Diese Versuche sollen aber wiederholt werden, sobald größere Mengen von Jodpropionsäuremutterlaugen zu Gebote stehen.

Wiewohl ich mir die größte Mühe gegeben habe, die Wislicenus'sche Aethylenmilchsäure nach den Methoden, welche Wislicenus selbst und nach der, welche Linne-
mann angegeben hat, zu gewinnen, so hat es mir, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, bisher nicht gelingen wollen.

Da aber die Frage, ob neben der von Wislicenus als Hydracrylsäure bezeichneten Aethylenmilchsäure noch eine zweite Aethylenmilchsäure existirt, wissenschaftlich zu interessant und wichtig ist, so werde ich es noch nicht aufgeben, nach derselben zu fahnden, wenn ich auch nicht läugnen kann, daß mein Glaube an deren Existenz durch die Erfahrungen, welche ich bis jetzt zu machen Gelegenheit hatte, nicht unerheblich erschüttert worden ist.

Untersuchungen über die im Rohanthracen vorkommenden Substanzen;

von Dr. *Othmar Zeidler*,

Assistent am chemischen Universitätslaboratorium zu Wien.

E r s t e M i t t h e i l u n g.

(Aus dem Laboratorium des Herrn Professors A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissensch. zu Wien am
12. Juli 1877.)

Als ich vor längerer Zeit über Anthracen zu arbeiten begann, stellte sich mir die Hauptschwierigkeit entgegen, das-

selbe vollkommen rein zu erhalten, eine Schwierigkeit, mit welcher schon Laurent, Fritsche u. A. zu kämpfen hatten.

Verschiedene mit anscheinend reinem Material ausgeführte Versuche gaben Resultate (auf welche ich hier nicht näher eingehen will), welche mich zur Ansicht führten, daß im Rohanthracen außer den bekannten, in größerer Menge vorkommenden Körpern noch andere Substanzen, in geringerer Quantität auftretend, sich finden müssen, welche dem Anthracen hartnäckig anhaften.

Aufklärung konnte nur eine gründliche Untersuchung verschiedener Anthracensorten bieten, welche um so mehr Interesse, aber auch Schwierigkeiten bot, als unsere Kenntnisse über die in den höher siedenden Partien des Steinkohlentheers bereits aufgefundenen Kohlenwasserstoffe noch sehr lückenhaft sind.

Eine Untersuchung des Rohanthracens, wie es aus dem Theer gewonnen und in Fabriken verarbeitet wird, liegt überdies bis jetzt nicht vor, wohl aber wurde der Theer selbst zu wiederholten Malen von Fritsche, Berthelot und Graebe u. Liebermann untersucht, aber nach Methoden, welche ich von vorne herein ausschließen mußte, wenn ich die in geringen Mengen vorkommenden Substanzen nicht aufgeben wollte; ich meine damit die fractionirte Destillation im Großen, so nützlich dieselbe ist, wenn man nur einen oder den anderen Körper im Auge hat, wie Graebe und Liebermann. Ein zweites Mittel zur Reinigung und Trennung der Substanzen von einander erwies sich mir auch häufig als unbrauchbar, es ist die Reinigung mittelst der Pikrinsäureverbindungen, welche ich da, wo man mit großen Mengen Material arbeitet, zwar ausgezeichnet fand, die mich aber bei kleineren Partien im Stiche liefs. Von der Sublimation wurde ebenso wie von der Destillation wo möglich Umgang

genommen, da zu viele Substanzen durch sie ganz oder theilweise zerstört werden. Es wurde daher die Trennung hauptsächlich durch Lösungsmittel und durch fractionirte Krystallisation bewerkstelligt.

Die bekannten Körper, auf welche zunächst Rücksicht zu nehmen war, sind :

Acenaphten	Schmelzpunkt 93°
Phenanthren	" 98 bis 105°
Reten	" 95°
Acridin	" 107°
Fluoren	" 113°
Pyren	" 140 bis 142°
Anthracen	" 213°
Carbazol	" 238°
Chrysen	" 250°
Methylantracen	" 200°.

Die Existenz von Reten im Theer ist von Berthelot zwar nicht nachgewiesen, aber vermuthet. Er hält es für Tetramethylantracen oder damit isomer.

Was die Literatur betrifft, so liegen aufer Laurent's, Berthelot's, Fritsche's und vieler Anderer Arbeiten hauptsächlich die von Graebe und Liebermann vor. Ich werde auf sie am geeigneten Orte zu sprechen kommen.

Es wurden 400 Grm. Anthracen (Trommsdorff), dann 5000 Grm. einer englischen Anthracensorte, welche ich der Güte des Herrn Pribram verdanke, dem ich hierfür meinen wärmsten Dank ausspreche, in Arbeit genommen. Im grossen Ganzen war der Gang der Trennung bei beiden derselbe, in einzelnen Fällen mußte er natürlich modificirt werden, da die Qualität der im Rohanthracen vorkommenden Körper, wenn auch nur wenig, dennoch verschieden ist, die Quantität derselben aber auferordentlich schwankt. Ich gebe hier den

Gang der Untersuchung bei der Probe von deutschem Anthracen und werde beim englischen Rohanthracen nur die von den Erfahrungen und Resultaten dieser Untersuchung abweichenden Thatsachen erwähnen.

Das Anthracen wurde zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser zweimal ausgezogen, um allenfalls vorhandenes Acriidin zu entfernen, getrocknet und mit $\frac{1}{2}$ Kilo Essigäther bei gewöhnlicher Zimmertemperatur extrahirt, abgepresst, nochmals mit der gleichen Menge Essigäther digerirt und der abgepresste Rückstand auf der Bunsen'schen Pumpe (mit $\frac{1}{2}$ Kilo des Lösungsmittels) nachgewaschen, bis die abgelaufene Flüssigkeit nur mehr schwach gelb erschien. Es gingen dabei 235 Grm. (von 400 Grm.) in Lösung.

