

Mittheilungen.

44. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber die hoch siedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers.

(Vorgetragen von C. Liebermann.)

Von einer Fabrik, welche die Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks betreibt, wurde uns zur Untersuchung auf Anthracen ein Material zugestellt, das unsere Aufmerksamkeit in hohem Grade erregte. Dasselbe ist eine feste, obwohl etwas fettig anzufühlende Substanz von intensiv citronengelber Farbe; auf dem Bruch zeigt sie grosse Krystallflächen von grüngelber Fluorescenz, sie schmilzt bei 150° C., der Siedepunkt fast der ganzen Masse liegt über dem des Quecksilbers. Lösungsmittel wie Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff lassen sie sogleich als ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe erkennen, von denen der eine Theil, ca. $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse, leicht in Lösung geht und einen niedrigen Schmelzpunkt zeigt, der Rest schwer löslich ist und über 230° schmilzt. Das Material zeigt so nach grosse Aehnlichkeit mit einem Gemisch von Chrysen mit niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffen. Bei der Unklarheit, welche bisher in Betreff der Constitution dieser Verbindungen herrscht, schien es uns von Interesse, die Untersuchung derselben vorzunehmen; die Entfernung unserer Wohnorte veranlasste uns aber die Aufgabe insofern zu theilen, daß der Eine den leichtlöslichen, der Andere den schwerlöslichen Theil des Materials zu bearbeiten unternimmt.

a. Ueber Chrysen. Von C. Liebermann.

Behandelt man die beschriebene Substanz in mehreren aufeinanderfolgenden Operationen mit ihrem beiläufig vierfachen Gewicht kalten Schwefelkohlenstoffs, so bleibt ein amorphes schwefelgelbes Pulver als Rückstand. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt $245\text{--}248^{\circ}$. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich, nicht allzulöslich in siedendem Eisessig und Benzol, aus dem es beim Erkalten in sehr kleinen Blättchen ausfällt. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren nimmt die Gelbfärbung ab, ohne sich ganz zu verlieren, doch ist es immerhin möglich, dass der völlig reine Kohlenwasserstoff farblos ist. Mit Pikrinsäure in kochendem Benzol bildet er eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Bildung einer Sulfosäure mit grüner, bei sehr grossem Ueberschuss an Säure mit violetter Farbe; Salpetersäure verwandelt ihn in eine rothgelbe Verbindung. Lässt man Brom zu dem unter Schwefelkohlenstoff befindlichen Kohlenwasserstoff tropfen, so tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein, bei einem bestimmten Bromzusatz erstarrt die ganze Masse zu einem aus schönen weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diese sind der

dreifach substituirte Kohlenwasserstoff; Chromsäure entwickelt aus ihnen kein Brom. — Chlor bildet in der Wärme ein harziges Substitutionsproduct, aus welchem man durch Sublimation lange hellgelbe Nadeln erhält.

Der Analyse zufolge enthält der Kohlenwasserstoff Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 3 : 2 Atomen.

Diese Thatsachen stimmen mit den wenigen Angaben Laurent's über das Chrysen so gut überein, dass ich diesen Namen für den beschriebenen Kohlenwasserstoff annehme, obwohl Berthelot denselben für eine Verbindung beansprucht, welche er neben Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren erhielt, und die bei 200° schmilzt. Wenn letzterer Angabe nicht ein Irrthum zu Grunde liegt, so können beide Verbindungen nicht als identisch betrachtet werden. Berthelot's Behauptung, dass der von Laurent untersuchte Kohlenwasserstoff anthracen-haltiges Chrysen gewesen sei, klärt diesen Unterschied nicht auf, denn hierdurch hätte der Schmelzpunkt von Laurent's Chrysen herabgedrückt werden müssen. Auch Galletly hat für Chrysen den Schmelzpunkt 244° angegeben; die von ihm analysirte Pikrinsäureverbindung des Chrysens stimmt mit der von mir dargestellten überein.

Laurent gab dem Chrysen die Formel $C_{12}H_8$, welche Galletly wegen der Pikrinsäureverbindung in $C_{18}H_{12}$ umwandelte. Diese Verbindungen reichen aber zur Bestimmung der Moleculargrösse nicht aus, seitdem Limpricht beim Anthracen die Verbindung $C_{14}H_{10} + (C_6H_2[NO_2]_3OH)_2$ erhalten hat, während Fritzsche die gleicher Molecüle Anthracen und Pikrinsäure beobachtete. Berthelot nimmt gleichfalls $C_{18}H_{12}$ als Atomgewicht des Chrysens an; nach ihm entsteht es in der Hitze aus Benzol oder Diphenyl durch Aneinanderlagerung dreier Benzolreste $[(C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4)]$. Es ist mir gelungen, die Formel des Chrysens durch Darstellung des Chrysochinons endgültig festzustellen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung übergiesst man feingepulvertes Chrysen mit seinem 15fachen Gewicht Eisessig und setzt allmählig ein dem Kohlenwasserstoff gleiches Gewicht Chromsäure unter kurzem Aufkochen hinzu. Wasser fällt alsdann orangerothe Flocken, die nach Auswaschen mit kochendem Wasser in Eisessig oder Benzol gelöst werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erscheinen sie in schönen rothen Nadeln, die wiederholt umkrystallisirt werden müssen, um sie völlig chromfrei zu erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_2$. Diese Verbindung gehört ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach der Klasse der Chinone an, weshalb ich sie mit Chrysochinon bezeichne. Sie ist unlöslich in Kali, löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar, wird durch Zinkstaub fast quantitativ zu Chrysen reducirt und giebt mit Phosphorsuperchlorid

