

Das bei der Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat neben Dijodanilin gebildete Monojodanilin schmolz bei 64°. Eine Jodbestimmung lieferte 57.48 pCt. Jod (Ber. 57.99 pCt. J). Das prächtige Chloroplatinat hinterliess nach dem Glühen 22.67 pCt. Platin (Ber. 23.21 pCt. Pt).

Königsberg, 12. Januar 1878.

19. W. Hammerschlag: Anthrachinoncarbonsäure, Oxyanthrachinoncarbonsäure und Alizarincarbonsäure.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Anthrachinoncarbonsäure wurde bereits von verschiedenen Chemikern erhalten und beschrieben; jedoch scheint sie stets nur in so kleinen Mengen vorhanden gewesen zu sein, dass bis jetzt noch keine eingehendere Untersuchung derselben unternommen werden konnte und sind deshalb noch keine Derivate dieser Säure bekannt.

Wie Wachendorff und Zinke¹⁾ bereits erwähnten, findet sich bei der technischen Vorarbeitung von Anthracen in gewissen Produkten Methylantracen, resp. Methylantrachinon. Von diesem Methylantrachinon ausgehend, stellte ich eine grössere Menge Anthrachinoncarbonsäure dar und will ich nachstehend die bei der Untersuchung derselben bis jetzt erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

Anthrachinoncarbonsäure.

Dieselbe wurde auf folgende Weise erhalten. Das noch nicht ganz reine Methylantrachinon wurde in Eisessig aufgelöst und mit einem Ueberschuss von Chromsäure etwa 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Das erkaltete Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, ausgewaschen, die ausgewaschene Masse mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge ausgekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Anthrachinoncarbonsäure im molkenartigen, sehr voluminösen Zustande aus. Setzt man die Salzsäure nicht zur siedenden Lösung, sondern kalt zu, so hat der Niederschlag das Aussehen wie frisch gefällte Thonerde. Das so erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und zeigte alsdann folgende Eigenschaften.

In Bezug auf ihre Löslichkeit steht diese Säure dem Anthrachinon sehr nahe; das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, aus dessen heisser Lösung sie in langen, dünnen Nadeln krystallisirt, die vom Anthrachinon fast nicht zu unterscheiden sind. Sie schmilzt bei 280°, womit die Angaben von Weiler, O. Fischer, Liebermann und

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

v. Rath gut übereinstimmen. Die aus Eisessig krystallisirte Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{15}H_8O_4$.
C	71.22 pCt.	71.42 pCt.
H	3.51 -	3.17 -

Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in langen, gelben Nadeln, die ebenfalls bei 280° schmelzen und genau aussehen wie Anthrachinon. Zuweilen erhält man jedoch ein Sublimat, das in Alkalien unlöslich ist und aus Anthrachinon besteht. Bei einem Versuch, die in einem grossen kupfernen Schiffchen befindliche Säure in einem Verbrennungsrohr im Luftstrom zu sublimiren, erhielt ich ein Sublimat, das 89.9 pCt. Anthrachinon und gar keine Säure mehr enthielt. Zwischen zwei Uhrgläsern oder im Porzellantiegel erhält man jedoch ein von Chinon freies Sublimat. Am einfachsten erhält man aus der Säure das Chinon nach der von Liebermann angegebenen Weise, durch Sublimation über eine erhitzte Asbestschicht.

O. Fischer ¹⁾ führte die Anthrachinoncarbonsäure in das Chinon über durch Erhitzen mit Natronkalk.

Liebermann und v. Rath ²⁾ kamen jedoch auf diese Weise zu keinem Resultat und auch ich stellte den Versuch vergebens an. Der Grund davon ist sehr erklärlich, da, wie ich weiter unten zeigen werde, die Säure unter diesen Bedingungen in Oxyanthrachinoncarbonsäure übergeht und man Chinon höchstens als sekundäres Produkt erhalten kann.

