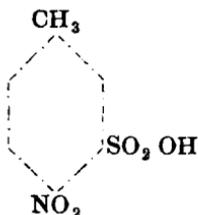


so bleibt für die zweite von uns aufgefundenene Modification nur die Formel



übrig.

Wir werden unsere Versuche fortsetzen und hoffen die neue Säure in Protocatechusäure verwandeln zu können. Diese Umwandlung ist möglich, wenn obige Formel die Constitution unserer Säure ausdrückt, und wenn ferner die gewöhnlich für die Protocatechusäure angenommene Formel richtig ist.

274. F. R. Japp u. G. Schultz: Ueber das Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einigen neueren technisch-chemischen Lehrbüchern¹⁾ findet sich die Angabe, dass Rohanthracen einen Kohlenwasserstoff Parannaphtalin von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9 \cdot CH_3$ (Methylanthracen) enthalte. Die Quelle, aus der diese Notiz geschöpft, ist die alte Untersuchung von Dumas und Laurent²⁾ aus dem Jahre 1832. Spätere Forschungen³⁾ haben jedoch dargelegt, dass die genannten Chemiker mit unreinem Anthracen gearbeitet haben, dass also dem von ihnen beschriebenen Kohlenwasserstoff Parannaphtalin die Formel $C_{14}H_{10}$ zukommt. Seit dem Jahre 1832 ist kein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}$ unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen gefunden worden.

Vor einiger Zeit haben nun J. Weiler⁴⁾ und O. Fischer⁵⁾ fast gleichzeitig zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$ erhalten, welche von ihnen als identisch erkannt wurden. Den Eigenschaften nach dem Anthracen sehr ähnlich unterscheiden sie von diesem sich wesentlich dadurch, dass sie bei der Oxydation eine sehr charakteristische Säure (Anthrachinon-Carbonsäure) liefern, während bekannt-

¹⁾ Ch. Girard et G. de Laire: *Traité des dérivés de la houille*, p. 84; A. Wurtz: *Progrès de l'industrie des matières colorantes*, p. 16.

²⁾ *Ann. chim. et phys.* [3] L, 187.

³⁾ Wir verweisen auf die Einleitung zu der Abhandlung von Gräbe und Liebermann über Anthracen und Alizarin *Annalen Suppl.* VII, 258.

⁴⁾ *Diese Berichte* VII, 1185.

⁵⁾ *Diese Berichte* VII, 1195.

lich das Oxydationsprodukt des Anthracens einer weiteren Einwirkung der Chromsäure Widerstand leistet. Kurz nach den von Weiler und Fischer gemachten Entdeckungen gelang es Liebermann ¹⁾ aus dem Emodin und der Chrysophansäure mit Zinkstaub Methylantracén zu gewinnen, dessen Identität gleichfalls durch die daraus dargestellte Säure festgestellt wurde. Neuerdings glückte es dem Einen ²⁾ von uns denselben Kohlenwasserstoff unter den Zersetzungsprodukten des Terpentins durch starke Hitze aufzufinden, und wurde gelegentlich dieser Untersuchung die Vermuthung ausgesprochen, dass das Methylantracén im Steinkohlentheer enthalten sein müsse. Diese Vermuthung hat nunmehr ihre Bestätigung erhalten, indem es uns gelungen ist diesen Kohlenwasserstoff als einen Begleiter des Phenanthrens und Anthracens aufzufinden.

