

b) Untersuchung von Substanz B. Hier erhielten wir durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle Gallussäure und die oben erwähnte Substanz von noch nicht festgestellter Konstitution.

Die Gallussäure haben wir durch ihren Schmelzpunkt, Farbenreaktion und Elementaranalyse identifiziert.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die uns das University Colston Research Committee bewilligt hat, wofür wir ihm verbindlichst danken.

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

**131. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer:  
Über die Lichtempfindlichkeit von Anthracen-Derivaten. I:  
Die Anthracencarbonsäuren.**

(Eingegangen am 28. Februar 1914.)

Die vorliegende und die folgenden Mitteilungen unter dem obigen Titel bezwecken, im wesentlichen neues Material zur Kenntnis arbeitspeichernder photochemischer Reaktionen herbeizuschaffen. Es soll zunächst mehr qualitativ über einige neue chemische Lichtwirkungen berichtet werden, deren quantitative Verfolgung der späteren Untersuchung vorbehalten bleibt.

Arbeitspeichernde photochemische Reaktionen.

Im Jahre 1866 wurde von Fritzsche<sup>1)</sup> zuerst beobachtet, daß sich aus Lösungen von Anthracen im Sonnenlicht ein schwer lösliches Produkt, das Paranthracen, abscheidet. Später wurde von Elbs<sup>2)</sup> und Orndorff und Cameron<sup>3)</sup> festgestellt, daß dies Produkt ein Dimeres des Anthracens ist. Es wurde daher sinngemäß als »Dianthracen« bezeichnet. In einer umfassenden quantitativen Studie stellten Luther und Weigert<sup>4)</sup> fest, daß die Polymerisierung des Anthracens im Licht eine wahre umkehrbare, photochemische Reaktion ist, daß also bei der Umwandlung Strahlungsenergie in chemischer Form aufgespeichert wird, welche bei der Rückverwandlung im Dunkeln wieder frei wird. Orndorff untersuchte noch andre Anthracenderivate in Bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit. Es stellte

<sup>1)</sup> J. pr. [1] 101, 337 [1866]; 106, 274 [1869].

<sup>2)</sup> Ebenda (N. F.) 44, 467 [1891].      <sup>3)</sup> Am. 17, 658 [1893].

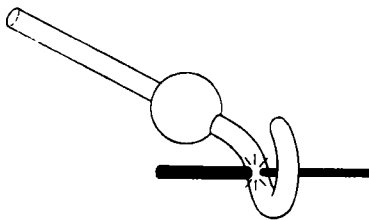
<sup>4)</sup> Berl. Akad. Ber. 1904, 828; Ph. Ch. 51, 297; 53, 385 [1905].

sich jedoch heraus, daß nur noch das homologe  $\beta$ -Methyl-anthracen<sup>1)</sup> zu einer reversiblen Polymerisation im Licht befähigt ist. Das von Orndorff und Bliss<sup>2)</sup> untersuchte Anthranol oxydiert sich dagegen nach den Untersuchungen Dimroths<sup>3)</sup> im Licht zu Dianthron, der Vorgang ist nicht reversibel, und es findet keine merkliche Aufspeicherung von Lichtenergie statt. Seit 15 Jahren ist keine weitere arbeitspeichernde Reaktion, an denen Anthracenderivate beteiligt sind, bekannt geworden.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß alle drei Anthracencarbonsäuren, welche das Carboxyl in der 9- (*meso*-), 2- und 1-Stellung haben, hierzu befähigt sind.

