{34}H_{20}$,

Durch Einwirkung von Bleioxyd bei höherer Temperatur auf Chrysofluoren wird, wie ich in Gemeinschaft mit G. Darier¹⁰⁾

¹⁰⁾ Rev. générale de chim. pure et appl. 1889, 11.

fand, ein gefärbter Kohlenwasserstoff erhalten, der dem rothen Dibiphenylenäthan aus Fluoren entspricht. Wir haben damals den Versuch genau so ausgeführt wie bei dem Fluoren. Das Chrysofluoren wurde mit dem vierfachen Gewicht Bleioxyd auf eine Temperatur von 320—330° erhitzt. Doch war dem gefärbten Producte immer sehr viel des farblosen Dinaphtylen-diphenylenäthans beigemischt. Steigert man die Temperatur oder erhitzt man sehr lange, so wird ein grosser Theil verbrannt. Ich habe nun eine Reihe von Versuchen gemacht, um eine bessere Darstellung zu erzielen. Der gefärbte Kohlenwasserstoff wird auch erhalten, wenn man Chrysofluoren mit Bleioxyd destillirt und zwar bei gewöhnlichem Druck wie im luftleeren Raume, aber immer war die Reinigung eine schwierige oder die Ausbeute eine geringe. Bei Anwendung von Bleisuperoxyd an Stelle von Bleioxyd entsteht er gleichfalls, doch bildet sich gleichzeitig noch ein anderer gefärbter Körper, dessen Lösungen violett sind, während die Farbe derjenigen des Dinaphtylen-diphenyläthens roth ist. Es ist recht schwierig, das Dinaphtylen-diphenyläthen zu isoliren und gelang nur nach sehr zahlreichen Krystallisationen. Das Product der Einwirkung von Bleioxyd wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann Petroläther zugesetzt, wodurch die übrigen Bestandtheile ausgeschieden wurden. Dann wurde wiederholt aus einem Gemenge von Chloroform und Petroläther krystallisirt. Es wurden undeutlich ausgebildete Krystalle von dunkel violettrother Farbe erhalten, die in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht und wenig in Alkohol löslich sind. Die Farbe der Lösungen ist intensiv roth und entspricht ziemlich genau derjenigen der Fuchsinlösungen. Diese Färbung ist also röther und zugleich intensiver als die des Dibiphenylenäthens, dessen Lösungen gelbroth wie Kaliumbichromat sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 180—190° gefunden.

Folgende Analyse beweist, dass ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

0,1192 g gaben 0,4150 CO₂ und 0,0520 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{34}H_{20}$	
C	95,32	94,96
H	4,68	4,85

Die Schwierigkeit, den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten, hat mich verhindert, ihn eingehender zu untersuchen und habe ich mich darauf beschränkt, die Analogie mit dem Dibiphenylenäthen festzustellen. Fügt man Brom zu einer Lösung in Chloroform, so tritt nach und nach Entfärbung ein und aus der Lösung werden beim Verdunsten des Chloroforms farblose Krystalle erhalten. Die Analyse gab etwas mehr Brom, wie einem Additionsproducte von zwei Atomen entspricht, es war also auch etwas Brom substituirt. Wird die farblose Lösung des Bromids in Toluol mit Natrium erhitzt, so färbt sich dieselbe sofort intensiv roth und nach dem Verdampfen des Toluols erhält man den gefärbten Kohlenwasserstoff wieder regenerirt. Darnach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass derselbe dem aus Fluoren durch Bleioxyd erhaltenen rothen Kohlenwasserstoff analog ist und die oben gegebene Constitutionsformel demselben zu ertheilen ist.

Bei der Einwirkung von Bleioxyd bildet sich immer in reichlicher Menge ein bei 257° schmelzender Kohlenwasserstoff, der farblos ist, sich kaum in Alkohol, wenig in Aether und ziemlich gut in Benzol löst. Der Analyse nach enthält er zwei Atome Wasserstoff mehr wie der violettrothe, doch konnte er nicht durch Erhitzen mit Bleioxyd in den gefärbten verwandelt werden. Ich habe ihn nicht näher untersucht; vermuthlich entspricht er einem Dinaphtylendiphenylenäthan.

Bei den in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen wurde ich aufs beste von meinen früheren Assistenten Herren Dr. O. Eckstein und Dr. W. Walter unterstützt.