

12. C. Liebermann und A. Bischof: Die dritte Anthracenmonocarbonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. December 1879 von Hrn. Liebermann.)

Obwohl die vieldiscutirte Anthracenformel,



je drei isomere Monosubstitutionsprodukte des Anthracens in Aussicht stellt, ist die Kenntniss gerade dieser Anthracenderivate noch so wenig gefördert, dass bisher nur in zwei Fällen, oder wenn man von Lincke's Monosulfosäuren als zweifelhaft absieht, nur in einem einzigen Falle eine Isomerie wirklich nachgewiesen ist. Letztere bezieht sich auf die Anthracenmonocarbonsäuren, von denen die eine von Graebe und dem Einen von uns aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd dargestellte die Eigenschaft besitzt, bei der Oxydation glatt in Anthrachinon und Kohlensäure zu zerfallen, während die andere, von dem Einen von uns und v. Rath aus nicht näher untersuchten Anthracensulfosäuren (durch Destillation mit Blutlaugensalz etc.) gewonnene, sich ebenso glatt zu Anthrachinoncarbonsäure oxydirt. Die bisher fehlende dritte Anthracenmonocarbonsäure haben wir jetzt aufgefunden. Hierdurch ist nicht allein die oben gekennzeichnete Lücke ausgefüllt, sondern es sind nun auch sämtliche möglichen Monocarbonsäuren des Benzols, Naphtalins und Anthracens bekannt und zwar existiren:

- eine Benzolmonocarbonsäure,
- zwei Naphtalin-carbonsäuren,
- drei Anthracen-carbonsäuren.

Die neue Anthracenmonocarbonsäure wurde aus Anthracenmonosulfosäure dargestellt, welche durch Reduction der käuflichen Anthrachinonmonosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure nach dem von dem Einen von uns und Hörmann angegebenen Verfahren erhalten war. Wir haben übrigens gefunden, dass man diese Reduction auch bewerkstelligen kann, indem man anthrachinonsulfosaures Natron mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit kocht. Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Natronsalz der Anthracensulfosäure wurde bei 150° getrocknet und dann mit seinem gleichen Gewicht gut getrockneten Blutlaugensalzes in auf einmal nicht zu grossen Mengen aus liegenden Glasröhren destillirt. Das rohe Nitril, welches eine gelbrothe, erstarrte Masse bildet, betrug etwa 40 pCt. vom Gewicht des Ausgangsprodukts. Das Verseifen mit alkoholischem Kali geht langsam von Statten und ist erst nach 4—5 Tagen beendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen, und durch Ansäuern des Filtrats die Anthracenmonocarbonsäure als gelber, flockiger Niederschlag abgeschieden.

Die weitere Untersuchung ergab, dass die so erhaltene Säure noch ein Gemenge zweier Isomeren darstellt, die sich im frisch gefällten Zustand leicht durch Barytwasser trennen lassen, worin die eine schon in der Kälte sehr löslich, die andere dagegen beim Kochen schwer löslich, in der Kälte unlöslich ist. Die erstere trat immer nur in untergeordneter Menge, dem Gewicht nach etwa $\frac{1}{6}$ der anderen betragend auf, und ist mit der früher von dem Einen von uns und v. Rath beschriebenen Säure identisch. Diese Säure bildet leicht lösliche Barium- und Calciumsalze; die Lösungen ihrer Alkalisalze und der spurenweis in Wasser löslichen Säure fluoresciren noch bei grosser Verdünnung prachtvoll blau. Die Säure sublimirt vollkommen unzersetzt in schönen, fadenartigen, orangefarbigem Nadeln. In heissem Eisessig ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in citronengelben, zu Warzen vereinigten Nadelchen. Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ |
|---|------------|--|
| C | 81.18 pCt. | 81.07 pCt. |
| H | 4.38 - | 4.50 - |

Spuren eines schwerlöslichen Bariumsalzes waren schon von v. Rath beobachtet worden ¹⁾. In unserm Falle trat die diesem Salze zugehörige, der vorigen isomere, Säure als Hauptprodukt auf. Die aus dem Bariumsalz durch Salzsäure freigemachte Säure besitzt eine ledergelbe Farbe und ist in Eisessig und Alkohol schwerer als die isomere Säure löslich. Sie sublimirt in Blättchen und Nadeln, die oberhalb 280° unscharf aber unzersetzt schmelzen. Die so dargestellte Säure ergab:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$ |
|---|------------|--|
| C | 80.69 pCt. | 81.07 pCt. |
| H | 4.69 - | 4.50 - |

Das Natriumsalz, dessen Lösung schön fluorescirt, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, und fällt beim Erkalten kochender Lösungen in kleinen, glänzenden Flitterchen aus. Bei 130° getrocknet ist es wasserfrei.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9 \cdot CO_2Na$ |
|----|-----------|---|
| Na | 9.23 pCt. | 9.43 pCt. |

Das Ammoniakalz verliert beim Abdampfen den grössten Theil des Ammoniaks. Aus dem Ammonsalz fallen Chlorbarium, Eisenchlorid, Bleiacetat und Kupferacetat die entsprechenden Salze in Form flockiger Niederschläge. Das Bariumsalz ist in kochendem Wasser etwas löslich.

¹⁾ Dessen Inauguraldissertation. Göttingen 1875, S. 16.