#### Versuchsordnung.

Für die Bestrahlungen wurde fast ausschließlich künstliches Licht verwendet und nur ganz vereinzelt Sonnenlicht. Die Versuche wurden bei Benutzung einer Quarz-Quecksilberlampe der Quarzlampen-Ges. m. b. H. in zylindrischen Glas- oder Quarzgefäßen vorgenommen. Als mit dieser Anordnung die Ausbeute nicht genügend war, wurden 2 Kohlebogenlampen verwendet, welche mit ca. 8 Amp. und 40 Volt brannten. Um hier eine möglichst vollständige Ausnutzung der Strahlung zu erreichen, wurden besondere Gefäße hergestellt, welche für präparative, photochemische Zwecke unter bestimmten Bedingungen vielleicht allgemein brauchbar sind. Sie bestehen aus einem etwa 100 ccm fassenden Rundkolben mit langem Hals, der mit einem ringelschwanzartigen Ansatz versehen ist (Fig. 1). Der äußere Durchmesser des Ringes beträgt ca. 7 cm und der Inhalt des Ringelschwanzteils 30 ccm. Mit diesen Dimensionen läßt sich der Ring bequem zwischen dem Gestänge der gewöhnlichen Bogenlampen mit einer Klammer befestigen, so daß der Lichtbogen etwas oberhalb des Mittelpunktes steht. Auf diese Weise wird die etwas nach unten gerichtete Hauptstrahlung des positiven Kraters und des eigentlichen Bogens gut ausgenutzt. Zur Verwendung können natürlich nur Lösungen kommen, welche sich durch die Wärmestrahlung zum Sieden erhitzen, so daß trotz der unmittelbaren Nähe des heißen Bogens die Temperatur konstant bleibt. Als Material für die Ringelschwanzkolben wurde bis jetzt nur Jenaer Geräteglas verwendet, Quarzglas ist natürlich auch brauchbar.



<sup>1)</sup> Orndorff und Megraw, Am. 22, 152 [1899].

<sup>2)</sup> Ebenda 18, 453 [1896].

<sup>3)</sup> B. 34, 222 [1901].

## Anthracen-carbonsäure-9.

Diese Säure, welche die Carboxylgruppe in *meso*-Stellung trägt, bot deshalb besonderes photochemisches Interesse, weil das Licht zwei verschiedene bequem zu verfolgende chemische Wirkungen ausübt. Die Säure wurde nach der neuen, schönen Vorschrift von Liebermann und Zsuffa<sup>1)</sup> aus Anthracen und Oxalylchlorid durch 10-stündiges Erhitzen auf 150° dargestellt und beim schnellen Auslaugen mit Sodalösung in guter Ausbeute erhalten. Schmp. 213—214° unter Kohlensäure-Entwicklung.

Es zeigte sich, daß eine alkalische Lösung bei Gegenwart von Luftsauerstoff äußerst lichtempfindlich ist und unter Abscheidung von Anthrachinon zerfällt. Eine klare, alkalische Sodalösung trübt sich schon im diffusen Tageslicht innerhalb weniger Minuten, in 20 cm von der Quecksilberlampe schon nach einer Minute. Die bräunliche Trübung nimmt bei dauernder Belichtung immer mehr zu, und beim ruhigen Stehen in einem Reagensglas ist deutlich erkennbar, wie sich der Niederschlag von der Oberfläche aus bildet. Bei Abschirmung der Belichtung ist die Reaktion viel geringer, sie findet aber auch beim Arbeiten in der Dunkelkammer nach einigen Tagen statt. Diese Oxydation ist demnach eine typische, katalytische Lichtreaktion. Das Reaktionsprodukt, das man am besten durch Stehenlassen der Sodalösung in einer offenen Schale darstellt, zeigt die typischen Anthrachinon-Reaktionen und hatte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 279°. Die Verbrennung stimmte auf Anthrachinon.

0.1156 g Subst.: 0.3439 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.8, H 3.88.

Gef. » 81.1, » 4.18.

Die vom Anthrachinon abfiltrierte Lösung zeigte nach dem Ansäuern mit Jodkalium und Stärke sofort Blaufärbung. Der Sauerstoff war also bei der Oxydation aktiviert. Eine Probe auf Wasserstoffsuperoxyd mit Titansäure verlief negativ.

