

ausgeführt, dass ich jetzt schon genauere Angaben darüber machen könnte. — Ebenso bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, die den oben beschriebenen Platinsalzen zu Grunde liegenden Basen in grösserer Menge darzustellen.

Freiburg, 20. Februar 1875.

## 72. C. Liebermann und G. von Rath: Ueber Anthracen- und Anthrachinoncarbonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seitdem durch Berthelot die von Harnitzky angegebene Bildung von Säurechloriden aus Phosgen und gewissen Kohlenwasserstoffen widerlegt ist, ist die von Graebe und dem Einen von uns bewerkstelligte Synthese der Anthracencarbonsäure das einzige Beispiel der directen Wirkung des Chlorkohlenoxyds in diesem Sinne geblieben. Es schien daher von Interesse Anthracencarbonsäure nach einer der zur Darstellung aromatischer Säuren allgemeiner üblichen Methoden herzustellen, und ihre Eigenschaften mit denen der aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd erhaltenen Säure zu vergleichen.

Wir haben dazu den Weg von der Sulfosäure durch das Nitril gewählt und das gewünschte Resultat erzielt.

Anthracen wurde bei möglichst niedriger Temperatur — um möglichst viel Monosulfosäure zu erhalten — mit Schwefelsäure digerirt; die in Kalisalze verwandelten Sulfosäuren ohne weitere Trennung mit ihrem gleichen Gewicht völlig entwässerten Blutlaugensalzes gemischt und in kleinen Antheilen aus kleinen, fast vollständig von dem Gemisch angefüllten Glasretorten destillirt. Dies Verfahren lieferte die verhältnissmässig beste, obwohl immerhin sehr spärliche Ausbeute an einem orangegelben, beim Erkalten erstarrenden Destillat, welches neben dem Nitril noch Anthracen enthielt. Da beide Verbindungen sich nur schlecht trennen liessen, wurde die Masse direct mehrere Tage lang mit alkoholischem Kali bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Die vom Alkohol befreite und filtrirte Flüssigkeit liess durch Salzsäure eine Säure in gelben Flocken niederfallen. Die Ausbeute daran betrug, offenbar weil ein grosser Theil des Materials bei der Temperatur der Blutlaugensalzesmelze zerfällt, höchstens 5 pCt. vom angewendeten Anthracen.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz durch Digestion mit kohlensaurem Baryt in ihr leichtlösliches Baryumsalz übergeführt; hierbei blieb eine geringe Menge eines schwerlöslichen Baryumsalzes, vielleicht der Dicarbonsäure angehörig, zurück. Die wiedergefällte Säure wurde mehrmals in derselben Weise behandelt, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Anthracencarbon- säure  $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ .

Anthracencarbon- säure ist in Wasser unlöslich; in Benzol schwer, in Aether, Eisessig und Alkohol leichter löslich. Aus letzterem Mittel wird sie beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen allmählig in hü- schen, gelben Nadeln abgeschieden; bei schnellerem Eindampfen hingegen scheidet sie sich fast amorph aus.

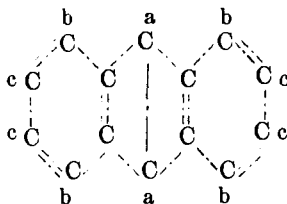
Die Säure zersetzt die Carbonate und bildet meist leichtlösliche Salze. Das Baryum- und Kalksalz trocknen zu amorphen, schwachgelblichen Massen ein, welche bei  $130^0$  wasserfrei sind und dann die Zusammen- setzung  $(C_{14}H_9 \cdot CO_2)_2Ca$  und  $(C_{14}H_9 \cdot CO_2)_2Ba$  haben. Das schwererlösliche Bleisalz wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Bleizuckerlösung in Flocken gefällt. Das Baryumsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, dagegen verliert das Ammoniaksalz beim Verdunsten seine Base. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren, je nach der Reinheit, grünlich bis blau; aus von jedem Stich in's Gelbe freien Salzlösungen wird die Säure aber immer mit gelber Farbe gefällt.

Beim Erhitzen der Anthracencarbon- säure mit Natronkalk, oder ihres Kalk- oder Barytsalzes für sich entsteht Anthracen, welches durch Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin identificirt wurde.

So weit gleicht die Säure und ihre Salze im Aeusseren, der Zu- sammensetzung und Zersetzung der von Graebe und Liebermann auf anderem Wege erhaltenen. Ein kleiner Unterschied zeigt sich beim Krystallisiren der Säuren aus Alkohol, insofern die früher bekannte beim Verdunsten des Alkohols in langen Nadeln erscheint.

Bei der bisher geringen Bekanntschaft mit den Monosubstitutions- produkten des Anthracens schien es von Interesse zu entscheiden, ob die beiden Anthracencarbon- säuren identisch oder isomer seien, indem leterenfalls die Möglichkeit isomerer Monosubstitutionsprodukte des Anthracens allgemein geschlossen werden muss.

Die gegenwärtig wohl allgemein angenommene Constitution des Anthracens nach dem Schema:



würde drei Reihen isomerer Monosubstitutionsproducte (in a, b und c) zulassen.

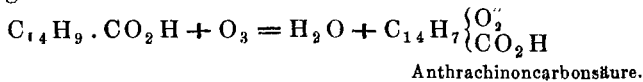
Unsere Versuche haben nun die Isomerie unserer Säure mit der Gräbe-Liebermann'schen ergeben.

