

Anwendung von Bromaluminium enthaltendem Brom nach dem kürzlich von Gustavson <sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, die Octoverbindung und vielleicht selbst die Perbromverbindung zu erlangen sein wird. Leider habe ich diese Methode nicht mehr erproben können.

Résumé. Die Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenanthren sind kurz gefasst, die folgenden:

Chlor in Lösungen des Phenanthrens in Eisessig geleitet, lässt das gut krystallisirte Dichlorphenanthrentetrachlorid,  $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$ , hervorgehen; strömt Chlor direct über trockenes Phenanthren, so entstehen nicht krystallisirende, zähe Massen.

Antimonpentachlorid giebt in der Kälte Tetrachlorphenanthren  $C_{14}H_6Cl_4$ , im geschlossenen Rohr bei  $120 - 140^0$  Hexachlorphenanthren  $C_{14}H_4Cl_6$ , bei  $180 - 200^0$  Octochlorphenanthren  $C_{14}H_2Cl_8$ .

Von  $210^0$  an zerfällt das Octochlorphenanthren durch überschüssiges Antimonpentachlorid in Perchlormethan und Perchlorbenzol. Enneachlorphenanthren war somit nicht zu erhalten und ferner desgleichen nicht ein tri-, penta- oder hexachlorirtes Phenanthren.

Brom und Phenanthren in ätherischer Lösung lieferten zwei isomere Dibromphenanthrene,  $C_{14}H_8Br_2$  und daneben Monobromphenanthren. Die Wechselwirkung der unverdünnten Substanzen im Einschmelzrohr ergab bei  $160 - 180^0$  Tribromphenanthren  $C_{14}H_7Br_3$ , bei  $200 - 210^0$  Tetrabromphenanthren,  $C_{14}H_6Br_4$ , bei  $280^0$  in Gegenwart von Jod Hexabromphenanthren  $C_{14}H_4Br_6$  und c. p. bei  $360^0$  Heptabromphenanthren  $C_{14}H_3Br_7$ .

Eine weitere Bromirung des Phenanthrens oder die Spaltung seines Moleküls durch Brom war nicht zu erzielen.

### 33. Theodor Diehl: Beiträge zur Kenntniss der Derivate des Anthracens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und Weith.)  
(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Halogen- und namentlich die höheren Halogenderivate des Anthracens, sowie diejenigen seiner wichtigeren Abkömmlinge sind bemerkenswerther Weise bis jetzt nur wenig untersucht worden, obwohl ihre Kenntniss auch in technischer Beziehung von Interesse sein dürfte.

Ich habe daher, auf Veranlassung der Herren Merz und Weith, unternommen, die höheren Chlor- und Bromderivate des

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 971 und 1101.

Anthracens und Anthrachinons darzustellen, dann die Ueberführung der Letzteren in Oxyanthrachinon zu studiren und schliesslich das Alizarin auf sein Verhalten gegen Chlor und Brom zu untersuchen.

Die erhaltenen Resultate sind in der vorliegenden Arbeit mitgetheilt.

#### Chlorderivate des Anthracens.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen diente wiederholt aus Benzol umkrystallisirtes und dann sublimirtes Anthracen vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ .

#### Dichloranthracentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$ .

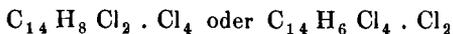
Ich behandelte Anthracen zunächst in der Kälte mit einem kräftigen Chlorstrom, so lange das Entweichen von Salzsäuredämpfen noch eine Einwirkung constatiren liess; alsdann wurde das Einleiten von Chlor im Oelbad fortgesetzt und die Temperatur bis auf  $230^{\circ}$  gesteigert.

Die Operation wurde unterbrochen, sobald nur noch Chlorgas entwich; die Reactionsmasse war dunkel gefärbt und glasartig. In Benzol, Toluol oder Aether löste sie sich leicht mit braunrother Farbe; geringer war die Löslichkeit in Alkohol und Eisessig.

Die Reinigung dieses Produkts gelingt nur schwierig und erst nach 6- bis 7-maligem Lösen in siedendem Eisessig und Fällen der Lösung mit Wasser erhielt ich hellgelbe Flocken. — Zu der gleichen Substanz gelangte ich rascher bei zuvorigem Entfärben der Lösungen in Benzol oder Toluol mit Thierkohle. Hier schieden sich übrigens hellgelbe, mikroskopische Krystallkörner aus.

