

150. G. Behla: Ueber substituirte Anthracen- γ -carbonsäuren und über das Verhalten des Phosgens gegen Anthracenbiihydrür.

[Zweite Mittheilung]¹⁾.

(Eingegangen am 12. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gewinnung von γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure aus Anthracen und Phosgen.

Zur Darstellung von γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure erhitzt man 3 g Anthracen mit 5—6 g Phosgen im starkwandigen Einschlussrohr 6—7 Stunden auf 240—250⁰), kocht das Reactionsproduct mit Sodalösung aus, fällt das Filtrat mit Salzsäure, trocknet den Niederschlag bei 100⁰ und trennt die Chloranthracencarbonsäure von der Anthracencarbonsäure durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol, worin letztere leichter löslich ist.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_8ClCO_2H$	Gefunden
C	70.17	70.18 pCt.
H	3.58	3.92 „
Cl	13.84	13.88 „

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure krystallisirt aus Benzol in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, die sich zu kugeligen Flocken vereinigen und beim Trocknen verfilzen. Sie löst sich in Holzgeist, Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Wasser und Ligroin nehmen sie nur in ganz geringer Menge auf. Ihre Lösungen fluoresciren blau. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und schmeckt intensiv bitter. Erwärmt man die Säure zwischen zwei Uhrgläsern im Oelbad, so beginnt sie bei 155⁰ sich zu verflüchtigen. Das bei 155—220⁰ gewonnene Sublimat bildete lange Nadeln von grünlicher Farbe und schmolz wie die krystallisirte Säure bei 258—259⁰. Wird die γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure im Capillarrohr bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so bemerkt man eine Entwicklung von Gasbläschen. Die Verbindung zerfällt bei dieser Temperatur in Kohlensäure und Monochloranthracen.

Wie durch Chromsäure wird die γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure auch durch Kaliumpermanganat sowie durch verdünnte Salpetersäure

¹⁾ I. Mittheilung diese Berichte XVIII, 3169. Vergl. auch G. Behla, Inaugural-Dissertation Freiburg i. Br. 1887.

²⁾ Anmerkung. Zum Erhitzen der Röhren bediente ich mich anfangs eines gewöhnlichen Schiessofens; da indess in solchem Luftbad die Qualität des Reactionsproductes in den oberen und unteren Röhren sehr verschieden ausfällt, so brachte ich später einen Ofen in Anwendung, bei dem die sogenannten Kammern in einem Paraffinbad erhitzt werden.

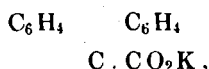
zu Anthrachinon oxydirt. Rauchende wie abgeblasene Salpetersäure vom Volumgewicht 1.5 löst sie unter stürmischer Gasentbindung. Das durch Wasser ausgefällte Nitroproduct löste sich nicht mehr in Soda, konnte nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden und begann schon gegen 65° nitröse Gase zu entwickeln.

Warme concentrirte Schwefelsäure löst Chloranthracencarbonsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Lösung ist von violetter Farbe und fluorescirt blau. In rauchender Schwefelsäure löst sich die Verbindung zu einer rothgelben Flüssigkeit, die grün fluorescirt. Dabei entsteht ein wasserlösliches Sulfoderivat, welches in langen, gelben Nadeln krystallisirt. Nach dem näher untersuchten Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist dasselbe wahrscheinlich γ -Chloranthracen- γ -carbondisulfosäure.

Gegen schmelzendes Kali verhält sich γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure sehr beständig. Alkoholisches Kali reducirt sie bei 160—170° zu Anthracencarbonsäure.

Chloranthracencarbonsäure ist eine starke Säure, welche die Carbonate der Alkalien, der Erdalkalien und der Schwermetalle unter Aufbrausen zersetzt und Salze liefert, die in Wasser wie in Weingeist schwer löslich sind. Die concentrirten Salzlösungen sind gelblich gefärbt; die verdünnten fluoresciren blau und zwar stärker, als die der anthracen- γ -carbonsauren Verbindungen.

γ -Chloranthracen-carbonsaures Kalium,
CCl

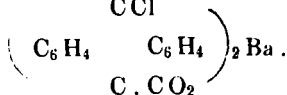


wurde erhalten durch Erwärmen einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung mit überschüssiger Säure. Beim Einengen des Filtrats schieden sich Flocken von sehr feinen, gelben Nadeln aus.