Eine neutrale Lösung des Natriumsalzes der Anthracen-carbonsäure-9 verhielt sich ebenso wie die Sodalösung. Es liegt hier also ein neues Beispiel für eine photochemische Sauerstoffoxydation vor und die quantitative Untersuchung wird Aufschluß darüber geben, ob hier dieselbe Art von Sauerstoffhemmung zu beobachten ist, wie ich sie bei der Chinin- und Farbstoff-Oxydation beschrieben habe<sup>2)</sup>. Besonders wichtig ist aber, daß bei Luftabschluß eine zweite photo-

<sup>1)</sup> B. 44, 202 [1911].

<sup>2)</sup> Weigert, Nernst-Festschrift, 464; Halle 1912.

chemische Reaktion stattfindet, mit welcher die Oxydation offenbar irgendwie verknüpft ist<sup>1)</sup>. Wenn man nämlich die Sodalösung der Anthracen-carbonsäure-9 vor der Belichtung an der Quecksilberpumpe evakuiert und im zugeschmolzenen Glasrohr belichtet, so findet im Anfang offenbar von Spuren noch vorhandenen Sauerstoffes eine leichte Trübung statt, die sich nicht vermehrt. Ein derartiges Rohr, welches 0.2 g der Säure enthielt, wurde 9 Wochen lang möglichst viel mit künstlichem und Sonnenlicht bestrahlt. Nach dem Öffnen und Abfiltrieren von der Anthrachinon-Trübung wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein weißlich-gelber Niederschlag ausfiel. Beim Ausschütteln mit Äther blieb eine weißliche Substanz zurück, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen 0.11 g wog, während aus dem Äther 0.05 g der unveränderten Anthracen-carbonsäure-9 und noch etwas von der weißen Substanz wiedergewonnen wurde. Diese löst sich in Ammoniak ohne Fluorescenz und ist durch Säuren wieder fällbar. Sie läßt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Beim Erhitzen fängt sie bei ca. 180° an, sich gelb zu färben und schmilzt unscharf zwischen 209° und 218° unter Kohlensäure-Entwicklung. Der geschmolzene und wieder erstarrte Rückstand löst sich in Ammoniak mit blauer Fluorescenz. Es hat sich hier also eine farblose Säure gebildet, welche sich beim Schmelzen teilweise in die ursprüngliche Anthracen-carbonsäure-9 zurückverwandelt. Dieselbe Reaktion findet in geringerem Maße auch bei Gegenwart von Luft neben der Anthrachinon-Bildung statt.

Dieses Photoprodukt läßt sich bequemer durch Belichten der Säure in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln darstellen. Beim Belichten einer 1-prozentigen Lösung in Eisessig vor der Quecksilberlampe oder in dem Ringelschwanzkolben am Kohlebogen scheiden sich bald farblose, durchsichtige, derbe, gut ausgebildete Krystalle ab. Sie sind praktisch unlöslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, beim kurzen Erhitzen in Phenetol, Nitrobenzol. Dagegen lösen sie sich beim Sieden in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol und etwas in Äther. Das aus Äthylalkohol umkrystallisierte Produkt, welches sehr schöne, durchsichtige, sternförmig gruppierte Prismen und derbe, rhomboedrische Platten bildete, wurde nach dem schnellen Absaugen des Alkohols allmählich trübe. Gleichzeitig nahm das Gewicht ab. Bei 100° waren die Krystalle schon nach 5 Minuten vollständig verwittert und undurchsichtig und blieben bei dieser Temperatur dann auch nach Stunden gewichtskonstant. Die Verbrennung lieferte die-

<sup>1)</sup> Es liegt hier vielleicht ein Beispiel für eine gleichzeitig zu beobachtende primäre und sekundäre Reaktion nach Bodenstein vor.

selbe Zusammensetzung wie die Anthracencarbonsäure, so daß ein Isomeres oder Polymeres derselben vorliegt.

0.0830 g Sbst.: 0.2452 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 81.0, H 4.51.

Gef. » 80.6, » 4.58.

Ein Präparat, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schnell abgesaugt und auf Ton getrocknet war, ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche auf 1 Mol. Krystallalkohol für 1 Mol. C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> stimmten.

Dasselbe Resultat ergab auch die quantitative Verfolgung der Gewichtsabnahme bei diesem Präparat.

