

Die geringeren Ausbeuten an β -Lupinan, die Clemo und Raper bei ihren Jodwasserstoffsäure-Spaltungsversuchen finden, erklären sich vielmehr aus dem Umstande, daß sie wesentlich geringere Mengen Lupanin anwandten als wir, nämlich bei einem Versuch 2.52 g Lupanin (Inhalt von 4 Druckrohren), bei den übrigen Versuchen 1.26 g (Inhalt von 2 Druckrohren), während wir, wie schon erwähnt, 7.1 g dieser Base der Jodwasserstoff-Einwirkung unterwarfen. Infolgedessen stößt auch die Trennung des β -Lupinans von den höher siedenden Anteilen auf erheblich größere Schwierigkeiten. Würden sich die Autoren der Mühe unterzogen haben, eine größere Menge ihres angeblich besonders reinen Lupanins — das genau den gleichen Schmelzpunkt aufweist wie unser Lupanin — in Arbeit zu nehmen, wäre es ihnen zweifellos gelungen, eine ähnliche Ausbeute an β -Lupinan zu erzielen, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Besonders hervorzuheben ist, daß die von uns angegebene Ausbeute an β -Lupinan (0.65 g) nur den Mindestwert darstellt, da der höher siedende Anteil noch nachweisbare Mengen von β -Lupinan zurückhält, und gerade dieser Umstand erschwert die Abtrennung kleiner Mengen von β -Lupinan aus dem Basen-Gemisch durch fraktionierte Destillation.

Wir würden es begrüßen, wenn auch von anderer Seite die von uns angegebene Jodwasserstoffsäure-Spaltung nachgearbeitet würde. Wir zweifeln nicht, daß bei sorgfältiger Arbeit es jedem gelingen wird, die Spaltung durchzuführen.

149. Kurt Brass und Hermann Eichler: Über Molekülverbindungen halogener Anthrachinone mit Metallsalzen.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 24. März 1934.)

In Fortsetzung früherer Versuche¹⁾ über die Änderung des Additionsvermögens von Chinonen durch Einführung bestimmter Substituenten, haben wir Versuche unternommen, um den Einfluß verschiedener Halogene und ihrer Stellung auf das Additionsvermögen von Anthrachinon gegenüber Antimonpentachlorid zunächst an den α - und β -Isomeren der Monohalogen-anthrachinone zu studieren²⁾.

Dabei sind jedoch Erscheinungen aufgedeckt worden, die bei der ersten Untersuchung nicht eingetreten waren. Wurde so wie früher die in Chloroform-Lösung erhaltene Molekülverbindung mit Chloroform gewaschen und hierauf eine bestimmte Zeit im Vakuum belassen (Methode I), dann sind die Verhältnisse 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4 festgestellt worden, wobei am häufigsten das Verhältnis 1 : 2 auftrat. Wurde dagegen die in Chloroform-Lösung erhaltene Molekülverbindung mit Petroläther gewaschen und nicht im Vakuum behandelt (Methode II), so traten die Verhältnisse 1 : 2, 1 : 3, 2 : 5, 2 : 1 (überwiegend 1 : 2) auf; auch durch eine anschließende Vakuum-Behandlung wird daran nichts Wesentliches geändert. Das Auftreten von chloroform-haltigen Verbindungen ist nicht gebunden an eine der beiden Methoden.

¹⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1654 [1931].

²⁾ Mit 1-Chlor- und 2-Jod-anthrachinon sind diese Versuche zwar schon früher¹⁾ ausgeführt worden, doch erschien deren Überprüfung wünschenswert.

Von 1-Chlor-anthrachinon und Antimonpentachlorid erhielten wir zwei Molekül-Verbindungen, in denen die Verhältnisse der Addenden³⁾ 1 : 2 bzw. 2 : 5 betragen, während es nicht mehr gelang, die Verbindung 2 : 1 zu isolieren. Die Verbindung 1 : 2 wurde nach der Methode I, also so wie früher die Verbindung 2 : 1, hergestellt. Die Verbindung 2 : 5 wurde nach der Methode II gewonnen; sie enthält 4 Mole Krystall-Chloroform. Von 2-Chlor-anthrachinon ließen sich nach der Methode I drei verschiedene Verbindungen, und zwar 1 : 2 und 1 : 3 und die Verbindung 1 : 2 mit 2 Mol. Krystall-Chloroform (1 : 2 : 2), feststellen. Außerdem wurde eine Verbindung beobachtet, die angenähert dem Verhältnis 1 : 4 entsprach. Bei Anwendung der Methode II trat gleichfalls die Verbindung 1 : 2 : 2, außerdem aber auch die Verbindung 1 : 2 : 1 auf. Die Antimonpentachlorid-Verbindungen des 2-Chlor-anthrachinons bilden sich schwerer als jene des 1-Chlor-anthrachinons.

