säure u. s. w.) in dem Innern der Vegetabilien entsteht, eine Veränderung, durch welche sie sich alle in einen und denselben Körper, das Terpentinöl, umwandeln, indem sie 2 Aeq. Sauerstoff gegen 1 Aeq. Wasserstoff austauschen; man hätte dann:

In keinem Fall findet diese Bildung, wenn die erwähnten Säuren durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das Oel entstehen, während des Ausfließens des Terpentins durch den Zutritt der Luft statt; denn wenn dieser, zuerst ziemlich flüssig, nach und nach sich verdickt, und auf dem Stamme des Baumes selbst Pinin- oder Pimarsäure absetzt, so rührt dieß von der Verflüchtigung eines Theils Oel her, welches die aufgelöste Säure zurückläßt.

Es wäre nicht ohne Interesse, auszumitteln, in wie weit die folgende Bemerkung gegründet ist, daß nämlich die Coniferen, welche, wenn ich mich so ausdrücken kann, isomorph und aus isomorphen elementaren Gefäßen gebildet sind, alle eine und dieselbe Verbindung, das Terpentinöl, erzeugen, und daß jede Art außerdem einen von dem der anderen Arten verschiedenen, aber damit isomeren Körper producirt.

(Annal. de chim. et de phys. T. LXXII. p. 383.)

Ueber verschiedene Verbindungen des Anthracen's; von *Demselben*.

In einer früheren Abhandlung über das Pyren habe ich
20 die Analogie zwischen dieser Verbindung und dem Anthracen

(Paranaphtalin) dargethan und die Gründe angegeben, welche mir für die Existenz eines, mit dem salpetrigsauren Pyrenase isomeren salpetrigsauren Anthracenase oder Anthracenese zu sprechen scheinen. Bei Untersuchung eines Erdharzes, wo ich 5 — 6 Grm. Anthracen erhielt, suchte ich diese salpetrigsaure Verbindung darzustellen, um sie näher studiren zu können; ich erhielt dabei gleichzeitig mehrere andere Verbindungen, deren Untersuchung indefsen, da ich nur mit ganz geringen Mengen von Material arbeiten konnte, der Bestätigung bedarf.

Um diese verschiedenen Verbindungen darzustellen brachte ich 4 — 5 Grm. Anthracen nur einige Momente mit Salpetersäure zum Sieden; es bildete sich, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, auf der Oberfläche der Säure eine gelbröthliche Schichte, in welcher man mit bloßem Auge kleine krystallinische Nadeln unterscheiden konnte.

Die feste Materie wurde, nach Entfernung der Salpetersäure mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit Aether behandelt und das Ganze auf ein Filter gebracht. Der Rückstand A wurde mit Aether gewaschen. Die Auflösung wurde verdampft und mit sehr wenig Aether behandelt; dieser liefs eine Materie B zurück und löste eine orangerothe Materie C auf. Zur Gewinnung der letzteren verdampfte man die Auflösung und behandelte den Rückstand zum zweiten Male mit sehr wenig Aether, der dann verdunstet wurde. Der Rückstand war weich, wurde aber, beim Austreiben von allem Aether, fest.

Um die Materie B zu reinigen wurde sie zuerst mit etwas kaltem Aether gewaschen, dann mit hinreichend Aether zum Sieden erhitzt, um den größten Theil aufzulösen; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzte sich die Materie B als gelbes, kaum krystallinisches Pulver ab.

20 Die Materie A, die sich bei der ersten Behandlung nicht

aufgelöst hatte, wurde zuerst mit Aether gewaschen, dann in viel siedendem Aether aufgelöst; beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzten sich kleine gelbe Nadeln ab.

Diese 3 Verbindungen lassen sich also durch Aether von einander trennen, indem B sehr leicht, C ein wenig und A schwierig darin auflöslich ist.

B. Binitrite d'anthracenèse.

Diese Verbindung ist orangegelb, geruchlos, unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt eines kaum krystallinischen Pulvers absetzt; Aether löst sie leichter auf; sie schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, aus langen Nadeln bestehenden Masse.

Beim Erhitzen in einer kleinen Röhre entwickelt sich eine Substanz, auf die ich wieder zurückkommen werde, und die sich in leichten etwas gelb gefärbten Flocken verdichtet. Erhitet man rasch, so zersetzt sie sich plötzlich, unter Verbreitung eines röthlichen, von dichtem braunen Rauche begleiteten Scheins; in der Röhre bleibt viel Kohle zurück.

Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe; Wasserzusatz schlägt daraus eine flockige Materie nieder.