0.1570 g Sbst.: 0.4368 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst. verloren 0.0181 g C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

(C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>x</sub>. Ber. C 76.1, H 5.97, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 17.15.

Gef. » 75.9, » 5.97, » 17.3.

Dieselben Krystalle wurden erhalten, wenn eine kalte, alkoholische Lösung der Anthracen-carbonsäure-9 mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Bei dem Öffnen des lose verschlossenen Reagensglases trat Aldehydgeruch auf und nach dem Abfiltrieren von den Krystallen konnte im Alkohol mit Ammoniak und Zinkstaub Anthrachinon nachgewiesen werden. Es hatten sich hier also gleichzeitig drei photochemische Reaktionen abgespielt, die Bildung der neuen Säure und unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes die Bildung von Anthrachinon und Acetaldehyd.

Die *photo*-Anthracen-carbonsäure-9 hat die charakteristische Eigenschaft, mit allen möglichen Lösungsmitteln Krystallverbindungen zu liefern. Qualitativ wurde dies beim Amylalkohol durch mikroskopische Beobachtung der Verwitterung klarer Krystalle festgestellt. Quantitativ außer beim Äthylalkohol beim Eisessig, Toluol und Xylol.

Es wurde erwähnt, daß die Löslichkeit der Photosäure in den letzten drei Lösungsmitteln äußerst gering ist. Es ist daher zu verwundern, daß sie dennoch Krystallverbindungen bilden. Diese entstehen jedoch nur bei der Belichtung der Anthracen-carbonsäure-9 in diesen Medien. Bei der langsamen Bildung der Photosäure durch die Belichtung treten auch bei diesem schwer löslichen Stoff starke Übersättigungserscheinungen auf. So blieb bei einer 1½-stündigen Belichtung einer siedenden, 1-proz. Eisessiglösung im Ringelschwanzkolben die Lösung vollkommen klar. Beim Abkühlen schieden sich allmählich dichte, weiße Krystallmassen ab, die sich beim erneuten Sieden nicht wieder lösten. Es hatten sich aus 0.3 g Ausgangssubstanz 0.11 g des Reaktionsproduktes gebildet, so daß die Übersättigung fast bis zu einer 0.4-prozentigen Lösung getrieben war. Die schönen, klaren Krystalle wurden im Dampftrockenschrank bald trübe

und nach 1 Stunde war praktisch Gewichtskonstanz erreicht. Aus dem Verlust berechnet sich auf 1 Mol.  $C_{15}H_{10}O_2$  1 Mol.  $CH_3.COOH$ .

0.1102 g Subst. verloren 0.0248 g  $C_2H_4O_2$ .

$(C_{15}H_{10}O_2)_x(C_2H_4O_2)_x$ . Ber.  $C_2H_4O_2$  21.3. Gef.  $C_2H_4O_2$  22.4.

Das Belichtungsprodukt aus Toluollösung verlor sein Krystalltoluol bei  $100^\circ$  noch nicht nach 2 Stunden, dagegen waren die Krystalle bei  $110^\circ$  nach 45 Minuten vollständig trübe und gewichtskonstant geworden. Es berechnet sich auf 1 Mol.  $C_{15}H_{10}O_2$  0.5 Mol.  $C_6H_5.CH_3$ .

0.1680 g Subst. verloren 0.286 g  $C_7H_8$ .

$(C_{15}H_{10}O_2)_{2x}(C_7H_8)_x$ . Ber.  $C_7H_8$  17.2. Gef.  $C_7H_8$  17.0.