1-Brom-anthrachinon gab nach der älteren Methode I die Verbindungen 1 : 2, 1 : 2 : 1 und 1 : 1 : 2. Die Methode II führte dagegen zu einer Molekülverbindung 1 : 3 : 8. 2-Brom-anthrachinon gab nach beiden Methoden die gleichen Verbindungen 1 : 2 und 1 : 2 : 1, die 1-Brom-anthrachinon nur nach dem Verfahren I ergeben hatte. Die Verbindung 1 : 1 stellte sich hier nicht ein. Aber auch die Verbindung 1 : 3 : 8 und außerdem eine Verbindung 2 : 1 : 16 konnten nach Methode II aufgefunden werden.

1-Jod-anthrachinon verband sich mit Antimonpentachlorid nur im Verhältnis 1 : 2, 2-Jod-anthrachinon in den Verhältnissen 1 : 3 : 6 und 1 : 4 : 4. Die frühere Verbindung 1 : 1 konnte nicht wiedergefunden werden. Das Verhältnis 1 : 2 fand sich in einem Präparat, das nach der Methode II behandelt und in einem weiteren, ebenso dargestellten Präparat, das außerdem dem Vakuum ausgesetzt worden war. Nach dieser letzteren Methode ist auch eine Verbindung 2 : 4 : 1 isoliert worden, und schließlich zeigte eine Verbindung, die nach Methode II gereinigt wurde, die Zusammensetzung 2 : 5 : 1.

Ob diese Vielzahl von stöchiometrischen Verhältnissen, die auch R. Hertel und A. Demmer⁴⁾ in Molekülverbindungen mehrerer organischer Komponenten mit Titan-tetrachlorid angetroffen haben, koordinations-chemisch zu erklären ist, oder ob eine Verschiedenheit freier Valenzbeträge der C : C-Bindungen einerseits und der C : O-Bindungen andererseits und damit eine Verschiedenheit des Ortes der Bindung von Antimonpentachlorid an das Chinon oder möglicherweise die Herstellungs-Bedingungen dafür verantwortlich sind, läßt sich nicht sagen.

Es geht aus unseren Versuchen jedenfalls hervor, daß das stöchiometrische Verhältnis, in dem die Monohalogen-anthrachinone Antimonpentachlorid zu binden vermögen, unter den gleichen Reaktions-Bedingungen sehr verschieden sein kann; daß die Art und Stellung des Halogens diese Verschiedenheit nicht bedingen; daß die untersuchten 6 Monohalogen-anthrachinone sich mit Antimonpentachlorid am häufigsten in dem Verhältnis 1 : 2 verbinden. Da es nicht gelungen ist, die Darstellung der früher aufgefundenen Verbindungen 2 : 1 (1-Chlor-anthrachinon) und 1 : 1 (2-Jod-anthrachinon) zu reproduzieren, so spricht die stöchiometrische Zusammensetzung 1 : 2 der Mehrzahl der jetzt aufgefundenen existenzfähigen Ver-

³⁾ Von den angegebenen Verhältnis-Zahlen bezieht sich die erste auf die organische Komponente, die zweite auf Antimonpentachlorid, die dritte auf Krystall-Chloroform.

⁴⁾ A. 499, 134 [1932].

bindungen von Monohalogen-anthrachinonen mit Antimonpentachlorid dafür, daß durch Eintritt irgendeines Halogenatoms in das Anthrachinon in 1- oder 2-Stellung der ihm zur Verfügung stehende Valenz-Betrag nicht geändert wird, denn Anthrachinon selbst bindet Antimonpentachlorid⁵⁾ ebenfalls im Verhältnis 1:2. Andererseits aber weisen die Verbindungen 1:3 und 1:4 auf eine Steigerung der Additionsfähigkeit des Anthrachinons bei Einführung einzelner Halogenatome, wie sie sich auch bei den Zinn(IV)-chlorid-Salzen dihalogenerter Anthrachinone schon früher¹⁾ erkennen ließ.