Nach dem Abdestilliren des Essigäthers wurde der zurückbleibende braune Kuchen abgepresst.

Der in Essigäther nicht gelöste Theil besteht im Wesentlichen aus Anthracen, wohl auch Chrysen und anderen Körpern; er wurde bis jetzt nicht in Untersuchung gezogen. Mit dem in Essigäther löslichen Theil wurde aber auf folgende Weise verfahren: Er wurde mit 40 grädigem Alkohol erwärmt, erkalten gelassen und abfiltrirt. Dieses alkoholische Filtrat will ich als *Filtrat I* bezeichnen.

Der Rückstand wurde mit Benzol erwärmt, erkalten gelassen und abfiltrirt, ich will es als *Filtrat II* bezeichnen.

Der Rückstand, mit unzureichender Menge heißen Benzols behandelt, giebt das *Filtrat III*,

der am Filter gesammelte Rückstand davon den *Rückstand IV*.

Filtrat I. — Der Alkohol wird abgezogen, es bleibt ein braunschwarzer Rückstand, welcher aus einer Retorte abdestillirt wird. Bis 210° gingen einige Tropfen eines gelben Oels über, hierauf stieg das Thermometer rasch und zwischen 260 und 285° ging die Hauptmasse über. Diese von 260 bis

285° siedende Partie wird in der gerade nöthigen Menge Alkohol gelöst, unter Umschwenken rasch abgekühlt, auf dem Filter gesammelt und mittelst der Pumpe abgenutscht und mit kaltem Alkohol gewaschen. Man erhält so eine fast weisse Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 100 und 150° liegt. Dieselbe wird nun mit Schwefelkohlenstoff digerirt, wobei ein Theil in Lösung geht, ein anderer ungelöst zurückbleibt.

Der in Schwefelkohlenstoff ungelöste Theil wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig leicht rein erhalten; er stellt weisse, schwach fluorescirende Blätter dar, welche bei 242° (uncorrigirt) schmelzen, leicht sublimirbar sind und eine bei 186° schmelzende Pikrinsäureverbindung geben. Diese Eigenschaften passen auf das von Graebe und Glaser entdeckte Carbazol.

Die Analyse bestätigt es als solches :

0,2197 Grm. Substanz gaben 0,6988 CO₂ und 0,110 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,23	86,74
H	5,39	5,56
N	8,38	—

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt ist wohl auf eine geringe Verunreinigung durch einen Kohlenwasserstoff zurückzuführen.

Auch gegen Chromsäure in essigsaurer Lösung zeigte es dasselbe Verhalten, welches Graebe beobachtete. Ein Versuch, mit übermangansaurem Kali zu oxydiren, gab ein eben so schlechtes Resultat. Besser scheint die Oxydation mit Brom in schwefelsaurer Lösung zu gelingen, wobei ein grasgrünes Oxydationsproduct entsteht, unter Entwicklung von viel Bromwasserstoffsäure und Schwefeldioxyd. Die Auffassung des Carbazols als Imidodiphenyl wird wahrscheinlich gemacht durch die Synthesen Graebe's einerseits, anderer-

seits durch die Darstellbarkeit eines Acetylproducts; zur Gewissheit wird diese Anschauung durch die Darstellung eines Nitrosoproducts, und in der That erhielt ich durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali in essigsaurer Lösung ein derartiges Product. Ueber die Oxydationsproducte, sowie das Nitrosoproduct und dessen Verhalten zu Reductionsmitteln werde ich seiner Zeit berichten.

Die in Schwefelkohlenstoff gelöste Hauptmasse wird von diesem durch Destillation getrennt, die rückständige Masse aus Alkohol umkrystallisirt, auf der Pumpe mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann in der vierfachen Menge Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuß einer bei 25 bis 30° gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt, erwärmt und die Pikrinsäureverbindung auskrystallisiren gelassen. Die Pikrinsäureverbindung wird mit Ammoniak zerlegt, der Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und zu der kochenden Flüssigkeit so lange Wasser zugefügt, bis sie sich schwach zu trüben anfängt; dabei ist ein Theil auf dem Boden zusammengeschmolzen, die trübe Lösung wird abgegossen. Dieser Proceß des Ausschmelzens wird mehrere Male wiederholt.

Der geschmolzene Theil zeigte gereinigt den Schmelzpunkt 92,5 bis 93° C. und wurde seiner geringen Menge halber nicht weiter untersucht.

Der nicht geschmolzene Theil wird aus verdünntem Alkohol in farblosen, nicht fluorescirenden Blättern erhalten, welche bei 103 bis 105° C. (uncorrigirt) schmelzen. Er ist außerdem in Eisessig, Essigäther, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 143 bis 144° C. (uncorrigirt).

Die Analyse ergab :

I. 0,1641 Grm. Substanz gaben 0,5644 CO₂ und 0,0857 H₂O.

II. 0,1767 " " " 0,6099 " " 0,0925 "

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden	
		I.	II.
C	94,38	93,74	94,03
H	5,62	5,8	5,81
	100,00	99,54	99,84.

Bei Oxydation mit Chromsäure und Eisessig giebt er gelbe Nadeln, welche die Laubenheimer'sche Phenanthren-reaction geben. Ebenso verhält er sich gegen Brom in ätherischer Lösung ganz so, wie diefs Limpricht und Hayduck angiebt, auch wird er von Salpetersäure in alkoholischer Lösung nicht angegriffen. Ich mufs daher den Körper für Phenanthren halten.

Wenn man den Alkohol von dem noch in Lösung befindlichen Theil der Pikrinsäureverbindung abzieht, erhält man aus der letzten Fraction einen in atlasglänzenden, bei 112 bis 113° schmelzenden Körper, vielleicht Fluoren. Es wurde nur eine geringe Menge erhalten.

Filtrat II. — Nach dem Abdestilliren des Benzols bleibt ein schon ziemlich rein aussehender Rückstand, welcher aus Eisessig umkrystallisirt und auf der Pumpe abgenutscht und mit Eisessig nachgewaschen, dann mit kaltem Ligoïn (Siedepunkt 70°) extrahirt und wieder auf der Pumpe abgesogen wird.

Der in Ligoïn nicht gelöste vollkommen weifse Rückstand wurde in Alkohol heifs gelöst und unter Wasserzusatz gekocht, um analog dem oben erwähnten Vorgehen leicht schmelzbare Partien zu entfernen. Die so erhaltenen Krystalle werden durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, wodurch man einen in Alkohol leichter löslichen Theil bald rein erhält, welcher bei 102 bis 104° schmilzt.

Der in Alkohol schwerer lösliche Theil wurde nicht rein erhalten.

Der in kaltem Ligroin gelöste Theil wird nach Abdestilliren desselben ebenfalls in sehr verdünntem Alkohol ausgeschmolzen und er enthält die Hauptmasse des unter Wasser schmelzenden Theils, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Er scheidet sich daraus in mikroskopischen, zu Warzen vereinigten Nadeln aus, die sich zuerst als einzelne Krystallinseln in der Flüssigkeit absetzen, bis diese endlich zu einem dicken Magma erstarrt. Die so gereinigte Substanz schmolz bei 95 bis 97° C.

Die bei 102 bis 104° schmelzende Substanz stellt weisse, schwach fluorescirende Blätter dar, welche in ihrem Aussehen so wie in ihrer Löslichkeit dem Phenanthren gleichen.

Die Analysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 93 bis 94 pC. und einen Wasserstoffgehalt von 5,72 bis 6,06 pC.

Folgende Analysen würden die Formel $C_{13}H_{10}$ wahrscheinlich machen :

- I. 0,1824 Grm. Substanz gaben 0,6229 CO_2 und 0,0995 H_2O .
 II. 0,1891 " " " 0,6486 " " 0,0998 "

	Berechnet für $C_{13}H_{10}$	Gefunden	
		I.	II.
C	93,97	93,14	93,59
H	6,03	6,06	5,90
	100,00	99,20	99,49.

Dieser Formel würden auch annähernd die Analysen eines Oxydationsproducts entsprechen, dessen Analysen ergaben :

- I. 0,1549 Grm. Substanz gaben 0,4486 CO_2 und 0,055 H_2O .
 II. 0,1158 " " " 0,3347 " " 0,0415 "

	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	79,6	78,98	78,82
H	4,08	3,94	3,98.

Dieses Oxydationsproduct erhält man leicht, wenn man den Kohlenwasserstoff in essigsaurer Lösung mit der theoretischen Menge Chromsäure in Eisessig erwärmt; wendet man

statt Chromsäure chromsaures Kali und Schwefelsäure an, so gelingt die Oxydation viel schwieriger und nach stundenlangem Kochen ist noch ein Theil des Kohlenwasserstoffes unverändert. Das Chinon kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden, bei Sublimation wird es größtentheils zersetzt. Es zeigte den Schmelzpunkt 205° , nach Sublimation 209° (uncorr.).

Bei der Schwierigkeit der Analyse, verursacht dadurch, dafs leicht ein Theil der Substanz unvollständig verbrannt durch den Apparat geht, und bei der geringen Differenz des Kohlenstoffgehalts, welche sich in den naheliegenden Formeln so kohlenstoffreicher Verbindungen zeigt, werden selbst bei geringen Verunreinigungen die Analysenresultate illusorisch.

Ich kann mich daher nicht definitiv für die Formel $C_{13}H_{10}$ oder $C_{14}H_{10}$ entscheiden und eben so wenig, ob der Kohlenwasserstoff frei von Phenanthren, oder ein Gemisch von Phenanthren mit Pseudophenanthren ist. Ich mufs mich deshalb darauf beschränken, die Aehnlichkeiten und Unterschiede, die der Körper, den ich in Händen hatte, dem Phenanthren gegenüber zeigte, zusammenzustellen.

Phenanthren : In alkoholischer Lösung durch Salpetersäure nicht angegriffen *).	Teilweise wenigstens angegriffen. Bildung gelbrother Producte.
---	--

Pikrinsäureverbindung: gelbroth, bei 144° schmelzend **).	orange, bei 141 bis 142° schmelzend.
--	---

Chinon : Zolllange Nadeln, bei 198° ***), bei 205° nach Gräbe; (unter theilweiser Zersetzung sublimirend) bei 202° (Hayduck).	Chinon. Kleine verfilzte Nadeln, bei $205-9^{\circ}$ schmelzend, unter theilweiser Zersetzung sublimirend.
--	--

— In Schwefelsäure dunkelgrün löslich.	dto.
--	------

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 205, Schmidt.

**) Dasselbst 5, 861, Gräbe.

***) Dasselbst 5, 933, Fittig und Ostermayer.

Chinon : In Salpetersäure dunkelroth löslich.

— In Natriumdisulfidlösung löslich.

Phenanthren mit Br in ätherischer Lösung giebt Krystalle, welche bei 98° unter Zersetzung schmelzen, indem sich $C_{14}H_9Br$ bildet, welches bei 63° schmilzt. [Limpricht und Hayduck *)].

Chinon : mit gelber Farbe löslich.

— sich nicht oder nur in geringer Menge lösend.

— mit Br in ätherischer Lösung behandelt giebt der Kohlenwasserstoff ein bei 94 bis 95° schmelzendes Bromadditionsproduct, das beim Schmelzen zersetzt wird und in eine bei 83° schmelzende Substanz übergeht.

Beim Kochen mit Alkohol verwandelt sich das Additionsproduct in gelbe Nadeln, welche bei 250° schmelzen.

Löst man das bei 94 bis 95° schmelzende Product einige Wochen an der Luft liegen, so bleibt es äußerlich scheinbar unverändert, hat sich aber unter Verlust von Bromwasserstoff in die bei 83° schmelzende Substanz verwandelt.

Die Laubenheimer'sche Reaction geben beide Chinone, doch ist die Farbennuance eine verschiedene.

Der oben erwähnte, bei 94 bis 97° schmelzende Körper ergab bei der Analyse Resultate, welche zur Formel $C_{14}H_{10}$ führen.

I. 0,1244 Grm. Substanz gaben 0,4278 CO_2 und 0,065 H_2O .

II. 0,1264 " " " 0,4375 " " 0,0649 "

	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Gefunden	
		I.	II.
C	94,38	93,79	94,39
H	5,62	5,8	5,7
	100,00	99,59	100,09.

Aus dem zum Waschen verwendeten Eisessig erhält man durch Abdestilliren eine Partie, welche gereinigt bei 96° schmilzt und wohl mit der eben erwähnten identisch ist.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 532.

Filtrat III. Es besteht aus dem in kaltem Benzol löslichen Theile der in Essigäther löslichen Masse. Die Benzollösung wurde mit einer heifs gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt und die Pikrinsäureverbindung fractionirt auskrystallisiren gelassen. Die ersten Fractionen mit Ammoniak zerlegt, aus Alkohol umkrystallisirt geben nun in kalter alkoholischer Lösung mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt eine Pikrinsäureverbindung, aus der man einen Kohlenwasserstoff rein isoliren kann. Derselbe stellt weisse glänzende grofse, nicht fluorescirende Blätter dar, welche bei 115° schmelzen. Die Analysen der geschmolzenen Substanz ergaben folgende Resultate :

- I. 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,7112 CO₂ und 0,1086 H₂O.
 II. 0,2286 " " " 0,7837 " " 0,1208 "
 III. 0,2111 " " verloren 0,1087 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	94,15	93,47	93,49	—
H	5,84	5,81	5,87	5,74
	99,99	99,28	99,36.	

Die Pikrinsäureverbindung dieses Kohlenwasserstoffs bildet sich schon beim Zusammengiefsen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen beider Componenten, schmilzt bei 147° und krystallisirt in hellrothen Nadeln.

Bei Oxydation mit Chromsäure und Eisessig giebt der Kohlenwasserstoff ein Chinon von gelber Farbe, welches bei 170° C. schmilzt und sehr schlecht sublimirt, in Alkohol und besonders in Benzol schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Es wäre möglich, dafs dieser Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem, den Gräbe *) aus dem Chrysochinon durch Destillation desselben über Natronkalk erhielt, doch fehlen über

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 782.

denselben. Noch nähere Daten. Ich bezeichne diesen Körper als *Pseudophenanthren*.

Von Phenanthren und ähnlichen Kohlenwasserstoffen, mit denen das Pseudophenanthren verwechselt werden könnte, unterscheidet es sich ausser durch den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs auch durch den des Chinons, der mit keinem der bekannten Chinone stimmt, und ferner durch die Bildung der Pikrinsäureverbindung beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen beider Componenten; eine Erscheinung, die von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen nur bei Naphtalin und Pyren auftritt.

Aus den letzten Fractionen der Pikrinsäureverbindung konnte kein reiner Körper isolirt werden.

Der Rückstand, welcher bleibt, nachdem der in Essigäther gelöste Theil auf die eben beschriebene Weise behandelt wurde, wird mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, durch welchen nur sehr geringe Mengen gelöst werden, der ungelöste Theil aus Eisessig umkrystallisirt, auf der Pumpe damit gewaschen und in heissem Toluol gelöst, woraus er sich beim Erkalten in atlasglänzenden Blättern abscheidet; oder besser man reinigt ihn durch Ueberführung in die rothe Pikrinsäureverbindung, zerlegt diese und sublimirt, wobei man schwach fluorescirende Blätter vom Schmelzpunkte 245° C. erhält.

Die Analyse ergab :

- I. 0,2099 Grm. Substanz lieferten 0,6666 CO₂ und 0,1025 H₂O.
 II. 0,2029 " " " 0,6436 " " 0,100 "

	Berechnet für C ₁₂ H ₈ N	Gefunden	
		I.	II.
C	86,23	86,61	86,5
H	5,39	5,42	5,47.

Die Substanz ist, wie ich mich durch umständliche Vergleiche überzeugte, Carbazol. Gräbe und Glaser *) geben

*) Diese Annalen **163**, 343.

hierfür den Schmelzpunkt 238° C. und für die Pikrinsäureverbindung 182° C. an, ich fand 245° C. und 186° C. Der Angabe Gräbe's und Glaser's entgegen konnte ich, wenn auch nur bei der sublimirten Substanz und da nur in geringem Mafse, doch Fluorescenz beobachten. Eine Methode zur Gewinnung des Carbazols wurde von seinen Entdeckern nicht angegeben, aus dem Gesagten ergibt sich eine solche. Das Rohanthracen wird mit Essigäther extrahirt, filtrirt, der Essigäther abdestillirt und der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt, der in Schwefelkohlenstoff ungelöste Theil wie oben angegeben gereinigt. Mir gelang es so, aus 5800 Grm. Rohanthracen 150 Grm. Carbazol zu isoliren.

