

Sichere Anzeichen für die Anwesenheit von Ozon in der über dem Palladium befindlichen Luft waren nicht vorhanden.

War die oben gegebene Hypothese korrekt, so musste endlich noch erwartet werden, dass Benzol auch durch direkte Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd in Phenol verwandelt würde. 20 ccm Benzol blieben zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit 300 ccm einer schwach angesäuerten, 1,2 procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in Berührung. Da die Flüssigkeit farblos blieb, wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und sein Inhalt etwa 60 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Frist war die Flüssigkeit gelb geworden und enthielt ausser einer färbenden Materie Oxalsäure und Phenol. Nach Ueberführung in Tribromphenol und Krystallisation aus Alkohol betrug die Menge des erhaltenen, krystallisirten Produktes 0,25 g.

So weit mir bekannt, ist Phenol bisher stets nur auf indirektem Wege aus Benzol erhalten worden und hat deshalb diese direkte Entstehung desselben gemäss der Gleichung $C_6H_6 + H_2O = C_6H_5OH + H_2$ ein hohes, theoretisches Interesse.

Hoboken U. S., Steven's Institute of Technology.

186. Ad. Claus u. A. Hertel: Einige Derivate des Anthrachinons.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Während bekanntlich das Chloradditionsprodukt des Naphtalins, $C_{10}H_8Cl_4$, von Salpetersäure leicht oxydirt wird, theils zu Phtalsäure, theils zu Dichlornaphtochinon, widersteht das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, diesem Reagens auf das energischste, so dass man es mit rauchender Salpetersäure selbst im eingeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen kann, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Aus dem Naphtalintetrachlorid definirbare Nitroderivate des Naphtochinons zu erhalten, ist mir trotz mehrfach wiederholter Versuche auch mit Salpeterschwefelsäure nicht gelungen. In der Anthracenreihe dagegen werden bei der gleichen Reaktion verhältnissmässig leicht Nitroprodukte gebildet, sobald man Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.49 zur Anwendung bringt. Den früheren Angaben von Liebermann (Lieb. Ann. Suppl. VII, 280) und von Schwarzer (Dissert. Göttingen 1877), nach denen aus verschiedenen Halogenverbindungen des Anthracens nicht nitrirte Anthrachinonderivate erhalten wurden, widerspricht das nicht, da von ihnen Salpetersäure von geringerer Concentration verwendet wurde.

Uebergiesst man reines Bibromanthracen, $C_{14}H_8Br_2$, mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt sofort eine so lebhaftige Reaction, dass Abkühlen des reichlich gross gewählten Gefässes nöthig wird, um Ueberschäumen zu verhindern. Nach kurzer Zeit ist vollständig klare Lösung eingetreten, und giesst man dann die Reaktionsmasse sofort in kaltes Wasser, so besteht das, sich in dichten, gelben Flocken ausscheidende Reaktionsprodukt im Wesentlichen aus Mononitroanthrachinon, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig rein, aus letzterem Lösungsmittel in kleinen Nadelchen krystallisirt, erhalten wird. Diese Substanz, die leicht unverändert in feinen, hellgelben Nadelchen sublimirt und bei $230^{\circ} C.$ (uncorr.) schmilzt, ist offenbar identisch mit dem von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 166, 148) beschriebenen Mononitroanthrachinon; sie stimmt auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Beziehungen, wie Alizarinbildung beim Schmelzen mit Kali u. s. w. auf das genaueste mit den dort gemachten Angaben überein. Die Analyse ergab: C = 66.73 pCt., N = 5.78 pCt.; berechnet für die Formel $C_{14}H_7(NO_2)O_2$: C = 66.40 pCt., N = 5.53 pCt.