Von den Dihalogen-anthrachinonen sind in der oben erwähnten Arbeit¹⁾ die Antimonpentachlorid-Salze von 1.2- und 2.3-Dibrom-anthrachinon dargestellt worden. Sie sind im Verhältnis 1:1 aufgebaut und zeigen ein Absinken der Additionsfähigkeit des Anthrachinons durch Einführung von Halogen. Es war von Interesse, auch hier zu prüfen, ob die Stellung der Halogenatome einen Einfluß auf das Additionsvermögen ausübt. Deshalb wurden jetzt weiterhin 1.5- und 1.8-Dibrom-anthrachinon und ferner 1.3-Dichlor-anthrachinon in ihrem Verhalten gegenüber Antimonpentachlorid untersucht. Dabei gab 1.5-Dibrom-anthrachinon gleichfalls eine Verbindung 1:1. So ist also auch in den Dihalogen-anthrachinonen 1.2, 2.3 und 1.5 ein Einfluß der Stellung der Halogenatome auf ihre Additionsfähigkeit nicht zu erkennen. Auffallenderweise aber reagieren 1.3-Dichlor- und 1.8-Dibrom-anthrachinon unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht mit Antimonpentachlorid. Lediglich eine schwache Halochromie tritt mit 1.3-Dichlor-anthrachinon auf. In den beiden letzten Fällen hat demnach die Stellung der Halogenatome dennoch Einfluß auf die Additionsfähigkeit. Diese Unterschiede in der Additionsfähigkeit bestehen sowohl innerhalb der homonuclear (1.2, 2.3 und 1.3), als auch der heteronuclear (1.5 und 1.8) dihalogenierten Anthrachinone.

Mit Zinn(IV)-chlorid reagieren übrigens weder 1.3-Dichlor-anthrachinon, noch 1.5- und 1.8-Dibrom-anthrachinon, was auch wieder beachtenswert ist, einmal im Hinblick auf das verschiedene Verhalten von 1.5- und 1.8-Dibrom-anthrachinon gegenüber Antimonpentachlorid und weiterhin, weil Verbindungen (1:1) der beiden Dibrom-anthrachinone 1.2 und 2.3 mit Zinn(IV)-chlorid bekannt sind¹⁾. Dies erweckt den Anschein, als ob die Fähigkeit eines dihalogenierten Anthrachinons, Zinn(IV)-chlorid zu addieren, an das Vorhandensein zweier *o*-ständiger Halogenatome geknüpft ist.

Aber eine Gesetzmäßigkeit gibt es hier nicht. Denn während 2.3-Dibromchinizarin mit Zinn(IV)-chlorid die Verbindung 2:1 eingeht¹⁾, fanden wir bei 6.7-Dichlor-chinizarin ein ganz anderes Verhältnis. In Chloroform-Lösung erhielten wir die Verbindung $4\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SnCl}_3$. Wie dieser Komplex zu erklären ist, entzieht sich vorläufiger der Beurteilung. Doch sieht man, daß durch den Eintritt zweier Halogenatome in den nicht-substituierten Kern des Chinizarins ein bedeutendes Absinken des Additionsvermögens eintritt.

Auch mit Antimonpentachlorid gelangten wir nicht zu klaren Verhältnissen. 2.3-Dibrom-chinizarin verband sich damit im Verhältnis 1:1¹⁾. Präparativ auf grundsätzlich gleichem Wege wurden dagegen mit 6.7-Dichlor-chinizarin zwei Verbindungen erhalten, von der Zusammensetzung $2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SbCl}_4$, CHCl_3 bzw. $4\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, 7\text{SbCl}_4$. Auch hier

⁵⁾ K. H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].

steht man vor Verbindungen, über deren Natur und Aufbau sich keine bestimmte Aussage machen läßt. Eine Oxydation eines Teiles der organischen Komponente⁶⁾ tritt nicht ein; letztere wurde nach dem Zersetzen der Molekülverbindung mit Wasser in unverändertem Zustand wiedergewonnen. Es ist wohl eher anzunehmen, daß das Antimonpentachlorid mit Hydroxylgruppen des Dichlor-chinizarins unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert hat. Ein ähnlicher Vorgang führt zu dem SnCl_3 -Derivat des Alizarin- β -methyläthers, oder zu den inneren Zinnchlorid-Komplexsalzen von Alizarin, Chinizarin und Dibrom-alizarin⁷⁾.