Das Produkt aus Xylollösung, welches in schön ausgebildeten, rhomboedrischen Platten krystallisiert, konnte nicht auf dieselbe Weise analysiert werden, da bei  $110^\circ$  die Gewichtsabnahme so langsam war, daß bei der langen Dauer des Versuches gleichzeitig eine Umwandlung in die Anthracen-carbonsäure-9 und Anthracen eintrat. Eine Probe in einem Reagensglas, das mit der Öffnung aus dem  $110^\circ$ -Trockenschrank herausragte, zeigte nach 48 Stunden drei Schichten. Unten war etwas gelb gefärbtes, unverändertes Photoprodukt, in der Mitte waren lange, sublimierte, gelbe Nadeln der Anthracen-carbonsäure und oben farblose, schön blau fluorescierende Krystalle von Anthracen. Es wurde eine Verbrennung des Produktes gemacht, welche auf 1 Mol.  $C_{15}H_{10}O_2$  0.5 Mol.  $C_6H_4(CH_3)_2$  ergab.

0.1072 g Subst.: 0.3261 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ .

$(C_{15}H_{10}O_2)_{2x}(C_8H_{10})_x$ . Ber. C 82.9, H 5.45.

Gef. » 82.8, » 5.68.

Zur Molekulargewichtsbestimmung kam nur die Siedemethode in Alkohol in Betracht. 3 Bestimmungen ergaben, bezogen auf das alkoholfreie Produkt,  $M = 425, 298$  und  $272$ , während für eine monomere Anthracen-carbonsäure  $222$  und für eine dimere Säure  $444$  berechnet ist. Die gefundenen Werte, denen bei der sehr kleinen Konstante des Alkohols keine erhebliche Genauigkeit zukommt, liegen also zwischen einer mono- und bimolekularen Anthracen-carbonsäure. 2 Bestimmungen mit der Anthracen-carbonsäure-9 ergaben  $186$  und  $195$ , also auch etwas zu kleine Werte. Ob hier eine Dissoziation vorliegt, soll noch unentschieden bleiben.

Es ist daher wahrscheinlich, daß durch die Belichtung der Anthracen-carbonsäure-9 in wäßriger Lösung ihres Natriumsalzes und in organischen Lösungsmitteln eine dimere Säure entsteht. Ein weiterer Grund hierfür ist die Analogie mit dem Dianthracen und Dimethyldianthracen und außerdem die Beobachtung, daß die Krystall-Toluol- und -Xylol-Verbindungen bei Annahme der allein noch in Betracht kommenden, aber sehr unwahrscheinlichen, monomeren Formel ein halbes Molekül enthalten würden.

Die *photo*-Anthracen-carbonsäure-9 hat demnach die Formel  $C_{30}H_{20}O_4$ ; sie krystallisiert mit je zwei Molekülen Alkohol und Eisessig und mit je einem Mol Toluol und Xylol. Mit der Aufstellung einer Konstitutionsformel möchte ich aber noch warten, bis mir die Umwandlung in das bekannte Dianthracen gelungen ist, besonders da die Bestimmung der Basizität der Säure auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen an den Lösungen des Natriumsalzes ein sehr merkwürdiges, noch weiter zu prüfendes Resultat ergeben haben.

Zur Prüfung der vom photochemischen Standpunkt aus wichtigen Frage, ob hier eine wahre umkehrbare, also eine arbeitspeichernde, photochemische Reaktion vorliegt, genügt die Feststellung, daß bei derselben Temperatur eine Rückverwandlung in das Monomere erfolgt, bei der im Licht eine Bildung des Photoproduktes stattfindet. Bei  $170^\circ$  in siedendem Phenetol löste sich das Photoprodukt in 15 Min. mit gelber Farbe unter Umwandlung in die Anthracen-carbonsäure-9, welche beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisierte und bei  $219^\circ$  unter Kohlensäure-Entwicklung schmolz. Bei dieser Temperatur war also die Rückverwandlung so schnell, daß keine merkliche Bildung im Licht zu erwarten war. Der stationäre Zustand liegt ganz zugunsten der monomeren Säure. Tatsächlich konnte auch in einem Quarzrohr in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens in siedendem Phenetol keine Bildung der farblosen Säure beobachtet werden. Dagegen trat bei  $138^\circ$  in siedendem Xylol sowohl eine Bildung der *photo*-Anthracen-carbonsäure-9 als auch eine Rückverwandlung ein, denn eine Suspension des farblosen Produktes färbte sich nach 15 Minuten gelblich und die Xylollösung zeigte zunehmende Fluorescenz. Beim Ausschütteln mit wäßrigem Ammoniak wurde die alkalische Lösung fluorescierend.