Der so erhaltene Körper lässt sich nicht sublimiren; er schmilzt bei  $141 - 145^{\circ}$  unter Zersetzung. Seine Analyse ergab die Formel  $C_{14}H_8Cl_6$ .

Wie auch schon die geringe Beständigkeit der Verbindung voraussahen liess, lag demnach ein Additionsprodukt vor. Ob demselben nun die Formel



zukommt, war nach der Analyse allein nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, da der Chlor- und Kohlenstoffgehalt dieser beiden Substanzen zu wenig auseinanderliegt.

Das von mir erlangte Chlorprodukt wurde unter solchen Verhältnissen mit alkoholischem Kali behandelt; schon bei längerem Stehen färbte sich die Lösung dunkel; nach kurzem Erhitzen und Abdestilliren des Alkohol blieb eine Substanz zurück, die, gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  zeigte, also das von Graebe und Liebermann beschriebene Tetrachloranthracen war.

Mein Additionsprodukt war somit Dichloranthracentetrachlorid. Das Auftreten einer solchen Verbindung ist übrigens bereits von Graebe und Liebermann vermuthet worden, doch haben sie dieselbe nicht isolirt.

#### Hexachloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$ .

Zuerst versuchte ich abermals die Einwirkung von Chlorgas auf Anthracen im Oelbade und zwar bei  $260^{\circ}$ ; doch erwies sich das erhaltene Produkt als im Wesentlichen verkohlt; die gewöhnlichen Solventien gaben meist dunkel gefärbte Lösungen, aus denen sich kein hinlänglich charakterisirter Körper isoliren liess.

Der Sublimation unterworfen, lieferte die schwarzbraune Reaktionsmasse bei sehr hoher Temperatur neben viel Kohle geringe Mengen gelb gefärbter Nadeln; der Schmelzpunkt derselben lag zwischen  $320$  und  $330^{\circ}$ .

Ich stand daher von weiteren Versuchen in dieser Richtung ab, und versuchte durch Einwirkung von Perchlorantimon auf Dichloranthracentetrachlorid weitere Wasserstoffatome durch Chlor zu ersetzen.

Die Reaction ist in der That eine äusserst heftige und mit bedeutender Erwärmung der Masse verbunden, welche dabei schwarz und teigig wird. Ich erhitze alsdann im Oelbad noch einige Zeit auf  $180$ — $200^{\circ}$  und unterbrach die Operation, sobald lange, gelbe Nadeln in den Hals der Retorte sublimirten. Durch Auskochen mit Salzsäure wurden sämtliche Antimonverbindungen entfernt und der Rückstand der Sublimation unterworfen. — Es resultirten so die gleichen Nadeln wie oben; sie blieben nach mehrmaliger Sublimation immer noch gelb gefärbt und schmolzen unzersetzt bei  $320$ — $330^{\circ}$ .

Ihre Analyse zeigte das Vorliegen eines Hexachloranthracens  $C_{14}H_4Cl_6$ .

Die Ausbeute an Hexachloranthracen ist übrigens nur gering. Ich habe dasselbe ausgiebiger zu erlangen versucht, indem ich Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid zusammen mit Chlorjod im geschlossenen Rohre auf  $250^{\circ}$  erhitze. Die Masse wurde bei längerer Einwirkung krystallinisch, im oberen Theil der Röhre zeigten sich hellgelbe Nadeln.

Nach beendigter Reaction stellte der Röhreninhalt eine braune Masse dar, die ich zur Entfernung des Jods mit Kalilauge auskochte. Alkohol, Aether und Eisessig entzogen dem jodfreien Rückstand kaum merkliche Mengen einer Substanz; dagegen gaben Benzol, Toluol, Chloroform und Nitrobenzol braunrothe Lösungen. Durch wiederholtes Lösen in Toluol mit Alkohol erhielt ich schliesslich hellgelbe Flocken, die ohne merkliche Verkohlung sublimirten.

Leichter und rascher gelingt die Reinigung beim Versetzen einer Lösung in heissem Benzol mit Bleiacetat und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei war die Lösung hellgelb und lieferte beim Eindampfen kleine, ungemein leichte, mikroskopische Nadeln von schwach gelber Farbe, die ihrem ganzen Verhalten nach Hexachloranthracen waren.

