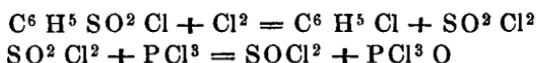


Ferner ist es nach einer Angabe von Otto\*) wahrscheinlich, dass Benzolsulfochlorid durch Chlor im Sonnenlicht in Chlorbenzol und Sulfurylchlorid gespalten wird. Ich glaube nun, dass eine solche Zersetzung auch ebenso gut in hoher Temperatur durch Chlor bewirkt werden kann. Die HH. Barbaglia und Kekulé haben aber Phosphorsuperchlorid bei 200—210° auf Benzolsulfonchlorid einwirken lassen; bei dieser Temperatur ist der grösste Theil des Phosphorsuperchlorids in Phosphorchlorür und freies Chlor zerfallen, so dass durch dieses  $C^6 H^5 Cl + SO^2 Cl^2$  gebildet werden kann.\*\*\*) Indem nun letzteres sofort durch das Phosphorchlorür in Thionylechlorür übergeht, erhält man schliesslich die von HH. Barbaglia und Kekulé beobachteten Produkte. Die Zersetzung würde also in den beiden Phasen



vor sich gehen.

Ich glaube, dass sich diese Zersetzung so einfacher erklären lässt; bestätigen oder widerlegen liesse sie sich dadurch, dass man Chlor bei höherer Temperatur auf Benzolsulfonchlorid einwirken liesse.

Karlsruhe, den 13. November 1872.

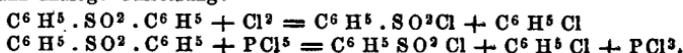
#### 249. Ernst Schmidt: Ueber einen neuen, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Wichelhaus; eingegangen am 18. November.)

In der letzten Nummer dieser Berichte beschreibt Graebe einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher bei dem Behandeln des Roh-Anthracens mit Lösungsmitteln sich in dem Filtrate vorfindet. Es scheint jedoch mit diesem neuen Kohlenwasserstoffe die Reihe der isomeren Körper von der Formel  $C_{14}H_{10}$  nicht abgeschlossen zu sein; denn es ist mir gelungen, einen anderen, dem Anthracen isomeren Körper, welcher weder mit jenem, noch mit dem von Graebe beschriebenen übereinstimmt, zu isoliren.

\*) Kekulé, Lehrb. der org. Chem. III. 198. Ann, Chem. Pharm. CXXI, 101.

\*\*) Dass Phosphorsuperchlorid vielfach so wirkt, ist bekannt, so hat man z. B. die ganz analoge Umsetzung:



Vielleicht entstehen auch bei der Zersetzung des Sulfonchlorids durch Chlor in höherer Temperatur, statt  $SOCl^2$  dessen Componenten  $SO^2$  und  $Cl^2$  (vgl. diese Nummer der Ber. A. Michaelis und O. Schifferdecker), was jedoch an den schliesslichen Endprodukten nichts ändern würde.

Die Umstände, unter welchen sich derselbe bildet, sind höchst eigenthümlicher Natur und dürften dieselben wohl bis jetzt ohne Analogie dastehen. Behandelt man nämlich das rothe Mononitro-Anthracen, über welches ich nachstehend noch einige vorläufige Mittheilungen machen will, mit Zinn- und Salzsäure, so verschwindet der rothe Nitrokörper nach einiger Zeit und an seine Stelle tritt ein gelblich graue Substanz, welche durch weiteres Kochen sich nicht mehr verändert. Schon durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol oder Benzol lässt sich hieraus ein Körper von solcher Reinheit erhalten, dass sein Schmelzpunkt bei weiteren Versuchen, ihn durch Umkrystallisiren noch zu reinigen, stets constant bleibt. In geringerer Menge bildete sich dieser Kohlenwasserstoff auch bei der Sublimation des rothen Mononitro-Anthracens. —

Ich vermuthete zunächst, da dieser Körper bei der Reduction des Nitroanthracens in reichlicher Menge auftritt, einen Azokörper oder sonst eine verwandte Substanz unter den Händen zu haben; jedoch führten mehrfache Analysen zu der überraschenden Formel  $C_{14}H_{10}$ :

	Gefunden.	Berechnet.
C	94,27	94,38
H	5,98	5,62.