Was die Darstellung des Mononitroanthrachinons nach der Böttger-Petersen'schen Methode anbetrifft, so kann ich die von Hrn. Perger (diese Berichte XII, 1570) gemachten Beobachtungen insofern bestätigen, als es allerdings nur unter bestimmten Umständen, bei denen namentlich die Concentration der Säure und die Dauer des Erhitzens eine wesentliche Rolle zu spielen scheint, gelingt, das gewünschte Produkt zu erhalten. Wir haben es gleich beim ersten Versuch erhalten, in neuerer Zeit aber, als es grössere Quantitäten darzustellen galt, hat sich Hr. Roquet vergeblich bemüht, ein gleiches Resultat zu erzielen. Aus Bibromanthracen dagegen gelingt die Darstellung entschieden leichter, wenn man die Reaction vorsichtig unter Abkühlen leitet und, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, in kaltes Wasser eingiesst; setzt man, nachdem dieser Punkt eingetreten ist, durch Erhitzen der Flüssigkeit, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, die Einwirkung der Salpetersäure ort, so entsteht die von Gräbe und Liebermann (diese Berichte III, 905) Isodinitroanthrachinon, von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 160, 147) α -Dinitroanthrachinon genannte Verbindung. Diese krystallisirt aus Chloroform in kleinen, hellgelben, prismatischen Nadeln, fängt bei etwa $250^{\circ} C.$ unter Bräunung an zusammenzubacken und kann nur theilweise unter Zersetzung sublimirt werden. — Die Analyse ergab: C = 56.03 pCt., N = 9.62 pCt.; während die Formel $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$: C = 56.38 pCt., N = 9.40 pCt. berechnen lässt.

Das Mononitroanthrachinon wird in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam leicht in Amidoanthrachinon übergeführt:

Mit dem Eintragen des Amalgams in die alkoholische Lösung nimmt diese sofort eine intensivrothe Farbe an, die aber zunächst beim Durchschütteln mit Luft wieder verschwindet, also evident zuerst von der Bildung der Natriumverbindung des Nitrohydrochinons herrührt; wenn aber das Amalgam, im Ueberschuss zugesetzt, einige Zeit eingewirkt hat, dann verschwindet beim Schütteln mit Luft die rothe Farbe nicht mehr, und nach dem Abdunsten eines Theiles des Alkohols erhält man auf Zusatz von Wasser einen braunrothen Niederschlag von Amidoanthrachinon, durch mehrmaliges Sublimiren wird dieses gereinigt und bildet dann schön rothe, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Chloroform leichter lösliche, auch aus Eisessig umkrystallisirbare, Nadeln, welche bei 254° C. (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Böttger und Petersen entdeckten Amidoanthrachinon, aber verschieden von dem von Perger (diese Berichte XII, 1566) aus Anthrachinonsulfonsäure und Ammoniak dargestellten Amidoanthrachinon, von dem sie sich auch dadurch unterscheidet, dass es selbst von rauchender Salzsäure beim Kochen nur spurenweise gelöst wird. Die Analysen ergaben folgende Zahlen: C = 75.13 pCt.; N = 6.5 pCt. — Berechnet: C = 75.34 pCt.; N = 6.3 pCt.

Ein Azoanthrachinon, wie wir ursprünglich gehofft hatten, bildet sich also unter diesen Umständen nicht; ebensowenig ist diese Verbindung durch Sublimation des Nitroanthrachinons mit Zinkstaub zu erhalten, sondern bei der letzteren Reaktion sublimirt nur Anthracen und Anthrachinon, die beide durch Schmelzpunktbestimmungen und Analysen festgestellt wurden. Von einer stickstoffhaltigen Substanz konnte im Sublimat keine Spur nachgewiesen werden.

Auch auf Tribromanthracen wirkt rauchende Salpetersäure¹⁾ im ersten Moment beim Uebergiessen ungemein energisch ein, nach einigen Minuten ist diese Reaction jedoch beendet und man muss nun nach Zusatz der 10fachen Gewichtsmenge Säure noch einige Zeit zum Kochen erhitzen, um vollkommene Lösung zu erzielen — das durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Produkt von dunkelgelber Farbe ist stickstoffhaltig, besteht aber, wie der beim Umkrystallisiren aus Eisessig stets wechselnde Schmelzpunkt zeigt, evident aus mehreren Körpern — wenn auch durch Kochen mit wässriger Kalilauge einer dieser Körper, mit rother Farbe in Lösung gehend, entfernt werden kann, so ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die einzelnen Substanzen zu isoliren. Nur haben wir constatiren können, dass ein brom- und stickstoffhaltiger Körper vorhanden ist, welcher nicht die Anthrachinonreaction mit Natriumamalgam zeigt;