Die außergewöhnliche Zusammensetzung der Metallsalz-Verbindungen von Dichlor-chinizarin hat Veranlassung gegeben, Antimonpentachlorid auf unsubstituiertes Chinizarin einwirken zu lassen. Hier aber konnten nur SbCl_5 -Verbindungen der Zusammensetzungen 2:1:1 und 1:1:1 gefaßt werden. Die analytischen Ergebnisse leiden zwar (übrigens bei allen Metallsalz-Verbindungen der hier und früher untersuchten Chinone) an einem Mangel an Genauigkeit, sie lassen aber keinen Zweifel darüber zu, daß es sich bei dem unsubstituierten Chinizarin nicht um SbCl_4^- , sondern bestimmt um SbCl_5 -Verbindungen handelt.

Was das Additionsvermögen von Chinizarin-Abkömmlingen anbelangt, so bilden die Verbindungen von Chinizarin mit Antimonpentachlorid die Grundlage der Beurteilung. Dabei stellt sich heraus, daß man in der Verbindung $2 \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SbCl}_5$ sowohl ein Absinken des Additionsvermögens (gegenüber der Chinizarin-Verbindung 1:1), als auch keine Änderung desselben (gegenüber der Verbindung 2:1) erkennen kann. Die Verbindung $4 \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4, 7 \text{SbCl}_4$ kann zu einer Aussage über das Additionsvermögen nicht herangezogen werden.

Beschreibung der Versuche⁸⁾.

Die Darstellung der Molekülverbindungen erfolgte wie früher. Die verwendeten Lösungsmittel Chloroform, Petroläther (Sdp. 40–45°) und Benzol wurden mittels wasser-freien Natriumsulfats, Nitro-benzol mittels Phosphor-pentoxyds getrocknet. Um die durch Zersetzung der Molekülverbindung entstandene Antimonsäure, welche einen zu hohen Gehalt an Antimonpentachlorid vortäuscht und das Chlorsilber schwer filtrierbar macht, zu entfernen, wird sie durch wäßrige Seignettesalz- oder Weinsäure-Lösung in den Brechweinstein-Komplex übergeführt. Bei Verwendung von Seignette-Salz wird vor dem Fällen mit Silbernitrat mit Salpetersäure angesäuert. Antimonpentachlorid wird im Filtrat als Chlorsilber gravimetrisch bestimmt. Antimon wird aus einem analog dem zur Cl' -Bestimmung erhaltenen Filtrat als Antimontetraoxyd⁹⁾ bestimmt. Den Zinn-Gehalt ermittelt man durch Veraschen. Um das schwer filtrierbare Zinnsäure-Gel zu entfernen, kann man bei Cl' -Bestimmungen mit einer wäßrigen Oxalsäure-

⁶⁾ R. Anschütz u. N. P. Evans, A. 239, 293 [1887]; A. Rosenheim u. W. Stellmann, B. 34, 3377 [1901].

⁷⁾ P. Pfeiffer, A. 389, 141 [1913]; K. Brass u. E. Tengler, loc. cit.; s. a. O. Dimroth, A. 446, 97 [1925].

⁸⁾ Näheres über die Versuche und weiteres Analysen-Material findet sich in der Dissertat. H. Eichler, Prag, Dtsch. Techn. Hochschule, 1933.

⁹⁾ H. Biltz u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1930, S. 96.

Lösung zersetzen, muß aber dann in schwach salpetersaurer Lösung mit Ag^+ fällen. Die Werte für die organische Komponente fallen manchmal infolge teilweiser Wasser-Löslichkeit zu tief aus.

Monohalogen-anthrachinone und Antimonpentachlorid.

