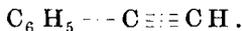
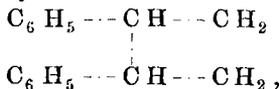


einen lichtgrauen Niederschlag. Diese Eigenschaften beweisen zur Genüge seine Identität mit Glaser's Acetylnylbenzol:



2) einen, nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei etwa 119° C. schmelzenden und in Blättchen krystallisirenden Körper, welcher in Benzol gelöst mit Pikrinsäure eine schöne rothe Färbung hervorruft. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ergab aber keinen rothen Niederschlag, noch Färbung, was die Abwesenheit des Pyrrens zu beweisen scheint. Leider blieb mir von diesem Körper, welcher möglicherweise identisch ist mit dem von Engler und Leist neuerdings entdeckten Polystyrol



so wenig, dass ich eine Verbrennung nicht ausführen konnte.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Phenylbromäthyl mit Aethylbenzol erhielt ich den Kohlenwasserstoff



Meine vorläufigen Versuche durch Einwirkung der Hitze Pyrren aus diesem Kohlenwasserstoff zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Auch die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Phenylbromäthyl verläuft anders wie auf Chlorbenzyl. Ueber diese Reactionen hoffe ich in Zukunft Näheres mittheilen zu können.

Lemberg, den 4. April 1873.

#### 146. Ernst Schmidt: Ueber Nitroanthracen und dessen Derivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Wichelhaus.)  
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich eine vorläufige Notiz über das Nitroanthracen und die Produkte, welche bei der Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure entstehen, veröffentlicht. Obschon in der Zwischenzeit die Untersuchungen über diese Gegenstände nicht zum Abschluss gekommen sind, so veranlassen mich doch besondere Umstände schon jetzt einige weitere Mittheilungen zu machen, namentlich über den bei der Reduction entstehenden, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, so weit wenigstens, als es erforderlich scheint, um denselben als neu zu charakterisiren.

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

Bei der grossen Annäherung des Schmelzpunktes dieses Kohlenwasserstoffes ( $247^{\circ}$ ) an denjenigen des Paraanthracens ( $244^{\circ}$ ) konnte zunächst wohl der Gedanke aufkommen, dass diese beiden Körper identisch seien. Dies ist indessen nicht der Fall. Obschon ich mich bis jetzt nicht in den Besitz von Paraanthracen habe setzen können, um vergleichende Versuche anzustellen, so scheint mir doch das Verhalten dieses neuen Kohlenwasserstoffes gegen Agentien, welches sich in keinerlei Weise mit den von Fritsche und später von Gräbe und Liebermann über das Paraanthracen gemachten Angaben in Einklang bringen lässt, schon jetzt für die Verschiedenheit einen hinlänglichen Beweis zu liefern.

Aus den Erscheinungen beim Schmelzen leitet sich schon ein wesentlicher Unterschied ab. Während das Paraanthracen hierbei wieder in das gewöhnliche Anthracen übergeht, also der Schmelzpunkt von  $244^{\circ}$  bis auf  $213^{\circ}$  herabsinkt, so kann man den von mir dargestellten Kohlenwasserstoff beliebig oft schmelzen, ja man kann ihn längere Zeit auf  $300^{\circ}$  erhitzen, ohne dass sich der Schmelzpunkt auch nur um ein Minimum ändert.

Die Pikrinsäure-Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes bildet sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie es bei dem gewöhnlichen Anthracen der Fall ist, indem die Bildung derselben wesentlich von den Concentrationsverhältnissen der Lösungen abhängt. Am leichtesten erhält man sie beim Zusammengiessen und langsamen Verdunsten nicht zu concentrirter Lösungen von Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff in Benzol, wobei sich dann allmählig schön rothe, oft zolllange Nadeln abscheiden. Da aber gleichzeitig auch immer eine geringe Abscheidung des unverbundenen Kohlenwasserstoffes stattfindet, so ist es mit Schwierigkeiten verknüpft, diese Nadeln vollständig rein zu erhalten. Es konnten daher bisher bei den Analysen keine scharf stimmenden Zahlen erhalten werden, immerhin aber Werthe, welche mit ziemlicher Bestimmtheit auf eine Zusammensetzung im molekularen Verhältnisse, also  $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  hinweisen. —

Kocht macht den feinvertheilten Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure von mässiger Concentration, so verwandelt sich derselbe nach einiger Zeit in ein gelbes Nitroprodukt von der Formel  $C_{14}H_9(NO_2)$ , ohne eine Spur von Chinonbildung. Dasselbe sublimirt in schön blassgelben Nadeln, welche bei  $209^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol ist dieser Körper nur wenig löslich, in grösserer Menge dagegen in heissem Benzol, woraus er sich beim Erkalten in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet.

