

erhalten; ob bei der gleichen Behandlung des Kupfer- resp. Silber- salzes (analog dem Verhalten der entsprechenden azobenzoësauren Salze) Azobenzol gebildet wird, ist noch zu constatiren.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, oder auch mit Zinn- chlorür wird die Azophtalsäure in der Hitze leicht in eine neue Säure — voraussichtlich Benzidintetracarbonsäure — übergeführt, mit deren eingehender Untersuchung Hr. Hemmann im hiesigen Laboratorium augenblicklich noch beschäftigt ist.

Freiburg i/B., 10. Juni 1881.

248. Ad. Claus und C. Diernfellner: Ueber Nitrobromanthra- chinone.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben die vor einiger Zeit (diese Berichte XIV, 977) mitge- theilten Untersuchungen fortgesetzt, hauptsächlich in der Absicht, solche substituirte Anthrachinonderivate aufzufinden, in welchen Brom- atome resp. Nitrogruppen der einfachen Umsetzung mit Kali, Am- moniak u. s. w. in ähnlicher Weise zugänglich sind, wie das für die Di- nitrochlorbenzole nachgewiesen ist.

Ein Gemisch von 2 Theilen rauchender Schwefelsäure und 3 Theilen rauchender Salpetersäure wirkt auf Tribromanthra- cen schon in der Kälte ziemlich heftig ein: Allein nach kurzer Zeit hört diese Reaktion auf und man muss nun längere Zeit kochen, um vollständige Lösung zu erzielen. Beim Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, aus dem man nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig Kry- stallnadeln von schön gelber Farbe erhält, die den constanten Schmelz- punkt 213° C. (uncorr.) besitzen. Wie die Analysen ergeben, ist diese Verbindung:

Dinitromonobromanthrachinon: $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	44.56	43.72	44.12 pCt.
H	1.32	2.19	2.00 -
Br	21.22	20.51	20.87 -

Die Krystalle lösen sich, wie in Eisessig, so auch ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aether und in Alkohol; sie sind nicht sublimirbar, sondern zersetzen sich, nachdem sie bei

213° C. zu einer braunen, glasartig erstarrenden Masse geschmolzen sind, beim weiteren Erhitzen unter Hinterlassung einer reichlichen, Stickstoff-haltigen Kohle. — Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam erfolgt die Chinonreaktion äusserst schön und charakteristisch: Kalilauge, Ammoniak, auch Anilin wirken, rothe Produkte bildend, ziemlich leicht ein, doch müssen diese Produkte, wie auch die bei der Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr entstehenden noch näher untersucht werden.

Wie schon in meiner vorigen Mittheilung (l. c. 980) erwähnt ist, erhält man bei vorsichtigem Behandeln von Tetrabromanthracen mit Salpetersäure, indem man nicht so lange kocht, bis sich Alles gelöst hat, sondern nach kurzem Kochen die von der ungelöst gebliebenen Substanz durch Glaswolle abfiltrirte Lösung in kaltes Wasser giesst:

Mononitrobibromanthrachinon: $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. Diese Verbindung ist sublimirbar und wird durch Sublimation in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 245° C. (uncorr.) erhalten; sie löst sich leicht in heissem Eisessig, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$	I	II
C	40.87	41.07	40.72 pCt.
H	1.21	1.38	1.56 -
Br	38.92	39.06	39.38 -

Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam zeigt das Nitrobibromanthrachinon genau die nämlichen Erscheinungen, wie ich sie (diese Berichte XIV, 979) für Nitroanthrachinon beschrieben habe, und es entsteht, wenn die genügende Menge Natriumamalgam in die Reaction eingeführt ist, quantitativ Amidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 254° C. (uncorr.); die Reduktion der Nitrogruppe wie die Substitution des Broms durch Wasserstoff erfolgt schon in der Kälte mit Leichtigkeit, und bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurden 38.2 pCt. Brom aus dem gebildeten Bromnatrium gefunden.

Auch in saurerer Lösung, durch Zink und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure u. s. w. geht die Reduktion der Nitrogruppe leicht vor sich, aber die Bromatome werden dabei der Verbindung nicht durch Substitution entgegen. Reibt man die gelben Krystallnadeln des Nitrobibromanthrachinons mit concentrirter Zinnchlorürlösung in der Kälte zusammen, so verwandeln sie sich in eine tief dunkelrothe Krystallmasse, die dem Amidoanthrachinon vollkommen gleich sieht. Durch Sublimation des getrockneten Produktes erhält man prachtvoll rothe, feine Nadeln, die bei 169—170° C. (uncorr.) schmelzen und Amidobibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$ sind.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	44.09	44.65	44.18 pCt.
H	1.85	2.40	1.89 -
Br	41.99	42.10	41.53 -

Die Krystalle sind in allen Lösungsmitteln nur in geringer Menge löslich: am besten lösen sie sich noch in einem Gemisch von Alkohol und Aether, dagegen nur sehr wenig in Eisessig, Benzol, Chloroform u. s. w. In verdünnten Säuren sind sie unlöslich, besitzen also keine basischen Eigenschaften. Durch Natriumamalgam wird ihnen das Brom mit Leichtigkeit entzogen, indem sich Amidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 254° C. bildet. Bei einem derartigen quantitativ ausgeführten Versuch ergab die Bestimmung des an Natrium gebundenen Broms, auf die angewandte Substanz berechnet, 41.40 pCt. Brom.

