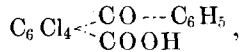


291. G. Kircher: Ueber gechlorte Anthrachinone und Anthracene aus Tetrachlorphtalsäure.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Mit dem eingehenden Studium der noch wenig untersuchten Tetrachlorphtalsäure beschäftigt, habe ich mir auch die Aufgabe gestellt, dieselbe in gechlorte Anthrachinone resp. Anthracene überzuführen.

Zu diesem Zweck stellte ich die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure,



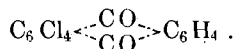
nach Friedel und Crafts dar, indem ich Benzol und Chloraluminium auf Tetrachlorphtalsäureanhydrid einwirken liess.

Die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure, über die ich noch anderweitig berichten werde, lässt sich auf zweierlei Art in Anthraceen resp. Anthrachinon überführen. Entweder durch Schwefelsäure oder durch Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor. Behandelt man sie mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, je nach der Quantität der organischen Säure während 1 — 1½ Stunden auf dem Wasserbade und giesst dann die Masse auf eine flache Schale, um sie Wasser anziehen zu lassen, da sonst beim direkten Versetzen mit Wasser ein Filtriren fast unmöglich wird, so erhält man einen festen, braunen Kuchen, der aus Tetrachloranthrachinon und der Bisulfosäure desselben besteht, da letztere in wenig concentrirter Schwefelsäure fast unlöslich, in Wasser dagegen ungemein löslich ist. Man bringt den Kuchen am besten auf einen Trichter mit etwas Glaswolle und wäscht mit Wasser. Das Tetrachloranthrachinon bleibt zurück und stellt eine braune Masse dar, die nach dem Trocknen sich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und im Filtrat mit Alkohol gefällt werden kann. Man erhält so gewöhnlich sofort schön gelbe Nadeln, die durch nochmaliges Krystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist glatt bei 191°.

Eine Elementaranalyse gab Zahlen, die auf Tetrachloranthrachinon stimmen:

Ber. für C ₁₄ H ₄ Cl ₄ O ₂	Gefunden
C 48.52	48.38 pCt.
H 1.15	1.40 »
Cl 41.04	41.40 »

Der Synthese nach muss das Tetrachloranthrachinon folgende Formel haben:



Gegen Natronhydrat ist es nicht beständig, schon gegen 200° zersetzt es sich unter vorübergehender Violettfärbung. Es war nicht möglich, auf diese Weise ein Tetraoxyanthrachinon, ein gechlortes Alizarin oder ähnliche Produkte zu erhalten. Aus der Schmelze konnte ich immer nur gewöhnliche Phtalsäure isoliren. Es wird also der Kern, welcher die vier Chloratome enthält, durch Schmelzen mit Natron vollkommen oxydirt und es bleibt derjenige erhalten, der aus dem Benzol stammt.

Dieses Verhalten bildet einen neuen Beweis, dass bei den Synthesen des Antrachinons die beiden Carbonyle in beiden Benzolkernen Wasserstoffatome, die die Orthostellung einnehmen, ersetzen. Oxydirt man dagegen mit Salpetersäure, so verläuft die Reaktion in der Art, dass der andere Kern angegriffen wird.

Rauchende Salpetersäure und Tetrachloranthrachinon wurden im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt; es entstand zum Theil Tetrachlorphtalsäure, zum anderen Theil ein Nitroprodukt, das ebenfalls in Chloroform leicht löslich ist und daraus durch Alkohol in gelben Nadelchen gefällt wird, die bei $229-230^{\circ}$ schmelzen.

Mit Zinkstaub destillirt, giebt das Tetrachloranthrachinon sofort gewöhnliches Anthracen, das in gelblichen Blättchen sublimirt, die bei 208° schmolzen.

Tetrachloranthrachinon nach der von Perger'schen Methode zu Tetrachloranthracen zu reduciren gelang nicht, da sich immer Bichloranthracen bildete. Dagegen erhielt ich leicht Tetrachloranthracen, wie oben angedeutet, direkt aus Tetrachlorbenzoylbenzoësäure mit Hülfe von Jodwasserstoff und rothem Phosphor.

Tetrachloranthracen.

Erhitzt man 1 g Benzoylbenzoësäure mit $\frac{1}{2}$ g P und $4\frac{1}{2}$ ccm JH (127°) 4— $4\frac{1}{2}$ Stunde auf $215-220^{\circ}$ in einer geschlossenen Röhre, so erhält man ein weisses, harziges Reaktionsprodukt, das sich in Natronlauge nicht mehr völlig löst. Es bleibt ein weiches Harz, das sich mit Benzol oder Chloroform leicht aufnehmen lässt und sich auf Zusatz von Alkohol in weissen, feinen Nadelchen absetzt, die bei $148-149^{\circ}$ schmelzen und deren Elementaranalyse Zahlen gaben, die auf Tetrachloranthracen stimmen:

	Ber. für $C_{14}H_6Cl_4$	Gefunden
C	53.01	52.73 pCt.
H	1.89	2.14 »
Cl	44.80	44.59 »

Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird es zu Tetrachloranthrachinon vom Schmelzpunkt 191° leicht oxydirt, ist also nicht identisch mit dem von Graebe und Liebermann¹⁾ dargestellten, welches in

Bichloranthrachinon übergeht. Auffallend ist, dass bei Anwendung von verdünnterer Jodwasserstoffsäure oder zu wenig Ueberschuss der concentrirten Säure sich chlorärmere Verbindungen bilden, die zwischen Tetra- und Trichloranthracen stehen, die aber, wie es scheint, sich in ziemlich constantem Verhältniss bilden, da die Schmelzpunkte immer constant bei 189—190° lagen und der Chlorgehalt nicht sehr bedeutend schwankte.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{14}Cl_4H_6$	$C_{14}Cl_3H_7$		
Cl	44.8	37.3	40.9	39.7 pCt.

Behandelt man Tetrachlorbenzoylbenzoësäure mit Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak, so wird ebenfalls Chlor eliminiert.

Bichloranthracen.

Erhitzt man Tetrachloranthrachinon mit dem 3—4fachen Gewicht Zinkstaub und mit einem ziemlichen Ueberschuss Ammoniak bis zum Verschwinden der rothen Färbung, auf dem Wasserbade, so erhält man mit Alkohol aus dem rückständigen Zinkstaub feine, weisse Nadelchen, die bei 255° schmelzen und sich nur unter ziemlicher Verkohlung sublimiren lassen. Ihre Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_8$	Gefunden
C	68.07	68.01 pCt.
H	3.23	3.65 »

Bei einer anderen Darstellung gab mir die Chlorbestimmung folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_8$	Gefunden
Cl	28.10	30.10 pCt.

Es scheint noch etwas Trichloranthracen beigemischt gewesen zu sein. Mit Chromsäure geht es in Bichloranthrachinon über, unterscheidet sich also auch darin von dem von Gräbe und Liebermann¹⁾ dargestellten Bichloranthracen, das zu gewöhnlichem Anthrachinon oxydirt wird.

Bichloranthrachinon.

wurde aus dem vorigen Bichloranthracen durch Oxydation erhalten; es schmilzt bei 261° und die Zahlen der Analyse zeigen, dass auch bei diesem Körper etwas dreifach gechlortes Anthrachinon beigemischt war.

	Ber. für $C_{14}Cl_2H_6O_2$	Gefunden
Cl	25.63	27.09 pCt.

¹⁾ Ann. Supp. VII, 283.

In seinen Eigenschaften und Lösungsverhältnissen ist es dem von Graebe und Liebermann¹⁾ dargestellten analog und giebt mit Natron auch eine violette Schmelze. Doch werde ich noch genauer untersuchen, ob hierbei ein glatter Uebergang in Alizarin stattfindet, da dies für die Beurtheilung der Stellung der Chloratome in obigem Bichloranthrachinon von Wichtigkeit ist.

Octochloranthrachinon.

In der Absicht, Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) durch Destillation von tetrachlorphtalsurem Kalk zu erhalten, erhitzte ich in einer Röhre im Verbrennungsofen das völlig trockene Kalksalz, es sublimirte in geringer Quantität ein gelber Körper, der in Alkalien unlöslich war, dagegen sich durch Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff leicht aufnehmen liess und aus der Lösung durch Alkohol in feinen, verfilzten Härchen gefällt wurde. Sein Schmelzpunkt ist nicht exakt, er beginnt bei 210° zu erweichen und wird bei 235 zuerst ganz flüssig. Die sehr geringe Menge Substanz, die ich besass, gab mir bei der Analyse Zahlen, die nur auf Octochloranthrachinon stimmen können:

Ber. für C ₁₄ Cl ₈ O ₂	Gefunden
Cl 58.63	57.30 pCt.

Dies Resultat stimmt mit der kürzlich von Panocotovits²⁾ veröffentlichten Bildung von Anthrachinon überein, nur konnte ich die Bildung von anderen Produkten neben dem Octochloranthrachinon nicht bemerken, während O. Miller bei der Destillation des gewöhnlichen phtalsuren Kalkes eine Reihe anderer Körper erhalten hat.

Genf. Universitätslaboratorium.

292. C. Graebe und Ad. Drews: Ueber Dinitro- β -naphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Wallach und Wichelhaus haben β -Naphtol in alkoholischer Lösung nitriert und ein Binitroderivat erhalten. Die Darstellungsweise ist aber eine umständliche und wenig ergiebige. Diesem Umstand ist es wohl auch zuzuschreiben, dass dieser Körper noch wenig studirt ist. Wir haben nun gefunden, dass ein Dinitro- β -naphtol von demselben Schmelzpunkt leicht aus β -Naphtylamin erhalten werden kann.

¹⁾ Ann. Supp. VII, 283.

²⁾ Diese Berichte XVII, 312.