

der Gesellschaft den Wunsch hegen, sich dieser Deputation anzuschliessen, so seien dieselben hiermit aufgefordert, um 12 Uhr des bezeichneten Tages sich in der Wohnung des Jubilars einzufinden. Die Kosten der Adresse sollen durch Subscription gedeckt werden, für die eine Liste während der heutigen Sitzung circulire. Auch ihre Betheiligung an dem Festmahle zu Ehren Hrn. Poggendorff's ersuche er die Mitglieder in eine in Bewegung gesetzte Liste verzeichnen zu wollen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der anorg. Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1874.  
(Im Auftrage des Hrn. Verf. von der Verlagsbuchhandlung.)  
Bauer: Officieller Ausstellungsbericht: Die chemische Grossindustrie. Wien 1874.  
(Vom Hrn. Verf.)  
Lieben: Officieller Ausstellungsbericht: Die chemische Industrie, einleitender Bericht. Wien 1873. (Vom Hrn. Verf.)  
Melsens: *Sur la congélation des liquides alcooliques.*  
Melsens: *Notes chimiques et physico-chimiques.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- Berichte der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaft. zu Leipzig. 1872, III, IV, Extraheft; 1873, I, II.  
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 17, 18. Jahrg. 1874. No. 1, 2.  
Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Novbr. 1873.  
*Revue scientifique.* No. 33.  
Chemisches Centralblatt. No. 6.  
*Revue hebdomadaire.* Jahrg. 1873. No. 51. Jahrg. 1874. No. 6.  
Journal für practische Chemie. Heft 8 u. 9.

Von der Buchhandlung:

*Comptes rendus.* No. 26.

## Mittheilungen.

### 66. Ernst Schmidt: Ueber Nitroanthracen.

(Eingegangen am 16. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich als Abkömmling des Mononitroanthracens einen Kohlenwasserstoff beschrieben, welcher unter eigenthümlichen Umständen aus jenem Körper entstand, und habe denselben, gestützt auf mehrere Analysen, als einen dem Anthracen isomeren Körper angesprochen. Es hat sich jedoch bei weiterer Untersuchung herausgestellt, dass das Bolley-Tuchschnid'sche Mononitroanthracen, welches ich zum Ausgangsmaterial meiner Versuche benutzt habe, durchaus kein einfaches Nitroderivat des Anthracens ist, sondern eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 930.

Doppelverbindung von Dinitroanthrachinon mit Chrysen, und dass ferner der bei der Reduction dieser Verbindung auftretende Kohlenwasserstoff kein isomeres Anthracen, sondern ganz reines Chrysen ist, welches nur durch seine Reinheit von dem bisher als solchem stets mehr oder minder mit einer gelben Substanz verunreinigten Kohlenwasserstoff sich anscheinend verschieden zeigte.

Was zunächst das vermeintliche Bolley'sche Nitroanthracen anbetrifft, so war dasselbe durch eine Anzahl Analysen dieses Forschers, sowie durch seine Eigenschaften als ein einheitlicher Körper characterisirt; es lag mir daher von vorn herein jeglicher Zweifel an der Natur dieses Körpers fern, umsomehr, als das von mir nach jenen Angaben dargestellte genau damit übereinstimmte.

Da mehrere Analysen dieser Verbindung vorlagen, ausgeführt von einer Autorität wie Bolley, so hielt ich es zunächst für überflüssig, dieselbe nochmals vollständig zu analysiren, sondern begnügte mich mit einer Stickstoffbestimmung, um so die Gewissheit zu haben, dass der von mir dargestellte Körper nicht etwa mit grösseren Mengen höher nitrirter Produkte verunreinigt sei, ein Umstand, welcher damals für mich von Wichtigkeit war, da ich nur beabsichtigte, die Reductionsprodukte näher zu studiren.

Es ergaben sich:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_9NO_2$ .	Für $C_{14}H_6O_2(NO^2)_2$ $C_{18}H_{12}$ .
N 5.88 pCt.	6.27 pCt.	5.32 pCt.

Die Differenz in den Stickstoffgehalten glaubte ich einer geringen Verunreinigung mit Anthrachinon zuschreiben zu dürfen, da letzterer Körper sich leicht in kleiner Menge mit ausscheidet und seiner geringen Löslichkeit wegen nur schwierig zu trennen ist. Jedenfalls musste ich durch diese Bestimmung, sowie die sonstigen Eigenschaften der analysirten Verbindung nur noch mehr die Ueberzeugung gewinnen, dass dieselbe dem Mononitroanthracen von Bolley u. Tuschmid entspräche. Erst das anscheinend eigenthümliche Verhalten, welches dieses vermeintliche Nitroanthracen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie bei der Oxydation zeigte, wobei nämlich stets dasselbe Dinitroanthrachinon auftrat, machten es fast unzweifelhaft, dass dieser Körper als solcher schon in jener Verbindung präexistirt habe. In der That entstand der nämliche rothe Körper, wenn Lösungen von Chrysen und Dinitroanthrachinon mit einander gekocht wurden und zwar mit all den Eigenschaften, welche der durch Nitrirung des Anthracens gewonnene besass.