1) Die für alle unsere Versuche verwendete Säure war vom spec. Gew. 1.49.

allein vollkommen rein haben wir dieses, in Aether ziemlich leicht lösliche Produkt, wie die differirenden Analysen beweisen, auch noch nicht erhalten können. Daneben ist immer, wie später Herr Diernfellner nachgewiesen hat, Monobromanthrachinon vorhanden; und aus dem rothgefärbten Kaliauszug wird durch Säuren eine rothbraune, schmierige Masse gefällt, die auf keine Weise in eine, zur näheren Untersuchung geeignete Form übergeführt werden konnte.

Glatteres Resultat lieferte die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrabromanthracen: In der Kälte ist dieselbe allerdings nur gering, und es bedarf lange anhaltenden Kochens mit der 10—12fachen Gewichtsmenge Salpetersäure, um klare Lösung zu erhalten — der dann durch Wasser in gelblichweissen Flocken ausgeschiedene Niederschlag zeigt sich wenig löslich in Aether, Alkohol und Chloroform und wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, aus dem er in feinen, fast weissen Nadelchen krystallisirt, oder durch Sublimation rein erhalten: Sein Schmelzpunkt ist constant 261° C. (uncorr.) — Die Analysen führen zu der Formel eines Mononitromonobromanthrachinons:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$		
C	50.6	50.01	— pCt.
Br	24.1	23.8	— -
N	4.2	4.46	4.15 -

Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam tritt sofort tiefrothe Färbung ein, die jedoch eine Zeitlang beim Durchschütteln mit Luft wieder zum Verschwinden gebracht werden kann: Hat dann ein Ueberschuss von Amalgam einige Zeit eingewirkt, so wird die Flüssigkeit auch durch fortgesetztes Durchleiten von Luft nicht mehr entfärbt. Durch Zusatz von Wasser zu der etwas eingeengten Lösung fällt ein dunkelrother Niederschlag aus, der als Amidoanthrachinon (Schmp. 250° C.) leicht identificirt werden konnte. Der ganze Bromgehalt befindet sich als Bromnatrium in der wässrigen Lösung.

Diese dreifache Einwirkung des Natriumamalgams: zuerst Bildung von Hydroanthrachinon, dann Ersetzen des Broms durch Wasserstoff und Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe — ist für alle Bromnitroderivate des Anthrachinons, soweit wir solche kennen gelernt haben, charakteristisch.

Uebrigens ist, wie ich später mit Hrn. Diernfellner gefunden habe, dieses Nitrobromanthrachinon nicht immer das erste direkte Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrabromanthracen, sondern es geht ihm die Bildung von Nitrobibromanthrachinon (der einfachsten Speculation entsprechend) voraus und

erst durch sehr anhaltendes Kochen mit der überschüssigen Salpetersäure scheint ein Bromatom eliminirt zu werden.

Interessant ist ferner, dass aus diesem Nitrobromanthrachinon dasselbe Amidoanthrachinon entsteht, wie aus dem Nitroanthrachinon: Eine Thatsache, die beweist, dass beim Nitriren des Tetrabromanthracens und des Bibromanthracens die eingeführte Nitrogruppe der Chinonbindung gegenüber an dieselbe Stelle des Anthracenkernes tritt.