Die Anthrachinoncarbonsäure löst sich in essigsäurem Natron und in oxalsäurem Ammoniak auf und wird aus ihrer Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. Ihre übrigen Eigenschaften fand ich mit den früheren Angaben vollkommen übereinstimmend.

Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Schmilzt man das Natriumsalz der Anthrachinoncarbonsäure mit 6 Theilen Aetznatron und hält ungefähr 6 Stunden auf 200° , so erhält man eine Farbschmelze, die man für gewöhnliche Alizarinschmelze halten könnte. Diese Erscheinung wurde schon von O. Fischer beobachtet, jedoch nicht weiter aufgeklärt. Diese Natronschmelze enthält gar kein Alizarin, sondern das Natronsalz der Oxyanthrachinoncarbonsäure. Löst man die Schmelze in Wasser auf und fällt die siedende Lösung mit Salzsäure, so erhält man eine aus schön orangegelben Flocken bestehende Fällung, die genau aussieht wie Alizarin. Der Körper unterscheidet sich jedoch von allen Oxyanthrachinonen sehr wesentlich dadurch, dass er in einer neutralen oder sauren Lösung von essigsäurem Natron oder oxalsäurem Am-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1196.

²⁾ Ebendas. VIII, 246.

moniak vollständig mit braunrother Farbe löslich ist, während die Oxyanthrachinone darin unlöslich sind. Er theilt diese Eigenschaft mit der Anthrachinoncarbonsäure und vermuthete ich deshalb sofort, dass ich es mit einer hydroxyilirten Carbonsäure zu thun habe. Die weiter unten folgende Analyse, sowie die Zusammensetzung des Barytsalzes beweisen die Richtigkeit dieser Annahme. Durch fraktionirte Fällung des Barytsalzes, sowie durch fraktionirte Lösung mit Toluol überzeugte ich mich von der Einheitlichkeit der Substanz. Ferner konnte ich durch mannigfache Abänderung der Bedingungen bei der Natronschmelze stets nur genau denselben Körper erhalten; ich mochte sehr wenig oder sehr viel Natron anwenden, 3 Stunden auf 180° oder 60 Stunden auf 250° erhitzen, immer mit demselben Erfolg.

Der mit Salzsäure gefällte Körper wurde in essigsaurem Natron gelöst und filtrirt. Auf dem Filter blieb nur ein geringer, in Alkalien unlöslicher Rückstand, der jedoch kein Chinon enthielt; wäre irgend ein Oxyanthrachinon bei der Schmelze entstanden, so hätte dasselbe auf dem Filter zurückbleiben müssen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse enthält stets noch etwas Asche. Um diese zu entfernen, löste ich den Körper in englischer Schwefelsäure und fällte wieder mit Wasser aus. Man erhält so ein sehr schön orangefarbenes Produkt vom Aussehen des Alizarins; dasselbe wurde, bei 150° getrocknet, der Verbrennung unterworfen.

0.271 Gr. Substanz gaben 0.658 Gr. CO_2 + 0.078 Gr. H_2O
 = 0.1793 Gr. C. + 0.0086 H = 66.16 pCt. C + 3.17 pCt. H.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})(\text{CO OH})\text{O}_2$ verlangt

C = 66.16 pCt. + H = 2.98 pCt.

Um die Zahl der Hydroxylgruppen festzustellen, ermittelte ich auf folgende Weise die Zusammensetzung des Barytsalzes. Die in Wasser suspendirte Säure wurde mit einem kleinen Ueberschuss von kohlenstoffreier Natronlauge gelöst und der siedenden Lösung BaCl_2 zugefügt; es fällt das Barytsalz sofort als blauer Niederschlag. Derselbe wurde auf einem bedeckten Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Hierauf wurde der Niederschlag in Wasser suspendirt, mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normal-Schwefelsäure zersetzt und im Filtrat der Ueberschuss der Schwefelsäure zurücktitrirt. Aus der Differenz der angewandten und der überschüssigen Schwefelsäure berechnet man die Menge Ba, die an die Oxyanthrachinoncarbonsäure gebunden war.

