

99. F. Schwarzer: Ueber einige Halogenderivate des Anthracens.
(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Additionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Halogenen im Ganzen weniger gut bekannt sind, und sowohl in ihrem chemischen wie physikalischen Verhalten ein besonderes Interesse darbieten, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, das Studium derselben zunächst in der Anthracenreihe etwas zu vervollständigen. Seitdem hat auch Perkin das Anthracenbichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$ beschrieben, und da ferner von Zetter (diese Berichte X, S. 89) Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Anthracens angekündigt sind, so sehe ich mich veranlasst die bisher erlangten Resultate zu veröffentlichen.

Das am besten bekannte Halogen-Additionsprodukt dieser Reihe, das von Anderson und von Gräbe und Liebermann untersuchte Bibromanthracentetrabromid, unterscheidet sich von den Substitutionsprodukten äusserlich durch seine Farblosigkeit, seinen niederen Schmelzpunkt und seine leichte Löslichkeit.

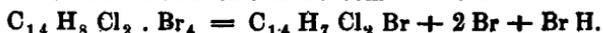
Beim Erhitzen zeigt es die Eigenthümlichkeit, 1 Mol. Brom und 1 Mol. Bromwasserstoff, unter Bildung von Tribromanthracen, zu entwickeln, während mit alkoholischem Kali wie bei den Additionsprodukten gewöhnlich, die Hälfte des addirten Broms als Bromwasserstoffsäure aus-, die andere Hälfte substituierend eintritt, so dass Tetrabromanthracen entsteht. Das Folgende zeigt, dass dieses Verhalten auch bei anderen Substitutionsprodukten des Anthracens auftritt.

Bichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$.

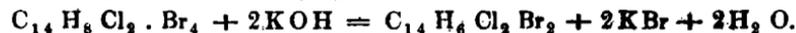
Diese Verbindung ist bereits von Graebe und Liebermann beiläufig dargestellt aber nicht weiter beschrieben worden. Sie entsteht wenn Bichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen ausgesetzt wird.

Sie ist leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether löslich. Aus Benzol erhält man sie in weissen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen. (Gef. 0.4960 Ag Cl + Ag Br = 54.08 pCt. Br, 13.09 pCt. Cl, 29.59 pCt. C, 1.59 pCt. H; berechnet 0.5020 Ag Cl + Ag Br = 56.43 pCt. Br, 12.5 pCt. Cl, 29.66 pCt. C, 1.41 pCt. H.)

Erhitzt man Bichloranthracentetrabromid längere Zeit im Oelbade auf $180-190^\circ$, so entweicht 1 Mol. Brom und 1 Mol. Bromwasserstoffsäure, und es bildet sich Bichlormonobromanthracen:



Kocht man Bichloranthracentetrabromid mit alkoholischem Kali, so entsteht Bichlorbibromanthracen



Bichlormonobromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man diesen Körper in kleinen grünlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 168° , die leicht löslich in Benzol und Chloroform sind. (Gef. 0.225 Ag Cl + Ag Br = 22.70 pCt. Br und 21.82 pCt. Cl; berechnet 0.2286 Ag Cl + Ag Br = 24.54 pCt. Br und 21.77 pCt. Cl.)

Bichlorbibromanthracen $C_{14}H_5Cl_2Br_2$.

Man erhält diesen Körper aus Benzol in kleinen gelben Nadelchen, die sublimirt bei $251--252^{\circ}$ schmelzen, leicht in Benzol schwer in Alkohol und Eisessig löslich sind.

Gemäss dem bekannten Verhalten des Tetrabromanthracens gegen Salpetersäure muss man erwarten, dass Bichlormonobromanthracen und Bichlorbibromanthracen beim Kochen mit Salpetersäure Mono- und resp. Dibromanthrachinon liefern. Eine solche Reaction tritt auch ein, jedoch der festeren Bindung des Chlors entsprechend viel schwieriger und langsamer als in dem ersterwähnten Falle.

Von besonderem Interesse erscheint das im Folgenden beschriebene Bichloranthracenbichlorid, weil es sich von den bisher bekannten Additionsprodukten ganz abweichend verhält.

Bichloranthracenbichlorid $C_{14}H_5Cl_2Cl_2$.

Leitet man einen Chlorstrom durch eine Lösung von Anthracen in Chloroform, so erwärmt sich die Masse unter Entwicklung von Salzsäure und wird plötzlich dickflüssig.

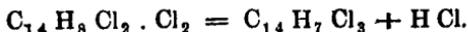
Es entsteht hierbei das bereits bekannte Bichloranthracen $C_{14}H_5Cl_2$. Lässt man das Chlor (um Verstopfungen des Einleitungsrohres zu verhindern unter häufigem Schütteln) weiter einwirken, so löst sich wieder Alles zur klaren Flüssigkeit und es bildet sich eine Verbindung, welche auch bei längerem Einleiten nun nicht mehr verändert wird. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt eine gelbliche Krystallmasse zurück, welche, um sie von einem anhaftenden nicht weiter untersuchten Oel zu befreien, mit Aether gewaschen wird.

Man erhält so vollkommene farblose Krystalle, die aus Chloroform beim Verdunsten in gut ausgebildeten wasserklaren Prismen anschliessen. Denselben Körper kann man auch direct aus Bichloranthracen darstellen. Seine Analyse ergab folgende Zahlen: 52.83 pCt. C, 2.62 pCt. H, 44.7 pCt. Cl; berechnet 52.8 pCt. C, 2.5 pCt. H, 44.6 pCt. Cl.