Von einer siedenden alkoholischen Kalilösung wird sie zersetzt; die Flüssigkeit ist braunroth gefärbt und lässt auf Zusatz von Säuren eine braune, der Ulminsäure ähnliche Substanz fallen.

0,200 gaben 0,468 Kohlens. u. 0,062 Wasser.

0,100 — 8 C. C. Stickgas bei 15° u. 0^m, 760 = 7,55 C. C.
bei 0° = 9,56 pCt.

Man erhält hieraus:

			berechn.	gefund.
80 At. Kohlenstoff . .	2292,6	—	64,20	— 64,70
20 — Wasserstoff . .	124,8	—	3,49	— 3,44
8 — Sauerstoff . .	800,0	—	22,51	— 22,30
4 — Stickstoff . . .	354,0	—	9,80	— 9,56
	3571,4	—	100,00	— 100,00.

Das Aeq. des Anthracen's ist, nach seiner Dampfdichte, $C_{30} H_{24}$. Die vorstehende Verbindung entsteht daher auf folgende Art:

Das Anthracen und Pyren, die unter sich isomer und in so vielen Beziehungen sich ähnlich sind, geben mit Salpetersäure zwei ebenfalls isomere Verbindungen; die Pyren-Verbindung hat indessen die Formel $C_{14} H_{10} O + N_2 O_3$.

Die beiden salpetrigen Verbindungen sind indessen sehr verschieden: die des Pyrens ist in kochendem Alkohol schmelzbar, in Alkohol und Aether unlöslich und durch Schmelzen nicht krystallisirbar.

Das Pyren und Anthracen lassen sich durch folgendes Verhalten von einander unterscheiden.

Man erhitzt eine sehr geringe Quantität davon auf einer Glasplatte bis zum Schmelzen. Ist es Anthracen so entwickelt sich ein krystallinischer Rauch, der sich theilweise in Schnuppen auf der Glasplatte absetzt; beim Pyren ist der Rauch nicht krystallinisch.

C. *Trinitrite hydraté d'anthracénise.*

Dieser Körper ist orangeroth, harzartig, leicht schmelzbar und in Aether löslich. In mäßiger Wärme zersetzt er sich, unter Entwicklung von sauren Dämpfen und eines krystallinischen Sublimats; es bleibt viel Kohle zurück. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre zersetzt er sich wie die vorhergehende Verbindung.

0,336 gaben 0,630 Kohlensäure und 0,110 Wasser. Diefs entspräche:

			berechn.		gefund.
30 At. Kohlenstoff	. .	2292,6	—	51,2	— 51,8
24 — Wasserstoff	. .	150,0	—	3,4	— 3,0
15 — Sauerstoff	. . .	1500,0	—	33,5	— „
6 — Stickstoff	. . .	531,0	—	11,0	— „
		4473,6	—	100,0.	

Ich habe den Stickstoffgehalt dieser Verbindung aus Mangel an Materie nicht ausgemittelt. Die Berechnung wurde nach der Formel $C_{30} H_{24} + 3 N_2 O_5$ gemacht, wornach es eine Verbindung von Anthracen mit 3 At. Salpetersäure oder besser noch, den anderen Verbindungen dieser Art analog, ein wasserhaltiges, salpetrigsaures Anthracenis, $C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_5 + 3 H_2 O$ wäre.

A. Nitrite d'Anthracénise.

Diese Verbindung ist gelb, bei ziemlich hoher Temperatur schmelzbar, erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen Nadeln bestehenden Masse, entwickelt beim anfangenden Schmelzen einen Rauch, der sich, ähnlich wie bei einem vor dem Löthrohr geschmolzenen Antimonkügelnchen, darauf naddelförmig absetzt. Ich weifs nicht, ob es in diesem Fall unverändert sublimirt. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre verbrennt es.

Es ist in Alkohol und kochendem Aether etwas auflöslich; beim Erkalten krystallisirt es in kleinen durch 2 Spitzen begränzten Prismen. Aus der Auflösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser gefällt. Durch eine heifse weingelartige Kalilösung wird es leicht zersetzt.

0,210 gaben 0,549 Kohlens. u. 0,072 Wasser.

20 ★ 0,100 — 5 C. C. bei 20° u. 0,767 oder
4,68 C. C. bei 0° und 0m 760 = 5,9 pCt.

Man erhält hiernach :

		berechn.	gefund.
30 At. Kohlenstoff. . .	2293	— 72,6 —	72,3
18 — Wasserstoff . .	112	— 3,5 —	3,8
6 — Sauerstoff . . .	600	— 18,3 —	18,0
2 — Stickstoff . . .	177	— 5,6 —	5,0
	3182	— 100,0 —	100,0

was einem salpetrigsauren Anthracenis, $C_{30}H_{18}O_3 + N_2O$, entspricht.