Die ausgefällte Säure wird ausgewaschen, in essigsaurem Natrium gelöst, von BaSO_4 abfiltrirt, wieder mit Salzsäure gefällt und gewogen. Um etwaige Differenzen durch einen Aschengehalt der Säure zu vermeiden, trocknet man in einer Platinschaale, wägt, sublimirt

die Säure ab, glüht und wägt wieder. Man erhält so die Menge der Base und der Säure, die in dem Barytsalz gebunden waren.

Ich erhielt folgende Zahlen:

0.349 Ba + 0.698 Gr. Säure, berechnet 0.683 Gr. Säure.

0.502 - + 0.998 - - - - 0.982 - -

0.313 - + 0.620 - - - - 0.612 - -

Das Material zu diesen Analysen rührte von drei ganz verschiedenen geleiteten Natronschmelzen her.

Die Lösung des Salzes in essigsäurem Natron enthält die Verbindung $C_{15}H_7O_5Na$, wie die Umwandlung derselben in das Barytsalz und dessen Analyse nach der vorstehend beschriebenen Methode zeigte.

Die Eigenschaften der Oxyanthrachinoncarbonsäure werde ich weiter unten vergleichsweise mit der daselbst beschriebenen Alizarin-carbonsäure zusammenstellen.

Die Ausbeute an Oxyanthrachinoncarbonsäure betrug 60 pCt. vom Gewicht der angewandten Carbonsäure. Der chemische Vorgang bei der Darstellung dieser neuen Säure ist völlig analog dem Uebergang des Monoxyanthrachinons in Alizarin.

Da die beiden bekannten Oxyanthrachinoncarbonsäuren, die Purpuroxanthincarbonsäure und die Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin), sich leicht in CO_2 und ein entsprechendes Oxanthrachinon spalten, so stellte ich auch mit dem vorliegenden Körper Versuche in dieser Richtung an. Ich stieß jedoch dabei auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der Darstellung von Anthrachinon aus Anthrachinoncarbonsäure. Mit Natronkalk auf 300° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert. Die freie Säure für sich erhitzt, schmilzt bei 260° und entwickelt hierbei CO_2 , die durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen wurde. Erwärmt man die geschmolzene Säure mehrere Stunden lang auf 300° , so hört zuletzt die CO_2 -Entwicklung vollständig auf. Der entstandene Gewichtsverlust beträgt nur etwa ein Viertel von dem theoretisch berechneten. Der geschmolzene Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, mit HCl gefällt, ausgewaschen, mit essigsäurem Natron ausgezogen und filtrirt; es lösten sich auf diese Weise etwa drei Viertel der Masse auf und erwies sich der in Lösung gegangene Theil, sowohl durch seine Reactionen als auch die Analyse des Barytsalzes, als unveränderte Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Der in essigsäurem Natron unlösliche Theil war dunkelbraun gefärbt und enthielt weder Alizarin, noch eines der beiden Monoxyanthrachinone. Das Produkt zeigt zwar alle Reactionen des Alizarins, liefert jedoch mit Kattunbeizen keine bleibenden Färbungen. Es sublimirt in federfahnenähnlichen Formen und schmilzt bei ungefähr 265° . Ich habe diesen Körper bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Durch Sublimation über erhitzten Asbest oder durch Sublimation aus einer mit einem Uhrglase bedeckten Platinschaale bei nicht zu niedriger Temperatur, erhält man aus der Oxyanthrachinoncarbonsäure ein Sublimat, das sich nur zum kleineren Theil in essigsauerm Natron löst. Der unlösliche Theil erwies sich durch seine Reactionen, Analyse des Barytsalzes und die Färbung der Kattunbeizen als Alizarin. Ein Theil der Substanz wird bei der Sublimation stets verkohlt und scheint die Entstehung des Alizarins von einer gleichzeitigen Kohlensäureabspaltung und Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des verkohnten Theils der Substanz herzurühren. Man erhält nämlich bei der Sublimation im Wasserstoffstrom dasselbe Resultat und ist somit der Sauerstoff der Luft als oxydirendes Agens ausgeschlossen.