Eine Reihe von Analysen, ausgeführt mit Produkten von sieben verschiedenen Darstellungen, welche theils umkrystallisirt, theils nur durch anhaltendes Waschen mit heissem Alkohol gereinigt wurden, constatirten ferner, dass jenem Körper nicht die Formel  $C_{14}H_9NO_2$ ,

sondern  $C_{14}H_6O_2(NO^2)_2$   $C_{18}H_{12}$  zukommt. Es erklärt sich durch die nun ermittelte richtige Zusammensetzung dieses vermeintlichen Mononitroanthracens auch die Beobachtung, welche Tuschschmid nachträglich mittheilt, dass nämlich nur gewisse Anthracensorten diesen rothen Körper in einigermaßen reichlicher Menge liefern, während andere wenig oder fast Garnichts davon ergaben. Ich habe selbstredend im Laufe meiner Untersuchungen, während welcher ich circa 20 Pfund Anthracen nitrirte, dieselbe Beobachtung machen müssen, und wenn es mir auch nie gelungen ist, 80 pCt. des angewendeten Kohlenwasserstoffs als jene Verbindung zu erhalten, wie es von Bolley u. Tuschschmid angegeben wird, so lag dies einfach daran, dass das von mir verwendete Material nicht so reich an höher siedenden Kohlenwasserstoffen war, als jenes; wohl aber habe ich mich überzeugt, dass ganz reines Anthracen keine Spur dieses Körpers liefert.

Da das Bolley-Tuschschmid'sche Nitroanthracen sich somit nur als eine Doppelverbindung herausgestellt hatte, habe ich versucht, diesen Körper nach den Angaben von L. Phipson<sup>1)</sup>, welcher durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen einfache Nitroprodukte erhalten haben will, darzustellen. Ich kann indessen die Angaben dieses Chemikers durchaus nicht bestätigen, indem auch hierbei nur die bekannten Oxydationsprodukte, Anthrachinon und Dinitroanthrachinon, nicht aber ein isolirbares Mononitroanthracen, gebildet werden. Hr. Phipson scheint überhaupt auf die Reindarstellung dieses Körpers verzichtet zu haben, indem er direct die durch Eintragen von Anthracen in kalte, gewöhnliche Salpetersäure resultirende resinöse Masse mit Zinn und Salzsäure behandelte, um so ein Anthracenamin zu erhalten. Auch diese Angabe kann ich nicht bestätigen. Es entstehen hierbei allerdings basische Produkte, welche in ihren Eigenschaften auch mit dem Körper Phipson's übereinstimmen, welche jedoch bei der Analyse Zahlen lieferten, die nicht nur keineswegs mit der Formel  $C_{14}H_9NH_2$  übereinstimmen, sondern auch bei den verschiedenen Darstellungen variiren, ein Beweis, dass fraglicher Körper nur ein Gemisch ist, und zwar aus Substanzen, welche ausser Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff enthalten, als jener Formel entsprechen würde.

Von den mannigfachen weiteren Versuchen, welche ich ausgeführt habe, um mich in den Besitz von Nitroanthracen zu setzen, will ich nur den einen noch erwähnen, welchen ich mit dem gegen Agentien beständigeren Paraanthracen angestellt habe, obschon auch dieses nur dasselbe negative Resultat ergab, welches bei jenem erzielt wurde.

Paraanthracen wird, wie bereits Gräbe und Liebermann<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1873. Sitz.-Ber. v. 3. März.

<sup>2)</sup> Annal. d. Ch. Suppl. 7. 264.

angeben, von gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht verändert; wendet man dagegen rauchende Säure an, so erzielt man mit Leichtigkeit zwar eine Lösung, aber keine einfache Nitrirung desselben, sondern nur die Bildung von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon.

Es scheint überhaupt das Paraanthracen, sobald es von Agentien angegriffen wird, in die gewöhnliche bei  $213^{\circ}$  schmelzende Modification überzugehen, wenigstens ist dies ausser bei Einwirkung von Salpetersäure auch bei der Oxydation und der Behandlung mit Schwefelsäure, wie ich a. O. noch erwähnen werde, der Fall.

