

467. E. Börnstein: Ueber Anthracencarbonsäure aus Methylanthrachinon.

(Eingegangen am 27. October.)

Im Anschlusse an eine früher¹⁾ mitgetheilte Untersuchung über Methylanthrachinon und Derivate desselben habe ich einige Versuche mit der von diesem sich ableitenden Anthracencarbonsäure ausgeführt. Dieselbe wurde aus dem Methylanthrachinon dargestellt durch Oxydation der Methylgruppe und darauf folgende Ersetzung der zwei die Chinonnatur bedingenden Sauerstoffatome in der entstandenen Anthrachinoncarbonsäure durch eben so viele Wasserstoffatome. Die erste dieser Operationen, Ueberführung des Methylanthrachinons in die entsprechende Carbonsäure, war früher durch Chromsäure in essigsaurer Lösung bewerkstelligt worden, zur Ausführung in grösseren Mengen erwies sich nach einer Reihe von Versuchen — unter denen z. B. bei Anwendung von Kaliumpermanganat kaum nachweisbare Mengen der Säure entstanden — das Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als vortheilhaftestes Hilfsmittel. Dabei ergaben sich bei Einhaltung folgender Vorschrift die besten Resultate: 1 Theil des Rohchinons, des früher beschriebenen »Fabrikationsproduktes, aus Alkohol krystallisirt«, wurde fein zerrieben in 6 Theile concentrirter Schwefelsäure eingerührt, durch Zusatz von 1 Theil Wasser wieder ausgefällt und in diesen homogenen Brei 2½ Theile gepulvertes Kaliumbichromat in kleinen Mengen eingetragen. Die Reaction ist sehr heftig und von so starker Wärmeentwicklung begleitet, dass die Masse ununterbrochen umgerührt werden muss; erst zum Schlusse, nach Zusatz des Chromats, erwärmt man noch einige Zeit auf etwa 110—120° und arbeitet noch gut durch, nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Wasser. Nach dem Erkalten wird ausgewaschen und mit verdünnter Ammoniaklösung ausgekocht. Dabei filtrirt man jedes Mal erst, wenn der Geruch nach freiem Ammoniak verschwunden ist, da die Alkalisalze der Anthrachinoncarbonsäure in alkalischen Flüssigkeiten kaum löslich sind. Aus dem angesäuerten Filtrat erhält man dann die Säure als rein weisse Fällung in Mengen bis zu 30 pCt. des angewandten Rohmaterials; der in Ammoniak unlösliche Rest ist ein Gemisch von Anthrachinon und Methylanthrachinon. Bei Verarbeitung eines weniger gereinigten Produktes derselben Fabrikation ergab sich etwa nur die halbe Ausbeute an Säure, der zudem noch andere, wahrscheinlich homologe Verbindungen beigemischt waren, wie sich bei der weiteren Verarbeitung herausstellte.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1820.

Zur Reduktion übergießt man die Säure mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt in kleinen Portionen mindestens das doppelte Gewicht der angewandten Säure an Zinkstaub hinzu. Bei guter Beschaffenheit dieses Reagens ist nach kurzer Zeit die ganze Menge der Säure umgewandelt und die anfangs unter starkem Aufschäumen carminroth gefärbte Lösung zeigt nach der Filtration im durchfallenden Lichte nur noch dunkelgelbe Färbung, daneben stark blaue Fluorescenz. Der nun durch eine Mineralsäure erzeugte, sehr voluminöse, gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt und aus diesem scheidet sich dann die Anthracencarbonsäure in kleinen gelben Blättchen ab, die in der Kälte schwer, in der Wärme leichter sich lösen und der Lösung eine sehr schöne, intensiv blaue Fluorescenzfarbe verleihen. Die Säure löst sich auch in Eisessig, wenig in Chloroform, kaum in Benzol und Schwefelkohlenstoff; ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 280° (gef. 275—276° uncorr.); sie sublimirt unzersetzt in kleinen Blättchen und Nadeln; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Baryumsalz ist fast völlig unlöslich, Metallsalze geben unlösliche Niederschläge.