Es unterscheidet sich somit der Kohlenwasserstoff auch bei der Nitrirung einestheils wesentlich vom Paraanthracen, welches durch concentrirte Salpetersäure selbst beim Kochen nicht nitriert wird, andertheils aber auch von dem gewöhnlichen Anthracen, welches durch

Salpetersäure fast nur in Anthrachinon und Dinitroanthrachinon verwandelt wird.

Mit Brom geht dieser Kohlenwasserstoff eine eigenthümliche Verbindung ein, wesentlich verschieden von denen des gewöhnlichen Anthracens. Löst man denselben in Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung Brom, so zeigt sich zunächst keine merkbare Einwirkung; erst nach Verlauf von längerer Zeit beginnt eine allmähliche Entwicklung von Bromwasserstoff, begleitet von einer gleichzeitigen Ausscheidung wohl ausgebildeter weisser Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol sich leicht in vollständiger Reinheit erhalten lassen. Mehrfache Analysen dieses Körpers führten zu der Formel  $C_{28}H_{19}Br_3$ , welche sich vielleicht in der Weise interpretiren lässt, dass zunächst ein Additionsprodukt von der Formel  $C_{14}H_{10}Br_2$  gebildet wird und aus zwei Molekülen desselben unter Austritt von einem Molekül  $BrH$  dann der erwähnte Körper entsteht. Derselbe schmilzt bei  $273^{\circ}$ , ohne dass dabei Bromwasserstoff abgespalten wird, lässt sich unzersezt sublimiren und zeigt gegen Kalihydrat eine grosse Beständigkeit. Ich hoffe, dass ein näheres Studium dieses Körpers weitere Aufschlüsse über seine Constitution geben wird. —

Eine fernere charakteristische Eigenthümlichkeit zeigt der neue Kohlenwasserstoff in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Löst man denselben in Essigsäure und fügt zu der Lösung die zur Oxydation erforderliche Menge Chromsäure, so bedarf es einer sehr sorgfältigen Abkühlung, um ein Chinon zu erhalten. In anderen Fällen schreitet die Oxydation weiter, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Produkten, deren Natur bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, unter denen sich jedoch dann nur noch Spuren eines chinonartigen Körpers finden. — Das bei vorsichtiger Oxydation erhaltene Chinon, von der Formel  $C_{14}H_8O_2$ , sublimirt und krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln, welche bei  $235^{\circ}$  schmelzen, sich somit wesentlich von dem gewöhnlichen, blassgelben, bei  $273^{\circ}$  schmelzendem Anthrachinon unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure löst dieses neue Chinon mit prächtig indigblauer Farbe — eine Reaction, welche so empfindlich ist, dass schon Spuren dieses Körpers hinreichen, um eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure intensiv zu färben. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung, unter Abscheidung des unveränderten Chinons.

Durch schweflige Säure wird das Chinon langsam in eine farblose Hydroverbindung übergeführt, welche jedoch von so geringer Beständigkeit ist, dass die Lösung derselben schon bei Berührung mit der Luft wieder die ursprüngliche rothe Farbe annimmt.

Erhitzt man das Chinon mit überschüssigem Natronkalk, so findet Wasserstoffentwicklung statt, unter Bildung eines wenig gefärbten, festen Körpers, vermuthlich eines Kohlenwasserstoffes, welcher jedoch

bis jetzt mit keinem bekannten in Einklang gebracht werden konnte. Die mühsame Darstellung dieses Körpers hat mich noch an einer näheren Untersuchung desselben verhindert, ich hoffe jedoch, dass ein weiteres Studium dieses Körpers sichere Anhaltspunkte für die Constitution des ursprünglichen, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs geben wird und enthalte mich daher vorläufig jeglicher Speculation hierüber.

