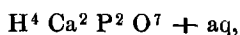


0,757, lange Zeit an der Luft aufbewahrt, verloren bei 200° 0,045 Wasser und gaben $0,301 \text{ CaO} = \text{Ca } 0,21514$ und $0,598 \text{ Mg}^2 \text{ P}^2 \text{ O}^7 = \text{P } 0,167$, oder

Calcium	28,42
Phosphor	22,06
Wasser	5,95.

Es sind gleiche Atome Ca und P vorhanden, und es ist phosphorigsaurer Kalk



welcher

Ca	29,00
P	22,46
aq	6,52

erfordert. *)

Es ist also erwiesen, dafs die unterphosphorige Säure sich an der Luft in phosphorige Säure verwandeln kann.

61. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Anthracenderivate.

Unsere in einer früheren Sitzung der chemischen Gesellschaft mitgetheilte Anschauungsweise über die Constitution des Anthracens, welche sich einerseits auf die durch Limpricht bewirkte Synthese dieses Kohlenwasserstoffs, andererseits darauf stützte, dafs das Alizarin, welches bei der Oxydation Phtalsäure giebt, ein Derivat des Anthracens ist, veranlafste uns, die Untersuchung des Anthracens selbst aufzunehmen. Wir stellten dasselbe aus einem englischen schweren Steinkohlentheeröle dar, dessen über dem Siedepunkt des Quecksilbers destillirende Antheile in der Vorlage zu einer weichen gelben Masse erstarrten, die auf Gypsplatten abgetropft nach häufigem Abpressen im Schraubstock und wiederholten Krystallisationen aus Alkohol Anthracen vom Schmelzpunkt 210° lieferte.

Um das Monobromanthracen zu erhalten, behandelten wir Anthracen unter Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. Brom, wie es Glaser für das Monobromnaphtalin angiebt. Die Entfärbung des Broms trat schnell unter HBr-Entwicklung ein. Wir waren erstaunt, nach vollendeter Operation einen Theil des Anthracens unverändert zu finden, während der in Alkohol schwerer lösliche Theil aus gelben Krystallnadeln bestand, für welche die Analyse die Zusammensetzung des zweifach gebromten Anthracens ($\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{Br}_2$) ergab. Wegen dieser vorwiegenden Neigung des Anthracens, 2 At. H durch Br zu

*) Pogg. Ann. 131, 275.

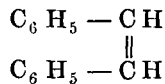
substituiren, wurde dasselbe sogleich mit 2 Mol. Br. unter Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach vollendetem Bromzusatz erstarrte fast die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei. Die aus Benzol unkrySTALLisirte Verbindung $C_{14}H_8Br_2$ besteht aus schönen langen gelben Nadeln, sehr leicht löslich in Benzol, schwierig in kaltem Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei $221^{\circ}C$. Sie bildet mit Pikrinsäure eine rothe, schön krystallisirende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Das Brom verhält sich gegen alkoholisches und schmelzendes Kali, von welchen die Verbindung nur sehr schwer angegriffen wird, wie das den Wasserstoff im Benzol ersetzende. Auffallend ist das Verhalten gegen Salpetersäure, von welcher sie beim Kochen im offenen Gefäß leichter als Anthracen in Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$) verwandelt wird, indem das Brom aus derselben vollständig eliminirt wird, und an die Stelle der beiden Haloidatome zwei Atome Sauerstoff eintreten. Analyse sowohl als Schmelzpunkt, Krystallform und andere Eigenschaften stimmten mit dem direct aus Anthracen und Salpetersäure erhaltenen Anderson'schen „Oxyanthracen,“ dessen Schmelzpunkt wir bei $275-276^{\circ}C$. beobachteten, überein.

Bei der Behandlung von Anthracen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade wird die Masse grün, und man erhält nach bekannten Methoden das Bleisalz der Anthracenmonosulfosäure in deutlich ausgebildeten, gelblich weissen Säulen von der Zusammensetzung $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb$. Wir sind damit beschäftigt, größere Mengen dieser Säure darzustellen und sie nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart in den Anthracenalkohol, und nach der Methode von Merz in die Anthracencarbonsäure überzuführen.

Da die größere oder geringere Neigung des Anthracens, Wasserstoff aufzunehmen, zur Begründung seiner Constitution von Wichtigkeit war, so wurde dieser Körper mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Schon nach zehnstündiger Einwirkung bei $150-160^{\circ}$ war die ganze Masse verwandelt. Nach Entfernung der Jodwasserstoff-, phosphorigen und Phosphorsäure durch Waschen mit Wasser wurde der Kohlenwasserstoff mittelst Alkohol vom Phosphor getrennt und aus diesem Lösungsmittel in schönen farblosen Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt constant bei 106° , also mehr als 100° unter dem des Anthracens. Sein Siedepunkt wurde bei $302-303^{\circ}$ beobachtet. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, während Anthracen nur sehr schwierig mit denselben übergeht. Verunreinigungen mit Anthracen erkennt man leicht an der rothen Pikrinsäureverbindung dieses letzteren, welche das Reductionsproduct nicht zeigt. Mit Wasserdämpfen destillirt, bildet es eine weiße Masse von intensiv violetter Fluorescenz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$, durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff zu Anthracen entstanden.

