Diparabrombenzylamin gebildet, aber leider wurde der wässerige Auszug ohne Untersuchen verloren.

Durch Kochen des Parabrombenzylbromids mit Kaliumsulfocyanat wurde Parabrombenzylsulfocyanat $C_6H_4BrCH_2SCN$ erhalten; eine nicht sehr gut ausgeführte Analyse gab S 13.08 anstatt S 14.03. Es bildet weisse, oft 5 Cm. lange Bänder, die aus aneinanderklebenden Nadeln bestehen, hat einen starken und unangenehmen Geruch, schmilzt bei 25° und ist in Alkohol sehr löslich. Der ausserordentlich niedrige Schmelzpunkt macht das Reinigen der Verbindung sehr schwierig.

Eine ausführlichere Darlegung der in dieser Abhandlung kurz gegebenen Resultate wird in den „Proceedings of the American Academy. Boston U. S. 1877“ erscheinen.

Die Derivate des Parabrombenzylbromids werden, besonders in ihrem Verhalten beim Erhitzen und gegen Natrium, im hiesigen Laboratorium noch weiter untersucht werden, und wir hoffen, die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft bald mittheilen zu können.

Harvard-Universität, Cambridge, Verein. Staat. v. Nord-Amerika,
6. Juni 1877.

310. W. Hammerschlag: Einige Bromderivate des Anthracens. (Eingegangen am 21. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Wiederholung der Graebe-Liebermann'schen Arbeit über gebromte Anthracene, schien es mir von Interesse, zu untersuchen, wie weit sich die Bromirung des Anthracens durch Einwirkung von Brom auf bereits gebromtes Anthracen, bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, treiben lässt, und ob man vielleicht so zu dem Perbromanthracen gelangen könne. Ich habe jedoch gefunden, dass auf diese Weise die Substitution bei dem Hexabromanthracen ihr Ende erreicht, und werde ich nachstehend die Resultate meiner Arbeit kurz mittheilen.

Als Ausgangskörper diente mir das von Graebe und Liebermann zuerst dargestellte Tetrabromanthracen. Dasselbe wurde unter einer Glasglocke mehrere Tage lang Bromdämpfen ausgesetzt. Die ursprünglich lebhaft gelben Nadeln werden schmutzig weiss und leicht zu Pulver zerfallend. 82 Gr. Tetrabromanthracen lieferten so 137.5 Gr. Produkt, was sehr gut zur Aufnahme von 4Br stimmt. Der Körper ist Tetrabromanthracentetrabromid.

Zur Reindarstellung wird die Substanz mit Aether gewaschen, der eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Körpers auflöst und ein weisses Pulver zurücklässt. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln

schwer löslich, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, der ungefähr 1 pCt. seines Gewichts davon aufnimmt. Bei dem Verdunsten der heiss gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhält man deutlich ausgebildete, farblose Prismen, die bei ungefähr 212° schmelzen und sich dabei zersetzen. Eine Brombestimmung dieses Körpers ergab 79.6 pCt. Brom und $C_{14}H_6Br_8$ verlangt 79.8 pCt.

Erhitzt man $C_{14}H_6Br_8$ so lange auf ca. 230° , bis keine Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff mehr entweichen, so entsteht Pentabromanthracen.

Um es rein zu erhalten, löst man das Schmelzprodukt mehrmals aus Benzol um. Man erhält so einen pulverförmigen, gelben Körper, der unscharf bei 212° schmilzt und nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Das Pentabromanthracen ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Weinessig, leicht löslich in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Zwischen 2 Uhrgläsern sublimiert es in moosartigen Formen. Die Analyse lieferte 69.4 pCt. Br, berechnet für $C_{14}H_5Br_5$ 69.8 pCt. Br.

Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt geht das Pentabromanthracen in Tribromanthrachinon über. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in den höheren Homologen des Benzols und in Eisessig, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Es sublimiert in breiten, glatten Nadeln und schmilzt bei $365^{\circ} C$.