Dieser neue Kohlenwasserstoff hat in seinem äusseren Verhalten einige Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Anthracen, zeigt aber auch andererseits mannigfache Verschiedenheiten. Er krystallisirt in dünnen, atlasglänzenden Täfelchen, welche ebenso wie die alkoholische Lösung eine eigenthümliche, blauviolette Fluorescenz, ähnlich dem Anthracen, zeigen. Derselbe schmilzt bei  $247^{\circ}$ , unterscheidet sich also wesentlich von dem Anthracen (Schmelzp.  $213^{\circ}$ ), sowie auch von dem Graebe'schen Körper (Schmelzp.  $105^{\circ}$ ). —

In kaltem Alkohol ist dieser neue Kohlenwasserstoff fast unlöslich; in siedendem löst er sich in etwas reichlicherer Menge, wogegen Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ihn leicht lösen.

Löst man ihn zusammen mit Pikrinsäure in Benzol, so erhält man eine rothe Lösung, aus welcher sich lange, röthlich gelbe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ausscheiden.

Salpetersäure von 1,2 spec. G. zeigt selbst bei längerem Kochen keine Einwirkung, wogegen concentrirte oder rauchende Salpetersäure leicht darauf einwirken. Schwefelsäure zeigte bei  $100^{\circ}$  noch keine Einwirkung; erst bei weiterem Erhitzen löst sie den Körper mit bläulich grüner Farbe, unter Bildung einer Sulfosäure, ohne jedoch auch nur eine Spur von Verkohlung zu bewirken.

Das rothe Mononitro-Anthracen, aus welchem, wie bemerkt, sich dieser neue Kohlenwasserstoff bildete, wurde nach der Bolley'schen Methode, durch Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung er-

halten. Es ist mir jedoch nie gelungen, nur einigermaßen annähernd die von Bolley angegebene Ausbeute (80 pCt. des angewendeten Anthracens) zu erreichen. Die bei einer Reihe von Versuchen erhaltenen Mengen an rothem Mononitroanthracen schwankten zwischen 8 und 12 pCt.

Unterwirft man das aus heisser alkoholischer Lösung bei der Nitrirung ausgeschiedene, durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol und Benzol gereinigte, rothe Mononitroanthracen der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern, so spaltet sich ein Theil desselben in den bereits erwähnten neuen Kohlenwasserstoff und einen gelben, niedriger schmelzenden, vermuthlich aus Dinitroanthracen bestehendem Körper.

Sowohl dieses, bei anderen aromatischen Nitrokörpern bis jetzt nicht beobachtete, sonderbare Verhalten, sowie auch der eigenthümliche Umstand, dass bei der Reduktion ein dem ursprünglichen isomerer Kohlenwasserstoff gebildet wird, zeigen deutlich, wie lose gebunden die Nitrogruppe in dem Anthracen vorhanden sein muss; sie liefern den Beweis, dass das Anthracen, trotz mannigfacher Uebereinstimmung mit den übrigen aromatischen Körpern, Eigenthümlichkeiten besitzt, welche es wesentlich davon unterscheiden.

Die Eigenschaften des unzerlegt in schönen rothen Nadeln sublimirten Mononitro-Anthracens stimmen im Allgemeinen mit den von Bolley und später von Tuchschnid angegebenen überein.

Neben diesem rothen Mononitro-Anthracen scheidet sich bei der Nitrirung resp. beim Erkalten der alkoholischen Lösung ein weisser, krystallinischer Körper aus, welcher in Alkohol schwer, leichter dagegen in Benzol löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man denselben in schönen farblosen Nadeln, welche bei der Analyse ebenfalls die Formel  $C_{14}H_9NO_2$  ergaben.

