

Für die Anhänger des sogenannten »Grundsatzes der maximalen Arbeit« liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor; denn für den gasförmigen Zustand haben wir nach Julius Thomsen:

$$\frac{1}{2}(2\text{CO} : \text{O}_2) = (\text{CO}, \text{O}) - \frac{1}{2}(\text{O}, \text{O}) = 67960 \text{ Cal.},$$

$$\frac{1}{2}(2\text{H}_2 : \text{O}_2) = (\text{H}, \text{O}, \text{H}) - \frac{1}{2}(\text{O}, \text{O}) - (\text{H}, \text{H}) = 57640 \text{ Cal.},$$

$$(\text{CO} : \text{H}_2\text{O}) = (\text{CO}, \text{O}) - (\text{H}, \text{O}, \text{H}) + (\text{H}, \text{H}) = 10320 \text{ Cal.},$$

also der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die grösste Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmewirkung sich abspiegelt.

Tübingen, 24. April 1886.

234. W. Hammerschlag: Ueber einige Chlor- und Bromderivate des Anthracens.

(Eingegangen am 27. April.)

Folgende kleine Arbeit sandte ich im Januar 1880 für die Berichte ein, musste dieselbe aber zurückziehen, da die damalige Direction der Höchster Farbwerke, in deren Diensten ich mich befand, es für weise hielt, wissenschaftliche Publicationen ihrer Chemiker überhaupt principiell zu verbieten.

Ich führte diese Arbeit damals aus im Anschluss an eine frühere¹⁾, in der Absicht, weiteren Aufschluss zu liefern über die Constitution des Anthracens und seiner Halogenderivate. Da meine Berufsstellung mir die Fortsetzung der Arbeit nicht mehr gestattet, so gebe ich das gesammelte Material wie es ist, da ich dasselbe doch nicht ganz verloren gehen lassen will.

Dichloranthracentetrabromid.

Die Angaben von Schwarzer²⁾ fand ich bestätigt, jedoch zeigte mein sehr sorgfältig gereinigtes Product den Schmelzpunkt 178°, während Schwarzer 166° angiebt. Zur Darstellung habe ich ganz reines Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209° angewandt. Das dar-

¹⁾ Diese Berichte X, 1213.

²⁾ Diese Berichte X, 377.

aus erhaltene Dichlordibromanthracen schmilzt genau bei 252° , worin es. wie auch in seinen übrigen Eigenschaften, mit Schwarzer's Angaben übereinstimmt.

Dibromanthrachinon.

Es stimmt in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Graebe und Liebermann¹⁾ überein, die jedoch keinen Schmelzpunkt angeben. Ich erhielt es durch Oxydation von Dichlordibromanthracen mit Chromsäure in genau theoretischer Menge. Es schmilzt bei 265° , denselben Schmelzpunkt zeigt auch das aus Tetrabromanthracen dargestellte Product. Diehl's²⁾ Angabe von 236.5° bezieht sich offenbar auf ein unreines Product. Der daraus in der Kalischmelze entstehende Farbstoff ist reines Alizarin. Die Brombestimmung gab sehr gut stimmende Zahlen.

Dichlordibromanthracentetrabromid.

Dichlordibromanthracen nimmt, Bromdämpfen ausgesetzt, 4 Atome Brom auf. Das Reactionsproduct, ein weißes Pulver, wurde mit Aether ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält weiße, glänzende Nadeln, die bei 212° schmelzen. Analyse: 0.590 g Substanz lieferten 1.148 g Ag(ClBr), berechnet für $C_{14}H_8Cl_2Br_2 \cdot Br_4 = 1.150$ g. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich.

Tetrabromdichloranthracen.

Es entsteht aus der vorigen Verbindung mit alkoholischem Kali in theoretischer Menge, krystallisirt in schönen, goldgelben Nadeln, die bei 380° noch nicht schmelzen, und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; das beste Lösungsmittel ist Steinkohlennaphta. Analyse: 0.328 g Substanz gaben 0.604 g Ag(ClBr), berechnet für $C_{14}H_4Cl_2Br_4 = 0.605$ g.

