

212. H. Sachse: Ueber die Halogenadditionsproducte des Dianthryls.

(Vorgetragen von Hrn. Prof. Liebermann.)

Die bequeme Darstellungsweise, welche Liebermann und Gimbel¹⁾ vor Kurzem für das Dianthryl angegeben haben, bot mir Gelegenheit, einige Derivate desselben darzustellen.

Dichlordianthryloctochlorid, $C_{28}H_{16}Cl_2 \cdot Cl_8$.

Gut getrocknetes Chlorgas wird in langsamem Strome in eine Lösung von Dianthryl in Chloroform (1 : 30) geleitet, bis das Gewicht der Flüssigkeit um das des angewandten Dianthryls zugenommen hat. Das Chlor wird äusserst leicht und unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit aufgenommen. Die ursprünglich grünblaufluorescirende Lösung verliert ihre Fluorescenz und wird hell und gelblich. Nun lässt man die Hauptmenge des Chloroforms ohne Anwendung von Wärme verdunsten. Den wegen der Leichtlöslichkeit des Reactionproductes hartnäckig festgehaltenen Rest des Chloroforms bringt man durch wiederholten Zusatz von Ligroïn zur völligen Verflüchtigung. Behandelt man dann den Rückstand mit durch Ligroïn verdünntem Aether, so geht das Dichlordianthryloctochlorid unter Zurücklassung eines weissen krystallinischen Pulvers (Dichloranthracentetrachlorid) in Lösung, aus der man es durch Fällen mit Ligroïn und nach mehrmaliger Wiederholung desselben Verfahrens rein in fast weissen, mikroskopischen Täfelchen erhält.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{16}Cl_{10}$
C	47.62	47.59 pCt.
H	2.45	2.26 „
Cl	49.84	50.15 „
	<hr/> 99.01	100.00 pCt.

Dichlordianthryloctochlorid ist sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aether, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroïn löslich. Seine Lösungen fluoresciren nicht. Bei 80° fängt es bereits an, sich ohne vorheriges Schmelzen unter Chlorwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Noch leichter zersetzt es sich beim Erwärmen seiner Lösungen, wobei diese zu fluoresciren beginnen. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es beim Aufbewahren langsam Salzsäure. Durch ein- bis zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali wird das Dichlordianthryloctochlorid in Hexachlordianthryl, $C_{28}H_{12}Cl_6$, verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1854.

Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man dieses in mikroskopischen, grüngelben Säulen, die bei 308—310° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{12}Cl_6$
C	59.38	59.89 pCt.
H	2.21	2.13 »
Cl	38.22	37.98 »
	<hr/> 99.81	<hr/> 100.00 pCt.

Diese sehr beständige Verbindung ist leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig löslich. Ihre Lösungen zeigen deutliche Fluorescenz.

Aus dem Verhalten der beiden beschriebenen Körper geht hervor, dass der erste ein Additionsproduct, der zweite ein Substitutionsproduct des Dianthryls ist.

Da der erstere 10, der zweite 6 Atome Chlor enthält, so folgt aus der Umwandlung des einen in den andern, dass von den 10 Atomen Chlor der ersteren Verbindung 8 als addirte und 2 als substituirte Chloratome vorhanden sein müssen.

Dibromdianthryloctobromid, $C_{28}H_{16}Br_2Br_8$.

Uebergiesst man Dianthryl vorsichtig mit Brom, so tritt sofort eine ziemlich beträchtliche Entwicklung von Bromwasserstoff ein, wobei sich die Masse schwach erwärmt. Auf weiteren Zusatz von Brom löst sich alles in diesem auf. Nach dem Verdunsten des freien Broms wäscht man mit Ligroïn und übergiesst dann die Substanz mit Benzol, in dem sich der grösste Theil löst. Zurück bleibt eine geringe Menge einer weissen Verbindung, welche ihren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w.) sowie der Brombestimmung nach:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8Br_6$
Br	73.24	73.17 pCt.

Dibromanthracentetrbromid ist.

Das Filtrat befreit man durch Einleiten eines trockenen Luftstroms von dem in erheblicher Menge in ihm festgehaltenen Bromwasserstoff. Die in dem Filtrat enthaltene Verbindung reinigt man durch partielle Fällung in folgender Weise. Zu der nicht zu concentrirten Benzollösung setzt man unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Ligroïn. Die zuerst ausfallenden harzigen Massen filtrirt man ab und fährt mit dem Fällen neuer Antheile in gleicher Weise fort, bis die noch in Lösung befindliche Substanz rein weiss ausfällt und auf Porzellan gestrichen auch nach dem Trocknen nur noch ganz schwach gelblich erscheint. Man setzt nun Ligroïn im Ueberschuss hinzu, wäscht das abfiltrirte Product mit niedrigst (bis ca. 50°) siedendem Ligroïn und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die so erhaltene Substanz

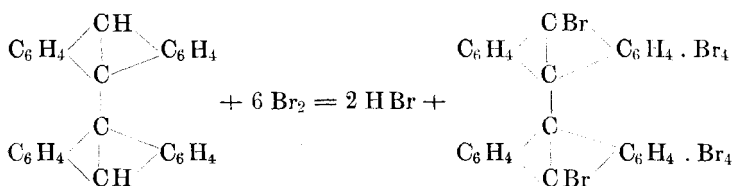
bildet mikroskopische Blättchen, die bei etwa 156—160° unter Bromabsplaltung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{16}Br_2Br_4$
C	28.89	29.16 pCt.
H	1.78	1.40 »
Br	69.54	69.44 »
	100.21	100.00 pCt.

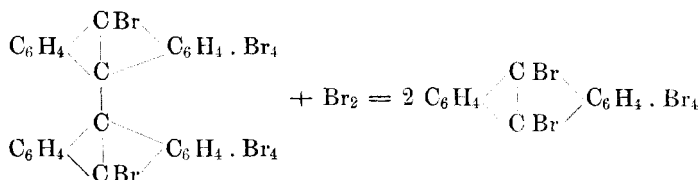
Das Dibromdianthryloctobromid, welches etwas beständiger als die entsprechende Chlorverbindung ist, löst sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen der reinen Substanz fluoresciren nicht.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man daraus unter Abspaltung von Bromwasserstoff und eintretender Fluorescenz ein aus Eisessig in dunkelgelben Säulchen krystallisirendes, über 300° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, wahrscheinlich Hexabromdianthryl, das ich aber bisher noch nicht analysirt habe.

Gegen Chlor und Brom verhält sich daher das Dianthryl dem Anthracen sehr ähnlich und seiner Constitution ganz entsprechend. Die Wasserstoffatome der Mittelgruppen werden, wie beim Anthracen, durch Halogene substituirt; zugleich nimmt jeder der beiden Anthracenkerne des Dianthryls, gleichfalls dem Anthracen entsprechend, 2 Moleküle des Halogens additionell auf:



Die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen Dibromanthracentetrbromid erklärt sich durch weitergehende additionelle Wirkung des Broms, welches 1 Mol. der vorigen Verbindung nach der Gleichung:



in 2 Mol. Dibromanthracentetrbromid spaltet.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.