Eine Chlorbestimmung bestätigt dies.

Ich liess nun auch Antimonpentachlorid schliesslich unter Druck auf Anthracen einwirken. Die Einwirkung ist in der Kälte schon sehr heftig; nachdem die erste Reaction vorbei war, wurde die dunkle Masse im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 200° erhitzt; nach ein- bis zweiseitigem Erhitzen war die Operation in der Regel beendet.

Die zuvor mit Salzsäure ausgekochte Masse gab bei der Sublimation hellgelbe Nadeln offenbar von Hexachloranthracen, was auch durch eine Ermittlung ihres Chlorgehalts bestätigt wurde.

Das in solcher Weise gewonnene Hexachloranthracen ist ein sehr beständiger Körper; es schmilzt unzersetzt bei 320—330°, sublimirt übrigens beim langsamen Erhitzen auch schon unterhalb dieser Temperatur. In Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol ist es unlöslich; leichter löslich in heissem Benzol, Toluol und Chloroform, am leichtesten in Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Alkoholisches Kali greift es auch bei längerem Kochen nicht an; ebenso beständig zeigt es sich gegen Salpetersäure. Von Schwefelsäure wird es mit hellgelber Farbe gelöst, doch färbt sich die Lösung bei längerem Kochen dunkel.

Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure führt das Hexachloranthracen über in Tetrachloranthrachinon. (Siehe weiter unten).

#### Heptachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$ .

Wird Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid zusammen mit fünffach Chlorantimon unter Verschluss längere Zeit auf 260° erhitzt, so erhält man eine schwarze, von Krystallen durchzogene Masse. sie wurde mit Salzsäure ausgekocht und der Sublimation unterworfen; erst bei ziemlich hoher Temperatur gelang es, den entstandenen Körper zu verflüchtigen; ich erhielt hellgelbe Nadeln, so wie sie sich bereits im Rohr gebildet hatten.

Ein anderer Theil des Röhreninhalts wurde nach Entfernung der Antimonverbindungen mit heissem Toluol oder Chloroform ausgelaut, und die braune Lösung durch Alkohol gefällt; nach 4 bis 5 maligem Wiederholen dieser Operation war der Körper rein und sublimirte ohne jegliches Residuum.

Es erwies sich durch die Analyse als ein Heptachloranthracen  $C_{14}H_3Cl_7$ .

Die Heptachlorverbindung ist dem vorhin beschriebenen Hexachloranthracen ziemlich ähnlich; sie sublimirt unzersetzt ebenfalls in kleinen, gelben Nadeln, die jedoch etwas tiefer gefärbt erscheinen; ihr Schmelzpunkt liegt über  $350^{\circ}$ . In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist das Heptachloranthracen unlöslich; heisses Toluol oder Chloroform nehmen ziemliche Mengen davon auf. Am grössten ist die Löslichkeit in Nitrobenzol oder Ligroïn. Schwefelsäure löst es mit grünlich-gelber Farbe auf; beim Kochen bleibt diese Lösung unverändert.

Rauchende Salpetersäure wirkt nur schwierig auf Heptachloranthracen ein; bei der nach der Carius'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmung war eine Temperatur von reichlich  $300^{\circ}$  nothwendig, um eine völlige Zersetzung zu bewirken.

#### Octochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$ .

Anthracen oder eines der bisher beschriebenen Chlorderivate wurde mit Fünffach-Chlorantimon längere Zeit auf  $275$ — $280^{\circ}$  erhitzt. Der Röhreninhalt war durch theilweise Verkohlung dunkel gefärbt.

Da vielleicht schon eine Spaltung stattgefunden hatte, destillirte ich das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure; es gelang mir in der That mittelst der Isoeyanür-Reaction im Destillat Perchlormethan nachzuweisen. Den Rückstand extrahirte ich mit heissem Benzol; hiebei ging ein Körper in Lösung, der umkrystallisirt und sublimirt den Schmelzpunkt  $223^{\circ}$  zeigte, also Perchlorbenzol war.

Der grössere Theil des Röhreninhaltes war vom Benzol nicht gelöst worden; ich unterwarf denselben direct der Sublimation, wusch die angeflogenen, federartigen Krystalle mit heissem Benzol ab und sublimirte dann nochmals. Die Analyse der so gereinigten Substanz bewies das Vorliegen einer Octochloranthracen  $C_{14}H_2Cl_8$ .