Nach den zahlreichen ausgeführten Versuchen gewinnt es den Anschein, als ob die Methoden der Nitrirung, welche allgemein mit Erfolg bei den aromatischen Körpern zur Anwendung gekommen sind, und nach welchen es mit Leichtigkeit gelingt, die  $\text{NO}^2$ -Gruppe in das Molekül der verschiedenartigsten Verbindungen einzuführen, bei dem Anthracen nicht zum Ziele führen.

Das Nitroanthracen ist somit aus den Lehrbüchern, in welche es in neuerer Zeit namentlich in Gestalt des Bolley-Tuchschmid'schen Körpers Eingang gefunden hat, vorläufig zu streichen.

Das aus jener Doppelverbindung abgeschiedene Dinitroanthrachinon ist identisch mit dem von Fritsche dargestellten und als Anactit bezeichneten Körper. Es krystallisirt aus Eisessig in wohl ausgebildeten gelben Nadeln, welche bei  $280^{\circ}$  schmelzen. Bei der Reduction in alkalischer Lösung wird dasselbe in eine Diamidoverbindung übergeführt, wogegen es mit Zinn und Salzsäure gekocht, unter Abspaltung von Ammoniak imidartige Verbindungen liefert.

Diese Körper sowohl, als auch den bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden eigenthümlichen Farbstoff, sowie die Abkömmlinge des reinen Chrysens werde ich binnen Kurzem a. O. ausführlich beschreiben. Ich will nur noch der weiteren Umstände Erwähnung thun, welche mich veranlassten, den bereits erwähnten Kohlenwasserstoff als ein isomeres Anthracen anzusprechen.

War es zunächst die Annahme, in dem Bolley-Tuchschmid'schen Körper ein Mononitroanthracen unter den Händen zu haben, welche zu dem Schlusse führen musste, der davon sich ableitende Kohlenwasserstoff sei ein Anthracen, so waren es noch mehr die mit der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  gut übereinstimmenden Analysen.

Es wurden gefunden:

	Gefunden.			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$
C	94.22	94.15	94.27	94.37	94.73
H	6.00	5.88	5.98	5.63	5.27.

Bei den Analysen wurde der Kohlenwasserstoff, mit Kupferoxyd gemengt, im Schnabelrohr verbrannt; es wurde daher der Wasser-

stoffgehalt etwas zu hoch gefunden; jedoch dürfte die Differenz im Kohlenstoffgehalt nicht auf einen Verlust bei der Analyse zurückzuführen sein, sondern vielleicht auf eine Spur irgend eines beigemengten Körpers, obschon auch dies mir zweifelhaft erscheint, da das verwendete Material alle Kriterien der Reinheit besass.

In den Analysen, welche von Liebermann von diesem Körper ausgeführt wurden, zeigt sich die nämliche Differenz.

Von den Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs habe ich zunächst ein Bromsubstitutionsprodukt analysirt und demselben die Formel  $C_{28}H_{19}Br_3$  zuertheilt, während es in Wirklichkeit die Zusammensetzung des Dibromchrysens hat.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Gefunden.					Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{28}H_{19}Br_3$ .	für $C_{18}H_{10}Br_2$ .
C	56.41	56.44	—	—	—	56.47	55.96
H	3.23	3.12	—	—	—	3.20	2.59
Br	—	—	40.64	40.96	41.36	40.35	41.45.

Auch hier stimmen die gefundenen Zahlen genügend mit einem Abkömmling des Anthracens sowohl, als auch des Chrysens überein.

Aehnlich verhält es sich bei dem Nitroprodukte und dem Chinon, welche ich ebenfalls darstellte und untersuchte; nur scheinen diese Körper durch geringe Beimengungen verunreinigt gewesen zu sein, da sie bei der Analyse Zahlen ergeben, welche scharf auf die betreffenden Anthracenderivate stimmten.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und bedarf es hierzu beträchtlicherer Mengen von Material, als mir bei Beginn meiner Untersuchungen zu Gebote standen. Im Laufe des vergangenen Jahres habe ich indessen sowohl diese Körper, als auch weitere Derivate neu dargestellt und analysirt und so Gelegenheit gehabt, mich von meinem damaligen Irrthum zu überzeugen, umsomehr als ich auch in der Zwischenzeit die irrthümliche Zusammensetzung des Bolley-Tuchschmid'schen Nitroanthracens constatirt hatte.

Hätte ich bei Beginn meiner Untersuchungen, bestimmt durch die Autorität Bolley's, mich nicht auf die Richtigkeit der mehrfachen Analysen dieses Pseudonitroanthracens verlassen, so würde ich dieselben selbstredend vollständig wiederholt haben, und wäre dadurch einestheils jener Irrthum vermieden, andernteils aber auch die Arbeit von nahezu  $1\frac{1}{2}$  Jahr wesentlich verringert und abgekürzt worden.