Das Tetrabromdichloranthracen nimmt ebenso wie das Hexabromanthracen kein Brom mehr auf, wenn es längere Zeit dessen Dämpfen ausgesetzt wird. Rauchende Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig erhält man genau die berechnete Menge Tetrabromchinon, welches mit dem von mir aus Hexabromanthracen erhaltenen völlig identisch ist.

Dichloranthracentetrachlorid.

Dasselbe wurde zuerst von Graebe und Liebermann erwähnt, wie es scheint aber nicht isolirt. Später wurde dieser Körper von Diehl

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 290.

²⁾ Dissertation. Zürich 1877.

beschrieben, jedoch offenbar in sehr unreinem Zustande. Diehl¹⁾ erhielt denselben bei einer Temperatur von 230°, und das entstandene Product soll sich schon bei 143—145° wieder zersetzen. Liebermann und Lindemann²⁾ beschreiben ebenfalls ein aus Nitrosoanthracen erhaltenes Dichloranthracentetrachlorid, das sich von meinem Product nur durch den Schmelzpunkt unterscheidet; bei wiederholter Untersuchung dürften sich die beiden Verbindungen doch wohl als identisch erweisen. Ich verfuhr zur Darstellung folgendermaassen: Sehr sorgfältig gereinigtes Anthracen von 98.5 pCt. Reingehalt wurde in 4 bis 5 Theilen Benzol suspendirt und Chlor eingeleitet. Zunächst geht das Anthracen in Lösung, dann erfolgt Ausscheidung von Dichloranthracen, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors wieder in Lösung geht, wahrscheinlich unter Bildung von Dichloranthracendichlorid. Ist diese Phase erreicht, so leitet man noch eine Zeit lang Chlor ein, destillirt etwa $\frac{1}{3}$ des Benzols ab und lässt einige Zeit stehen. Die Masse erstarrt zu einem Brei von ausgeschiedenem Dichloranthracentetrachlorid, das in zarten, dünnen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt, dem etwas Alkohol zugesetzt war. Man erhält so zarte, farblose Nadeln, die getrocknet ein weisses Pulver darstellen. Bei der Chlorbestimmung fand ich 54.51 pCt. Chlor, berechnet 54.75 pCt. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht löslich in Benzol und schmilzt bei 187° unter Entwicklung von Salzsäure. Ganz dieselben Resultate erhielt ich, wenn statt des Anthracens Dichloranthracen mit Chlor behandelt wurde. Der Schmelzpunkt wurde stets constant und scharf gefunden.

Tetrachloranthracen

wird aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit alkoholischem Kali erhalten. Das Tetrachloranthracen krystallisirt in hell goldgelben Nadeln, die bei 164° schmelzen; es ist fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Man muss sehr reines Dichloranthracentetrachlorid zur Darstellung verwenden, da man sonst kein schön krystallisirendes Product erhält und keinen scharfen und constanten Schmelzpunkt erzielt. Die Chlorbestimmung gab 44.82 pCt. Chlor, berechnet 44.93 pCt.

Graebe und Liebermann gaben für ihr Tetrachloranthracen den Schmelzpunkt 220° an. Sie hatten jedoch, wie schon aus dem von ihnen zu hoch gefundenen Chlorgehalt und aus der Unreinheit des aus ihrem Product erhaltenen Dichloranthrachinons hervorgeht, keinen reinen Körper in Händen. Ebenso war Diehl's Product unrein.

¹⁾ Dissertation. Zürich 1877.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1584.

Dichloranthrachinon.

Durch Oxydation des Tetrachloranthracens mit Chromsäure und Eisessig erhalten; 1.054 g davon lieferten 0.918 g Dichlorchinon, berechnet 0.923 g. In Bezug auf seine Löslichkeit steht er dem Anthrachinon sehr nahe. Aus Eisessig krystallisirt es in prachtvoll glänzenden, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Graebe und Liebermann geben selbst an, den Körper nicht ganz rein erhalten zu haben und schieben den zu hoch gefundenen Chlorgehalt ihres Productes auf die unvollkommene Oxydation ihres Tetrachloranthracens. Es ist jedoch viel wahrscheinlicher, dass das Dichlorchinon theilweise höher gechlort war, was ja eine nothwendige Folge war von dem ebenfalls zu hohen Chlorgehalt des angewandten Tetrachloranthracens.