Die wesentlichen Unterschiede sind folgende:

Die Gräbe-Liebermann'sche Säure schmilzt bei 206° und geht dabei — aber theilweis schon bei 150° — unter Kohlensäureentwicklung in Anthracen über. Unsere Säure wird meist erst bei 220—230° weich und schmilzt unregelmässig gegen 260°. Dabei ist, selbst wenn die Temperatur längere Zeit auf 280° erhalten wird, keine stärkere Gasentwicklung bemerkbar. Bei höherer Temperatur sublimirt die Säure vollkommen unzersetzt in hübschen, orange gelben Nadeln, welche dieselbe Eigenthümlichkeit des Schmelzens zeigen, in verdünntem Ammoniak löslich sind, und daraus durch Säuren wieder gefällt werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert die Gräbe-Liebermann'sche Säure Anthrachinon. Unsere Säure giebt davon nur Spuren und oxydirt sich im Uebrigen zu Anthrachinoncarbonsäure<sup>1)</sup>. Es ist bemerkenswerth, dass ein Ueberschuss des Oxydationsmittels die Anthrachinoncarbonsäure stark angreift und die Ausbeute beträchtlich vermindert.

Die Oxydation der Anthracencarbonsäure verläuft nach der Gleichung:



Die Anthrachinoncarbonsäure ist in warmem Eisessig oder Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in stark glänzenden, derben, gelblichen Säulen, welche allmählig nachdunkeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 282—284°. Ihre bei 130° wasserfreien Baryt- und Kalksalze haben die Zusammensetzung  $(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba}$  und  $(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ca}$ , sind schwerer löslich als die entsprechenden Salze der Anthracencarbonsäure und scheiden sich beim Eindampfen krystallinisch aus; das Bariumsalz erscheint unter dem Mikroskop in längeren Nadeln, das Calciumsalz in kleinen Schuppen. Das Bleisalz fällt durch Bleizuckerlösung. Mit Zinkstaub und Kali erhält man eine, der bekannten des Anthrachinons ähnliche Farbenreaction. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure grösstentheils unzersetzt, bei höherer Temperatur dagegen zerfällt sie in Anthrachinon und Kohlensäure, ebenso zerlegen sich ihr Kalk- und Barytsalz bei trockner Destillation.

<sup>1)</sup> Bei einer aus unreinem Anthracen dargestellten Säure ergab die Oxydation zum Theil orange gelbe, in Ammoniak unlösliche Nadeln, welche sich durch Eigenschaften und Analyse als Phenanthrenchinon erwiesen. Es geht hieraus hervor, dass das dem Anthracen beigemischte Phenanthracen ebenso wie jenes und zwar eine sehr ähnliche Carbonsäure bildet, welche sich genau wie die Gräbe-Liebermann'sche Anthracencarbonsäure zum Chinon ihres Kohlenwasserstoffs oxydirt. Von weiterer Verfolgung derselben wurde Abstand genommen, da wir erfuhren, dass die Untersuchung des Phenanthracens auch in dieser Richtung im Laboratorium des Herrn Graebe in Angriff genommen ist.

Diese Anthrachinoncarbonsäure scheint identisch mit derjenigen zu sein, welche Weiler<sup>1)</sup> und Fischer<sup>2)</sup> bei der Oxydation des (aus Ditolylmethan und -äthan dargestellten) Methylanthracens erhielten.

Eine Anthrachinoncarbonsäure lässt sich auch direct aus der Anthrachinonsulfosäure durch das Nitril darstellen.

Die angegebenen Eigenschaften der beiden isomeren Anthracencarbonsäuren erklären sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass die durch Chlorkohlenoxyd entstehende Säure die Carboxylgruppe in a, die aus Anthracensulfosäure dargestellte dieselbe Gruppe in b oder c hat. Wird eine Säure von der erstgenannten Constitution oxydirt, so muss Kohlensäure austreten, weil die Chinonsauerstoffe an die Kohlenstoffatome a treten: bei letzterer kann sich die Oxydation der Kohlenstoffatome in a ohne Verdrängung der an b oder c befindlichen Gruppe vollziehen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

### 73. C. Liebermann: Ueber Trimethylhexaoxydiphenyl.

E. Fischer beschreibt S. 158 dieser Berichte in einer Mittheilung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörolignon und Hydrocörolignon eine Verbindung von der Formel  $C_{15}H_{14}O_6$ , welche nach dem Verfasser sich um 1 Atom C vom Cörolignon unterscheidet und deren Entstehungsweise und Constitution Fischer nicht erklären zu können angiebt.

Hrn. Fischer ist es wohl entgangen, dass ich dieselbe Verbindung schon früher ebenso dargestellt und in meiner Abhandlung über Cörolignon (Ann. 169, 248) beschrieben habe. Ich bin dabei zu der Formel  $C_{15}H_{14}O_6$  gelangt, zu der auch Fischer's Analysen annähernd stimmen, so dass sich die Verbindung vom Cörolignon nicht um C, sondern um  $CH_2$  unterscheidet. Die Schwefelsäure hat also einfach, wie auch schon von mir angegeben, ein Methoxyl in Hydroxyl verwandelt.

Ferner habe ich gezeigt, dass nur die leichte Oxydirbarkeit der Substanz daran Schuld ist, dass man sie im Chinon- statt im Hydrochinonzustand, also  $C_{15}H_{14}O_6$  statt  $C_{15}H_{16}O_6$  erhält. Fischer hat vielleicht den Hydrochinonzustand  $C_{15}H_{16}O_6$  reiner erhalten; seine Verbindung unterscheidet sich dann um  $CH_2$  vom Hydrocörolignon. In diesem Zustand enthält die Verbindung, wie ich zeigte, drei durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome. Die von mir vermu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1186.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst VII, S. 1196