1-Chlor-anthrachinon¹⁰⁾.

Verwendet wurde ein aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat vom Schmp. 159⁰.

Verbindung 1 : 2. Die kalt gesättigte Lösung von 1-Chlor-anthrachinon in Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt. Die Molekülverbindung scheidet sich sofort aus. Stand nach dem Waschen mit Chloroform 2 Stdn. im Vakuum (Methode I). Orange oder ziegelrote Substanz, sehr empfindlich gegen Luft-Feuchtigkeit.

0.1708 g Sbst.: 0.0520 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 0.2841 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, 2\text{SbCl}_5$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ 28.85, SbCl_5 71.15.
 Gef. „ 30.45, „ 69.41.

Verbindung 2 : 5 (4CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekül-Verbindung. Es wird nur mit Petroläther gewaschen und nicht dem Vakuum ausgesetzt (Methode II).

0.1493 g Sbst.: 0.0288 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 0.2186 g AgCl .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, 5\text{SbCl}_5, 4\text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ 19.74, SbCl_5 60.85.
 Gef. „ 19.29, „ 61.10.

2-Chlor-anthrachinon.

Hergestellt nach Dtsch. Reichs-Pat. 205195¹¹⁾; aus Eisessig umkrystallisiert: Schmp. 207⁰ ¹²⁾.

Verbindung 1 : 2. Eine heiß gesättigte Lösung von 2-Chlor-anthrachinon in Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt. Es tritt sofort Halochromie ein, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Molekülverbindung. Rote, feuchtigkeits-empfindliche Substanz. Weiter Methode I.

0.1187 g Sbst.: 0.0340 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. — 0.1701 g Sbst.: 0.0521 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 0.2845 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, 2\text{SbCl}_5$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ 28.85, SbCl_5 71.15.
 Gef. „ 28.64, 30.65, „ 69.83.

Verbindung 1 : 2 (1 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung. Methode II.

0.1128 g Sbst.: 0.0282 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 0.1758 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, 2\text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ 25.26, SbCl_5 62.71.
 Gef. „ 25.00, „ 65.03.

Verbindung 1 : 2 (2 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der Verbindung 1 : 2 (ohne Chloroform). Methode I.

0.1066 g Sbst.: 0.0261 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 0.1490 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}, 2\text{SbCl}_5, 2\text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ 22.47, SbCl_5 55.43.
 Gef. „ 24.48, „ 58.32.

¹⁰⁾ F. Ullmann u. P. Ochsner, A. **381**, 2 [1911]: Schmp. 162⁰ (korr.).

¹¹⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **9**, 637 [1906—1908].

¹²⁾ F. Kaufler, B. **37**, 60 [1904]: Schmp. 208—209⁰.

Verbindung I : 3. Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der Verbindung I : 2. Methode I.

0.1061 g Sbst.: 0.0222 g $C_{14}H_7O_2Cl$, 0.1951 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Cl, 3SbCl_5$. Ber. $C_{14}H_7O_2Cl$ 21.29, $SbCl_5$ 78.75.
 Gef. „ 20.92, „ 76.73.

Verbindung I : 4. Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der Verbindung I : 2. Methode I.

0.2297 g Sbst.: 0.0404 g $C_{14}H_7O_2Cl$, 0.4385 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Cl, 4SbCl_5$. Ber. $C_{14}H_7O_2Cl$ 16.86, $SbCl_5$ 83.17.
 Gef. „ 17.59, „ 79.66.

I-Brom-anthrachinon¹³⁾.

Das aus Eisessig umkrystallisierte Präparat¹⁴⁾ zeigte den Schmp. 185°.

Verbindung I : I (2 $CHCl_3$). Eine kalt gesättigte Lösung von I-Brom-anthrachinon in Chloroform wurde mit Antimonpentachlorid versetzt. Nach dem Filtrieren weiter nach Methode I.

0.1314 g Sbst.: 0.0453 g $C_{14}H_7O_2Br$, 0.1091 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Br, SbCl_5, 2CHCl_3$. Ber. $C_{14}H_7O_2Br$ 34.80, $SbCl_5$ 36.25.
 Gef. „ 34.47, „ 34.61.

Verbindung I : 2. Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung. Methode I.