Endlich haben wir auch Bibromanthracentetrabromid der gleichen Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen: Auch hier ist zur Einleitung der Reaktion Erhitzen und zur Beendigung derselben, um bei Anwendung der 15—20fachen Gewichtsmenge Säure vollständige Lösung zu erhalten, langes Kochen nothwendig. Das durch Fällen der Salpetersäurelösung mit Wasser abgeschiedene Produkt ist ein Gemenge zweier Körper, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkohol trennen lassen. Die in diesem Lösungsmittel schwer lösliche Substanz entsteht in unbedeutenderer Menge und ist ein nur schwach gelb gefärbtes, fast weisses Pulver, das bis jetzt noch nicht weiter untersucht ist. — Das in Alkohol leicht lösliche Produkt der Einwirkung dagegen ist von rothbrauner Farbe, in Benzol, Aether und Eisessig löslich und wird am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105° C., und nach den Analysen wie nach seinen Reaktionen ist es als Dinitrotetrabromanthrachinon anzusprechen.

Die Resultate der Analysen sind folgende: C = 27.15 pCt. — N = 4.84 pCt., während die Formel $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$ verlangt: C = 27.36 pCt. — N = 4.5 pCt. Da bei der Brombestimmung statt der berechneten 52.11 pCt. nur 50.3 pCt. gefunden wurden, so habe ich später Herrn Diernfellner veranlasst, Controlanalysen auszuführen und diese haben dann ergeben:

	Gefunden		Berechnet
C	27.25	27.17	27.36 pCt.
H	0.89	1.01	0.32 -
Br	51.86	51.94	52.11 -

Das Dinitrotetrabromanthrachinon ist nicht sublimirbar und liefert beim Schmelzen mit Kali eine Schmelze, aus deren wässriger Lösung durch Säuren dunkelbraune Produkte ausgefällt werden. — Durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wird Diamidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 236° C. gebildet, das auch in allen seinen Eigenschaften sich mit dem α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen (Lieb. Ann. 160, 149) identisch erweist. Die beim Beginn der Einwirkung des Natrium-

amalgams zuerst entstandene, rothe Färbung verschwindet beim Durchschütteln mit Luft, so dass also auch bei dieser Verbindung die charakteristische Anthrachinonreaktion unzweifelhaft constatirt ist.

Freiburg i. B. den 9. April 1881.

187. Ed. Donath: Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan neben Eisenoxyd und Thonerde.

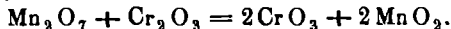
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 14. April.)

Das Chamäleon wird in der Massanalyse bisher nur bei in neutraler oder saurer Lösung erfolgenden Titirungen benutzt und zwar bekanntlich in der Weise, dass man die Permanganatlösung zu der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zum Eintritt der Rosafärbung zufließen lässt. Verfäbrt man jedoch umgekehrt, indem man die zu prüfende Flüssigkeit und zwar zu einer stark alkalischen und heissen Permanganatlösung (die ebenfalls energisch oxydirend wirkt) zufügt, so lassen sich dadurch die Bestimmungen mehrerer Metalle, welche durch alkalische Permanganatlösung höher oxydirbare Oxyde bilden, bei gleichzeitiger Anwesenheit solcher Metalle ausführen, deren Oxyde durch das vorhandene Alkali einfach gefällt, aber nicht zugleich durch das Permanganat höher oxydirt werden, deshalb auf letzteres ohne reducirende Wirkung sind.

Ich habe von den vielen in dieser Richtung möglichen Fällen bisher die in technischer Beziehung besonders wichtige Bestimmung des Chroms und des Mangans bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde näher untersucht.

Lässt man in eine mit Natriumcarbonat und etwas Natronlauge stark alkalisch gemachte und fast zum Kochen erhitzte Permanganatlösung eine neutrale Chromoxydlösung einfließen, so wird das entsprechende Chromoxyd sofort in Chromsäure übergeführt, während sich Mangansuperoxyd ausscheidet:



Der Prozess ist beendet, wenn die über dem sich rasch und gut absetzenden, braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit die rein gelbe Farbe alkalischer Chromatlösungen und nicht den geringsten Stich in's Gelbrothe hat, was mit befriedigender Schärfe zu erkennen ist.

Die Gegenwart selbst beträchtlicherer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde in der das Chrom enthaltenden Lösung verhindert das Erkennen der Beendigung der Titirung durchaus nicht, indem diese