Kaliumbestimmung:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2\text{K}$	Gefunden
K 13.27	12.91 pCt.

γ -Chloranthracen- γ -carbonsaures Baryum,
CCl

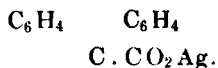


Durch Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Baryumcarbonat gewonnen, krystallisirt aus Wasser in derben, glänzenden, gelblichen Prismen, aus Weingeist in Nadeln.

Baryumbestimmung:

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba 21.14	20.99 pCt.

γ -Chloranthracen- γ -carbonsaures Silber,
CCl

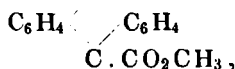


Diese Verbindung fällt aus der heissen, wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in hellgelben, mikroskopischen Prismen aus.

Silberbestimmung:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClCO}_2\text{Ag}$	Gefunden
Ag 29.70	29.84 pCt.

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäuremethylläther,
CCl



entsteht durch Digestion des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100° .

Man erwärmt die Reaktionsmasse mit Alkohol, dampft das Filtrat ein, zieht den Rückstand behufs Entfernung von regenerirter Säure mit Sodalösung aus und reinigt das Product durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin.

γ -Chloranthracen- γ -carbonsäuremethylester krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die sich rosettenförmig gruppiren; aus mit etwas Aethyläther versetzter, concentrirter Ligroinlösung schießt er in grossen sechseckigen Tafeln an. Die Verbindung schmilzt bei 123° , destillirt bei höherer Temperatur, ist unlöslich in Wasser und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig mit blauer Fluorescenz.

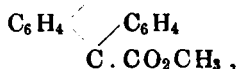
Kohlenwasserstoffbestimmung:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$	Gefunden
C 70.98	70.80 pCt.
H 3.69	4.19 "

Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die Lösung der γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure in Methylalkohol wurde der Ester nicht gebildet.

Zum Vergleich wurde auch der noch nicht untersuchte Methylester der Anthracen- γ -carbonsäure dargestellt.

Anthracen- γ -carbonsäuremethylläther,
CH



bildet gelbliche Prismen oder rhombische Tafeln, die bei 111° schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der gechlorte Ester.

Mit alkoholischem Ammoniak 4 Stunden auf 150° erhitzt wurde er noch nicht in das Amid umgesetzt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$	Gefunden
C	81.36	81.17 pCt.
H	5.36	5.55 „

Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen Chlor, Brom und Jod.

I. γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure,

CCl

C_6H_4 C_6H_4

C. CO₂H.

Dichloranthracen.

CCl

C_6H_4 C_6H_4

CCl

Leitet man in eine Chloroformlösung der Anthracen- γ -carbonsäure relativ ein Molekül trockenes Chlor, entwickelt aus der berechneten Menge Kochsalz und einem Ueberschuss von Braunstein- und Schwefelsäure, so wird ein aus grüngelben Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in Soda, giebt beim Erhitzen mit Kupferoxyd die Chlorreaction, schmilzt bei $258-259^{\circ}$ unter Gasentwicklung und liefert, mit Chromsäure oxydirt, chlorfreies Anthrachinon.

Wie zu erwarten war, kann also auch auf vorstehende Weise γ -Chloranthracen- γ -carbonsäure gewonnen werden.

Lässt man bei dem angeführten Versuch sogleich noch ein zweites Molekül Chlor einwirken, so geht die gefällte Chloranthracencarbonsäure wieder in Lösung und beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein Product, das in Alkali unlöslich ist. Wird dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt es bei 209° und besitzt auch alle übrigen für Dichloranthracen angegebenen Eigenschaften.

II. γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure,

CBr

C_6H_4 C_6H_4

C. CO₂H.

Dibromanthracen,

CBr

C_6H_4 C_6H_4

CBr.

Wie das Chlor vermag auch das Brom das an der Mittelkohlenstoffgruppe noch vorhandene Wasserstoffatom der Anthracen- γ -carbonsäure zu substituiren.