0.1663 g Sbst.: 0.0545 g $C_{14}H_7O_2Br$, 0.2584 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Br, 2SbCl_5$. Ber. $C_{14}H_7O_2Br$ 32.43, $SbCl_5$ 67.57.
 Gef. „ 32.77, „ 64.84.

Verbindung I : 2 (1 $CHCl_3$). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der Verbindung I : I (2 $CHCl_3$). Methode I.

0.2039 g Sbst.: 0.0631 g $C_{14}H_7O_2Br$. — 0.1365 g Sbst.: 0.2035 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Br, 2SbCl_5, CHCl_3$. Ber. $C_{14}H_7O_2Br$ 28.59, $SbCl_5$ 59.54.
 Gef. „ 30.95, „ 62.21.

Verbindung I : 3 (8 $CHCl_3$). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der Verbindung I : I (2 $CHCl_3$). Methode II.

0.0978 g Sbst.: 0.0161 g $C_{14}H_7O_2Br$, 0.0951 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Br, 3SbCl_5, 8CHCl_3$. Ber. $C_{14}H_7O_2Br$ 13.42, $SbCl_5$ 41.94.
 Gef. „ 16.46, „ 40.57.

2-Brom-anthrachinon¹⁵⁾.

Das aus Eisessig umkrystallisierte Präparat¹⁴⁾ schmolz bei 204°.

Verbindung I : 2. Eine heiß gesättigte Lösung von 2-Brom-anthrachinon in Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt; nach längerem Stehen braune, krystalline Krusten. Methode II oder I.

0.3328 g Sbst. (Methode II): 0.0981 g $C_{14}H_7O_2Br$, 0.5300 g AgCl. — 0.2669 g Sbst. (Methode I): 0.0752 g $C_{14}H_7O_2Br$, 0.4080 g AgCl.
 $C_{14}H_7O_2Br, 2SbCl_5$. Ber. $C_{14}H_7O_2Br$ 32.43, $SbCl_5$ 67.57.
 Gef. „ 28.18, 29.48, „ 63.79, 66.45.

¹³⁾ H. von Pechmann, B. 12, 2124 [1879]: Schmp. 188°.

¹⁴⁾ Die Monobrom- und verschiedene Dibrom-anthrachinone hat die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt. Dafür sei auch an dieser Stelle der ergebenste Dank zum Ausdruck gebracht.

¹⁵⁾ F. Kaufler, loc. cit.: Schmp. 204—205°.

Verbindung 1:2 (1 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung.

0.1870 g Subst. (Methode I): 0.0548 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 0.2430 g AgCl . — 0.2546 g Subst. (Methode II): 0.0751 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 0.3846 g AgCl .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 2 SbCl_5 , CHCl_3 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ 28.59, SbCl_5 59.54.
Gef. „ 29.30, 29.50, „ 54.22, 63.03.

Verbindung 1:3 (8 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Verbindung. Methode II.

0.4900 g Subst.: 0.0856 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 0.4727 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 3 SbCl_5 , 8 CHCl_3 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ 13.42, SbCl_5 41.94.
Gef. „ 17.47, „ 40.25.

Verbindung 2:1 (16 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung. Methode II.

0.3594 g Subst.: 0.0712 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, 0.1106 g AgCl .
2 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, SbCl_5 , 16 CHCl_3 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ 20.64, SbCl_5 10.69.
Gef. „ 19.81, „ 12.84.

1-Jod-anthrachinon¹⁶⁾.

Das nach E. Laubé hergestellte, aus Eisessig umkrystallisierte Präparat zeigte den Schmp. 176°.

Verbindung 1:2. Die Lösung von 1-Jod-anthrachinon in Chloroform wurde mit Antimonpentachlorid versetzt. Nach dem Filtrieren behandelt man nach Methode I. Dunkle, feuchtigkeits-empfindliche Substanz.

0.2198 g Subst.: 0.0781 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.3168 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 2 SbCl_5 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 35.84, SbCl_5 64.16.
Gef. „ 35.53, „ 60.14.

2-Jod-anthrachinon¹⁷⁾.

Das nach F. Kaufler hergestellte 2-Jod-anthrachinon schmolz bei 175°.