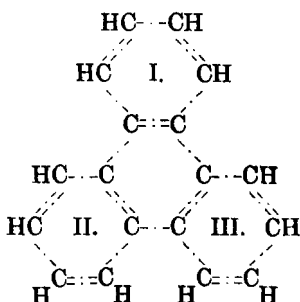
bei 200° eine rothe Chlorverbindung. — Sie ist in Aether unlöslich, löslicher in siedendem Benzol und Alkohol, am leichtesten in Eisessig und in Phosphoroxychlorid. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure, aus welcher es jedoch nicht gelang, durch Schmelzen mit Kali dem Alizarin ähnliche Farbstoffe zu erhalten; rauchende Salpetersäure löst sie unter Bildung einer Nitroverbindung. Sie färbt sich beim Erwärmen dunkler roth, schmilzt über 200° und sublimirt nur unter theilweiser Verkohlung.

Zur Auffindung des Chrysens bietet das rothe Chinon ein vorzügliches Mittel. Die geringste Spur des Letzteren giebt mit kalter concentrirter Schwefelsäure befeuchtet eine prachtvoll intensiv blaue Lösung vom Aussehen der Indigoschwefelsäure, die sich bei Zutritt feuchter Luft unter Ausscheidung des Chinons allmählig wieder entfärbt. Ich habe mich überzeugt, dass diese charakteristische Reaction nicht etwa auch dem Chinon des Idrialins zukömmt, wie man es erwarten könnte, weil sich bekanntlich dieser Kohlenwasserstoff in heisser Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Der aus Idrialit mit Benzol ausziehbare Kohlenstoff, welcher über 285° schmilzt*), giebt mit Chromsäure ein schön rothes Chinon, das sich aber in Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löst.

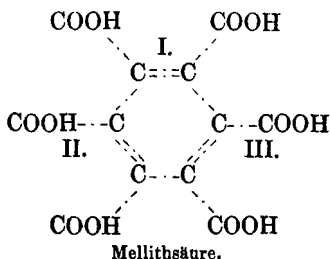
Aus der Formel des Chrysochinons und seiner Bildung aus Chrysen ohne Kohlenstoffausritt ergibt sich, dass dem Chrysen die Formel $C_{18}H_{12}$ zukommt, welche ich ausserdem durch die Analyse einer $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ zusammengesetzten Chrysenpikrinsäure bestätigt gefunden habe.

Das Chrysochinon ist nicht das einzige directe Oxydationsproduct des Chrysens. Bei weiterer Behandlung des Chrysochinons mit Chromsäure habe ich eine zweite von der ersten ganz verschiedene Verbindung von chinonartigem Character sowie geringe Mengen einer der Phtalsäure ähnlichen Säure erhalten. Für die theoretische Betrachtung des Kohlenwasserstoffs ist die stufenweise Oxydation von grosser Wichtigkeit. Wenn das Chrysen durch Aneinanderlagerung dreier Benzolringe gebildet wird, so könnte eine weitgehende Oxydation zur Mellithsäure führen, deren natürliches Vorkommen sich dann vielleicht durch eine ähnliche Oxydation erklären liesse.

*) Dieser hohe Schmelzpunkt, die Chinonbildung, die Analyse des Idrialins von Dumas wie die von Laurent und diejenigen des *nitrite d'idrialase* von Laurent, welche sehr gut auf $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$ stimmen, machen die Formel $C_{22}H_{14}$ für das Idrialin wahrscheinlich.



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



Mellithsäure.

45. C. Scheibler: Ueber das Betaïn und seine Constitution.

(Vorgetragen vom Verf.)

In der Sitzung vom 14. Juni v. J. (diese Berichte II, S. 292) theilte ich mit, dass der von mir im Jahre 1866*) im Saft der Zuckerrüben entdeckten Pflanzenbase, der ich den Namen Betaïn gab, im wasserfreien Zustande die Formel $C_3H_{11}NO_2$ zukommt, und machte darauf aufmerksam, dass sie in vielen Beziehungen mit dem inzwischen von O. Liebreich dargestellten Oxyneurin grosse Aehnlichkeit besitze, worüber ich in nächster Zeit weitere Untersuchungen zu geben versprach.

Die Wahrscheinlichkeit einer Identität des Betaïns mit dem Oxyneurin fand eine besondere Stütze in der von mir beschriebenen Spaltung des Betaïns beim Schmelzen mit Kalihydrat, wobei unter Aufschäumen reines Trimethylamin in grosser Menge überdestillirte.

Wie ich bereits in einer Notiz in der Zeitschrift des Vereines für die Rüben-Industrie (Januarheft 1870, S. 20) mittheilte, habe ich nun in der That gefunden, dass der Körper, welcher bei der Einwirkung des Trimethylamins auf Monochloressigsäure entsteht, mit dem Betaïn völlig identisch ist, letzteres also auch mit dem Oxyneurin, welches in gleicher Weise synthetisch erhalten wurde, dieselbe Constitution besitzen muss.

Die Identität der aus der Monochloressigsäure erhaltenen Base mit dem Betaïn wurde, wofür weiter unten die Belege folgen, durch die Chlorbestimmung des salzsauren Salzes, sowie durch eine vollständige Analyse der Goldverbindung nachgewiesen und sie ergibt sich auch aus der Vergleichung der Krystallform der salzsauren Salze.

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen gebe ich im Nachstehenden einige weitere Notizen über das Betaïn, sowie die bisher nicht veröffentlichten analytischen Zahlenbelege.

*) Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVI. S. 229; auch Zeitschrift für Chemie. Bd. 9. S. 279.