Der Aethyläther, durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit gasförmiger Salzsäure hergestellt, krystallisirt in weissen Blättchen mit blauem Fluorescenzschimmer und zeigt den Schmelzpunkt 134—135°. Demnach ist diese Säure identisch mit der von Liebermann und Bischof¹⁾ durch Destillation des anthrachinon-sulfosauren Natriums mit Blutlaugensalz erzeugten dritten Anthracencarbonsäure, in der die Entdecker für das Carboxyl die gleiche Stellung nachwiesen, welche das Hydroxyl im Oxyanthrachinon einnimmt; und in Uebereinstimmung hiermit befinden sich auch meine früheren Beobachtungen über die hier zu Grunde liegende Anthrachinoncarbonsäure.

Die dunkel gefärbte alkoholische Mutterlauge von der Anthracencarbonsäure enthält noch als nicht ganz vermeidbare Nebenprodukte dem Anthranol und Hydroanthranol entsprechende Zwischenstufen zwischen der Anthrachinon- und Anthracencarbonsäure, wie sich leicht an der Rothfärbung dieser Substanzen erkennen lässt, wenn man sie mit Wasser ausfällt und mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt. Zugleich dient diese Reaction am besten zur Prüfung der Anthracencarbonsäure, deren Reinheit aus dem Ausbleiben der Rothfärbung sich ergibt. Andererseits fand sich auch bei dem abfiltrirten Zinkstaub noch organische Substanz vor, die sich durch ihr Verhalten gegen Natronlauge und Zinkstaub einerseits, alkoholische Pikrinsäurelösung andererseits als ein durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstandenes Gemisch von Anthracen und seinen Oxydationsprodukten auswies.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 47.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurden die folgenden Derivate derselben dargestellt:

Chlorid der Anthracencarbonsäure. Gleiche Gewichtstheile der Säure und von Fünffachchlorphosphor, gut gepulvert und gemischt, reagiren bei gelinder Erwärmung unter Verflüssigung auf einander; man erhitzt vorsichtig, so lange noch Salzsäure entweicht, lässt dann erstarren, zieht aus der zerriebenen Masse die Phosphorverbindungen mit Petroläther aus und löst in Benzol. Dabei entsteht eine gelbe Lösung, die im auffallenden Lichte eine prachtvolle und höchst intensive grüne Fluorescenz zeigt und beim Verdunsten das Chlorid in Form gelber weicher Warzen und Krusten zurücklässt. Dasselbe ist wie in Benzol auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol leicht löslich und von einer für ein Säurechlorid bemerkenswerthen Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, da es erst beim Kochen sein Chlor leicht mit Wasser austauscht. Erhitzt man eine kalt bereitete alkoholische Lösung dieses Chlorids auf den Siedepunkt, so schlägt die grüne Fluorescenzfarbe momentan in blau um, eine Farbenerscheinung, welche die innerhalb der Lösung vor sich gehende Umsetzung des Chlorids in den Aether in frapperanter Weise zu beobachten gestattet. Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9OCl$
Cl	14.00	14.76 pCt.

Amid der Anthracencarbonsäure. Wird durch eine Lösung des Chlorids in Benzol ein Strom gasförmigen Ammoniaks geleitet, so bildet sich rasch ein feiner, weisslicher Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser von nebenbei entstandenem Salmiak befreit und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung fast vollständig in Form glänzender, schwach gelb gefärbter Blättchen aus; dieselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer löslich in Alkohol; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren feine, gelbe Nadelchen, beide Formen haben den gleichen Schmelzpunkt bei $293-295^{\circ}$. Diese auch wieder relativ beständige Verbindung erleidet durch wiederholte Einwirkung siedender Essigsäure Zersetzung; beim Kochen mit Natronlauge wird leicht unter Ammoniakentwicklung die Säure wieder zurückgebildet:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$
N	5.95	6.33 pCt.

Hydrüre der Anthracencarbonsäure. Unter der Einwirkung von Natrium-Amalgam sowie von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor addirt die Säure leicht Wasserstoff und bildet so eine Reihe von Derivaten, deren Trennung sich wegen der sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nur sehr unvollkommen durchführen lässt. Nachgewiesen

wurden die Additionsprodukte der Säure mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff.