Kocht man Nitrobibromanthrachinon mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge, so färbt sich die Lösung schnell braun, aber auch nach tagelangem Kochen sind nur geringe Mengen der Substanz in Lösung gegangen, der weitaus grösste Theil ist, allerdings mit brauner, fast schwarzer Farbe, ungelöst geblieben. Durch zweimaliges Sublimiren konnten aus diesem Rückstand etwa 60 pCt. der angewandten Menge an reinem, unveränderten Nitrobibromanthrachinon wiedergewonnen werden. Der Rückstand, der nach dem Eindunsten der braunen, alkoholischen Lösung hinterbleibt, löst sich fast ganz in wenig Wasser auf und aus dieser Lösung fällt beim Uebersäuern mit Salpetersäure eine Substanz in gelbbraunen Flocken, die sich schnell zu einer braunen, schmierigen Masse zusammensetzen. Dieser Körper hinterbleibt aus Aether in undeutlichen, leicht zerfliessenden Kryställchen, sublimirt zu hellgelben, bei 170° C. etwa schmelzenden Blattchen, die sich an der Luft bräunen, schnell zerfliessen und sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak, Natron, Barytwasser u. s. w. als eine Phenol-artige Verbindung documentiren. Da sich in der oben erwähnten salpetersauren Lösung Brom, wenn auch nur in geringer Menge, so doch deutlich nachweisen lässt, so wird man wohl nach Allem kaum zweifeln können, dass wirklich beim Kochen des Nitrobibromanthrachinons mit alkoholischer Alkalilösung Ersetzung von Brom durch Hydroxyl erfolgt, allein jedenfalls geht diese Reaktion nur schwierig vor sich und man wird dieselbe wohl schon durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begünstigen müssen, um die zur näheren Untersuchung nöthige Menge des Umsetzungsproductes zu erzielen.

Leicht und glatt verläuft die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrobibromanthrachinon, wenn man einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 100° C. erhitzt. In den erkalteten Röhren,

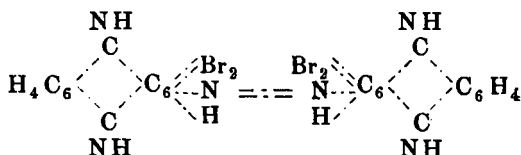
die beim Oeffnen keinen Druck zeigen, befindet sich eine braune Ausscheidung, zum Theil in deutlich ausgebildeten Krystallen, und darüber stehend eine dunkelrothe, alkoholische Lösung, aus welcher auf Wasserzusatz braune Flocken gefällt werden, die dieselbe Substanz, wie die Ausscheidung, sind. Weist schon die Thatsache, dass die wässrig alkoholische Flüssigkeit kein Bromammonium enthält, und dass sich auch der Abscheidung durch Wasser Nichts entziehen lässt, darauf hin, dass der neue Körper ohne Betheiligung des Broms an der Reaction entstanden ist, so beweisen das die folgenden, mit der durch Sublimation gereinigten Substanz ausgeführten Analysen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	45.03	44.80	44.73 pCt.
H	2.77	2.34	2.12 -
Br	42.74	42.48	— -
N	10.60	11.10	11.47 -

Diese Zahlen zeigen, dass der neue Körper sauerstofffrei ist, und führen zu der einfachsten Formel: $C_{14}H_7Br_2N_3$, welche verlangt:

	Berechnet
C_{14}	44.56 pCt.
H_7	1.85 -
Br_2	42.42 -
N_3	11.14 -

Es dürfte danach wohl am nächsten liegend erscheinen, die Verbindung als ein Azoderivat des Anthracens anzusprechen, in welchem die Chinonsauerstoffatome durch Imidgruppen ersetzt sind, wie es etwa die folgende Formel — mit der Molekulargrösse $C_{28}H_{14}Br_4N_6$ —



und die Bezeichnung Tetrabromtetraimidazoanthracen ausdrückt.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aether ziemlich schwer, etwas leichter in Eisessig und Benzol mit orangerother Farbe und sublimirt in schönen, hellrothen Nadeln, die bei $233^{\circ}C.$ (uncorr.) schmelzen; in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren ist sie selbst beim Kochen vollkommen unlöslich. — Näheres über diese interessante Substanz hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Durch Behandeln des Tetrabromanthracens mit einem Gemisch von 2 Theilen rauchender Schwefelsäure und 3 Theilen rauchender Salpetersäure (10 Gewichtstheile des Gemisches auf 1 Gewichtstheil Tetrabromanthracen) ist es gelungen, auch ein Dinitrobromantrachinon darzustellen.