In der letzten Nummer dieser Berichte (S. 267) findet sich eine Notiz über Nitroanthracen und Derivate von L. Phipson, welcher diesen Körper durch directe Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Anthracen erhalten haben will. Es ist dies um so bemerkenswerther, als es bis jetzt einer Reihe von Chemikern nicht gelungen war, Nitroanthracen auf diese Weise zu erhalten, indem die hierbei erhaltenen Produkte der Hauptmasse nach stets aus Anthrachinon und Nitroderivaten dieses Körpers bestanden. — Jedenfalls ist das hierbei entstehende Mononitroprodukt des Anthracens, sowie dessen Reduktionsprodukt in keinerlei Weise identisch mit dem von mir näher untersuchten, durch Nitrirung in alkoholischer Lösung erhaltenen Mononitroanthracen und dem sich davon ableitenden Amidoanthracen. Letzterer Körper, welcher neben dem im Vorstehenden näher charakterisirten Kohlenwasserstoff bei der Reduction des Mononitroanthracens mit Zinn und Salzsäure entsteht, zeichnete sich durch wenig vortheilhafte Eigenschaften aus. Es scheidet sich derselbe beim Fällen aus Lösungen in blassgelblichen Flocken aus, welche jedoch schon bei der leichtesten Berührung mit der Luft, schneller noch mit oxydirenden Agentien, eine rothbraune Färbung annehmen. Durch sein Verhalten gegen Agentien charakterisirt sich das Amidoanthracen als ein Körper mit nur sehr schwachen basischen Eigenschaften. Die freie Base löst sich allerdings leicht in verdünnten Säuren, ohne jedoch damit krystallisirbare Verbindungen zu geben. Schon bei längerem Stehen der Lösungen, schneller noch beim Verdunsten derselben, scheiden sich braune Flocken in reichlicher Menge ab. Das Zinndoppelsalz des Amidoanthracens scheidet sich beim Erkalten der Reduktionsflüssigkeit als eine klebrige, rothbraune Masse ab, welche auch durch Umkrystallisiren nicht in eine, den Charakter der Reinheit tragende Verbindung verwandelt werden konnte. Ebenso wenig gelang es bis jetzt Doppelverbindungen mit Platinchlorid oder Goldchlorid zu erhalten. Trägt man in eine salzsaure Lösung des Amidoanthracens salpetrigsaures Kali ein, so nimmt die Flüssigkeit eine schön violett-blaue Färbung an, welche jedoch mit der Zeit allmählig wieder verschwindet, unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung bräunlicher Flocken. Durch Erwärmen wird diese Umwandlung beschleunigt. Der hierbei entstehende neue Körper scheint

ein phenolartiger zu sein, wenigstens spricht hierfür die Bildungsweise, sowie sein Verhalten gegen Agentien. —

Ich bin jetzt mit einer weiteren Untersuchung dieser Körper, sowie mit dem Studium der Einwirkung der Schwefelsäure und der Salpetersäure auf das Nitroanthracen beschäftigt. Ich behalte mir vor, hierüber später in einer ausführlicheren Abhandlung zu berichten.

Berlin, den 25. März 1873.

#### 147. Ernst Schmidt und E. Fieberg: Ueber das Propylphenylketon.

(Mittheilung aus dem Laborat. v. Prof. Wichelhaus; vorgetragen von Hrn. Schmidt.)

Von den gemischten Ketonen der aromatischen Reihe, welche neben Phenyl ein Radical der Fettsäurereihe enthalten, sind bis jetzt nur das Methylphenyl- und das Aethylphenylketon dargestellt und untersucht worden. Wir haben dieser Reihe durch die Darstellung des Propylphenylketons,  $\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_3 H_7 \end{matrix} \{ CO$ , ein weiteres Homologes hinzugefügt und wollen im Nachstehenden einige vorläufige Mittheilungen über diesen Körper geben.

Man erhält dieses Keton durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von benzoesaurem und buttersaurem Calcium und wiederholte Fractionirung des Rohdestillats, welches ausser Benzol, Butyron, Benzophenon und anderen höhersiedenden Produkten, die bis jetzt noch nicht näher untersucht wurden, wesentlich aus Propylphenylketon besteht.

Selbes bildet im frisch destillirten Zustande eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, färbt sich jedoch schon nach kurzer Zeit dunkler gelb.

Der Siedepunkt ergab sich zu 220—222°, das spec. Gew. bei 15° gleich 0.990. Bei —20° bleibt es noch dünnflüssig.

Es scheint auch in dieser Ketonreihe eine gewisse Regelmässigkeit in den Siedepunkten obzuwalten, ähnlich der, welche bei den normalen Ketonen der Fettsäurereihe beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

Es siedet nämlich:

Methylphenylketon bei 199°

Aethylphenylketon bei 210°

Propylphenylketon 220—222°

<sup>1)</sup> E. Schmidt, Diese Berichte V, S. 597.