Zu unserer Untersuchung bedienten wir uns eines Phenanthrenrohmaterials, welches Hr. Greiff in Riehl bei Cöln uns bereitwilligst zur Verfügung gestellt hatte. Dasselbe war durch fractionirte Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zum grössten Theil von Anthracen befreit und schliesslich im Dampfstrom destillirt worden. Beim Umkrystallisiren der geschmolzenen bräunlichen Masse aus Alkohol erhielten wir neben Anthracen der Hauptsache nach Phenanthren. Die dunkelen Mutterlaugen enthielten jedoch neben Phenanthren einen über 360° siedenden Körper, welcher sich bei der näheren Untersuchung als Methylantracén erwies. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in gelben, bei 190° schmelzenden Blättchen, welche (besonders nach dem Schmelzen) eine schöne grüne Fluorescenz zeigten. Die gelbe Farbe konnte selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht entfernt werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigte der gelbe Körper gegen Natrium. Erhitzt man die Substanz mit Natrium, so nimmt sie eine rothe Farbe an. Der entstandene rothe Körper wird von Benzol, Aether oder Alkohol aufgenommen. Bei zu starkem Erhitzen geht die rothe Farbe in eine bräunliche über, während theilweise Zersetzung eintritt. Der unveränderte Kohlenwasserstoff besitzt nun in alkoholischer Lösung eine röthliche Fluorescenz und wird durch Wasser in röthlichen Flocken gefällt. Ein ganz gleiches Verhalten gegen Natrium zeigte das aus Terpentinsöl erhaltene Gemenge von Methylantracén und Anthracen. Wir zweifeln nicht, dass die gelbe Beimengung (Fritz'sches Chrysozen?) bei dieser Reaction eine Rolle spielt.

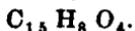
Bei der Oxydation der aus Steinkohlentheer gewonnenen Methylantracens erhielten wir die Anthrachinon-Carbonsäure, welche alle Eigenschaften der von Weiler, Fischer, Liebermann und

¹⁾ Annalen 188, 168 u. 169.

²⁾ Diese Berichte X, 117.

G. vom Rath beschriebenen Substanz besass. Sie wurde aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure in gallertartigen, dem Thonerdehydrat gleichenden Flocken gefällt, welche jedoch nach dem Kochen leicht abfiltrirt werden konnten. Das Natronsalz war in einem Ueberschuss von Alkali schwer löslich. Die Säure war unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig. Sie sublimirte in langen, gelben, bei 282° schmelzenden Nadeln, welche dem Aensseren nach von Anthrachinon nicht zu unterscheiden waren, aber sich in Ammoniak mit röthlicher Farbe lösten.

Eine Analyse der sublimirten Säure führte zu der Formel



0.1759 Gr. Substanz gaben 0.4617 CO_2 und 0.0520 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$		Gefunden.
C_{15}	180	71.43	71.58
H_8	8	3.17	3.30
O_4	64	25.40	—
	<u>252</u>	<u>100.00</u>	

275. G. Schultz: Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Das von Hrn. F. R. Japp und mir in Arbeit genommene Material enthielt nur unbedeutende Mengen an Methylantracen. Es ist aber klar, dass man einen Kohlenwasserstoff, der in seinen physikalischen Eigenschaften dem Anthracen näher steht, als dem Phenanthren weniger in einem Phenanthrenrohmaterial, als in gereinigtem Anthracen erwarten darf. Sollte derselbe in grösseren Mengen im käuflichen sublimirten Anthracen enthalten sein, so würde dieser Umstand für die Fabrication künstlichen Alizarins nicht ohne Bedeutung sein. Bekanntlich wird der Gehalt an Anthracen durch die Ueberführung in Anthrachinon und Wägen des letzteren bestimmt. Diese Oxydation wird bei der Analyse jedoch in Eisessig mit Chromsäure vorgenommen, also unter anderen Bedingungen als die nachherige Darstellung des Anthrachinons im Grossen. Nun ist aber das Methylalizarin nach O. Fischer ¹⁾ ein ebenso guter Farbstoff wie das Alizarin; bei der Chinondarstellung entsteht Methylantrachinon neben Anthrachinon (also später Methylalizarin neben Alizarin), während bei der Analyse nur das Anthrachinon gewogen wird, da die Anthrachinon-Carbonsäure durch die Behandlung mit Alkalien in Lösung geht. Es würde daraus folgen, dass das Anthracen bei einem Gehalte an Methylantracen unter seinem Werthe bezahlt wird.

¹⁾ Diese Berichte VIII. 676.