Zur Darstellung von γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure wird eine Eisessiglösung der Anthracen- γ -carbonsäure langsam mit der berechneten Menge Brom versetzt. Gegen Ende des Versuches scheidet sich das Bromproduct zum grössten Theil in Nadeln aus. Nach Zusatz des Broms verdünnt man mit Wasser, erwärmt den abfiltrirten Niederschlag mit Sodalösung, trennt zugleich gebildetes Dibromanthracen ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die getrocknete Rohsäure wird zunächst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

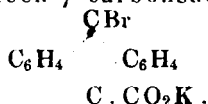
Elementaranalyse:

Ber. für $C_{13}H_9BrO_2$	Gefunden
C 59.80	60.41 pCt.
H 2.99	3.41 „
Br 26.57	26.09 „

Die gebromte Anthracen- γ -carbonsäure krystallisirt in langen, grüngelben, glänzenden Nadeln, sublimirt in derselben Form schon gegen 160° und schmilzt bei 266° unter Gasentwicklung. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Sie löst sich in Aether, Alkohol, Eisessig, äusserst schwer in Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Bei ihrem Schmelzpunkt spaltet sich die Verbindung in Kohlensäure und Monobromanthracen. In rauchender Schwefelsäure löst sich γ -Bromanthracen- γ -carbonsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Nach dem Verhalten der Anthracen- γ -carbonsäure gegen rauchende Schwefelsäure ist das hierbei entstehende, wasserlösliche, in langen, gelben Nadeln krystallisirende Sulfoderivat wahrscheinlich γ -Bromanthracen- γ -carbendisulfosäure.

Carbonaten gegenüber ist die Bromanthracencarbonsäure eine starke Säure. Ich habe das Kalium-, Baryum- und Silbersalz dargestellt. Die Verbindungen wurden in derselben Weise gewonnen wie die Salze der Chloranthracencarbonsäure.

γ -Bromanthracen- γ -carbonsaures Kalium,

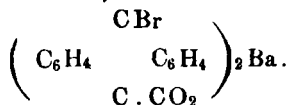


Lange, sehr feine gelbe Nadeln.

Kaliumbestimmung:

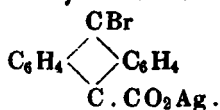
Ber. für $C_{14}H_8BrCO_2K$	Gefunden
K 11.53	11.76 pCt.

γ -Bromanthracen- γ -carbonsaures Baryum,



Glänzende, gelbliche Nadeln.

Ber. für $(C_{14}H_8BrCO_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 18.59	18.70 pCt.

γ -Bromanthracen- γ -carbonsaures Silber,

Mikroskopische, hellgelbe Prismen.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrCO}_2\text{Ag}$

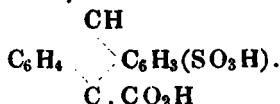
Gefunden

Ag 26.47

26.31 pCt.

Wird zum Bromiren der Anthracen- γ -carbonsäure ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet, so bildet sich ein Bromproduct, welches von Alkali nicht aufgenommen wird. Dasselbe wurde mit Dibromanthracen identificirt.

Der Versuch, Anthracen- γ -carbonsäure in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Jod und Quecksilberoxyd zu jodiren, führte nicht zum Ziel.

Anthracen- γ -carbonsäure und Schwefelsäure.I. Anthracen- γ -carbonmonosulfosäure,

In concentrirte Schwefelsäure eingetragen löst sich Anthracen- γ -carbonsäure mit gelber Farbe. Wird diese Lösung alsbald verdünnt, so fällt die Verbindung fast unverändert wieder aus; lässt man indess die Schwefelsäure längere Zeit einwirken, so färbt sich die Lösung braun und liefert auf Zusatz von wenig Wasser einen grünlichen Niederschlag, der durch weitere Verdünnung wieder in Lösung geht. Das entstandene Derivat ist wesentlich Anthracen- γ -carbonmonosulfosäure.

Um diese Verbindung zu gewinnen, stellte ich zunächst ihr Baryumsalz dar. Hierzu wurde je 1 g auf's feinste gepulverte Anthracen- γ -carbonsäure in kleinen Portionen in 10 g kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung 12 Stunden auf Eis stehen gelassen.¹⁾ Alsdann goss ich in Wasser, filtrirte unangegriffene Anthracen- γ -carbonsäure ab, sättigte das braune Filtrat, nachdem schweflige Säure verjagt war, mit Baryumcarbonat und verdampfte nach dem Filtriren zur Trockne.

Das so gewonnene Baryumsalz ist von bräunlicher Farbe, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in mikroskopischen, gelblichen Prismen. Fällt man die Verbindung aus der wässrigen Lösung mit Alkohol, so stellt sie einen gelatinösen, weissen Nieder-

¹⁾ Der Geruch der Lösung nach schwefliger Säure liess erkennen, dass auch bei niedriger Reactionstemperatur Oxydation nicht ganz zu vermeiden ist.

schlag dar, der sich jedoch an der Luft in kurzer Zeit bräunt. Die Lösung des Salzes fluorescirt prachtvoll blau.