Ich bin gegenwärtig mit der weiteren Untersuchung dieses Isomeren und seiner Reductionsproducte, sowie mit der Isolirung der übrigen bei der Nitrirung des Anthracens entstehenden Körper beschäftigt.

Neben dem bereits erwähnten neuen Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Reduktion des rothen Mononitro-Anthracens Amidoanthracen. Die freie Base verwandelt sich an der Luft, sowie auch mit oxydierenden Agentien, in einen braunrothen, in Wasser unlöslichen, dagegen in Alkohol mit schön rothbrauner Farbe löslichen Körper. Vorsichtig erhitzt, sublimirt derselbe in äusserst zarten, rothbraunen Nadeln.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen auch auf die substituirten Nitroanthracene auszudehnen, welche sich leicht erhalten lassen, wenn man die betreffenden Substitutionsprodukte des Anthracens in alkoholischer Lösung nitrirt. Der so aus dem Dibromanthracen erhaltene Mononitrokörper bildet schöne goldgelbe, in Alkohol schwer, in Benzol sehr leicht lösliche Nadeln.

Ich theile diese vorläufigen Resultate mit, um mir ein Feld zu weiteren, eingehenderen Untersuchungen zu reserviren, über welche ich in einer ausführlichen Mittheilung bald zu berichten hoffe.

Berlin, 15. November 1872.

**250. E. Ostermayer und B. Fittig: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer.**

(Eingegangen am 19. November.)

Der Eine von uns hat der chemischen Section der Leipziger Naturforscherversammlung im August d. J. Mittheilungen über einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer gemacht und eine Anzahl der wohl charakterisirten und durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit sehr ausgezeichneten Abkömmlinge desselben vorgezeigt. Alle diese Derivate waren schon damals scharf untersucht, aber in Bezug auf die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs selbst, war vollständige Gewissheit noch nicht erlangt und es wurde diese ausdrücklich als eine noch offene Frage hingestellt, weil es uns bis dahin nicht gelungen war, den Kohlenwasserstoff absolut rein zu erhalten. Die Analysen hatten für denselben die Formel  $C^{16}H^{12}$  ergeben und obwohl die Derivate desselben auch mit dieser Formel und der Annahme, dass der Kohlenwasserstoff Phenyl-Naphtalin sei, in Einklang zu bringen waren, so wurde in dem Vortrage doch schon darauf aufmerksam gemacht, dass das ganze Verhalten des Kohlenwasserstoffs eigentlich mehr dafür spreche, daß er isomerisch mit dem Anthracen sei und daß, wenn die weiteren Versuche dieses beweisen würden, ihm von den beiden von Graebe und Liebermann aufgestellten Constitutionsformeln diejenige zukommen müsse, welche diese Chemiker für das gewöhnliche Anthracen angenommen haben. Unsere seitherigen Versuche haben nun in der That ergeben, dass diese letztere Annahme die richtige ist. Wir hatten nicht die Absicht unsere Versuche schon jetzt zu publiciren, aber da es Hr. Glaser, welcher bei diesem Vortrage anwesend war, für gut befunden hat, unsern Kohlenwasserstoff seitdem nochmals zu entdecken\*) und Hrn. Graebe, welcher keine Kenntniss von unsern Arbeiten haben konnte, zu der nähern Untersuchung desselben zu veranlassen, so sehen wir uns genöthigt, hier ein kurzes Referat über unsere bisherigen Resultate zu geben.

\*) Unmittelbar nach der betreffenden Sitzung theilte Hr. Glaser mir unaufgefordert mit, dass merkwürdiger Weise in dem Rohanthracen, welches sie verarbeiteten, von einem derartigen Kohlenwasserstoff Nichts enthalten sei. Das genügt um die Zeit zu präcisiren, in welcher die Versuche von Glaser ausgeführt sind.

Fittig.