Erhitzt man das Anthracenbihydür einige Stunden mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° C. in zugeschmolzenen Röhren, so wird noch mehr Wasserstoff aufgenommen; man erhält einen in Alkohol leichter als das Bihydür löslichen und niedriger schmelzenden krystallisirten Körper. Er ist das Tetrahydür $C_{14}H_{14}$.

Das Anthracenbihydür ist mit dem Stilben Laurent's (Maerker's Toluylen) isomer. Von diesem weicht es im Schmelzpunkt (Anthracenbihydür 106° , Toluylen 118° [Laurent], 120° [Maerker], $119,5^{\circ}$ [Fittig]) und im Siedepunkt (Anthracenbihydür 302 bis 303° , Stilben 292° [Laurent]) ab. Maerker sowohl wie Limpricht und Schwanert, welche das Toluylen zuletzt untersuchten, erhielten bei der Oxydation desselben mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure Bittermandelöl und Benzoesäure. Unser Kohlenwasserstoff liefert dagegen bei gleicher Behandlung Anthrachinon. Er besitzt ferner die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen zur Rothgluth Wasserstoff zu entwickeln und Anthracen ohne Abscheidung von Kohle zu regeneriren. Diese Reaction ist ein sehr charakteristisches Merkmal für die dem Naphtalin ähnliche Constitution des Anthracens, da auch das Naphtalinbihydür, wie Berthelot beobachtete, bei Rothgluth in Naphtalin und Wasserstoff zerfällt. Der Grund der Isomerie des Anthracenbihydürs und des Toluylens ergiebt sich übrigens leicht aus der von uns für das Anthracen aufgestellten Constitutionsformel und aus der Betrachtung, welche der Eine von uns über die Additionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe gegeben hat. Während das Toluylen die Constitution:



besitzt, bleiben im Anthracenbihydür die drei Benzolringe bestehen, indem nur eine doppelte Bindung in eine einfache übergeht. — Auch das Anthracentetrahydür ist mit den beiden gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, dem Ditolyl und Dibenzyl nur isomer. Das Tetrahydür zersetzt sich in der Rothgluth zu Anthracen und Wasserstoff.

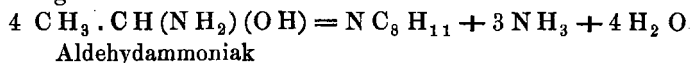
Berthelot ist in seiner Arbeit über die Reduction durch Jodwasserstoff, in welcher er auch Anthracen der Einwirkung dieses Reagens aussetzte, zu von den unseren gänzlich abweichenden Resultaten gelangt. Indem er 100 Theile HJ anwandte und die Temperatur auf 280° steigerte, will er die gesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$ und C_7H_{16} , sowie kleine Mengen von Ditolyl $C_{14}H_{14}$ erhalten haben. Er schließt ferner theoretisch, dafs sich bei gemäßigter Einwirkung ein Anthracendihydür bilde, welches mit dem Stilben identisch sei. Dafs bei jener Arbeit Berthelot's theoretische Speculationen die Untersuchung der Thatsachen vernachlässigen machten, beweist aufser unseren oben mitgetheilten Resultaten auch der Umstand, dafs Ber-

thelot durch Einwirkung desselben Reagenzes auf Alizarin, welchem man damals die Formel $C_{10}H_6O_3$ beilegte, die Reductionsproducte des Naphtalins erhalten zu haben angiebt.

Die leichte Reaction der Jodwasserstoffsäure bei gemäßigten Temperaturen auf Anthracen zeigt, zusammengehalten mit der von Baeyer studirten Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzol und Naphtalin*), deutlich eine in der Leichtigkeit der Hydrirung ansteigende Reihe, welche Benzol, Naphtalin und Anthracen bilden.

62. E. Ador und A. Baeyer: Ueber Aldehydin.

Der Eine von uns hatte vor einiger Zeit eine flüchtige Base beschrieben, welche beim Erhitzen von Aldehydammoniak und Harnstoff auftritt. Wir haben diese Substanz einer genaueren Untersuchung unterworfen und gefunden, daß die Ausbeute beträchtlicher ist, wenn man das Aldehydammoniak mit Harnstoff und essigsauerm Ammoniak auf $120-130^\circ$ erhitzt. Es geht dabei neben einer wässrigen Flüssigkeit ein Oel über, das bei 175° siedet und die Zusammensetzung NC_8H_{11} besitzt. Das Aldehydin ist ein Oel, welches leichter wie Wasser ist, sich wenig darin löst und einen starken, betäubenden Geruch nach Coniin besitzt. In der Zusammensetzung unterscheidet es sich von diesem letzteren nur durch einen Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff. Wir versuchten deshalb das Aldehydin mit Natriumamalgam in Coniin zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Das Aldehydin giebt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz, mit Platinchlorid verharzt es sich, Ferricyankalium und salpetersaures Quecksilber geben einen krystallinischen Niederschlag. Das Aldehydin entsteht aus dem Aldehydammoniak nach folgender Gleichung:



und enthält ein Wasser weniger als das von Schiff vor Kurzem beschriebene Tetraldin.

Hr. Dr. Ludimar Hermann hat die Güte gehabt, das Aldehydin in toxicologischer Beziehung zu prüfen und hat gefunden, daß es nur ein schwaches Gift ist und narkotisch auf das Centralssystem einwirkt. Die Aehnlichkeit mit dem Coniin in der Zusammensetzung und im Geruche scheint sich also nicht bis auf die physiologische Wirkung zu erstrecken.

*) Diese Berichte S. 128.