Digerirt man die frisch gefällte Säure auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure, so verschwindet die Substanz sehr bald unter Gasentwicklung. Die Lösung, zur Trockne verdampft, mit Aether ausgezogen und der Verdampfungsrückstand sublimirt, liefert Phtalsäureanhydrid, das durch seinen Schmelzpunkt und seinen Reactionen leicht festgestellt werden konnte.

Alizarincarbonsäure.

C. Liebermann ¹⁾ macht bei der Beschreibung der Anthrachinoncarbonsäure folgende Mittheilung: „Beim Erhitzen mit Schwefelsäure giebt Anthrachinoncarbonsäure eine Sulfosäure, welche durch Verschmelzen mit Kali Alizarin liefert. Bei welchem der beiden Prozesse hier die Abspaltung der Kohlensäuregruppen vor sich geht, wurde nicht bestimmt.“

Da Hr. Liebermann, wie es scheint, das vorgebliche Alizarin nur durch Reactionen, nicht aber durch die so charakteristischen Färbungen der Kattunbeizen festgestellt hat, so schien es mir von Interesse, den Versuch zu wiederholen.

Ich verfuhr ganz in der Weise wie bei der Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Natron neutralisirt, mit 5—6 Theilen Aetznatron versetzt und 12 Stunden lang auf 220° erhitzt. Die erhaltene Schmelze macht allerdings ganz den Eindruck einer Alizarinschmelze. Löst man dieselbe jedoch in Wasser auf und fällt mit Salzsäure, so erhält man eine Fällung von sehr voluminösen, rothen Flocken, die in ihrer Farbe sehr an Purpurin erinnern. Durch die leichte Löslichkeit in essigsauerm Natron erweist sich sofort, dass dieser Körper kein Oxyanthrachinon, also auch kein Alizarin ist, sondern ein Derivat der Anthrachinoncarbonsäure. Durch Trocknen des Niederschlags erhält man eine dunkelrothbraune, harte, spröde Masse, die in Alkohol ziemlich leicht

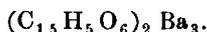
¹⁾ Ann. chem. 188. 167.

löslich ist, in allen übrigen Lösungsmitteln sich ziemlich schwer löst. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung krystallisirt fast gar nicht, da die Substanz fast ganz in Lösung bleibt; ich fällte deshalb die Lösung mit Wasser aus. Man erhält so ein feines, ziegelrothes Pulver, das getrocknet eine leicht zerreibliche Masse darstellt. Dasselbe schmilzt bei 305° C. Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Substanz in kleinen, rothen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Die Verbrennung des Pulvers gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	$C_{15}H_8O_6$ verlangt.
C	63.03 pCt.	63.38 pCt.
H	3.65 -	3.52 -

Der Körper ist also Dioxyanthrachinoncarbonsäure. Das Barytsalz, das in gleicher Weise dargestellt wurde, wie bei der Monoxyanthrachinoncarbonsäure, hatte die Zusammensetzung



Gefunden 0.397 Gr. Ba + 0.547 Gr. Säure. Berechnet 0.549 Gr. Säure.