Die Anfangs beim Zusammenbringen der Substanzen von selbst lebhaft eintretende Reaktion muss auch in diesem Fall durch längeres Kochen zu Ende geführt werden, bis vollkommen klare Lösung entstanden ist. — Die durch Eingiessen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser erhaltene hellgelbe Substanz wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, bis sie den Schmelzpunkt 239° C. (uncorr.) zeigt. Die Analysen des so erhaltenen Präparates gaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$	Gefunden	
		I	II
C	36.84	36.60	— pCt.
H	0.87	1.20	— -
Br	35.08	35.82	35.23 -

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und Chloroform etwas leichter löslich und, wie gesagt, am besten aus heissem Eisessig umzukrystallisiren und wird dabei in kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Sie ist nicht sublimirbar, sondern wird beim Erhitzen über 250° C. vollkommen unter Verkohlung zersetzt. — Mit Natriumamalgam und Alkohol giebt sie die charakteristische Anthrachinonreaktion und wird dann bei fortgesetzter Einwirkung schliesslich vollkommen in Diamidoanthrachinon (Schmelzpunkt 236° C.) übergeführt (vergl. diese Berichte XIV, 981). — Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird die Reduktion der Nitrogruppen, oder wenigstens einer derselben ebenfalls leicht bewirkt, aber ohne dass Brom durch Wasserstoff substituiert wird. Man erhält so einen braunrothen, aus Eisessig in dichten, rothen Nadelchen ausfallenden Körper, der aber nicht sublimirbar ist und bei etwa 180 — 183° C. (uncorr.) schmilzt. Nach vorläufigen Analysen halte ich dieses Produkt für Nitroamidobromanthrachinon oder ein Gemenge dieser Verbindung mit anderen Reduktionsprodukten. Jedenfalls geht es durch Einwirkung von Natriumamalgam in Diamidoanthrachinon mit Leichtigkeit über.

Das Dinitrobromantrachinon wird von Alkalien, auch in wässriger Lösung in der Kälte, leicht angegriffen, indem eine rothe bis braune Lösung entsteht; ebenso bildet verdünntes alkoholisches Ammoniak beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler eine rothe Verbindung, während gleichzeitig Bromammonium erzeugt wird. Anilin bewirkt in der verdünnten, schwachgelb gefärbten, alko-

holischen Lösung des Dinitrotribromanthrachinons beim Erwärmen sofort eine prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein dunkelvioletter Niederschlag fällt, der sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich leicht mit ausserordentlich schönen Farbennüancirungen wieder auflöst. Mit der näheren Untersuchung dieser Reaktionen, sowie der bei ihnen entstehenden Produkte bin ich soeben in Gemeinschaft mit Hrn. Campuzano beschäftigt.

Freiburg i/B., den 10. Juni 1881.

249. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber ein neues [drittes] im Dippel'schen Oele enthaltenes Homologes des Pyrrols.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich sind im nicht basischen Theile des animalischen Theeres das Pyrrol und seine Homologen enthalten. Bis jetzt wurden nur zwei dieser Letzteren (das Homo- und Dimethylpyrrol) isolirt und beschrieben.¹⁾

Bei der Untersuchung der zwischen 170^o und 200^o siedenden Fractionen des rohen Oeles haben wir das dritte Homologe des Pyrrols entdeckt. Wir werden diese Verbindung

„Trimethylpyrrol“

nennen, obwohl wir bis jetzt nicht im Stande sind, die Anzahl und die Natur der Seitenketten zu bestimmen.

Die neue Verbindung haben wir auf folgende Art dargestellt:

Die zwischen 170 und 200^o siedende Fraction des rohen Thieröles wurde zur Entfernung der Fettsäurenitrile wiederholt mit Aetzkali gekocht und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, alles das, was unter 180^o überging, zu sondern; die höher siedenden Oele wurden in 2 Partien, eine zwischen 180^o bis 195^o und die zweite zwischen 195 bis 205^o aufgefangen, welche von einander getrennt weiter behandelt wurden.

Zur Isolirung des darin vermutheten neuen Pyrrols haben wir uns der Kaliumverbindung bedient. Das Kalium wirkt nur sehr langsam auf die höheren Pyrrole ein; wir mussten deshalb sehr lange (einige Tage) die Flüssigkeit in einem Oelbade am Rückflusskühler erhitzen und von Zeit zu Zeit die Kaliumstückchen eintragen. In dem Maasse als das Metall verschwindet, sammelt sich am Boden des Kolbens ein dunkelbraun gefärbtes schweres Oel an, welches beim Erkalten zu einer fast schwarzen, glänzenden, spröden, glasartigen Masse erstarrt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 65—85 und Monatshefte f. Chemie I, 293—295.