

150. C. Liebermann und M. Beudet: Über einige Chlor-Substitutions- und -Additionsprodukte des Anthracens.

(Eingegangen am 16. März 1914.)

In den substituierten und namentlich in den halogenierten Anthrachinonen sind bekanntlich die in α -Stellung zu den Ketogruppen stehenden Substituenten weit beweglicher und leichter austauschbar als die in β -Stellung befindlichen. Da die von Schilling¹⁾ im diesseitigen Laboratorium aus gechlorten Anthrachinonen dargestellten gechlorten Anthracene (α - und β -Mono-, 1,5- und 1,8-Dichloranthracen) einheitliche, leidlich zugängliche Substanzen sind, so schien es nicht ohne Interesse, an ihnen zu untersuchen, ob und inwieweit die leichtere Beweglichkeit der Halogene in α -Stellung auch noch in der Anthracenform, namentlich dann etwa noch bestehen bleibt, wenn zugleich auch die Wasserstoffe der Mesogruppe durch Chlor ersetzt sind. Ferner sollte auch festgestellt werden, ob etwa eine Rückwirkung der α -ständigen Halogenatome auf die Wasserstoffe der Mesogruppe, z. B. beim Chlorieren, Nitrieren usw. stattfindet. Zurzeit ist diese Arbeit allerdings nicht über die Einwirkung des Chlors auf die eingangs genannten gechlorten Anthracene gediehen, doch scheint uns eine kurze Mitteilung unserer bisherigen Resultate erwünscht, da die Arbeit aus äußeren Gründen eine Unterbrechung erleidet, und ferner eine soeben erschienene Patentanmeldung²⁾ der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning sich — allerdings mit andren als den nachfolgend behandelten — Chlor-Substitutions- und -Additionsprodukten des Anthracens beschäftigt.

Unsere Verbindungen entstehen durch Einleiten von trockenem Chlor in die abgekühlten Lösungen der genannten gechlorten Anthracene in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Am besten stellt man sie aber dar, indem man zu dem betreffenden, mit reinem Tetrachlorkohlenstoff durchfeuchteten Chlor-anthracen unter Kühlung mit Eiswasser frisch mit Chlor gesättigten Tetrachlorkohlenstoff (7—8% freies Chlor enthaltend) so lange zufügt, bis eben Lösung erfolgt, und dann, zweckmäßig im Dunkeln, sich selbst überläßt. Die Reaktion verläuft äußerst schnell. Schon nach wenigen Minuten — zuweilen schon ehe die Auflösung noch ganz vollständig ist — beginnt meist die Ausscheidung eines rein weißen, krystallinischen Pulvers des Dichlor-additionsprodukts. Der größere Teil des Rohmaterials wird so umgewandelt. Man filtriert nach einigen Stunden bei möglichstem Lichtaus-

¹⁾ B. 46, 1066 [1913].

²⁾ Anmeldung Klasse 120 F. 35 515, ausgelegt 9. März 1914.

schluß, wäscht mit wenig Ligroin nach, in dem die Additionsprodukte aber nicht ganz unlöslich sind, und bewahrt im Dunkel-Exsiccator auf. Trocken sind die Produkte dann haltbarer. In den Mutterlaugen befinden sich neben dem Additionsprodukt schon Substitutionsprodukte; da eine Trennung dann schlecht gelingt, fügt man noch etwas überschüssiges Chlor hinzu, und überläßt etwa 24 Stunden sich selbst, wobei sich die beiden Mesowasserstoffe und zwar nur diese, durch Chlor substituieren.

Die α -chlorierten Anthracene (1, 1.8 und 1.5) verhalten sich bezüglich der Addition wie geschildert und unter sich gleich. Im β -Chlor-anthracen erscheint dagegen die Substitutionsfähigkeit der Mesogruppe erleichtert. Nur bei sehr kleinen Mengen Materials erhält man auch hier noch die Additionsverbindung, aber meist schon mit einem Stich ins Gelbe, von der Anwesenheit von Substitutionsprodukten herrührend; sehr leicht aber das Substitutionsprodukt rein in schönen gelben Krystallen.