Da das Salz schlecht krystallisirt, wurde es zur Baryumbestimmung so verwendet, wie es durch Eindampfen seiner Lösung erhalten wurde.

Ber. für $C_{14}H_8<\begin{smallmatrix} CO_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix}>Ba$	Gefunden
Ba 31.35	30,07 pCt.

Das Deficit, welches die Analyse aufweist, erklärt sich aus einem Gehalt an anthrachinonsulfonsaurem Salz, das nur 19 pCt. Baryum enthält. Die Gegenwart dieser Verbindung ergab sich aus dem Verhalten des Präparats beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge: es entstand eine rothe Lösung durch Bildung von oxanthranolsulfonsaurem Salz.

Aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes gewann ich die gesuchte freie Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats.

Anthracen- γ -carbonmonosulfosäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, schwach gelblichen Prismen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich, in Aether und in Benzol unlöslich. Ihre wässrige Lösung fluorescirt stark blau, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung Liebermann's, dass alle diejenigen Anthracenderivate in Lösung fluoresciren, bei denen die Mittelkohlenstoffgruppe die Constitution $\begin{smallmatrix} CM \\ CM \end{smallmatrix}$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder ein einwerthiges Radical bedeutet), während die Derivate des Anthrachinons keine Fluorescenz zeigen.

II. Anthracen- γ -carbondisulfosäure, $C_{14}H_7CO_2H(SO_3H)_2$.

Rauchende Schwefelsäure löst Anthracen- γ -carbonsäure mit roth-gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wenig Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelbes, wasserlösliches Product, welches Anthracen- γ -carbondisulfosäure ist.

Zur Darstellung des Baryumsalzes dieser Sulfosäure trug ich je 1 g gepulverte Anthracen- γ -carbonsäure in 5 g kalt gehaltene, rauchende Schwefelsäure langsam ein, goss darauf in Wasser, filtrirte, erhitze zum Kochen, neutralisirte mit Baryumcarbonat und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein.

So gewonnen bildet anthracen- γ -carbondisulfosaures Baryum ein deutlich krystallinisches Pulver von schwefelgelber Farbe. Im Gegensatz zum anthracen- γ -carbonmonosulfosauren Baryum ist dasselbe in

Wasser sehr schwer löslich und seine Lösung fluorescirt nur schwach grünlich.

Baryumbestimmung:

Ber. für $(C_{14}H_7<\overset{CO_2}{(SO_3)_2})_2Ba_3$		Gefunden
Ba	35.15	34.20 pCt.

Durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure erhielt ich die freie Sulfosäure.

Anthracen- γ -carbendisulfosäure bildet aus Alkohol gelbe Prismen, schmilzt noch nicht bei 360° und wird von Wasser wie von Alkohol leicht, von Aether und von Benzol jedoch nicht aufgenommen. An ihrer wässrigen Lösung ist eine Fluorescenz kaum bemerkbar, die Lösung in Schwefelsäure dagegen fluorescirt stark gelbgrün.

Verhalten des Phosgens gegen Anthracenbihydrür.

Es hatte Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Chlorkohlenoxydreaction beim ersten Wasserstoffadditionsproduct des Anthracens verläuft.

Ich habe das Anthracenbihydrür nach der Methode von Liebermann und Topf¹⁾ durch Reduction von Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt und erhitzt.

- I. 0.5 g Anthracenbihydrür mit 3.0 g Phosgen
 - a) auf 200° 4 Stunden.
 - b) auf 200° 4 Stunden und auf 240° 4 Stunden.
- II. 0.5 g Anthracenbihydrür mit 3.0 g Chlorameisensäuremethylläther auf 200° 4 Stunden.

Bei Versuch I a) entstand kein Säurechlorid; der Röhreninhalt sublimirte jedoch nicht mehr in Nadeln, sondern in Tafeln, und der Schmelzpunkt war von 106° auf 202° gestiegen. Es war also Anthracen regenerirt worden. In Uebereinstimmung hiermit wurde auch bei Versuch I b) das Chlorid der Anthracencarbonsäure und das der Chloranthracencarbonsäure gebildet.

Durch Chlorameisensäuremethylläther war das Anthracenbihydrür nicht verändert worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 5.