Wird die Säure mit Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade mit Natrium-Amalgam unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure zur Abstumpfung der starken Alkalität reducirt, so ist die Lösung nach mehrtägiger Einwirkung fast entfärbt und wird auch durch Säuren nicht mehr gelb, sondern farblos gefällt. Man trennt nun die Lösung vom Quecksilber, destillirt sie zur Hälfte ab, säuert an und reinigt den filtrirten Niederschlag zunächst durch Auflösen in warmer Sodalösung und Ausfällen mit Säure, dann durch fraktionirtes Krystallisiren aus Alkohol, indem man die alkoholische Lösung in der Kälte bis zur Trübung mit Wasser versetzt, durch Erwärmen wieder klärt und die beim Erkalten sich bildenden Krystallisationen von der Mutterlauge trennt. Durch mehrfach wiederholte Durchführung dieses Verfahrens lässt sich zunächst als schwerer löslich eine Säure abscheiden, die in sternförmig gruppirten, farblosen Blättchen krystallisirt, sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löst und in Lösung wie im trockenem Zustande schwach blau fluorescirt. Sie giebt leicht lösliche Alkalisalze und schwerlösliche Niederschläge mit den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle; ihr Schmelzpunkt liegt bei 203° . Nach der Analyse erweist sich die Verbindung als das Dihydrür der Anthracencarbonsäure:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80.40	80.35 pCt.
H	5.53	5.35 »

Als leichter löslich fand sich daneben noch eine zweite Verbindung, die in farblosen, glänzenden, rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt $164-165^{\circ}$ krystallisirt, keine Fluorescenz zeigt und bei der Analyse für das Tetrahydrür stimmende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.51	79.65 pCt.
H	6.00	6.20 »

Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und amorpher Phosphor reagieren erst bei einer Temperatur von $220-230^{\circ}$ auf die Anthracencarbonsäure. Nach dreistündiger Einwirkung enthält das unter starkem Druck sich öffnende Rohr strahlig-krystallinische Massen, die abfiltrirt, durch Alkohol vom unveränderten Phosphor, durch schweflige Säure von Jod und durch Auflösen in Alkalicarbonat von einer kleinen Menge nicht saurer Bestandtheile befreit, sich wieder als ein Gemisch mehrerer, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslicher Verbindungen darstellt. Wendet man hierauf die oben beschriebene Trennungsmethode durch fraktionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol an, so erhält man als schwerstlöslichen Bestandtheil eine Säure

vom Schmelzpunkt 232°, die aus Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in feinen, farblosen Nadeln, aus Alkohol in warzigen Aggregaten krystallisirt und in Lösung noch eine geringe, blaue Fluorescenz zeigt. Die Analyse weist auf ein Hexahydrür hin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$
C	78.71	78.95 pCt.
H	6.93	7.02 »

Die hier bemerkbare Abweichung von der sonstigen Regel, dass wasserstoffreichere Verbindungen einen niedrigeren Schmelzpunkt zu zeigen pflegen wie die entsprechenden wasserstoffärmeren, könnte vielleicht in der Annahme eine Erklärung finden, dass in dieser Verbindung die hinzugetretenen Wasserstoffatome andere Stellen besetzen, als in den vorhergehenden.

Die folgenden Krystallfraktionen zeigten Schmelzpunkte, die zwischen 150 und 200° schwankten, und schienen noch ebenfalls die Tetrahydroverbindung zu enthalten.

Diese Versuche, deren Ergebnisse ich trotz ihrer geringen Vollständigkeit zu veröffentlichen mich veranlasst sehe, wurden der Hauptsache nach im organischen Laboratorium der hiesigen technischen Hochschule ausgeführt.

Berlin, im October 1883.

468. Julius Thomsen: Lösungswärme und Hydratwärme der alkalischen Erden und der Alkalien.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als eine Ergänzung zu meinen schon bekannten Untersuchungen über die Bildungswärme der alkalischen Erden und der Alkalien habe ich die Lösungswärme dieser Körper gemessen. Eine solche Messung war wohl schon vorher von Berthelot durchgeführt (Ann. chim. phys. [5] 4, pag. 513, 531), aber aus der etwas mangelhaften Beschreibung der Versuche scheint hervorzugehen, dass besonders in der Untersuchung über die alkalischen Erden die Gegenwart von Kohlensäure in den benutzten Präparaten nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Die Gegenwart von selbst einer geringen Menge Kohlensäure übt aber, wenn dieselbe nicht genau berücksichtigt wird, einen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat, da dasselbe auf indirektem Wege gewonnen wird. Um z. B. die Lösungswärme des