Octochloranthracen ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur Nitrobenzol, Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff nehmen merkliche Mengen davon auf; aus keinen dieser Medien konnte ich indessen beim Eindampfen Krystalle erhalten. Der Chlorkörper schmilzt noch nicht bei  $350^{\circ}$ .

Ich versuchte nun noch durch Erhitzen von Hexachloranthracen oder Octochloranthracen mit Perchlorantimon auf  $280$ — $290^{\circ}$  weitere Chlorderivate darzustellen, also eventuell zu einem Perchloranthracen zu gelangen, allein ich erhielt unter solchen Verhältnissen niemals ein Chlorderivat des Anthracens, sondern nur Perchlorbenzol, ferner Perchlormethan und Kohle, wie übrigens schon Ruoff angegeben hat.

#### Bromderivate des Anthracens.

Der Wasserstoff des Anthracens wird wie durch Chlor, so auch durch Brom schrittweise substituirt. Die bis jetzt bekannten Bromabkömmlinge des Anthracens reichen blos bis zum Pentakörper.

Auf dem von mir betretenen Wege war die Substitution bis zum Octobromanthracen durchzuführen.

#### Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$ .

Wird eine Mischung von Dibromanthracen mit etwas Jod im Oelbad erhitzt und langsam mit Brom versetzt, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction, weshalb am Rückflusskühler operirt werden muss.

Ich liess solange Brom zur Mischung tropfen als noch Bromwasserstoffdämpfe auftraten; die Temperatur des Oelbades wurde während der Reaction auf  $120^0$  erhalten. Innerhalb 12 Stunden war die Reaction beendet und hatte sich eine braune, ungeschmolzene und zum Theil krystallinische Masse gebildet. Ueberschüssiges Brom und Jod wurden durch Kochen mit Lauge entfernt und der braungelbe Rückstand wiederholt aus Chloroform und aus Toluol umkrystallisirt. Die hiebei erhaltenen blassgelben Krystallschüppchen erwiesen sich bei der Analyse als ein Hexabromanthracen:  $C_{14}H_4Br_6$ .

Der Hexabromkörper ist unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter löslich in heissem Benzol, in Toluol oder Chloroform. Er schmilzt unzersetzt zwischen  $310$  und  $320^0$ , und sublimirt in hellgelben, ungemein leichten Flocken. Von alkoholischem Kali, ebenso von rauchender Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Schwefelsäure löst ihn beim Erwärmen mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung scheidet jedoch nach längerem Kochen Wasser immer noch unverändertes Hexabromanthracen aus. Mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure lässt sich das Hexabromanthracen leicht überführen in ein Tetrabromanthrachinon. (Siehe weiter unten).

Mit dem von Hammerschlag vor Kurzem auf andere Weise erhaltenen Hexabromanthracen, ist meine Substanz allem Anschein nach nur isomer.

#### Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$ .

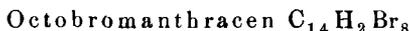
Dibromanthracen wurde mit Brom und Jod im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf  $200^0$  erhitzt. Die Reactionsmasse war hellgelb und krystallisch. Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad und Auskochen mit Kalilauge befreite ich den Röhreninhalt von Brom und Jod und erhielt ein gelbes Pulver, das bei der Sublimation schöne, starb gelb gefärbte Nadeln lieferte. Dieselben wurden aus Chloroform umkrystallisirt, abermals sublimirt und hatten nun die Zusammensetzung des Heptabromanthracens.

Die Heptabromverbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich, in Toluol nur wenig löslich; die geeignetsten Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Heptabromanthracen schmilzt noch nicht bei  $350^0$ ; es sublimirt ohne Verkohlung in leichten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Von

den gewöhnlichen Agentien wird es nicht angegriffen. Die Ueberführung in Pentabromanthracinon gelingt nur sehr schwierig.

Mit Bromjod konnte das Heptabromanthracen Tage lang auf  $300^{\circ}$  erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Durch Stätiges Erhitzen auf über  $360^{\circ}$  gelang es dagegen noch ein weiteres Bromatom einzuführen und wenigstens etwas



zu erhalten.