Daß die Additionsprodukte das addierte Chlor an den Mesokohlenstoffen haben, geht daraus hervor, daß sie beim Kochen mit Alkohol oder schwachem alkoholischem Kali unter Verlust der halben addierten Chlormenge in die *meso-mono*-substituierte Form übergehen. Daß bei diesen, sowie bei allen nach obigem Verfahren dargestellten Substitutionsprodukten das neu substituierte Chlor lediglich an den Mesokohlenstoffen steht, wird dadurch bewiesen, daß sie alle beim Aufkochen mit stark überschüssiger Chromsäure in Eisessig glatt in dieselben gechlorten Anthrachinone übergehen, welche den benutzten — in den Benzolkernen halogenierten — Chlor-anthracenen als Ausgangsmaterialien gedient haben. Auch die Additionsprodukte lassen sich meist schon so in die zugehörigen Anthrachinone überführen. Diese Beobachtungen gestatten, den nachfolgenden Verbindungen meist eine eindeutige Nummernbezeichnung der Chlor-Stellungen zu geben.

Experimentelles.

Wenn man die gechlorten (1-, 2-, 1.5- und 1.8)-Anthrachinone mit Zinkstaub und Ammoniak zu den entsprechenden Anthracenen reduziert¹⁾, so bilden sich gleichzeitig meist kleine Mengen der gechlorten Anthranole. Um einwandfreies Ausgangsmaterial zu gewinnen, tut man daher gut, die gechlorten Anthracene, am besten im

¹⁾ Zweckmäßig verfährt man nach folgender Vorschrift: 10 g gechlorte Anthrachinone, 40 g Zinkstaub, 120 ccm 20-prozentiges, wäßriges Ammoniak, 80 ccm Wasser werden im Wasserbade bei 85—90° etwa 6 Stunden bis zur Entfärbung erhitzt.

frischen Zustand ohne vorheriges Trocknen mit etwas schwachem wäßrig-alkoholischem Kali auszukochen. Man erhält sie dann frei von den Anthranolen und analysenrein. Bei etwaigem Umkrystallisieren der Additionsprodukte sind Alkohol, Eisessig und meist auch Äther unanwendbar, und Benzol, Chloroform oder Ligroin zu benutzen. Die Additionsprodukte sind rein weiß, ihre Lösungen fluorescieren nicht, sie schmelzen unter Gasentwicklung. Von den lediglich im Benzolkern substituierten Chlor-anthracenen ist die β -Verbindung weiß, die α -Verbindungen sind schwach gelblichweiß, auch ihre Lösungen fluorescieren nicht. Dagegen sind die zugleich in der *meso*-Gruppe chloresubstituierten stark gelb, am stärksten das 2.9.10-Trichlor-anthracen, das rein citronengelb ist, ihre Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Die Fluorescenz rührt nur von dieser Atomgruppierung her, da auch die Lösungen der gechlorten Anthrachinone nicht fluorescieren. Alle lediglich substituierten Chlor-anthracene schmelzen scharf ohne Gasentwicklung.

1-Chlor-anthracen-9.10-dichlorid, $C_{14}H_9Cl, Cl_2$. Beim etwaigen Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform muß man bei gewöhnlicher Temperatur und schnell arbeiten, da die Verbindung leicht Salzsäure abspaltet. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 128°.

0.1804 g Sbst.: 0.2690 g AgCl.

$C_{14}H_9Cl_3$. Ber. Cl 37.50. Gef. Cl 36.87.

1.9- oder 1.10-Dichlor-anthracen, $C_{14}H_8Cl_2$, entsteht bei mehrstündigem Kochen der vorigen Verbindung. Gelbliche Nadelchen, Schmelzpunkt bei 127–128° ohne Gasentwicklung.

0.1568 g Sbst.: 0.1850 g AgCl.

$C_{14}H_8Cl_2$. Ber. Cl 28.71. Gef. Cl 29.17.

Beim Kochen mit Eisessig und Chromsäureanhydrid geht es in 1-Chlor-anthrachinon (Schmp. 162°) über.

1.9.10-Trichlor-anthracen, $C_{14}H_7Cl_3$, aus den Mutterlaugen des Additionsprodukts nach Einleiten überschüssigen Chlors und 24-stündigem Stehen. Gelbe Nadeln, Schmp. 147°.

0.0900 g Sbst.: 0.1352 g AgCl.

$C_{14}H_7Cl_3$. Ber. Cl 37.79. Gef. Cl 37.14.

Gibt oxydiert 1-Chlor-anthrachinon.

1.5-Dichlor-anthracen-9.10-dichlorid, $C_{14}H_8Cl_2, Cl_2$, weiß, Schmp. 205–223° unter Zersetzung.

0.1730 g Sbst.: 0.3134 g AgCl.

$C_{14}H_8Cl_4$. Ber. Cl 44.89. Gef. Cl 44.79.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht es über in: 1.5.9-Trichlor-anthracen, $C_{14}H_7Cl_3$, gelbe Nadelchen, Schmp. 162°.