Die Untersuchung des englischen Rohanthracens ergab im Ganzen ähnliche Resultate, nur wurden einige Körper isolirt, welche im anderen (wohl nur der geringen Menge des in Untersuchung gezogenen Materials halber) nicht gefunden wurden, doch waren dieselben auch hier in unzulänglicher Menge vorhanden.

Phenanthren wurde in sehr geringer Menge, Pseudophenanthren gar nicht gefunden. Im Filtrat I fand sich ein bei 130° C. schmelzender, in weissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirender Körper in äufserst geringer Menge (1 Grm. rein aus 5200 Grm. Rohanthracen), der aus der bei 300° destillirenden Partie isolirt wurde.

In der bei circa 360° destillirenden Partie findet sich ebenfalls ein Kohlenwasserstoff, der in kleinen farblosen Nadelchen krystallisirt, welche bei 165° schmelzen und etwas über den Schmelzpunkt erhitzt sublimiren; derselbe wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur sehr wenig angegriffen, wobei er sich lichtgrün färbt, beim Erwärmen löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, welche bei weiterem Erhitzen

fast schwarz wird und Wasser scheidet nun nichts mehr ab. Mit Pikrinsäure geht er eine bei 147° schmelzende, in feinen rothgelben Nadeln krystallisirende Verbindung ein. Auch mit concentrirter Salpetersäure färbt sich die Substanz grün und geht beim Erwärmen unter theilweiser Verharzung in Lösung; Wasser fällt daraus ein hellgelbes Nitroproduct. Die geringe Menge beider Substanzen verbot mir eine nähere Untersuchung.

Aus dem Filtrate II wurde aus einem in Alkohol schwerer löslichen Theile, indem derselbe aus Ligroin fractionirt krystallisirt wurde, eine Reihe von Fractionen erhalten, deren Schmelzpunkt von 189 bis 195° stieg. Dieselben stellen gelblichweiße Blätter dar, die keine Fluorescenz zeigen. Die gelbliche Färbung rührt von einer pulverigen eigelben Substanz (Chrysogen?) her, deren letzte Reste wegzubringen mir nicht gelang. Die Analysen dieses Kohlenwasserstoffs, den ich als *Synanthren* bezeichnen will, variiren von $93,3$ bis $94,1$ Kohlenstoff und $5,9$ bis $6,0$ Wasserstoff. Wenn mir auch eine vollkommene Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs nicht gelang, dürfte seine Formel doch, wie aus einem Bromproducte hervorgeht, $C_{14}H_{10}$ sein.

Seinerzeit hat Fritzsche *) einen Kohlenwasserstoff im Anthracentheer beobachtet, den er als Anthracen bezeichnete und welcher bei 193° schmolz; denselben bezeichnete er später als Phosen, während er einen bei 210 bis 212° schmelzenden Photen nannte und annahm, aus diesen beiden bestehe das Anthracen von Anderson, der diesen Namen wieder von einem bei 180° schmelzenden Körper, den Dumas und Laurent isolirten, entlehnte. Gräbe und Liebermann **) stellten Anthracen durch Reduction des Alizarins dar und

*) Chem. Centralblatt 1867, 449; 1868, 953; 1869, 408.

**) Daselbst 1868, 948.

Limpricht*) aus Chlorbenzyl. In beiden Fällen nun, so behauptet Fritsche, seien geringe Mengen von Phosen beigemischt. Es scheint mir nun wahrscheinlich, daß der Kohlenwasserstoff, der das Anthracen von Dumas und Laurent verunreinigte und den Fritsche als Phosen bezeichnet, mit dem Synanthren identisch ist. Fritsche's Beschreibung der Löslichkeit, des Schmelzpunktes, der äußeren Form, sowie die Schwierigkeit der Reindarstellung (auch Fritsche konnte ihn nicht rein bekommen) stimmen damit. Da mir wenig Material zur Verfügung stand und eine vollständige Reinigung durch Krystallisation und Sublimation nicht erreicht werden konnte, wurde die Substanz in Schwefelkohlenstoff gelöst und die auf ein Disubstitutionsproduct berechnete Menge Brom zugefügt. Bei Anthracen tritt in diesem Falle eine stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein und es bildet sich glatt Dibromanthracen; hier trat zuerst nur wenig Bromwasserstoffentwicklung ein und erst allmählig wird sie stärker, es scheint also zuerst eine Addition vor sich zu gehen, die dann einer Substitution Platz macht; auch bleibt das Product größtentheils in Schwefelkohlenstoff gelöst, während das Dibromanthracen fast momentan einen Krystallbrei bildet.

Das Bromproduct enthielt nebst Synanthrenbromür noch Anthracenbromür und wurde von diesem durch Auskochen mit Alkohol, in welchem letzteres fast unlöslich ist, getrennt, die in Lösung gegangenen Fractionen zeigten Schmelzpunkte von 175 bis 214° steigend, was auf eine geringe Beimengung von Dibromanthracen, vielleicht auch Dibrommethylantracen zurückzuführen ist, denn die Analysen gaben annähernd dieselben Resultate :

- I. 0,1823 Grm. Substanz 0,3359 CO₂ und 0,0423 H₂O.
II. 0,2213 " " 0,411 " " 0,0531 "

*) Chem. Centralblatt 1866, 930.

