

189. Otto Fischer: Ueber Methylantracen und einige Verbindungen desselben.

(Aus dem chem. Univ.-Lab. zu Strassburg.)

(Eingeg. am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor kurzem haben Weiler und ich¹⁾ mitgetheilt, dass sowohl Dimethylphenylmethan, wie auch -äthan sich in der Hitze zu Methylantracen condensiren.

Wenn man Methylantracen in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, so erhält man, wie früher schon erwähnt, nicht Methylanthrachinon, sondern die bei 283^o schmelzende Anthrachinoncarbonsäure, welche beim Erhitzen mit Natronkalk, Anthrachinon giebt.

Eine mit Letzterer wohl identische Säure wurde kürzlich von Liebermann und von Rath²⁾ beim Oxydiren der Anthracencarbonsäure erhalten.

Löst man aber Methylantracen in überschüssigem Alkohol, setzt darauf gew. conc. Salpetersäure zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt durch Oxydation des Alkohols bekanntlich eine lebhaftere Reaction ein. Man lässt den Alkohol von selbst bis auf ungefähr ein Drittel abdampfen und giesst dann ein wenig Wasser zu. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, den man mit Wasser gut auswäscht, die abfiltrirte Lösung versetzt man mit Wasser, um den Rest des in Lösung befindlichen Körpers zu erhalten.

Der Körper war nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol stickstofffrei und löste sich nicht in Kalilauge; er wurde als Methylanthrachinon erkannt. Man reinigt Letzteres am Besten durch Sublimation. Es giebt nämlich ein gelbes Sublimat von dünnen, astförmig verzweigten Nadeln oder von Blättchen.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₁₅	81.08	80.79	80.6
H ₁₀	4.50	4.49	4.6
O ₂	14.42		
	<hr/> 100.00.		

Das Methylanthrachinon schmilzt bei 162 — 163^o. Es löst sich ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich krystallinisch oder in kleinen, gelben Nadelchen ab. Mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt giebt es die Liebermann'sche Anthrachinonreaction.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1186 und 1196.

²⁾ Diese Berichte VIII, 248.

Wenn man Methylanthrachinon in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom in eine Röhre einschliesst und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so erhält man eine gut krystallisirende Bromverbindung, welche mit Aetzkali auf 180—200° geschmolzen einen Alizarin ähnlichen Farbstoff giebt.

Am Besten erhält man Letzteren aus der Sulfosäure. Man erhitzt zu diesem Zwecke Methylanthrachinon mit dem 5—6fachen Gewicht von rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 250—270°, giesst die noch nicht ganz erkaltete Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt oder mit Kreide, kocht mehrere Male die schwerlöslichen Baryt- oder Kalksalze mit Wasser aus und filtrirt vom abgeschiedenen schwefelsauren Baryt oder Kalk ab. Die Lösung des Kalk- oder Barytsalzes zersetzt man mit kohlensaurem Kali und verdampft die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes zur Trockne. Schmilzt man nun dieses Kalisalz mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, so nimmt die Schmelze alsbald die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze an. Salzsäure fällt den Farbstoff in gelbbraunen Flocken. Man reinigt ihn am Besten durch Sublimation. Er sublimirt beim Erhitzen über 200° in rothen Büschelchen. Oder man krystallisirt mehrere Male aus Alkohol und aus Aceton um, und man erhält auch in dieser Weise den Körper rein.

Der Analyse des Körpers gemäss ist derselbe Methylalizarin.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₅	70.87	71.12
H ₁₀	3.94	3.83
O ₄	25.19	—
	<hr/> 100.00.	

Leider konnte der geringen Menge wegen nur eine Analyse ausgeführt werden. Das Methylalizarin löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; Kalk und Barytsalze erzeugen damit blaue Niederschläge.

Der Schmelzpunkt wurde bei 250—252° gefunden¹⁾. Das Methylalizarin färbt mit Eisen oder Thonerde gebeizte Baumwolle dem Alizarin sehr ähnlich und ist auch seinem sonstigen Verhalten gemäss dem Letzterm sehr ähnlich. So hat auch Hr. Kundt, welcher die Güte gehabt hat das Methylalizarin optisch zu untersuchen, keinen irgend wie erheblichen Unterschied zwischen den Absorptionsspektren gefunden, welche beide Substanzen, in alkoholischem Kali gelöst, zeigen. Es muss daher dahingestellt bleiben, ob das Methylalizarin gewöhnliches Alizarin beigemengt enthält, welches leicht beim Schmelzen mit Kali durch Abspaltung der Methylgruppe entstehen könnte.

¹⁾ Den Schmelzpunkt des ganz reinen Alizarins fand ich in Uebereinstimmung mit Liebermann (vergl. d. Ber. VIII, 381, Anmerk. sub 3) bei 275—277°.