Der Röhreninhalt war nach der erwänten Zeit schwarz und dickflüssig geworden; er wurde vom Brom und Jod befreit und dann mit siedendem Chloroform extrahirt. Hierbei löste sich das noch intacte Heptabromanthracen zuerst auf, während eine schwarze, zum Theil krystallinische Substanz zurückblieb. Dieser Rückstand löste sich in heissem Nitrobenzol, Anilin und Ligroin mit dunkelbrauner Farbe und wurde beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern nur als Pulver wieder ausgeschieden.

Ich unterwarf das Pulver der Sublimation und erhielt dabei dunkelgelbe Nadeln, welche auch nach mehrmaligem Umsublimiren nicht heller wurden.

Ihre Analyse führte zur Formel:  $C_{14}H_2Br_8$ .

Das Octobromanthracen ist durch geringe Löslichkeit ausgezeichnet, es wird selbst von kochendem Nitrobenzol und Anilin nur spärlich aufgenommen.

Eine höhere Bromirung der Octoverbindung oder auch Spaltung ihres Moleküls war bei Temperaturen selbst zwischen  $400$ — $500^{\circ}$  nicht zu erzielen.

Ich wende mich nun zu den Halogenderivaten des Anthracinons und beginne mit den

#### Chlorderivaten des Anthracinons.

Bekannt war bis jetzt nur das von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup> durch Oxydation von Tetrachloranthracen dargestellte Dichloranthracinon  $C_{14}H_6Cl_2O_2$ .

Ich habe dasselbe als Ausgangsmaterial für weitere Versuche benutzt und es in grösseren Mengen wie folgt dargestellt.

Anthracinon wurde mit der berechneten Menge Antimonpentachlorid übergossen; in der Kälte fand keine merkliche Einwirkung statt, wohl aber als ich die Mischung unter Verschluss im Wasserbad erhitzte. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein starker Druck und entwichen Ströme von Salzsäure.

Nach vollendeter Einwirkung kochte ich den Röhreninhalt mit Salzsäure aus, und reinigte ihn durch Umkrystallisiren aus Benzol-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 289.

Alkohol. Die hiebei erhaltenen gelben Nadeln wurden umsublimirt und dann der Analyse unterworfen, welche die für ein Dichloranthrachinon  $C_{14}H_6Cl_2O_2$  verlangten Werthe ergab.

In seinen Eigenschaften stimmte mein Dichloranthrachinon mit den von Graebe und Liebermann gemachten Angaben überein.

#### Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$ .

Erhitzt man Anthrachinon mit Fünffach-Chlorantimon im geschlossenen Rohr längere Zeit auf  $180^{\circ}$ , so bildet sich eine dunkel gefärbte Reactionsmasse, die beim Auskochen mit Salzsäure in ein gelbes Pulver übergeht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurde der Körper der Analyse unterzogen und dabei als ein Trichloranthrachinon,  $C_{14}H_5Cl_3O_2$ , erkannt.

Dieses Chlorderivat des Anthrachinons schmilzt bei  $284-290^{\circ}$  und sublimirt bei höherer Temperatur unter starker Verkohlung in gelben Nadeln. Es ist löslich in Eisessig, Chloroform und Toluol; siedendes Benzol nimmt nur geringe Mengen auf.

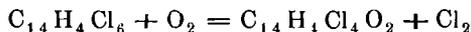
Mit Aetznatron eingedampft und längere Zeit auf  $200^{\circ}$  erhitzt, liefert die Trichlorverbindung eine dunkle Masse, welche sich mit rother Farbe in Wasser löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen Körper, welcher die charakteristischen Eigenschaften des Purpurins zeigt.

#### Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$

entsteht aus der Dichlorverbindung bei längerem Erhitzen mit ihrem 6fachen Gewicht an Antimonpentachlorid auf  $200-220^{\circ}$ . Der Röhreninhalt zeigte schon Spuren von Verkohlung. — Er wurde mit siedendem Eisessig extrahirt und das gebildete Tetrachloranthrachinon durch fractionirte Krystallisation vom noch unangegriffenen leichter löslichem Trichloranthrachinon getrennt. Durch schliessliche Sublimation erhielt ich das Tetrachloranthrachinon in gelben, federbuschartig vereinigten Nadeln, deren Analyse der Formel  $C_{14}H_4Cl_4O_2$  genau entsprechende Werthe lieferte.