III. 0,1846 Grm. Substanz 0,342 CO_2 und 0,0455 H_2O .

IV. 0,2174 " " 0,398 " " 0,055 "

	Berechnet für		Gefunden			
	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2$	I. Schmp. 214°	II. 201-2°	III. 201-2°	IV. 175°
C	50,00	51,42	50,75	50,65	50,5	49,94
H	2,38	2,85	2,57	2,66	2,7	2,76.

Es lassen sich die Analysenresultate nur auf die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$ berechnen, was für den Kohlenwasserstoff die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ bedingen würde. Das Dibromsynanthren krystallisirt in hellgelben mikroskopischen Nadelchen, ist, wie es scheint, unzersetzt sublimirbar und schmilzt bei 175° C., ohne sich dabei zu zersetzen; erst bei bedeutend höherem Erhitzen tritt Bräunung ein. In Benzol und Theerölen ist es bedeutend leichter als das Anthracenbromür löslich. In Alkohol ist es in der Kälte wenig, in der Wärme bedeutend löslicher. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es allmählig in eine durch Wasser daraus fällbare zähe harzige Masse verwandelt, aus der kein krystallisirtes Product abgeschieden werden konnte; es zeigt also ganz bedeutende Abweichungen in seinem Verhalten und Eigenschaften im Vergleich mit Dibromanthracen.

Wenn man das Synanthren in essigsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt, so erhält man ein braunrothes Pulver, aus dem durch Umkrystallisiren kein reines Product erhalten werden konnte; unterwirft man es der Sublimation, so erhält man Anthrachinon und viel Kohle. Oxydirt man das Bromproduct auf dieselbe Weise, so erhält man neben viel sehr reinem Anthrachinon einen in der Eisessiglösung bleibenden Körper von blafsgelber Farbe, der durch Wasser gefällt und aus Aether, in dem er schwer löslich ist, gereinigt wird. Er zeigt ein chinonartiges Verhalten, schmilzt bei 240 bis 250°, ist schlecht sublimirbar, also jedenfalls nicht Anthrachinon. Anthracencarbonsäure wurde nicht erhalten.

Der geringen Menge an Substanz halber ist die Untersuchung des Synanthrens noch sehr lückenhaft geblieben und ich muß mich vor der Hand mit obigen Angaben begnügen, welche zum mindesten nebst einigen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs seine Existenz und seine Verschiedenheit von Anthracen und Methylanthracen beweisen.

In dem Maße, als es mir gelingt, von Carbazol, Pseudophenanthren, Synanthren und anderen Kohlenwasserstoffen Material zu gewinnen, werde ich die Untersuchung dieser Körper fortsetzen.

So viel wird schon jetzt klar, daß die Anzahl der im Anthracentheer enthaltenen Körper eine ungleich größere ist, als man bis jetzt kennt, und daß von ihnen ein Theil leicht löslicher und nieder schmelzender sich um das Phenanthren gruppiren, während andere schwer lösliche, höher schmelzende im eigentlichen Anthracentheer vorkommen.

Zum Schlusse will ich noch, um einen kurzen Ueberblick über die Trennung der hier besprochenen Substanzen zu geben, eine Tabelle, die dieselbe schematisch veranschaulicht, beifügen :

Anthracen (roh) mit Essigäther extrahirt. Löslicher Theil.

In kaltem Alkohol löslich Carbazol, Phenanthren, Fluoren, Kohlenwasserstoffe bei 130°	In kaltem Benzol löslich Kohlenwasserstoff bei 104; bei 97° Synanthren	In heissem Benzol löslich Anthracen, Pseudophen- anthren	In Benzol unlöslich Carbazol
In CS ₂ unlöslich Carbazol	In kaltem Eis- essig löslich Kohlenwst. bei 97°	In verdünntem Alkohol unlös- lich Anthracen	In verdünntem Alkohol löslich Pseudophen- anthren
In CS ₂ löslich Phenanthren, Fluoren, Kw. bei 130°	In kaltem Eis- essig und Li- groin unlöslich Kohlenwst. bei 104° Synanthren	In kaltem Benzol löslich Anthracen, Pseudophen- anthren	In Benzol unlöslich Carbazol
Pikrinsäureverbindung I. Fraction Phenanthren — K. b. 130°	In kaltem Eis- essig und Li- groin unlöslich Kohlenwst. bei 104° Synanthren	In verdünntem Alkohol unlös- lich Anthracen	In verdünntem Alkohol löslich Pseudophen- anthren
III. Fraction Fluoren — K. b. 130°	In kaltem Eis- essig und Li- groin unlöslich Kohlenwst. bei 104° Synanthren	In kaltem Benzol löslich Anthracen, Pseudophen- anthren	In Benzol unlöslich Carbazol

Zweite Mittheilung.

Ueber Carbazol.

Nachdem ich nach der Methode, die ich im ersten Theile dieser Abhandlung beschrieb, das Carbazol gewonnen und gereinigt hatte, schien es mir von Interesse, diesen Körper zu studiren, wenigstens so weit mein Material reichte.

Gräbe und Glaser *) sind es, die das Carbazol zuerst auffanden und daraus höchst interessante Derivate, wie das Carbazolin und Hydrocarbazol darstellten. Gräbe **) stellte es synthetisch dar durch Ueberleiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren, und hielt in Folge dieser Bildungsweise die Formel :

für wahrscheinlich, ohne sich definitiv dafür zu entscheiden ***).

