

618. G. Behla: Ueber γ -Chlor- und Bromanthracencarbon-
säure und zur Einwirkung des Phosgens auf Phenanthren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December.)

Wie Gräbe und Liebermann zeigten¹⁾, entsteht das Chlorid der einen von den drei Anthracencarbonsäuren, wenn der Kohlenwasserstoff mit überschüssigem, flüssigem Phosgen im Einschlussrohr anhaltend auf 180—200° erhitzt wird.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann unternahm ich, diese Anthracencarbonsäure behufs weiterer Versuche in etwas grösserer Menge darzustellen. Als ich hierbei versuchsweise auf 250—260° erhitze, wurde eine Säure gewonnen, die statt 81 pCt. nur 72 pCt. Kohlenstoff enthielt. Es schien demnach eine Anthracencarbonsäure gebildet zu sein, für die sich 72.03 pCt. Kohlenstoff berechnet.

Während des Sommers habe ich diese Beobachtung in meinem Laboratorium näher verfolgt. Bei den zahlreichen Versuchen wurden die Bedingungen bezüglich der Temperatur, der Zeit und des Mengenverhältnisses zwischen Phosgen und Anthracen mannigfach variirt. Ich bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Werden die Versuchsrohre 12 Stunden auf 180—200° erhitzt, so resultirt die von Gräbe und Liebermann beschriebene Säure, die bei 206° schmilzt. Wird indess die Temperatur auf 220°, 230° u. s. f. bis auf 270° gesteigert, und dann entsprechend nur 10, 8, 6, 5 und 4 Stunden erhitzt, so steigt der Schmelzpunkt des in Alkali löslichen Reactionproductes auf 212°, 223° u. s. f. bis auf 255°. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol gelingt es, die so gewonnenen Producte zu zerlegen in die bekannte Säure und in eine andere, die erst bei 258—259° schmilzt. Diese Säure enthält Chlor. Die Analyse lieferte Zahlen, die der Formel



angehören.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.17	70.53	70.18	— pCt.
H	3.50	3.96	3.92	— „
Cl	13.84	—	—	13.88 „

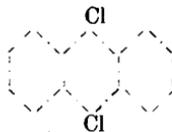
Aus Vorstehendem geht hervor, dass bei Anwendung einer höheren Temperatur als 200° das entstehende Säurechlorid in Folge von theilweiser Zersetzung des Phosgens chlorirt wird und zwar bis 240° nur zum Theil, bei 260—270° fast vollständig.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 121.

Ich habe die Chlorirung auch auf die Weise bewirkt, dass zuerst 8 Stunden auf 200° und dann noch 2 Stunden auf 260° erhitzt wurde. Die erhaltene Menge an Chlorcarbonsäure war in diesem Fall ungefähr dieselbe, wie die der Carbonsäure nach achtstündiger Einwirkung. Schliesslich habe ich die Carbonsäure selbst durch abermaliges Einschliessen mit Phosgen in die gechlorte Säure übergeführt. Bei 150°, 200° wurde sie unverändert wieder erhalten, bei 240—250° entstand zum Theil Chlorcarbonsäure, zum Theil Dichloranthracen.

Die Ausbeute an Rohsäure beträgt nach sechsstündiger Einwirkung bei 240—250° gegen 30 pCt. des Anthracens; bei längerem Erhitzen sinkt sie und reducirt sich in doppelter Zeit bis auf wenige Centigramm. Das Säurechlorid scheint dann unter den gegebenen Bedingungen in Dichloranthracen überzugehen. Solche zu lange erhitzte Röhren wurden öfter beim Oeffnen mit starkem Knall zertrümmert.

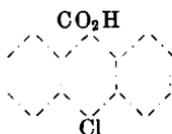
Bei über 200° gesteigerter Temperatur wird ferner ebenfalls ein Theil des Anthracens chlorirt. Das in Alkali unlösliche Reactionsproduct enthält Dichloranthracen um so reichlicher, je höher und länger erhitzt wird. Ich isolirte dasselbe, indem ich die schwarze Reactionsmasse nach dem Auskochen mit Sodalösung der Sublimation unterwarf. Der erste Theil des Sublimats enthielt Anthracen und wurde beseitigt, der andere wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Product war identisch mit dem bekannten Chlorderivat von der Constitution



Mit Kupferoxyd erhitzt erzeugte es eine grüne Flamme, es löste sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirte in gelben Nadeln. Die Lösungen fluorescirten mit blauer Farbe. In Folge eines geringen Gehalts an Anthracen lag der Schmelzpunkt wenige Grade niedriger, nämlich statt bei 209° bei 206°, Chromsäure verwandelte es in Anthrachinon.

Auch die Chlorcarbonsäure enthält das Chlor an einem der mittleren Kohlenstoffatome. Beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig geht sie glatt in Anthrachinon über. Das erhaltene Anthrachinon war völlig chlorfrei, es gab weder mit Kupferoxyd erhitzt eine grüne Flamme, noch wurde Chlorsilber erhalten, als 0.15 g desselben mit Silbernitrat und Salpetersäure 5 Stunden auf 250° erhitzt worden war. Im geschlossenen Rohr über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure ferner in Kohlensäure und in Monochloranthracen, das sich beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff durch die langen, flachen, gelben Nadeln zu erkennen gab.

Da nun bei obigem Process unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Lage der betreffenden Wasserstoffatome das aus dem Phosgen nascirende Chlor beim Anthracen beide Atome, beim Säurechlorid aber nur eins substituirt, so muss im letzten Fall das zweite Wasserstoffatom bereits durch die Gruppe COCl ausgetauscht sein. Es er giebt sich somit für diese Anthracenchlorcarbonsäure folgende Constitutionsformel



Hierdurch wird also die für die Carbonsäure auf Grund der Oxydation zu Anthrachinon aufgestellte Constitutionsformel bestätigt.

Ich habe dieselbe Chlorcarbonsäure auch erhalten, als in eine Lösung der Carbonsäure in Chloroform ein Molekül Chlor eingeleitet wurde.

Auf gleichem Wege wurde eine Anthracenbromcarbonsäure gewonnen. Die Carbonsäure lässt sich sowohl in Eisessig als auch in Schwefelkohlenstoff bromiren. Im ersteren Fall krystallisirt die gebromte Säure beim Erkalten in Nadeln heraus. Die Bromirung in Schwefelkohlenstoff verläuft langsamer.

Ueber die Eigenschaften beider Säuren und ihrer Derivate werde ich weitere Mittheilung machen und bitte diesbezügliche Versuche als reservirt zu betrachten.

Versuche über das Verhalten des Phosgens gegen Phenanthren haben folgendes ergeben:

Bei 200° erfolgt noch keine Einwirkung. Nach sechsständigem Erhitzen auf 250° und auf 280° gab 1.5 g Kohlenwasserstoff nur etwa 2 Centigramm einer in Soda löslichen, grünlichgelben Substanz. Dieselbe löste sich in Benzol und krystallisirte daraus in Nadeln. Der in Alkali unlösliche Theil der Reactionsmasse bildete einen dickflüssigen Theer.

Luckau, N./L.