Behandelt man Tetrabromanthracentetrabromid mit alkoholischem Natron, so tritt schon bei geringem Erwärmen auf dem Dampfbade eine ziemlich heftige Reaction ein und es entsteht Hexabromanthracen. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; am besten krystallisiert man es aus bei $130-160^{\circ}$ siedender Naphta um, wo man es in seideglänzenden, goldgelben Nadeln erhält. Es sublimiert in federfahnenähnlichen, goldgelben Nadeln und schmilzt noch nicht bei $370^{\circ} C$. Die Brombestimmung gab 73.0 pCt. Br, für $C_{14}H_4Br_6$ berechnen sich 73.6 pCt.

Längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt, nimmt das Hexabromanthracen kein Brom mehr auf, sondern bleibt völlig unverändert. Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, erhält man aus dem Hexabromanthracen das Tetrabromanthrachinon.

Dieser Process verläuft quantitativ. Bei einer Probe lieferten 4.9 Gr. $C_{14}H_4Br_6 = 3.97$ Gr. $C_{14}H_4Br_4O_2$, berechnet 3.94 Gr. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und scheidet sich immer wieder als Pulver aus; nur aus Schwefelkohlenstoff konnte es in kleinen, gelben Nadeln erhalten werden. Bei der Sublimation erhält man breite, dünne Nadeln resp. Blätter mit stark eingeschnittenen Rändern, die bei 370° noch nicht schmelzen. Eine Analyse ergab 61.1 pCt. Br und die Formel $C_{14}H_4Br_4O_2$ verlangt 61.06 pCt.

In der Hoffnung, vielleicht ein Tetraoxanthrachinon zu erhalten, schmolz ich das Tetrabromanthrachinon mit Natronhydrat; ich erhielt jedoch einen Farbstoff, der, durch Umkrystallisation aus Toluol gereinigt, sich als reines Alizarin erwies. Daneben waren auch geringe Mengen eines nichtfärbenden Körpers entstanden, der bei dem Auskochen mit Toluol zurückblieb, jedoch der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Höchst a. M., Laborat. d. Herren Meister, Lucius u. Brüning.

311. H. Vohl: Der Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers.

(Eingegangen am 23. Juni.)

R. Fresenius hat in seinem Aufsatz: „Schwefelwasserstoff in alkalischen Sauerlingen“¹⁾ meine Aeusserung: „Ein Wasser, welches neben kohlensauren Alkalien, sowohl Eisenoxydul gelöst, wie auch Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, lässt eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht zu“, als eine unrichtige bezeichnet.

Hr. Fresenius scheint demnach den Eisenoxydhydratgehalt der Birresborner Quelle übersehen zu haben. Auch ist der mir von ihm gemachte Vorwurf „einer Blossstellung“ unbegründet.

Es ist ja eine bekannte Thatsache, welche durch neuere Erfahrungen nicht alterirt, sondern bestätigt wurde, dass in alkalischen Sauerlingen sehr geringe Spuren von Schwefelwasserstoff vorkommen können und selbst auch dann, wenn sie Eisen in der Form von doppelt kohlensaurem Eisenoxydul enthalten. Niemals aber findet man denselben in Quellen, welche auch nur Spuren von Eisenoxydhydrat enthalten.

Bei allen alkalischen Sauerlingen, bei welchen Spuren von Schwefelwasserstoff mit Sicherheit nachgewiesen wurden, kam das Eisen nur als doppelt kohlensaures Eisenoxydul vor.

Die von Herrn Fresenius aufgeführten Citate beweisen eben dieses vollständig und sind keineswegs dazu angethan, die Richtigkeit meiner Angaben in irgend einer Weise zu alteriren oder in Frage zu stellen.

Bezüglich des Schwefelwasserstoffgehaltes des Birresborner Mineralwassers sucht Hr. Fresenius den Beweis für die Richtigkeit seiner Angabe dadurch zu erbringen, dass er jene Quelle mit anerkannten Schwefelwässern und Thermen vergleicht.

Herr Fresenius führt nämlich weiter an, dass die Quellen zu Aachen, Burtscheid und Landeck neben doppeltkohlensaurem Natron,

¹⁾ Diese Berichte X, S. 686.