Nitrite hydraté d'anthracénos.

Die von der Reinigung der 3 vorhergehenden Verbindungen herrührenden intermediären Producte wurden mehrere Stunden mit Salpetersäure im Sieden erhalten, bis nemlich die Auflösung vollkommen war.

Die erkaltete Flüssigkeit war nach 24 Stunden mit durchsichtigen, fast farblosen Nadeln erfüllt. Diese wurden herausgenommen und die davon abgossene Salpetersäure mit Wasser vermischt, wo sich ein Niederschlag bildete, der zu den Nadeln gethan wurde. Das Ganze wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Diese Verbindung, welche ich *nitrite d'anthracénos* nenne, ist schwach gelb gefärbt, unlöslich im Wasser, weniger löslich im Alkohol und Aether als die vorhergehenden. Sie ist schmelzbar, krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Wenn man sie im Schmelzen erhält, so entwickelt sie, wie die anderen salpetrigsauren Verbindungen, eine flockige, krystallinische Materie und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre zersetzt sie sich unter Lichtentwicklung.

0,190 gaben 0,463 Kohlens. u. 0,062 Wasser.

0,120 — 6 C. C. Stickgas bei 20° u. 0, = 761.

★ oder 5,6 C. C. bei 0° u. 0^m, 76 = 5,8 pCt.

Dieses giebt:			berechn.	gefund.
30 At. Kohlenstoff	. . .	2293	— 67,8 —	67,4
18 — Wasserstoff	. . .	112	— 3,3 —	3,6
8 — Sauerstoff	. . .	800	— 23,7 —	23,2
2 — Stickstoff	. . .	177	— 5,2 —	5,8
		3382	— 100,0 —	100,0.

Diese Verbindung läßt sich als wasserhaltiges salpetrigsaures Anthracenose $C_{30} H_{18} O_3 + N_2 O_3 + H_2 O$, betrachten.

Vergleicht man diese Formel mit der des salpetrigsauren Anthracenis, so sieht man, daß dieses 1 Aeq. Wasserstoff verloren und dafür 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen hat. Das Wasser ist in der Verbindung geblieben:

Anthracénuse.

Unter dem Namen *Paranaphtales* habe ich eine Verbindung beschrieben, die man erhält, wenn man Anthracen mit Salpetersäure kocht, zur Trockne verdampft und den Rückstand sublimirt. Ich hielt dieses sublimirte Produkt für ein unmittelbares Resultat der Einwirkung der Salpetersäure; die Analyse, welche ich vor einigen Jahren mitgetheilt habe, war mit einem Produkte angestellt, das von einer raschen Zersetzung des Gemenges der vorhergehenden Körper, die ich damals nicht kannte, herrührte. Die Art der Darstellung dieses Produktes konnte über die Richtigkeit seiner Analyse, die mir 80 und 81 pCt. Kohlenstoff gegeben hatte, Zweifel lassen; ich habe es daher reiner zu erhalten gesucht.

Ich habe hierzu das Anthracen vollkommen in salpetrigsaures Anthracenos verwandelt; dieses wurde, nach dem Trocknen, in eine Schale von 2—3 Zoll Durchmesser gebracht, letztere mit einer anderen gleich großen Schale, die etwas Wasser enthielt, bedeckt und das untere Gefäß langsam erhitzt: es sublimirten Nadeln von Anthracénuse, die von Zeit zu Zeit herausgenommen wurden. Diese zuerst

weißen Nadeln färbten sich, gegen Ende der Operation gelb; sie müssen, um sie rein zu haben, mit Aether gewaschen werden, der eine gelbe harzartige Materie auflöst.

I. 0,200 gaben 0,577 Kohlens. u. 0,062 Wasser

II. 0,200 — 0,574 — u. 0,063 „

Dies entspricht:

				berechn.	gefund.	
					I.	II.
30 At. Kohlenstoff	2203	—	79,61	—	79,77	79,35
14 — Wasserstoff	87	—	3,03	—	3,44	3,49
5 — Sauerstoff	500	—	17,36	—	16,19	17,16
				2680	100,00	100,00

Diese Verbindung läßt sich als Anthracen betrachten, worin 5 Aeq. Wasserstoff durch 5 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind.