Reactionen der

Monoxyanthrachinon- carbonsäure.	Dioxyanthrachinon- carbonsäure.
Die Lösung in Aetznatron besitzt dieselbe Farbe wie eine Alizarinlösung.	Ebenso. In sehr verdünnter Lösung jedoch rein blau.
Baryt- u. Kalk-Lacke wie Alizarin.	Ebenso. Jedoch ist die Nuance blauer.
Giebt mit Alaunlösung rotne Lacke.	Ebenso.
In essigs. Natron und oxals. Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslich; mit Essigsäure nicht fällbar.	Ebenso.
In Ammoniak mit derselben Nuance löslich wie Alizarin.	Die Nuance ist blauer.
Giebt mit Bleizuckerlösung erwärmt einen röthlich-braunen Niederschlag.	Der Niederschlag ist violett.
Schmilzt bei 260°.	Schmilzt bei 305°.
Sublimirt in orangegelben Nadeln unter theilweiser Zersetzung.	Sublimirt in rothen Nadeln.
Ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich.	Ebenso. Der Ton der Farbe ist rother.
Färbt Kattunbeizen ähnlich wie Alizarin; die Farben verschwinden beim Seifen.	Ebenso. Färbt viel schwächer und die Farben verschwinden beim Seifen noch leichter.
In Wasser sehr schwer löslich.	Noch schwerer löslich.

Die Sulfrung der Anthrachinoncarbonsäure habe ich mehrfach variiert, ohne jedoch eine Verschiedenheit des entstandenen Produkts constatiren zu können und habe ich Grund zu vermuthen, dass nur Monosulfosäure entsteht, die dann zunächst in Mono- und dann in Dioxanthrachinoncarbonsäure übergeht.

Versuche, die Carboxylgruppen zu entfernen, zeigten, dass sich diese Säure noch schwieriger spalten lässt als die Monooxysäure. Am leichtesten gelangt man zu diesem Ziel durch Sublimation über erhitzten Asbest. Das erhaltene Produkt besteht neben unzersetzter Säure aus Alizarin. Es scheint also hierbei keine weitere Oxydation stattzufinden wie bei der Monooxyanthrachinoncarbonsäure, sondern nur einfache Kohlensäureabspaltung.

In gleicher Weise wie die Monooxysäure mit Salpetersäure oxydirt, erhält man ein schwach gelb gefärbtes Produkt, das bei einer vorläufigen Sublimation auf Trimellithsäure schliessen liess. Zur Feststellung derselben wurde das Produkt nach den Angaben Baeyer's¹⁾ durch das Bleisalz gereinigt und mit Aether extrahirt. Das erhaltene weisse Pulver zeigte vollständige Uebereinstimmung mit der Trimellithsäure Baeyer's. Nur bei der Sublimation war insofern eine Abweichung vorhanden, als Baeyer angiebt, dass die Trimellithsäure nicht sublimire, sondern destillire und das aus dem Anhydrid bestehende Destillat in der charakteristischen Weise erstarre. Mein Produkt, das sonst vollständig mit der Trimellithsäure übereinstimmte, zeigte dieselbe Erscheinung; sublimirte ich jedoch bei möglichst niedriger Temperatur, so erhielt ich kein Destillat, sondern ein Sublimat von Krystallen, die genau aussehen wie Farrenkrautblätter, nur mit dem Unterschiede, das die Rippen der Blätter auf der einen Seite nach aufwärts und auf der anderen Seite in derselben Richtung nach abwärts gerichtet sind.

Zufällig hatte ich die Gelegenheit, durch die Güte eines Freundes eine Probe Trimellithsäure zu erhalten, die aus Colophonium erhalten worden war. Durch den directen Vergleich der beiden Produkte, ergab sich deren vollkommene Identität. Die Trimellithsäure aus Colophonium zeigt ganz dieselbe Erscheinung.

Meine Säure zeigte genau den Schmelzpunkt 216° und das Anhydrid 158° .

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
C	51.37 pCt.	51.42 pCt.
H	3.11 -	2.85 -

¹⁾ Ann. chem., Supplbd. VII, 40.

Ueber die Constitution der Anthrachinoncarbonsäure,
Mono- und Dioxyanthrachinoncarbonsäure, Purpurin- und
Purpuroxanthincarbonsäure des Methylantrachinons
und Methylantracens.