Diehl beschreibt ebenfalls das Dichlorchinon und giebt an, dass es mit Graebe und Liebermann's übereinstimme. Diese Uebereinstimmung scheint sich auch auf die Verunreinigungen erstreckt zu haben. Eine Schmelzpunktsangabe wurde bisher nicht gemacht.

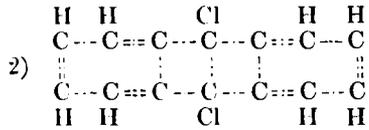
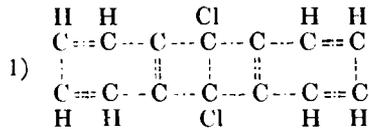
Der in der Natronschmelze aus dem Dichloranthrachinon entstehende Farbstoff ist, wie schon Graebe und Liebermann angeben, reines Alizarin, ohne Beimengung der aus den Anthrachinondisulfosäuren entstehenden Purpurine.

Ueber die Constitution des gechlorten und gebromten Anthracens ist bis jetzt, das gewöhnliche Dibrom- und Dichloranthracen ausgenommen, nichts bekannt. Die Kalischmelze leistet in dieser Richtung keine Dienste, da aus Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrom- und Chloranthrachinon das nämliche Alizarin in mehr oder weniger reinem Zustande entsteht. Ein bis jetzt merkwürdiger Weise noch nicht beobachtetes Verhalten der Tetrachloride und -bromide der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Anthracens scheint jedoch in hohem Grade geeignet, zur Aufklärung dieser Fragen beizutragen. Während die Substitutionsproducte sich nur bis zu den betreffenden Chinonen oxydiren lassen, erhält man aus den Tetrachloriden und -bromiden sehr leicht weiter oxydirte Körper, wahrscheinlich die entsprechenden Phtalsäuren. Oxydirt man z. B. Dichloranthracentetrachlorid durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1.35 specifischem Gewicht, so erhält man eine Säure, die wohl Dichlorphtalsäure sein dürfte. Die Chlorbestimmung des unvollständig gereinigten Productes ergab 26 pCt. Chlor. Mit Resorcin giebt die Säure einen Fluoresceïn-artigen Farbstoff.

Leider kann ich die Untersuchung dieser Reaction nicht fortsetzen.

Bei der Verfolgung der Substitution des Anthracens mit Chlor und Brom, leitete mich der Gedanke, die Grenze für die Substitutionsfähigkeit festzustellen und auch speciell für die Additionsfähigkeit. Letztere erreicht ihre Grenze bei dem sechsfach substituirten Anthracen, bei welchem auch eine leichte und glatte Substituierung ihre Grenze

erreicht. Wie aus den Versuchen von Diehl und Anderen hervorgeht, findet eine weitere Ersetzung der noch vorhandenen 4 Wasserstoffatome nur bei sehr hoher Temperatur in unglatter Weise und unter Zerfall des Moleküls in Perchlormethan- und -äthan statt. Es folgt daraus, dass jedenfalls im Anthracen 4 Wasserstoffatome in anderer Weise gebunden sein müssen als die übrigen 6 Atome, oder doch jedenfalls nicht leicht ersetzt werden können, ohne den Zerfall des Moleküls herbeizuführen. Es legt dieses die Annahme nahe, dass dabei die doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome des Anthracenmoleküls eine Rolle spielen müssen und die Art wie diese vertheilt sind. So ist es jedenfalls denkbar, dass die beiden folgenden Formeln in Betracht kämen.



Wenn ich auch nicht für den vorliegenden Fall für die eine oder andere eintreten will, so scheint mir doch soviel wahrscheinlich, dass es nicht gleichgültig ist, wie in denselben die doppelten Bindungen vertheilt sind, und dass daraus die vorhandenen Thatsachen erklärt werden könnten.

Da ich, wie schon erwähnt, diese Arbeit nicht fortsetzen kann, thut es mir leid, nicht weiteres zur Lösung der angeregten Fragen beitragen zu können, und hoffe, dass andere später eine Lösung versuchen möchten.

Elberfeld, den 26. April 1886.