Nach dem Versuch würde die Zahl der Atome des Wasserstoffes eher 16 als 14 seyn, man muß indessen in Betracht ziehen, daß die Quantität des Wasserstoffes einerseits sehr gering ist und daß ich anderseits nur sehr wenig Materie angewendet hatte. Beides trägt zur Vermehrung der relativen Anzahl der Wasserstoffatome bei.

Die salpetrigsauren Verbindungen des Anthracenes und *Anthracenis* entwickeln beim gelinden Erhitzen, eine Materie, die gerade so sublimirt wie Anthracenus. Es bleibt noch auszumitteln ob dabei immer dieselbe Verbindung erzeugt wird.

Chloranthracénèse.

Chlor zersetzt das Anthracen langsam unter Entwicklung von Salzsäure; wenn die Einwirkung vollkommen seyn soll, muß dieser Kohlenwasserstoff gepulvert und auf einer flachen, in einer weithalsigen Flasche stehenden Schale dünn ausgebreitet seyn.

Man läßt das Gas 48 Stunden lang mit dem Anthracen in Berührung und erhitzt, um das Anthracen aufzulösen, das neue Produkt zuerst mit wenig, dann mit viel Aether zum Sieden. Beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen setzen

sich nach und nach längliche etwas gelbe Blättchen von Chloranthracensäure ab.

Diese Verbindung ist schmelzbar und sublimirt unverändert.
0,1685 gaben 0,422 Kohlensäure und 0,057 Wasser.

Dies entspricht :

	berech.	gefunden.
30 At. Kohlenstoff . .	69,4	69,25
20 — Wasserstoff . .	3,7	3,80
4 — Chlor . . .	26,9	26,95
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00.

Sie ist Anthracen, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind, was mit der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas im Einklang steht.

Salpetrigsaure Verbindungen des Chrysen's.

Ich habe gezeigt, daß das Chrysen mit Salpetersäure eine Verbindung liefert, deren Formel $C_{12}H_6O + N_2O_3$ ist. Ich versuchte mit dem Reste, der mir davon übrig geblieben war, durch überschüssige Säure noch andere Verbindungen darzustellen. Durch längeres Kochen mit dem dreifach bis vierzigfachen Gewicht Säure löste er sich endlich auf, und bei Zusatz von Wasser zu der Säure schlug sich eine flockige, schön orangegelbe Materie nieder, die gewaschen und getrocknet wurde.

0,300 gaben 0,625 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,119 — 14 C. C. Stickgas bei 20° und 0,mm765 oder
10,3 C. C. bei 0° und 0,mm 76 = 11,8 pCt.

Hieraus erhält man:

	berechn.	gefunden.
12 At. Kohlenstoff . .	58,22	57,6
3 — Wasserstoff . .	2,00	2,3
2 — Stickstoff . . .	11,24	11,8
4½ — Sauerstoff . .	28,54	28,3
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0.

Nimmt man die Formel des Chrysen's doppelt, so läßt sich das Nitrite de chrysénase als ein Binitrite de chrysénèse, $C_{24} H_{12} O_4 + 2 N_2 O_3$, betrachten und die Formel des letzteren würde alsdann $C_{24} H_{10} O_5 + 2 N_2 O_3$ oder ein Binitrite de chrysénise seyn.

Ich gestehe indessen, daß eine einzige Analyse nicht hinreicht, um diese Formel festzustellen. Diese neue Verbindung hat überdies mit dem Nitrite de chrysénase viele Aehnlichkeit; es ist nur orangegelb, während das letztere orangeroth ist.

Das Anthracen giebt, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, eine Reihe von Verbindungen, in welchen der Wasserstoff entzogen und durch sehr verschiedene Mengen von Sauerstoff und Stickstoff ersetzt ist; das Anthracénus selbst ist nicht durch gewöhnliche Substitution entstanden, denn es ist ein Produkt der Zersetzung des salpétrigsauren Anthracenos durch höhere Temperatur.

Ihre Formeln sind folgende; das zweite Glied darin ist unbekannt.

Arthracène	$C_{30} H_{24}$.
Nitrite d'anthracénase	$C_{30} H_{22} O + N_2 O_3$.
Binitrite d'anthracénese	$C_{30} H_{20} O_2 + 2 N_2 O_3$.
Trinitrite d'anthracénise	$C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_3 + 3 H_2 O$.
Nitrite d'anthracénise	$C_{30} H_{16} O_3 + N_2 O_3$.
Nitrite d'anthracénose	$C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3 + H_2 O$.
Anthracénuse . . .	$C_{30} H_{14} O_5$.
Chloranthracénèse . .	$C_{30} H_{10} Cl_4$.

(Annal. de chimie et de phys. T. LXXII pag. 415)