Die Anthracen-carbonsäure verhält sich also ebenso wie der Kohlenwasserstoff selbst. Es ist zu betonen, daß die Substitution eines Meso-Wasserstoffatoms durch eine Carboxylgruppe die photochemische Reaktionsfähigkeit der Anthracengruppe nicht hindert, und es ist daher zu erwarten, daß bei geeigneter Versuchsanordnung (Ausschließung des Sauerstoffs) vielleicht auch das Anthranol, entgegen den bisherigen Resultaten von Orndorff und Bliss, ein Dianthranol liefern kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Umwandlung der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes das erste Beispiel einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion in homogener wäßriger Lösung ist.

#### Anthracen-carbonsäure-2.

Diese zuerst von Liebermann und Bischof<sup>1)</sup> beschriebene Säure wurde aus dem käuflichen  $\beta$ -Methyl-anthracen durch Oxydation

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 105 [1887].

dargestellt, und zwar wurde zuerst durch Einwirkung von Eisessig auf Chromsäure in der Kälte das  $\beta$ -Methyl-anthrachinon bereitet, und dieses nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nach den Angaben von E. Börnstein<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure in die  $\beta$ -Anthrachinon-carbonsäure übergeführt. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn das Gemisch  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Ölbad auf  $110^\circ$  erhitzt wurde. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak wurde aus der Anthrachinon-carbonsäure die Anthracen-carbonsäure-2 erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hellgelbe Krystalle vom Schmp.  $271-277^\circ$  bildete.

Bei der Belichtung einer 1-prozentigen Lösung der Säure in Eisessig im Ringelschwanzkolben schied sich schon nach wenigen Minuten ein unlöslicher, weißer Niederschlag ab. Das Photoprodukt ist praktisch unlöslich in Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. In Äther ist es spurenweise löslich. Bei der Entstehung im Licht in siedendem Eisessig und Toluol kommt der Körper in mikroskopischen, undeutlich feinkrystallinen Blättchen heraus. In sehr verdünnten alkoholischen Lösungen bildet er sich im Tageslicht in mikroskopischen, farblosen, an der Wand haftenden sechseckigen Blättchen, die die charakteristische Form eines Benzolring-Schemas haben. In hochsiedenden Lösungsmitteln wie Phenetol, Nitrobenzol, Äthylbenzoat, färbt es sich allmählich gelb und geht, wie weiter unten beschrieben, als Anthracen-carbonsäure-2 in Lösung.

Das Produkt löst sich in Ammoniak und Alkalien ohne Fluorescenz. Das Natriumsalz fällt allmählich in Form einer flimmernden Trübung aus der Lösung aus. Barytwasser fällt aus der ammoniakalischen Lösung ein weißes Bariumsalz. Aus den Lösungen ist der Körper durch Säuren fällbar, und kommt zunächst in Form gallertartiger Massen heraus, die sich beim Erhitzen zu weißen Flocken zusammenballen. Es liegt also auch in diesem Fall eine Säure vor.

Der Schmelzpunkt eines Präparats, das durch langdauerndes Extrahieren des gefällten Produkts mit Äther im Soxhlet-Apparat gewonnen war, lag bei  $279^\circ$  unter Zersetzung. Schon bei  $200^\circ$  färbte sich die Probe gelblich und bei  $260^\circ$  dunkel. Nach dem Schmelzen löste sich die Substanz in Ammoniak unter Fluorescenz. Die Lösung gibt mit Barytwasser eine gelbe Fällung des Bariumsalzes der Anthracen-carbonsäure-2. Das Analysenpräparat wurde durch mehrfaches Umfällen gereinigt und ergab dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

<sup>1)</sup> B. 16, 2609 [1883].



0.1079 g Sbst.: 0.3158 g CO<sub>2</sub>, 0.0461 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 81.0, H 4.51.