Der Aethyläther ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 134^o und destillirt unzersetzt.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_9 \cdot CO_2C_2H_5$ |
|---|------------|---|
| C | 81.77 pCt. | 81.60 pCt. |
| H | 5.67 - | 5.60 |

Es war vorauszusehen, dass auch die neue Anthracencarbonsäure analog der von v. Rath und dem Einen von uns und im Gegensatz zu der aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd erhaltenen, bei der Oxydation in Anthrachinoncarbonsäure übergehen würde. Die Oxydation wird mit Chromsäure und Eisessig am besten nach der in diesen Berichten (XII, 591) beschriebenen Weise ausgeführt. Es bilden sich dabei kaum Spuren von Anthrachinon, wie man beim Auflösen des Reaktionsprodukts in kaltem, verdünnten Ammoniak sehen kann. Die so erhaltene Anthrachinoncarbonsäure wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem sie in langen, hellgelben Nadeln anschießt. Ihre Zusammensetzung wurde gefunden:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_7O_2 \cdot CO_2H$ |
|---|------------|---|
| C | 71.09 pCt. | 71.42 pCt. |
| H | 3.44 - | 3.17 - . |

Sie schmilzt wie ihre Isomere bei 285^o. Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt sie die charakteristische, beim Schütteln mit Luft verschwindende, Rothfärbung, mittels welcher alle ungefärbten Anthrachinonderivate sofort von Anthracenderivaten unterschieden werden können. Ihre Alkalisalzlösungen fluoresciren nicht¹⁾. Die Bildung eines sehr schwer löslichen Bariumsalzes unterscheidet sie von ihrem Isomeren.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass in der hier beschriebenen neuen Anthracencarbonsäure das Carboxyl dieselbe Stellung einnimmt, wie das Hydroxyl im Oxyanthrachinon, da die angewendete Anthrachinonsulfosäure beim vorsichtigen Verschmelzen mit Kali hauptsächlich die letztere Verbindung liefert. Dagegen deutet das Vorhandensein der zweiten Anthracencarbonsäure, in allerdings untergeordneter Menge, darauf hin, dass in unserm Ausgangsmaterial, — einer von den HH. Meister, Lucius und Brüning zur Alizarindarstellung benutzten Monosulfosäure — in welchem man bisher nur die zum Oxyanthrachinon gehörige Sulfosäure annahm, auch die zum Erythroxyanthrachinon führende Sulfosäure enthalten ist. Beim Ver-

¹⁾ Hierbei will ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass die in der Anthracenreihe so auffallenden Fluorescenzerscheinungen, wenigstens soweit es sich um mit bloßem Auge sichtbare, der wässrig-alkalischen und der alkoholischen Lösungen handelt, mit grosser Regelmässigkeit in den Verbindungen auftreten, welche keine (Anthra) Chinongruppe oder diese wenigstens nicht mehr intact enthalten. Ausführlichere Angaben werde ich bei einer späteren Gelegenheit machen. L.

schmelzen dieser fabrikmässigen Sulfosäure mit Kali haben wir allerdings bisher Erythroxyanthrachinon nicht erhalten; es ist aber möglich, dass dieses sich durch leichtes Verschmelzen zu Alizarin hierbei der Beobachtung entzieht. Wir werden in dieser Richtung die uns vorliegende Anthrachinonsulfosäure weiter untersuchen.

Berlin. Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

13. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Verbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemäss der in meiner, diesen Gegenstand behandelnden, ersten Mittheilung (d. Berichte XII, 1454)¹⁾ ausgesprochenen Ankündigung theile ich im Folgenden die Ergebnisse von mit nicht oder nur wenig gewaschenem und nicht erhitztem Schlamm angestellten Analysen mit. Wenn diese nun auch meine früher geäusserte Ansicht bestätigen, dass die im Schlamm vorhandene Kalkmenge zu gering sei, um eine Verbindung mit MnO_2 für wahrscheinlich zu halten, so glaube ich dennoch, dass eine Entscheidung darüber, ob es überhaupt salzartige Verbindungen der fraglichen Art gebe, nicht durch aus technischen Betrieben entnommenen Proben, sondern nur durch synthetische Versuche möglich ist (s. d. folgende Abhandlung).

Die Gegenwart kleiner Mengen von Kalk, Kali u. s. w., welche dem Mangandioxyd in den in Rede stehenden Verbindungen anzuhafte pflegen, lässt sich zum Theil durch die Thatsache erklären, dass, wie ich nachgewiesen habe, Manganmono- und -dioxyd bezw. -hydroxyd selbst bei Gegenwart von noch unzersetztem Manganchlorür Alkali, Kalk u. s. w. auf sich niederschlagen. Die Gegenwart von Calcium im Weldonschlamm erklärt sich aber vielleicht auch noch durch die Gegenwart von Calciumoxychlorid. Beim Erwärmen der Chlorcalciumfabriklaug mit derjenigen Menge Kalkmilch, die dem sog. zweiten Kalkzusatz entspricht, auf die Temperatur, bei der der Process stattfindet, darauf folgendem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages, bis im Filtrat die Chlorreaction verschwand, enthielt der

¹⁾ In jene Abhandlung (sowie leider auch theilweise in die inzwischen erschienene ausführliche in den Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss) haben sich einige Ungenauigkeiten eingeschlichen. In der Tabelle S. 1458 muss es heissen in Spalte 3 nicht 2.31 sondern 2.34, in Spalte 5 nicht 18.91 sondern 20.62; in Spalte 7 nicht 1.09 sondern 1.64 und nicht 1.20 sondern 1.41; in Spalte 8 nicht 1.53 sondern 1.58 und nicht 1.36 sondern 1.44; in Spalte 8 nicht 18.72 sondern 24.73, nicht 18.40 sondern 24.32, nicht 16.97 sondern 22.44. — In der Tabelle auf S. 1459 lies Spalte 6 nicht 4.96 sondern 4.26; in Spalte 7 nicht 11.61 sondern 14.12 und nicht 11.55 sondern 13.81.