Der Körper ist mithin Bichloranthracenbichlorid $C_{14}H_5Cl_2Cl_2$. Er schmilzt bei $149--150^{\circ}$, ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

Bichloranthracenbichlorid, etwa auf 170° im Oelbade erhitzt, entwickelt grosse Mengen Salzsäure. Chlor tritt dabei nur in unbedeu-

tender Menge auf. Das Hauptprodukt der Zersetzung ist Trichloranthracen, welches nach folgender Gleichung entsteht:



während die geringe Chlorabspaltung einer Nebenreaction angehört, welche nach der Gleichung:



verläuft und Dichloranthracen liefert, das sich beim Umkrystallisiren des Trichloranthracens in geringer Menge in den Mutterlaugen findet. Dieselbe Zersetzung erfährt das Bichloranthracenbichlorid bei gewöhnlicher Temperatur allmählig auch im zugeschmolzenen Rohre und selbst, wenn man durch Herstellung einer Salzsäure-Atmosphäre in demselben der Dissociation entgegenzutreten sucht. Ein so vorbereitetes Rohr von nicht starkem Glaase explodirte freiwillig durch den Druck der bei der Zersetzung gebildeten Salzsäure.

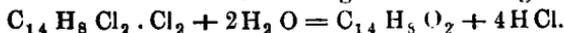
Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$.

Man erhält diese Substanz aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 162—163° schmelzen. (Gef. 37.76 pCt. Cl; ber. 37.84 pCt. Cl.) Ihre alkoholische Lösung zeigt die prachtvolle blaue Fluorescenz, die auch dem Dichloranthracen eigen ist. Graebe und Liebermann (Ann. d. Chem. u. Pharm., Band 160, S. 125) haben bereits ein Trichloranthracen beschrieben, das sie durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Anthrachinon erhielten. Ob beide Verbindungen wie wahrscheinlich identisch sind, ist bisher nicht genauer festgestellt worden. Da Tribromantracene beim Kochen mit Salpetersäure Monobromantrachinon liefert, so wurden gleiche Versuche mit dem Trichloranthracen angestellt.

Es zeigte sich auch hier, dass die Chloratome im Vergleich zu den Bromatomen, viel fester gebunden sind, da bei einem Versuch mit Salpetersäure das Endprodukt noch die Zahlen für Trichloranthracen gab. (Gef. 37.70 pCt. Cl; ber. 37.7 pCt. Cl.)

Kocht man Bichloranthracenbichlorid mit Wasser, so nimmt das Letztere saure Reaction an; bei höherer Temperatur, im zugeschmolzenen Rohre, findet dieselbe Zersetzung unter Bildung langer Nadeln von Anthrachinon statt.

Diese Reaction erklärt sich aus folgender Gleichung:

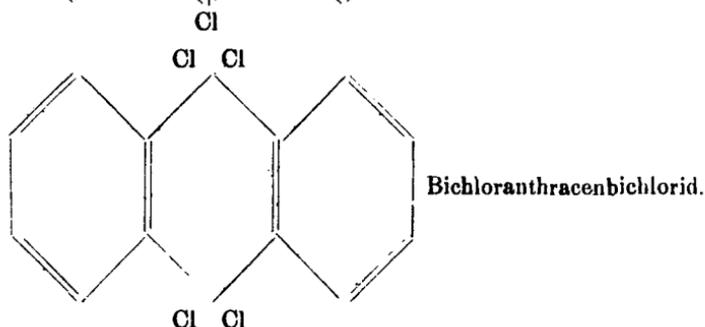
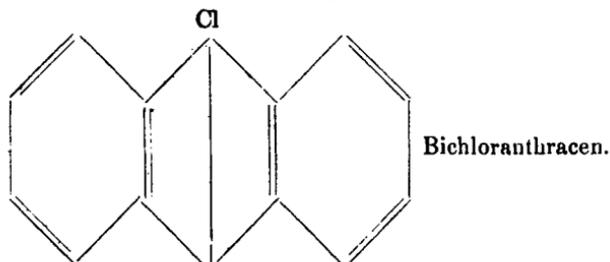


Nach dieser Reaction erschien es von besonderem Interesse, das Verhalten des Bichloranthracenbichlorids gegen alkoholisches Kali kennen zu lernen.

Es entsteht hierbei ganz abweichend von anderen Additionsproducten nur Anthrachinon. (Gef. 81.12 pCt. C und 4.08 pCt. H; ber. 80.76 pCt. C und 3.84 pCt. H.)

Versetzt man Bichloranthracenbichlorid mit conc. Schwefelsäure, so geht die ursprünglich gelbe Lösung zuerst in Grün über; fällt man nun mit Wasser, so erhält man auch hier nur Anthrachinon.

Die Reactionen des Bichloranthracenbichlorids erklären sich am besten durch folgende Constitutions-Formel desselben, welcher die bereits von Græbe und Liebermann festgestellte Constitution des Bichloranthracens zu Grunde liegt.



Diese Formel lässt das Bichloranthracenbichlorid als das eigentliche Chlorid des Anthrachinons erscheinen.

Um zu erfahren, ob die für die Bildung des Bichloranthracenbichlorids so günstigen Bedingungen beim Naphtalin zu einem neuen Additionsprodukte führen, wurde dieser Kohlenwasserstoff in derselben Weise in Chloroform mit Chlor behandelt.

Es wurde das bereits bekannte Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8 \cdot Cl_4$ vom Schmelzpunkt $182^\circ C$. erhalten. (Gef. 44.25 pCt. C, 2.75 pCt. H und 52.91 pCt. Cl, ber. 44.44 pCt. C, 2.96 pCt. H und 52.60 pCt. Cl.) welches so sehr leicht in grosser Menge rein erhalten werden kann. Beim Kochen mit alkoholischem Kali giebt es Bichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ vom Schmelzpunkt 34° . (Gef. 36.04 Cl; ber. 36.04 Cl.)

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.