Verbindung 1:2. Die Lösung von 2-Jod-anthrachinon in kaltem Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt. Langsamer als beim 1-Jod-anthrachinon scheidet sich die Molekülverbindung ab. Mit Petroläther waschen, 2 Stdn. im Vakuum. Schwarze, feuchtigkeits-empfindliche Kristalle, die infolge von oberflächlicher Zersetzung rot werden.

0.4396 g Subst.: 0.1543 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.6390 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 2 SbCl_5 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 35.84, SbCl_5 64.16.
Gef. „ 35.10, „ 60.65.

Verbindung 2:4 (1 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Verbindung. Nach dem Waschen mit Petroläther wurde sie aber nicht dem Vakuum ausgesetzt (Methode II).

0.3221 g Subst.: 0.1116 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.4582 g AgCl .
2 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 4 SbCl_5 , CHCl_3 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 33.68, SbCl_5 60.31.
Gef. „ 34.65, „ 59.36.

Verbindung 1:2 (1 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung. Methode II.

0.3630 g Subst.: 0.1101 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.5224 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 2 SbCl_5 , CHCl_3 . Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 31.78, SbCl_5 56.90.
Gef. „ 30.33, „ 60.05.

¹⁶⁾ B. 40, 3566 [1907]; Schmp. 177°.

¹⁷⁾ F. Kaufler, loc. cit.: Schmp. 175—176°.

Verbindung 1 : 3 (6 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung. Methode I.

0.4754 g Sbst.: 0.0754 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.5448 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}, 3\text{SbCl}_5, 6\text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 17.16, SbCl_5 46.08.
 Gef. „ 15.86, „ 47.82.

Verbindung 1 : 4 (4 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften und Reinigung wie die der vorhergehenden Molekülverbindung.

0.2754 g Sbst.: 0.0482 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.3929 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}, 4\text{SbCl}_5, 4\text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 16.64, SbCl_5 59.59.
 Gef. „ 17.50, „ 59.53.

Verbindung 2 : 5 (1 CHCl_3). Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie oben. Methode II.

0.2370 g Sbst.: 0.0670 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, 0.3648 g AgCl .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{J}, 5\text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ 29.27, SbCl_5 65.51.
 Gef. „ 28.27, „ 64.23.

Dihalogen-anthrachinone und Antimonpentachlorid.

1.5-Dibrom-anthrachinon¹⁸⁾.

Das verwendete Präparat¹⁴⁾ schmolz bei 291⁰.

Verbindung 1 : 1. Die Lösung von 1.5-Dibrom-anthrachinon in heißem Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt. Mit Petroläther waschen, 2 Stdn. im Vakuum. Dunkelbraunrot.

0.1645 g Sbst.: 0.0873 g $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2$, 0.1920 g AgCl .
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2, \text{SbCl}_5$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2$ 55.03, SbCl_5 44.97.
 Gef. „ 53.07, „ 48.70.

1.8-Dibrom-anthrachinon¹⁹⁾.

Das verwendete Präparat¹⁴⁾ schmolz bei 231⁰. Seine chloroformische Lösung gibt mit Antimonpentachlorid weder eine Molekülverbindung, noch eine Halochromie-Erscheinung.

1.3-Dichlor-anthrachinon²⁰⁾.

Das nach W. Hammerschlag hergestellte Präparat zeigte den Schmp. 204⁰. Seine gelbgrüne chloroformische Lösung gibt mit Antimonpentachlorid nur eine Farbänderung nach gelbbraun, aber keine Molekülverbindung.

Chinizarin und Dichlor-chinizarin und Metallchloride.

Chinizarin und Antimonpentachlorid.

Verbindung 2 : 1 (1 CHCl_3). Chinizarin²¹⁾ vom Schmp. 191⁰ wird mit Antimonpentachlorid übergossen. Es tritt dabei eine Dunkelfärbung ein. Nun wird mit Chloroform verdünnt, filtriert, die dunkelrote Molekülverbindung mit Chloroform gewaschen und 2 Stdn. im Vakuum stehen gelassen.

0.1002 g Sbst.: 0.0529 g $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, 0.0850 g AgCl .
 $2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ 53.54, SbCl_5 33.21.
 Gef. „ 52.80, „ 35.40.

¹⁸⁾ M. Battégay u. J. Claudin, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 1017 [1921]: Schmp. 292⁰.