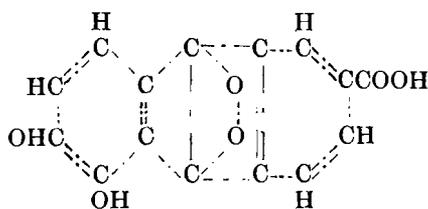
Wie oben nachgewiesen wurde, geht die Dioxyanthrachinoncarbonsäure bei der Oxydation in Trimellithsäure über. Da nun die Trimellithsäure die Benzoltricarbonsäure (1, 2, 4) ist, so folgt daraus, dass die Carboxylgruppe in der Anthrachinoncarbonsäure sich an einem Kohlenstoffatom des Anthrachinons befindet, das der Gruppe (C_2O_2) entfernt steht.

Dieselbe Stellung besitzt also auch die Methylgruppe im Methylantrachinon resp. Methylantracens, aus dem die Carbonsäure ja entstanden ist.

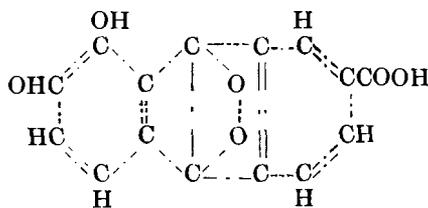
In der Dioxyanthrachinoncarbonsäure können die beiden Hydroxylgruppen sich mit der Carboxylgruppe nicht in einem Kern befinden, da sonst keine Trimellithsäure entstehen könnte. Andererseits liefert die Dioxanthrachinoncarbonsäure durch CO_2 -Abspaltung Alizarin. Es sind also die zwei Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung.

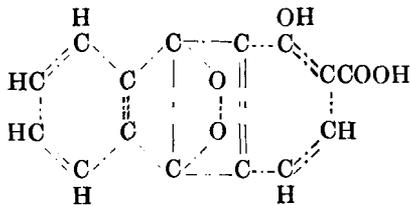
Bei der Monoxyanthrachinoncarbonsäure müssen die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe sich in einem Kern befinden, da sonst keine Phtalsäure entstehen könnte. Da wir auch hier durch Kohlensäureabspaltung und Oxydation Alizarin erhalten, so befinden sich auch die beiden Gruppen gegenseitig in der Alizarinstellung.

Man erhält für diese Körpergruppe also folgende Constitutionsformeln:

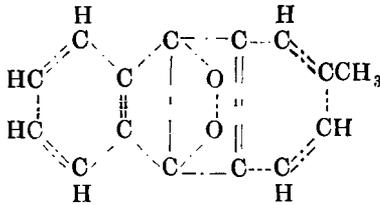


oder

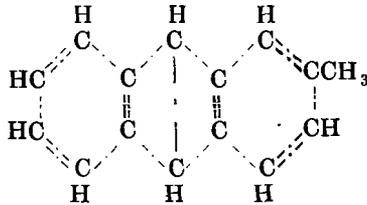




Oxyanthrachinoncarbonsäure.



Methylanthrachinon.



Methylanthracen.

Die Purpurincarbonsäure und die Purpuroxanthincarbonsäure unterscheiden sich von den oben beschriebenen Carbonsäuren sehr wesentlich durch die Leichtigkeit, mit der sie Kohlensäure abspalten. Diese Thatsache erklärt sich sehr einfach, wenn man annimmt, dass in diesen Säuren die Carboxylgruppe die Stelle zunächst der C_2O_2 -Gruppe einnimmt und also einer isomeren Anthrachinoncarbonsäure entsprechen.

Durch die oben angeführte Thatsache, dass die Oxyanthrachinone sich nicht in essigsaurem Natron lösen, wohl aber die carboxylirten Oxyanthrachinone, ist ein einfaches Mittel an die Hand gegeben zur Isolirung resp. Trennung dieser Körper in dem natürlichen Purpurin. Vorläufige Versuche in dieser Richtung haben meine Vermuthung vollständig bestätigt und behalte ich mir weitere Versuche hierüber einzuweisen vor.

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