Das vierfach gechlorte Anthrachinon schmilzt unzersetzt bei  $320$  bis  $330^{\circ}$ , sublimirt jedoch nur unter starker Verkohlung. In Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Eisessig ist es leicht löslich. Von heissem alkoholischem Kali oder von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Ein mit dem eben geschilderten Chlorkörper identisches Tetrachlorchinon entsteht beim Kochen des Hexachloranthracens mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure.



Durch Sublimation ist das so entstandene Chloranthrachinon leicht zu reinigen.

Pentachloranthrachinon,  $C_{14}H_3Cl_5O_2$

erhielt ich aus Dichloranthrachinon durch Erhitzen mit 7 bis 8 Theilen Antimonpentachlorid auf  $250^{\circ}$ . Der durch Verkohlung dunkelgefärbte Röhreninhalt wird auf bekannte Weise von Antimonverbindungen befreit, zur Entfernung noch vorhandener niederer Chlorierungsstufen mit Eisessig ausgekocht und dann der Sublimation unterworfen. Auch habe ich das Pentachloranthrachinon direct aus Anthrachinon dargestellt.

Die Ausbeute ist indessen in beiden Fällen nur sehr gering und gelingt die Darstellung des Pentachloranthrachinons leichter durch Oxydation des Heptachloranthracens.

Wie die analytischen Bestimmungen ergeben, war das direct sowie aus dem Heptachloranthracen erlangte Heptachloranthrachinon die ganz reine Verbindung.

Dies fünffach chlorirte Antrachinon ist ein äusserst beständiger Körper. Es sublimirt ohne zu schmelzen und ist in den gewöhnlichen Solventien unlöslich; nur Nitrobenzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nehmen merkliche Mengen davon auf.

Sämmtliche Versuche zur Einführung weiterer Chloratome waren ohne Erfolg; es gelang mir nicht das Octochloranthracen zu oxydiren; und ebensowenig war es möglich durch Einwirkung von Perchlorantimon bei höherer Temperatur ein mehr wie oben angeführt chlorirtes Anthrachinon zu erhalten. — Bei  $260$  bis  $270^{\circ}$  wird das Molekul des Antrachinons vollständig gespalten, wobei Perchlormethan, Perchlormethan und Kohlendioxyd entstehen.

Bekannter wie die Chlor- waren bis jetzt die

Bromderivate des Antrachinons.

Als Ausgangspunkt für meine Untersuchungen diente Bibromanthrachinon, welches ich aus Anthrachinon im Wesentlichen nach dem von Graebe und Liebermann angegebenen Verfahren darstellte. Die Reaction verläuft beinahe theoretisch glatt, wenn ein Theil Anthrachinon mit  $1\frac{1}{2}$ —2 Theilen Brom und etwas Jod im Rohr auf  $160^{\circ}$  erhitzt wird; das hiebei entstandene Bibromanthrachinon wurde mit Natronlauge ausgekocht, dann aus Eisessig umkrystallisirt und zeigte nun die bekannten Eigenschaften, sowie den von der Theorie verlangten Bromgehalt. Den Schmelzpunkt fand ich bei  $236,5^{\circ}$  (uncorr.)

Tribromanthrachinon  $C_{14}H_3Br_3O_2$ .

Dibromanthrachinon wird mit abgewogenen Mengen Brom und Jod längere Zeit auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Nach beendigter Einwirkung war der Röhreninhalt fest, krystallinisch und von hellgelber Farbe. Ich

kochte wieder mit Natronlauge aus und löste dann den Rückstand in Eisessig; nach dem Einengen dieser Lösung schieden sich kleine, schuppige Krystalle aus. Die gleiche Substanz erhielt ich auch aus Anthrachinon mit Bromjod bei 275°.

Beide Präparate hatten genau die von der Theorie für das Tribromanthrachinon verlangte Zusammensetzung.

Die Ausbeute an dem Tribromkörper ist eine sehr gute, ob nun von der Dibromverbindung oder unmittelbar vom Anthrachinon selber ausgegangen wird; sie betrug circa 95 Proc. von der theoretischen Menge.

Tribromanthrachinon ist leicht löslich in heissem Benzol und Aether; aus diesen Lösungen wird es durch Alkohol gefällt. Es löst sich ferner mit Leichtigkeit in Toluol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es schmilzt unzersetzt bei 186° und sublimirt bei höherer Temperatur in kleinen, schwach gelben Nadeln.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Tribromverbindung in der Wärme mit gelbrother Farbe aufgenommen, indessen durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. In Salpetersäure löst sie sich mit röthlicher Farbe; bei längerem Erhitzen der Lösung entsteht ein in Benzol mit rother Farbe löslicher Nitrokörper.