¹⁹⁾ M. Battégay u. J. Claudin, Bull. Soc. ind. Mulhouse 86, 632 [1920]: Schmp. 230⁰.

²⁰⁾ W. Hammerschlag, B. 19, 1109 [1886]: Schmp. 205⁰.

²¹⁾ F. Grimme, B. 6, 508 [1873]: Schmp. 192—193⁰.

Verbindung 1 : 1 (1 CHCl_3). Eine Suspension von Chinizarin in Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt. Waschen mit Petroläther, 2 Stdn. im Vakuum. Die Verbindung ist dunkelrot. In dem nach dem Zersetzen erhaltenen Filtrat der organischen Komponente ist Chinizarin kolloid gelöst, welches aber beim Fällen des Chlorsilbers nicht adsorbiert wird.

0.0958 g Subst.: 0.0326 g $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, 0.0214 g Sb_2O_4 . — 0.1247 g Subst.: 0.0426 g $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, 0.1431 g AgCl .

| | | | | | | |
|---|--|---------------|----|--------|----|--------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4, \text{SbCl}_5, \text{CHCl}_3$. | Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ | 36.54, | Cl | 28.87, | Sb | 18.46. |
| | Gef. „ | 34.03, 34.16, | „ | 28.39, | „ | 17.69. |

6.7-Dichlor-chinizarin und Zinn(IV)-chlorid.

Verbindung 4 $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SnCl}_3$. Aus Chloroform umkrystallisiertes 6.7-Dichlor-chinizarin²²⁾ vom Schmp. 294° wird, in kaltem Chloroform suspendiert, mit Zinn(IV)-chlorid versetzt. Nach dem Waschen mit Petroläther 2 Stdn. im Vakuum stehen lassen. Dunkelrot.

0.1607 g Subst.: 0.1378 g $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, 0.0420 g AgCl . — 0.2068 g Subst.: 0.0202 g SnO_2 .

| | | | | | | |
|--|---|--------|----|-------|----|-------|
| $4\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SnCl}_3$. | Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ | 84.59, | Cl | 7.29, | Sn | 8.13. |
| $4\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SnCl}_4$. | Ber. „ | 82.57, | „ | 9.50, | „ | 7.95. |
| | Gef. „ | 85.76, | „ | 6.45, | „ | 7.69. |

6.7-Dichlor-chinizarin und Antimonpentachlorid.

Verbindung 2 $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SbCl}_4, \text{CHCl}_3$. Eine Suspension von 6.7-Dichlor-chinizarin in kaltem Chloroform wird mit Antimonpentachlorid versetzt; schwache Gasentwicklung. Waschen mit Petroläther, 2 Stdn. im Vakuum stehen lassen. Rotviolett.

0.2403 g Subst.: 0.1530 g $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, 0.1376 g AgCl . — 0.1463 g Subst.: 0.0979 g $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, 0.0230 g Sb_2O_4 .

| | | | | | | |
|---|---|---------------|----|--------|----|--------|
| $2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, \text{SbCl}_4, \text{CHCl}_3$. | Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ | 61.79, | Cl | 14.18, | Sb | 12.17. |
| | Gef. „ | 63.67, 66.92, | „ | 14.16, | „ | 12.41. |

Verbindung 4 $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, 7\text{SbCl}_4$. Herstellung, Aussehen, Eigenschaften wie die der vorhergehenden Molekülverbindung.

0.2373 g Subst.: 0.0914 g $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, 0.3166 g AgCl . — 0.1982 g Subst.: 0.0734 g $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$, 0.0645 g Sb_2O_4 .

| | | | | | | |
|---|---|---------------|----|--------|----|--------|
| $4\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2, 7\text{SbCl}_4$. | Ber. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ | 40.10, | Cl | 32.23, | Sb | 27.67. |
| | Gef. „ | 38.52, 37.04, | „ | 33.00, | „ | 25.74. |

²²⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 276 [1904—1906], im Dtsch. Reichs-Pat. 172106 ist sein Schmp. mit 225° angegeben; H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. [2] 126, 250 [1930]; Schmp. 295.5°. Wir sind Hrn. Waldmann für Überlassung des Präparates sehr zu Dank verpflichtet.