0.1644 g Sbst.: 0.2532 g AgCl.

$C_{14}H_7Cl_3$. Ber. Cl 37.79. Gef. Cl 38.07.

Von Chromsäure wird letzteres oxydiert zu 1.5-Dichlor-anthraquinon, Schmp. 246°.

0.1378 g Sbst.: 0.1434 g AgCl.

$C_{14}H_6Cl_2O_2$. Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.73.

1.5-Dichlor-anthracen-9.10-dibromid, $C_{14}H_8Cl_2Br_2$. Nach 24-stündigem Stehen von 1.5-Dichlor-anthracen mit sehr stark überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Schmilzt bei 186° unter sehr starker Bromentwicklung.

0.1480 g Sbst.: 0.2445 g AgCl + AgBr.

$C_{14}H_8Cl_2Br_2$. Ber. Cl + Br 57.56. Gef. Cl + Br 56.75.

Gibt mit Chromsäure glatt 1.5-Dichlor-anthraquinon, $C_{14}H_6Cl_2O_2$, vom Schmp. 246°.

$C_{14}H_6Cl_2O_2$. Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.91.

1.8-Dichlor-anthracen-9.10-dichlorid, $C_{14}H_8Cl_2Cl_2$.

Darstellung siehe Einleitung. Weißes Krystallpulver. Schmp. 183—185° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Benzol.

0.1430 g Sbst.: 0.2529 g AgCl.

$C_{14}H_8Cl_4$. Ber. Cl 44.60. Gef. Cl 43.73.

1.8.10- oder 1.8.9-Trichlor-anthracen aus dem Vorigen durch Behandeln mit alkoholischem Kali. Aus Eisessig, worin ziemlich schwer löslich, umkrystallisierbar. Schöne, gelbe Nadeln, Schmp. 190° ohne Zersetzung.

0.1444 g Sbst.: 0.2189 g AgCl.

$C_{14}H_7Cl_3$. Ber. Cl 37.83. Gef. Cl 37.48.

1.8-Dichlor-anthracen-9.10-dibromid. Aus 1.8-Dichlor-anthracen, mit einer Lösung von sehr stark überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff vermischt, nach 24-stündigem Stehen. Weiße Krystalle, die von 165—180° unter langsamer Gasentwicklung sinterten.

0.1201 g Sbst.: 0.1951 g AgCl + AgBr.

$C_{14}H_8Cl_2Br_2$. Ber. Cl + Br 56.75. Gef. Cl + Br 56.54.

Aus β -Monochlor-anthracen haben wir das additionelle 2-Chlor-anthracen-9.10-dichlorid seiner leichten Zersetzlichkeit wegen noch nicht ganz frei vom Substitutionsprodukt erhalten. Um so leichter entsteht hier das letztere direkt:

2.9.10-Trichlor-anthracen, $C_{14}H_7Cl_3$, wenn man β -Monochlor-anthracen mit einem kräftigen Überschuß von Chlor in Tetrachlor-

kohlenstoff übergießt und einige Stunden stehen läßt, als einziges Produkt.

Sehr schöne, citronengelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 178°.

0.1590 g Sbst.: 0.2419 g AgCl.

$C_{14}H_7Cl_3$. Ber. Cl 37.83. Gef. Cl 37.62.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht sofort quantitativ reines β -Monochlor-anthrachinon, Schmp. 208°.

0.1550 g Sbst.: 0.0924 g AgCl.

$C_{14}H_7ClO_2$. Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.74.

Eine Zusammenstellung der gechlorten Anthrachinone und Anthracene läßt erkennen, daß, ganz wie in der Naphthalin-Reihe und offenbar aus demselben Grunde, die α -Verbindungen c. par. niedriger schmelzen als die β -Verbindungen, und auch noch die 1.8-Verbindungen niedriger als die symmetrischeren 1.5-Verbindungen.

Gechlorte Anthrachinone		Gechlorte Anthracene	
Stellung	Schmelzpunkt	Stellung	Schmelzpunkt
1	162°	1	82°
2	204°	2	216°
1.8	199°	1.8	159°
1.5	245°	1.5	185°
1.9	128°	1.9.10	147°
		2.9.10	178°
		1.5.9	162°
		1.8.10	190°

Das stimmt auch mit gelegentlichen Beobachtungen an andren Anthracen-(Anthrachinon-)Derivaten überein.

Wegen seines höheren Schmelzpunktes muß man dem obigen 1.8.9- oder 1.8.10-Trichloranthracen wohl die Formel 1.8.10 als die richtigere zuerkennen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin