

134. Kurt Brass und Erich Clar: Unpaarige Halogenide der Benzanthron-Reihe, II. Mitteil. über unpaarige Halogenide.

[Aus d. Institut für organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule, Prag u. d. Clarschen Privatlaborat., Herrnskretschin in Böhmen.]

(Eingegangen am 22. Februar 1936.)

In der vorläufigen I. Mitteil.¹⁾ haben wir Trihalogenide des Perylens beschrieben; was die Endgültigkeit des experimentellen Ergebnisses anbetrifft, haben wir dieser Arbeit nichts hinzuzufügen. Wir haben nun unsere gemeinsamen Untersuchungen auf die bereits erwähnten¹⁾ ähnlichen Erscheinungen bei der Einwirkung von Halogenen auf Benzanthrone ausgedehnt.

Benzanthron bildet sowohl mit Brom wie mit Jod tieffarbige, ziemlich stabile Verbindungen, die im Verhältnis 1:1 zusammengesetzt sind. Wendet man einen Überschuß von Jod an, so erhält man auch Verbindungen mit mehr Jod, die nicht ganzzahlig zusammengesetzt sind. Diese verlieren jedoch, ebenso wie eine nur einmal erhaltene Verbindung der Zusammensetzung 1:2, beim Erwärmen im Vakuum (das überschüssige) Jod und gehen in die stabile Verbindung 1:1 über.

Bz-1-Brom-benzanthron verbindet sich mit Brom im Verhältnis 2:1, mit Jod im Verhältnis 3:2. Nach den bei den Benzanthronjodiden gemachten Erfahrungen nehmen wir an, daß diese Verbindungen aufzufassen sind als die folgenden Komplexe: (*Bz*-1-Brom-benzanthron + 1 At. Br) + *Bz*-1-Brom-benzanthron bzw. 2(*Bz*-1-Brom-benzanthron + 1 At. J) + *Bz*-1-Brom-benzanthron.

Alle hier beschriebenen Verbindungen geben an gelinde Reduktionsmittel ihr Halogen quantitativ ab und bilden quantitativ die Ausgangsprodukte zurück.

Durch die Feststellung, daß die radikalischen Verbindungen aus einem Molekül eines Benzanthrone und einem Atom Halogen die Fähigkeit haben, weitere Mengen Halogen oder Benzanthron zu binden, wird unsere schon früher ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß die Trihalogenide des Perylens Verbindungen von Perylen-monohalogenid mit 1 Mol. Halogen darstellen: $C_{20}H_{12}Br + Br_2$ bzw. $C_{20}H_{12}J + J_2$.

Die Frage, ob das Halogen-Atom am Sauerstoff oder an einem Kohlenstoff des Benzanthrone sitzt, ist leicht zu beantworten, denn da die hier beschriebenen Halogenide den unpaarigen Halogeniden des Perylens sehr ähnlich sind, kann nur ein Kohlenstoff in Frage kommen, und zwar nur das *Bz*-1-Atom, weil die Halogen-Substitution im Benzanthron an diesem erfolgt. Daß die unpaarigen Halogenide des Benzanthrone merklich stabiler sind als die des Perylens, dürfte wohl mit dem durch die Gegenwart des Carbonyls bedingten Dipol-Charakter des Benzanthrone in Zusammenhang zu bringen sein. Die Monohalogenide des Benzanthrone sind den radikalischen Monohydro-Verbindungen²⁾ als Gegenstücke an die Seite zu stellen.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß P. Pfeiffer und R. Wizinger³⁾ durch Einwirkung von Brom oder Jod auf asymmetrische Diaryl-äthylene

¹⁾ B. **65**, 1660 [1932].

²⁾ L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **92**, 211 [1931], Semichinone von Phenazin-Derivaten. R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **67**, 361 [1934], Monohydro-Verbindung des Lactoflavins; E. Clar, B. **68**, 2068 [1935].

³⁾ A. **461**, 132 [1928]; P. Pfeiffer u. P. Schneider, Journ. prakt. Chem. [2] **129**, 129 [1931].

tieffarbige Verbindungen erhielten, die sie veranlaßt haben, eine interessante Theorie der Halogenierung aufzustellen. Sie formulieren jedoch ihre Halogenide paarig. Eine unpaarige Formulierung wäre möglich, wenn Substitution und Addition stattgefunden hätten. Der Mindergehalt von 1 H ließe sich durch Analyse nicht feststellen. Wir sind nun mit Pfeiffer und Wizinger der Meinung, daß die Zwischenstufen der Halogenierung einen salz-artigen Charakter haben, und daß diesem Umstand bei der Halogenierung Bedeutung zukommt, nehmen jedoch an, daß der Schwerpunkt dabei in der Unpaarigkeit liegt.

Beschreibung der Versuche.

Verbindung: Benzanthron + 1 At. Brom.

Läßt man einen Überschuß von Brom in Benzol auf eine etwa 30° warme benzolische Lösung von Benzanthron (Schmp. 170°)⁴⁾ einwirken, so fallen sofort rote Nadeln aus, die beim Trocknen im Vakuum im Kohlendioxid-Strom bei 50—60° bräunlichrot werden und im Vakuum ziemlich haltbar sind. Sie zersetzen sich bei etwa 150—170° und geben ihr Brom an Thiosulfat, Jodkalium und andere Reduktionsmittel ab. Beim Schütteln einer nitrobenzolischen Lösung der Verbindung mit wäßrigem Thiosulfat wird das Benzanthron quantitativ zurückgewonnen. Die jodometrische Bestimmung des Bromgehaltes ergibt:

0.2333 g Sbst.:	6.98 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 0.928 At. Br,
0.2929 g Sbst.:	9.18 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 0.972 At. Br,
0.3062 g Sbst.:	9.75 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 0.987 At. Br,
0.3232 g Sbst.:	9.84 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 0.944 At. Br.

Verbindung: Benzanthron + 1 At. Jod.

Wird eine ungefähr 30° warme benzolische Lösung von Benzanthron mit einem Atom Jod versetzt, so fallen sofort tiefbraune, seidige, feine Nadeln aus, die, nachdem sie abfiltriert und mit Benzol gewaschen sind, an der Luft getrocknet werden. Die jodometrische Bestimmung der Substanz in Nitrobenzol mit wäßrigem Natriumthiosulfat ergibt 1 At. Jod:

0.2110 g Sbst.:	6.02 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.019 At. J,
0.0730 g Sbst.:	2.20 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.076 At. J.

Wird die Verbindung mit einem Überschuß an Jod (über 3 At.) hergestellt und 2 Stdn. bei 60° im Vakuum im Kohlendioxid-Strom getrocknet, so ergibt die jodometrische Bestimmung ebenfalls 1 At. Jod:

0.2052 g Sbst.:	6.22 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.082 At. J,
0.1598 g Sbst.:	4.75 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.061 At. J.

Wird das Trocknen im Vakuum bei 60° unterlassen, so enthält die Substanz dieser Darstellung mehr Jod:

0.2335 g Sbst.:	9.25 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.917 At. J*),
0.2626 g Sbst.:	10.80 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 1.990 At. J*),
0.1970 g Sbst.:	8.20 ccm n_{10} -Na ₂ S ₂ O ₃ ,	entspr. 2.014 At. J*).

⁴⁾ Benzanthron und Brom-benzanthron wurden uns in reiner Form von der I.-G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh., in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Nach dem Einengen der Mutterlauge ergibt die Analyse der zweiten Krystallisation:

0.2660 g Sbst.: 8.81 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 1.603 At. J*),

0.2181 g Sbst.: 7.53 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 1.671 At. J*).

*) Berechnet unter Zugrundelegung einer Verbindung mit 2 At. Jod.

Man sieht, daß die Verbindung Benzanthron + 1 At. Jod auch weitere Jodmengen zu addieren vermag. Der Umstand, daß die Krystallisation aus der jod-reicheren Mutterlauge niedrigere Werte ergibt, läßt vermuten, daß die höheren, auf 2 At. Jod stimmenden Werte der ersten Krystallisation auf einer Zufälligkeit beruhen.

Alle diese Jodide geben mit Thiosulfat das darin enthaltene Benzanthron quantitativ zurück. Auch beim Erhitzen auf 150° im Vakuum findet Dissoziation statt. Werden die fein gepulverten, jod-reicheren Verbindungen im Vakuum auf 60° erhitzt, so ist eine Rekrystallisation unter Bildung der Verbindung Benzanthron + 1 At. Jod zu bemerken.

Verbindung: (Bz-1-Brom-benzanthron + 1 At. Br) + Bz-1-Brom-benzanthron.

Dargestellt wie die Verbindung aus Benzanthron und Brom. Die Eigenschaften sind dieselben wie bei dieser Verbindung, nur ist sie etwas weniger beständig.

0.2475 g Sbst.: 3.52 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 0.993 At. Br,

0.2566 g Sbst.: 3.41 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 0.928 At. Br,

0.2721 g Sbst.: 3.90 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 1.001 At. Br,

0.2713 g Sbst.: 3.91 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 1.007 At. Br.

Auch diese Verbindung liefert mit gelinden Reduktionsmitteln das darin enthaltene Brom-benzanthron quantitativ zurück.

Verbindung: 2(Bz-1-Brom-benzanthron + 1 At. J) + Bz-1-Brom-benzanthron.

Darstellung und Eigenschaften wie die der Verbindung aus Benzanthron und Jod. Sie ist jedoch etwas weniger beständig als diese. Die bei 60° im Vakuum getrocknete Substanz ergibt bei der jodometrischen Bestimmung in etwas weniger eindeutigen Werten das Verhältnis Brom-benzanthron zu Jod = 3:2.

0.2247 g Sbst.: 4.10 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 2.16 At. Jod,

0.2243 g Sbst.: 4.03 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 2.13 At. Jod,

0.1989 g Sbst.: 3.60 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 2.14 At. Jod,

0.2169 g Sbst.: 3.85 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entspr. 2.10 At. Jod.