Mir schien eine pyrogenetische Synthese ebenfalls nicht volle Beweiskraft zu besitzen, umsoehr, da einige Reactionen gegen die obige Formel zu sprechen schienen. So steht die Bildung einer Pikrinsäureverbindung bei einem Imidproduct vereinzelt da, so spricht dagegen die schwierige Bildung eines Acetylproducts und besonders die Bildung eines Mono- und Dinitrocarbazols bei Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung, wo doch die Bildung eines Nitrosoproducts zu erwarten war nach dem Schema :

wie es Heintz †) für die Einwirkung von HNO_2 auf Imide aufstellt. A. Baeyer ††) bestätigt in seiner Arbeit über Bildung von Nitrosokörpern diese Erfahrung, so dafs seitdem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 12.

) Dasselbst **5, 376.

***) Diese Annalen **163**, 343.

†) Dasselbst **138**, 300.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 682.

die Einführbarkeit einer Nitrosogruppe als Characteristicum für Imidkörper betrachtet wird.

Außer der früher angeführten Formel eines Diphenylimids wären noch folgende Formeln denkbar :

Die erstere würde ganz gut die schwere Angreifbarkeit des Carbazols durch Natronkalk, Aetzkali und Zinkstaub sowie alle Reductionsmittel erklären und würde die Möglichkeit der Bildung eines Nitrosoproducts ausschließen. Die zweite Formel würde die Bildung eines Nitrosokörpers bedingen, scheint mir aber eben auf Grund der anderen angeführten Reactionen nicht zulässig, da durch Reductionsmittel die leichte Bildung von :

statthaben und bei Destillation über Zinkstaub sich Diphenyl bilden müßte, was beides nicht der Fall ist. Wenn nun so diese Formel ausgeschlossen ist, mußte ich danach trachten, einen Nitrosokörper darzustellen, um die erste Formel zu beweisen.

Der Versuch ergab, daß in alkoholischer Lösung beim Einleiten von salpetriger Säure sowohl wie auch bei Einwirkung derselben im nascirenden Zustande aus KNO_2 und Essigsäure die Bildung eines Gemisches von Nitroproducten statthabe. Verschiedene Versuche zeigten mir, daß die Bildung der Nitrosoproducte wesentlich von den Bedingungen des Versuches abhängt und daß besonders zwei Methoden zur glatten Darstellung zu empfehlen sind.

I. Versuch. — Es wurden 3 Grm. gepulvertes Carbazol mit 80 Grm. Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04 erhitzt und in die 70 bis 80° warme Flüssigkeit allmähig 9 Grm. KNO_2 in

20 Grm. Wasser gelöst eingetragen, wobei das Auftreten rother Dämpfe möglichst vermieden wurde. Hierauf wurde circa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, bis das in der Flüssigkeit suspendirte, halb veränderte Carbazol sich in eine braungelbe, am Spiegel der Flüssigkeit sich ansammelnde geschmolzene Masse verwandelt hat. Nach dem Erkalten filtrirt man ab und krystallisirt die gut gewaschene Masse aus Alkohol (95 pC.) um.

Man erhält so goldgelbe Nadeln, welche, wenn schlecht ausgewaschen wurde, mit sehr vielen Blättchen von Carbazol untermischt sind; sie davon zu reinigen darf man nur mit Schwefelkohlenstoff extrahiren, welcher das Nitrosocarbazol sehr leicht löst und das Carbazol ungelöst zurückläßt. Aus der essigsauren Lauge krystallisirt fast nichts mehr aus.

II. Versuch. — Es werden 3 Grm. Carbazol mit 60 Grm. Aether und circa 60 bis 70 Grm. Essigsäure (spec. Gewicht 1,04) übergossen und nun successive trockenes KNO_3 eingetragen. Die Zersetzung des KNO_3 findet durch so verdünnte Essigsäure in der Kälte nur sehr langsam statt und in dem Masse, als dieß geschieht, verschwindet allmählig das in Aether schwer lösliche Carbazol. Sobald alles Carbazol in ätherische Lösung gegangen ist, setzt man etwas Eisessig zu, um die Entwicklung von HNO_3 zu beschleunigen. Die Reaction ist beendet, sobald eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung beim Verdunsten des Aethers nur gelbe Nadeln und keine Blätter mehr zurückläßt; so lange letzteres noch der Fall ist, müssen kleine Parteen von KNO_3 eingetragen werden. Das Verhältniß von 1 Theil Carbazol auf 3 Theile KNO_3 genügte bei wiederholten Versuchen stets zur Beendigung der Reaction. Nachdem man mittelst des Scheidetrichters die ätherische Lösung von der Essigsäure getrennt hat, scheidet erstere beim Abdunsten des Aethers große gelbe Spießse ab, welche zerrieben, mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol (95 pC.) umkrystallisirt werden. Wendet man statt Eisessig zur Freimachung der letzten Reste von HNO_3 Chlor-

wasserstoffsäure an, so erhält man kein reines Product mehr, sondern es bleibt dann in Alkohol ein blaugrüner Körper ungelöst, der wahrscheinlich den Körpern, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure oder Schwefelsäure und Brom auf Carbazol entstehen, analog zusammengesetzt ist. Das auf diese Weise erhaltene Product ist Nitrosocarbazol und dieses ist nach der zweiten Methode, wenn nicht zu viel KNO_2 zugesetzt und ordentlich gewaschen wurde, das einzige Product; sonst bilden sich im ersteren Falle Nitroproducte nebenbei, im letzteren Carbazol, indem beim Auflösen in Alkohol eine geringe Menge Säure genügt, um das gebildete Nitrosoprodukt wieder zu zersetzen.

Die Analysen waren, da der Körper mit oxydirenden Substanzen in Berührung leicht verpufft, wobei aller Stickstoff auf einmal entwickelt wird, sehr schwierig auszuführen. Es wurde daher der Kohlenstoffgehalt durch Analysen im Bayonetrohr und der Wasserstoffgehalt für sich bestimmt.

Kohlenstoffbestimmung.

I.	0,1475	Grm. Substanz	gaben	0,3947	CO_2 .
II.	0,1634	"	"	0,4388	"
III.	0,1466	"	"	0,3945	"

Wasserstoffbestimmung.

I.	0,1584	Grm. Substanz	gaben	0,0595	H_2O .
II.	0,198	"	"	0,075	"

Stickstoffbestimmung.

I.	0,2423	Grm. Substanz	lieferten	30,6	CC. Stickstoff bei 21°C .
				und 747	MM. Druck = 0,03416819 Grm. Stickstoff.
II.	0,243	Grm. Substanz	lieferten	30,8	CC. Stickstoff bei 20°C .
				und 749,5	MM. Druck = 0,0346798 Grm. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	I.	II.	III.
C	73,47	72,98	73,24	73,39
H	4,08	—	4,18	4,20
N	14,28	—	14,1	14,27
O	8,16	—	—	—
	<hr/> 99,99.			

Das Nitrosocarbazol $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{N}=\text{N}=\text{O}$ stellt zolllange goldglänzende flache Nadeln von rein gelber Farbe dar, welche im Haarröhrchen bei 82° (uncorr.) schmelzen, ohne sich zu zersetzen. Beim Sublimiren tritt größtentheils Zersetzung ein.

Auf Platinblech erhitzt brennt die Substanz unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle ruhig ab. Sie ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Kälte schon reichlich löslich, in Eisessig, Benzol und besonders in Alkohol in der Hitze bedeutend löslicher als in der Kälte, weshalb am besten Alkohol zum Umkrystallisiren verwendet wird.

Interessant ist, dafs der Körper mit einiger Vorsicht aus Eisessig umkrystallisirt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, während diefs, wie schon erwähnt, aus Alkohol, der mit Essigsäure angesäuert ist, nicht geschehen kann.

Was sein Verhalten gegen Reagentien betrifft, so stimmt dieses mit der obigen Structurformel überein. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt tritt eine dunkelrothe Färbung ein und auf Wasserzusatz fällt der Körper scheinbar unverändert, erwärmt man aber die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so tritt bei Wasserzusatz jener oben erwähnte blaugrüne Niederschlag auf.

In Salpetersäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, in alkoholischer Lösung, mit Salpetersäure versetzt, wird er zuerst grün, beim Erwärmen roth und Wasser fällt gelbe Nitroproducte, wahrscheinlich des Carbazols, indem die NO-Gruppe eliminirt wird.

In Schwefelsäure löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen im Wasserbade in Blaugrün übergeht. Salpetrige Säure entweicht. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der in Wasser theilweise mit grüner Farbe löslich ist; diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien schmutzig violett. Es ist jedenfalls derselbe Körper, der aus Carbazol mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht, nur in reinerem Zustande.

Durch Kochen mit Wasser wird das Nitrosocarbazol fast nicht angegriffen, beim längeren Erhitzen mit Alkohol oder wässrigem Alkohol wird die NO-Gruppe eliminirt, unter Rückbildung von Carbazol, auf Säurezusatz erfolgt diese Zersetzung

schon beim einmaligen Aufkochen; eine Zersetzbarkeit, die ihren Grund wohl in dem so schwach basischen Charakter des Carbazols hat, wie sie ja O. Fischer *) durchweg bei Nitrosaminen, welche ein Säureradical enthalten, beobachtet hat.

Mit alkoholischer Kalilauge färbt sich das Nitrosocarbazol blutroth, welche Färbung durch Erwärmen noch vermehrt wird. Von wässriger Kalilauge wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt ebenfalls rothe Farbe, aber schwächer auf und gleichzeitig bildet sich eine asphaltartige Masse, während auf Zusatz von HCl Kohlensäure entweicht.

Durch wässriges sowie alkoholisches Ammon wird keine Veränderung bewirkt.

Durch Natriumamalgam wird der in Alkohol gelöste Körper zuerst roth, allmähig scheidet sich ein schmutzig-weißser Niederschlag ab; durch zeitweiligen Salzsäurezusatz wird die Reaction beschleunigt. Das gereinigte Product erwies sich als Carbazol. Ebenso erhält man bei Reduction mit Zinn und Salzsäure Carbazol, ebenso durch Schwefelammonium. Auch bei Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wurde bis jetzt nur Carbazol erhalten, ohne dafs es gelang, auch nur die partielle Bildung einer Hydracinverbindung zu beobachten; eine Erfahrung, welche O. Fischer ebenfalls bei seinen ein Säureradical enthaltenden Nitrosaminen machte.

Die Liebermann'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure konnte nicht beobachtet werden, wohl nur wegen der durch Schwefelsäure bewirkten, sogleich eintretenden grünen Färbung.

Bildung, Analyse und Verhalten bezeichnen also den besprochenen Körper als Nitrosocarbazol, womit nebst dem übrigen Verhalten des Carbazols wohl als erwiesen betrachtet werden kann, dafs dieses als Imidodiphenyl $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{N-H}$ aufzufassen sei. Die verhältnißmäfsig leichte Rückbildung von Carbazol ist durch den indifferenten Charakter desselben, der es auch verhindert mit Säuren Salze zu geben und die Bildung des Acetylproducts so schwierig macht, erklärt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 463; **10**, 959.