Tribromanthrachinon ist gegen Brom sehr beständig; es bedarf einer Temperatur von 320° um dasselbe überzuführen in:

#### Tetrabromanthrachinon $C_{14}H_4Br_4O_2$ .

Die Umwandlung ist übrigens von theilweiser Verkohlung begleitet. Das schwarze Reactionsprodukt wurde auf die bekannte Weise gereinigt, zur Entfernung niederer Bromirungsstufen mit Eisessig extrahirt, und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Er lieferte schöne, gelbe Nadeln, die sich in einzelnen Spiessen ansetzten, welche, wie die Analyse zeigte, reines Tetrabromanthrachinon waren.

Die Ausbeute an Tetrabromverbindung bei der eben beschriebenen Darstellungsmethode ist in Folge starker Verkohlung eine sehr mangelhafte, und betrug nie mehr als 10 pCt. Grössere Mengen stellt man daher zweckmässiger durch Oxydation von Hexabromanthracen dar; 4—5stündiges Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure genügt, um dasselbe in der gewünschten Weise zu oxydiren.

Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab den erwarteten Bromgehalt, auch stimmten alle Eigenschaften des Präparats überein mit denjenigen des Tetrabromkörpers aus dem Tribromanthrachinon.

Tetrabromanthrachinon ist leicht löslich in Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol; aus den drei ersteren Flüssigkeiten schießt es leicht in gelben Schuppen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 295—300°.

Pentabromanthrachinon  $C_{14}H_3Br_5O_2$ .

Es war nach dem früher Gesagten zu erwarten, dass dieser Körper auf directem Wege sich nur schwierig bilden werde. Dies ist auch in der That der Fall. Aus Anthrachinon sowohl, als aus den niederen Bromirungsstufen bekam ich beim Erhitzen mit Bromjod im Rohr auf  $350^{\circ}$  eine fast ganz verkohlte Masse. Ich kochte dieselbe mit Toluol aus und sublimirte den Rückstand. Hierbei wurden in geringer Menge gelbe, ungemein leichte Nadeln erhalten.

Ihre Analyse liess sie als ein Pentabromanthrachinon,  $C_{14}H_3Br_5O_2$  erkennen.

Viel besser ist die Ausbeute an Pentabromanthrachinon bei der Oxydation des Heptabromanthracens, doch bedarf es mindestens eines zwölfstündigen Erhitzens mit dem üblichen Oxydationsgemisch um die Umwandlung zu bewerkstelligen. Das so erlangte Produkt war durchaus identisch mit dem direct aus Anthrachinon dargestellten Pentabromkörper.

Pentabromanthrachinon löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, nur sehr wenig in siedendem Toluol. Es sublimirt schwer ohne vorheriges Schmelzen.

Die Darstellung noch höher substituierter Bromderivate gelang mir auf keine Weise; bei directer Einwirkung von Bromjod erhielt ich als Endprodukt stets Pentabromanthrachinon gemengt mit mehr oder weniger Kohle je nach der Dauer der Einwirkung und dem Grad der Erhitzung.

**34. Theodor Diehl: Zur Kenntniss der Oxyanthrachinone.**

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus d. Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)  
(Eingegangen am 21. October 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Im Anschluss an die von mir geschilderten Halogenderivate des Anthrachinons sei einiger Versuche gedacht, welche ich mit den neu entdeckten Bromabkömmlingen dieses Körpers unternommen habe, um die ihnen entsprechenden Hydroxylkörper darzustellen.

Verhalten des Tribromanthrachinons gegen schmelzende Alkalien.

Da über die relative Stellung der Bromatome im Tribromanthrachinon nichts bekannt war, so ist auch a priori nicht zu entscheiden, welches der bekannten oder theoretisch möglichen Trioxyanthrachinone ihm entspricht bezw. beim Ersetzen der Bromatome durch Hydroxylgruppen erhalten wird.

Eingehender studirt sind bis jetzt 5 isomere Körper von der Zusammensetzung  $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ , nämlich: das Purpurin, Anthra-