Gef. » 79.8, » 4.75.

Beim Erhitzen zwischen 2 Uhrgläsern sublimiert die weiße *photo*-Anthracen-carbonsäure-2 unter Zersetzung in die gewöhnliche gelbe Säure, welche sich in Ammoniak unter bläulicher Fluorescenz löst und das schwer lösliche Bariumsalz gibt. Die reversible Umwandlung konnte bei 170.5° nachgewiesen werden.

Eine Lösung der Anthracen-carbonsäure-2 in Phenetol wurde zum Sieden erhitzt und in einem Quarz-Reagensrohr in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens aufgestellt. Nach 5 Minuten war schon eine weiße Trübung zu bemerken, nach 3 Stunden war die über dem reichlichen weißen Niederschlag stehende Flüssigkeit nur noch ganz schwach gefärbt. Wenn dann im diffusen Tageslicht das Sieden fortgesetzt wurde, war der Niederschlag schon nach 20 Minuten gelb gefärbt, die Lösung fing wieder an zu fluorescieren und als sie nach 8 Stunden langem Kochen erkaltete, schieden sich reichlich gelbe Nadeln der Anthracen-carbonsäure-2 aus, welche durch den Schmp. 273—280° identifiziert wurden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der Unlöslichkeit der *photo*-Anthracen-carbonsäure-2 noch nicht ausgeführt werden, doch scheint es aus Analogie mit dem 2-Methyl-anthracen sehr wahrscheinlich, daß auch hier ein dimeres Produkt C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> vorliegt.

#### Anthracen-carbonsäure-1.

Diese zuerst von Liebermann und v. Rath<sup>1)</sup> beschriebene Säure wurde nach der Vorschrift von Liebermann und Bollert<sup>2)</sup> und Liebermann und Pleus<sup>3)</sup> aus der  $\alpha$ -Anthrachinon-sulfosäure durch sukzessives Überführen in die Anthracen-sulfosäure, das Anthracen- $\alpha$ -nitril und Verseifen des letzteren mit alkoholischem Kali dargestellt. Das verwendete Präparat wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 246°, nachdem es bei 240° angefangen hatte zu sintern.

Bei der Belichtung einer Eisessiglösung der gelben Säure in einem Quarzgefäß vor der Quarzlampe schien selbst bei stundenlanger Dauer keine Bildung eines Photoproduktes zu erfolgen. Erst bei Verwendung des Ringelschwanzkolbens wurden nach 8-stündiger Bestrahlung merkliche Mengen eines farblosen, undeutlich krystallinischen Stoffes erhalten. Im Tageslicht bildet sich der neue Körper nach mehreren Tagen in alkoholischer Lösung und auch in der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Anthracen-carbonsäure-1. Der Alkohol hatte nach

<sup>1)</sup> B. 8, 246, [1875]; vergl. auch Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1118 [1897].

<sup>2)</sup> A. 212, 57 [1881].

<sup>3)</sup> B. 37, 648 [1904].

der Belichtung deutlichen Aldehydgeruch. Nach dem Abfiltrieren von den farblosen, mikroskopischen Rhomben und Eindampfen zeigt der Rückstand mit Zinkstaub in alkalischer Lösung deutliche Anthrachinonreaktion. Es hatte sich also auf Kosten des Luftsauerstoffs Anthrachinon-carbonsäure-1 und gleichzeitig Aldehyd gebildet. Auch aus der wäßrigen Lösung ließ sich nach dem Fällen mit Salzsäure durch Extraktion mit Äther ein feinkrystallinisches, farbloses Pulver isolieren, das sich als identisch mit den in den organischen Lösungsmitteln erhaltenen Produkten erwies. Bei der Belichtung einer Toluol- und Xylol-Lösung bildete die Substanz sich etwas leichter als in Eisessig, doch scheint die photochemische Reaktion gegen geringe Verunreinigungen sehr empfindlich zu sein.

