

329. M. A. Iljinsky und B. I. Afremoff: Über das abweichende Verhalten von Anthracenen verschiedener Herkunft gegen Sulfurylchlorid.

[Aus d. Woroschiloff-Institut für Zwischenprodukte und Farbstoffe, Moskau.]
(Eingegangen am 10. Juni 1936.)

Wie bekannt, verläuft das Chlorieren von Anthracen mit Sulfurylchlorid unter Bildung von 9.10-Dichlor-anthracen. Nach Angabe von E. de Barry Barnett, J. W. Cook und H. H. Grainger¹⁾ werden 90 g Anthracen von 95% Reingehalt in 650 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und darauf mit 155 ccm Sulfurylchlorid versetzt. Die Reaktion beginnt sofort und im Laufe von einigen Min. geht das Anthracen mit orangegelber Farbe in Lösung; nach einigem Stehenlassen scheidet sich das entstandene 9.10-Dichlor-anthracen in Krystallen aus.

Diese Reaktion wurde von uns zur Chlorierung von Kuznezsk (Sibirien) — und Donez (Ukraine) — Anthracenen verwandt. Die auf 40—45% vorgeeinigten Rohanthracene wurden behufs Abtrennung von Carbazol der bekannten Kalischmelze unterworfen. Wir erhielten Produkte mit 94—96% Anthracen und etwa 2% Carbazol. Das sibirische Anthracen zeigte gegen Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff durchaus das normale Verhalten: es lieferte mit Leichtigkeit, in fast quantitativer Ausbeute 9.10-Dichlor-anthracen vom Schmp. 208—209°. Ganz anders verhielt sich das entsprechende Donez-Anthracen. Die Chlorierung blieb gänzlich aus, das Anthracen blieb unverändert.

Ersetzte man Tetrachlorkohlenstoff durch Xylol, so erfolgte die Chlorierung mit Sulfurylchlorid in normaler Weise, sowohl mit dem sibirischen, wie auch mit dem Donez-Anthracen. Die Ausbeute betrug beim sibirischen Anthracen 91%, beim Donez-Anthracen 80% 9.10-Dichlor-anthracen vom Schmp. 207—209°.

Wir haben hier ein typisches Beispiel des Einflusses des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaktion.

Bei der Oxydation mit Chromsäure verhielten sich beide Anthracene gleich, — die entstandenen Anthrachinone zeigten ganz normales Verhalten.

Um nun das Verhalten von reinen Anthracenen gegen Sulfurylchlorid festzustellen, wurden die beiden 95-proz. Produkte einer weiteren Reinigung unterworfen; sie wurden trocken und mit überhitzten Wasserdämpfen sublimiert, sowie mehrfach aus Alkohol und Xylol umkrystallisiert. Die erhaltenen Reinanthracene vom Schmp. 217° verhielten sich jedoch wie die 95-proz. Produkte. Das reine sibirische Anthracen reagierte mit Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit Leichtigkeit, während das reine Donez-Anthracen unter gleichen Bedingungen unverändert blieb. Auch im äußeren Aussehen waren die beiden Produkte deutlich verschieden. Das sibirische Anthracen war rein weiß und wies schöne blaue Fluorescenz auf, das Donez-Anthracen hatte einen gelblichen Stich und fluorescierte nicht.

Wir ersehen daraus, das selbst minimale Beimengungen fremder Körper imstande sind, bei gewissen Reaktionen ausgesprochen antikatalytische Wirkungen auszuüben.

Wir gedenken demnächst, unter Zuziehung von Anthracenen verschiedener Herkunft, diese anomalen Reaktionen weiter zu verfolgen.

Moskau, den 28. Mai 1936.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 2068 [1922].