Der neue Körper ist unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Äther, der ihn ziemlich leicht aufnimmt. Er löst sich in Ammoniak und Alkalien zu einer nicht fluoreszierenden Lösung, aus der durch Säuren der ursprüngliche Stoff in weißen Flocken fällbar ist. Diese lassen sich mit Äther ausschütteln und nach dem Eindampfen der ätherischen Schicht kommt er als undeutlich krystallinisches Pulver heraus. Zur Schmelzpunktbestimmung wurde dieses Präparat und das in der alkoholischen Lösung gebildete verwendet. Oberhalb 220° färbt sich der Körper gelblich und schmilzt bei 294° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die beim Abkühlen in gelben Nadeln erstarrt. Diese lösen sich in Ammoniak unter Fluoreszenz und die ammoniakalische Lösung gibt mit Barytwasser keine Fällung. Der Schmelzpunkt der gefällten Präparate liegt bei ca. 280°.

Der neue Stoff ist also eine Säure, die sich beim Schmelzen in die Anthracen-carbonsäure-1, aus der sie durch Belichtung gewonnen war, zurückverwandelt. Die Analyse der mehrfach umgefällten Produkte ergab dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangssubstanz.

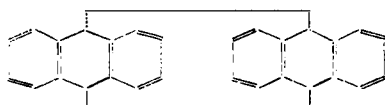
0.1110 g Sbst.: 0.3266 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 81.0, H 4.51.

Gef. » 80.2, » 4.77.

Auch die photochemische Umwandlung, welche die Anthracen-carbonsäure-1 erleidet, ist eine arbeitsspeichernde, da bei 138° in Xylollösung sowohl eine Bildung des Photoproduktes als auch eine Rückverwandlung nachgewiesen werden konnte. Eine Suspension der farblosen Substanz in dem siedenden Lösungsmittel wurde mit der Zeit gelblich und beim Ausschütteln mit Ammoniak trat die charakteristische Fluoreszenz auf. Auch bei dieser dritten neuen Photosäure wurde noch keine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, so daß ihr zunächst nur provisorisch aus Analogiegründen die Formel C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> zuerteilt werden soll.

Die fünf bis jetzt bekannten arbeitspeichernden, photochemischen Reaktionen, zu denen die Anthracenderivate befähigt sind, haben folgende gemeinsame Eigenschaften. Die Photoprodukte des Anthracens, 2-Methyl-anthracens und der drei hier beschriebenen Anthracen-carbonsäuren fluoreszieren nicht mehr und liefern nicht fluoreszierende Derivate. Das Absorptionsgebiet verschiebt sich nach dem Ultraviolett. Dies ist bei den drei Säuren direkt zu beobachten, da sie gelb gefärbt sind, während die Photoprodukte farblos sind. Die Schmelzpunkte liegen oberhalb der Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe. Beim Schmelzen findet in allen Fällen Zersetzung unter Rückbildung der Anthracenderivate statt. Da diese Rückverwandlung auch schon bei tieferer Temperatur stattfindet, ist das Photoprodukt im Moment des Schmelzens niemals rein und die Schmelztemperatur kann daher nicht als charakteristisches Merkmal angesehen werden<sup>1)</sup>. Dem offenbar allen diesen Photoprodukten gemeinsamen Rest wird von Linebarger<sup>2)</sup> und Orndorff und Cameron<sup>3)</sup> die folgende Struktur zugeschrieben:



Eine chemische Prüfung dieser Annahme war bis jetzt noch nicht durchzuführen, da die polymeren Kohlenwasserstoffe keine charakteristischen Reaktionen gaben. Es ist zu erhoffen, daß die Gegenwart der Carboxylgruppe die Lösung dieser Aufgabe ermöglicht<sup>4)</sup>.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Weigert und Krüger, Ph. Ch. 85, 583 [1913].

<sup>2)</sup> Am. 14, 597 [1892]. <sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Vielleicht ist auch eine rein chemische Synthese des Dianthracens unter Verwendung der schönen, von Schlenk mit seinen Mitarbeitern aufgefundenen Natriumverbindung des Anthracens durchzuführen (B. 47, 479 [1914]).