

316. Kurt Brass und Erich Clar: Anomale Halogenide des Anthanthrens und Versuche zur Darstellung von Monohalogeniden des *peri*-Naphthindenons. V. Mitteil. über anomale Halogenide.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag u. d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschan, Sudetenland.]

(Eingegangen am 20. September 1939.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir gezeigt, daß Perylen und Benzanthron mit Brom und Jod tiefgefärbige, in ihrem Verhalten merkwürdige Verbindungen zu bilden vermögen, die in ihrer einfachsten Zusammensetzung unpaarig sind. Nach der bemerkenswerten magnetischen Untersuchung der Verbindung Benzanthron + 1 Atom Brom durch E. Müller und W. Wiesemann²⁾ hat sich ergeben, daß diese Verbindung nicht paramagnetisch ist, wie die unpaarige Formulierung verlangen würde, sondern diamagnetisch. Die Formel wäre demnach zu verdoppeln. Dieser Befund, der möglicherweise auch für die anderen Verbindungen zutreffen kann, kompliziert die Lösung des Konstitutions-Problems. Denn eine unpaarige Formulierung würde die hohe Reaktivität und tiefe Farbe dieser Verbindungen erklären, während die bimolekulare Formulierung Schwierigkeiten bereitet. Wir wollen daher solche Halogenide zunächst mit „anomal“ bezeichnen, um sie von den normalen Halogen-Additionsverbindungen, zu denen sie bestimmt nicht gehören, zu unterscheiden.

Wie die Dinge nun liegen, schien es uns jetzt das Wichtigste, weitere anomale Halogenide aufzufinden und damit der Lösung der Frage, welche strukturelle Vorbedingungen zur Bildung solcher Halogenide notwendig sind, näher zu kommen. So fanden wir im Anthanthren einen Kohlenwasserstoff, der in seinem Verhalten gegen Brom und Jod dem Perylen ähnelt, während *peri*-Naphthindenon in diesem Verhalten dem Benzanthron nahe steht.

Anthanthren, das durch die neue Reduktionsmethode von E. Clar³⁾ leicht zugänglich geworden ist, liefert mit Jod eine Verbindung der Zusammensetzung Anthanthren + 3 Atome Jod, die der Verbindung aus Perylen + 3 Atome Jod sehr ähnlich ist.

0.552 g Anthanthren (Schmp. 262°) werden mit 1.15 g Jod in 80 ccm thiophenfreiem Benzol zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dunkelbraun und scheidet beim Erkalten fast schwarze, glänzende, schöne Nadeln aus. Ausb. 1.2 g, d. i. 92%. Das Anthanthren-trijodid beginnt im geschlossenen und evakuierten Röhrchen bei 150° zu sintern und schmilzt langsam bis 250°, wobei Gasentwicklung festzustellen ist. In fein gepulvertem Zustand gibt es an der Luft langsam Jod ab, unter Rückbildung von Anthanthren. Die Jodbestimmung wurde in benzolischer Suspension mit wäßrigem Thio-sulfat, einigen Tropfen Jodkalium-Lösung und etwas Stärkekleister durchgeführt.

0.2222, 0.2199, 0.2172, 0.2197 g Sbst.: 10.05, 9.90, 9.82, 9.93 ccm $n_{D_{10}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Ber. J 57.97. Gef. J 57.41, 57.14, 57.38, 57.37.
Entspr. 2.971, 2.957, 2.970, 2.969 Atomen J.

¹⁾ B. **65**, 1660 [1932]; B. **69**, 690, 1977 [1936]; B. **72**, 604 [1939].

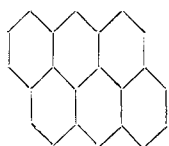
²⁾ B. **69**, 2173 [1936].

³⁾ B. **72**, 1645 [1939].

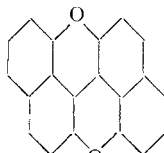
Die gesammelten Titrations-Flüssigkeiten ergaben nach der Wasserdampf-Destillation zur Entfernung des Benzols reines Anthanthren vom Schmp. 262°, das auch nach Vermischen mit Ausgangsmaterial keinen anderen Schmp. zeigte. Es lassen sich also wie beim Perylen-trijodid alle 3 Atome Jod mit Thiosulfat herausholen.

Versetzt man eine auf 30° abgekühlte Lösung von 1 g Anthanthren in 150 ccm reinem, trockenem Benzol mit einer Lösung von 3 g Brom in 10 ccm Benzol, so fällt sofort ein tiefbrauner Niederschlag aus, der dem Perylen-tribromid zum Verwechseln ähnlich ist. Nach wenigen Minuten zersetzt er sich, wobei er orange-gelb wird. Trotz vieler Mühe ist es uns nicht gelungen, das primäre Einwirkungsprodukt zur Analyse zu bringen, wenn es auch manchmal, besonders bei Verwendung einer unzureichenden Menge Brom, länger als eine halbe Stunde haltbar war. Das orange-gelbe Umwandlungsprodukt enthielt kein aktives Brom, das an Thiosulfat abgegeben worden wäre. Es enthielt nach der Br-Best. (Carius) 17.72% Br, während sich für ein Monobrom-anthanthren 22.51% Brom berechnen, so daß es noch Anthanthren enthalten mußte. Dies ist nicht erstaunlich, da auch normale Bromide, wie Anthracen-dibromid beim Zerfall z. Tl. den Kohlenwasserstoff regenerieren⁴⁾. Dieses Bromierungs-Produkt gab beim neuerlichen Behandeln mit Brom in Benzol-Lösung keinen dunklen Niederschlag mehr. Wenn wir auch wegen der übereinstimmenden Erscheinungen annehmen dürfen, daß Anthanthren wie Perylen ein Tribromid bildet, so ist doch zu bemerken, daß Dibromperylen mit Brom noch ein tieffarbiges Additionsprodukt bildet⁵⁾.

Es ist sehr interessant, daß das dem Anthanthren (I) ähnlich gebaute Binaphthylendioxyd (II) mit einem Atom Jod eine tiefviolette, fast schwarze Verbindung liefert, wie R. Wizinger und A. Grüne fanden⁶⁾. Der Ersatz zweier CH-Gruppen durch zwei O-Atome macht es verständlich, daß im zweiten Falle nur noch 1 Atom Jod gebunden wird, da dadurch die beim Anthanthren vollkommene Konjugation hier teilweise gestört wird.



I.



II.

Versuch zur Darstellung von *peri*-Naphthindenon-monobromid und monojodid.

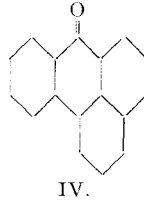
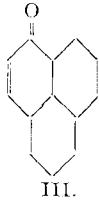
Da *peri*-Naphthindenon (III) nach seiner Struktur und nach seinen Reaktionen das niedrige Benzologe des Benzanthrons (IV) ist, sollte man von

⁴⁾ E. de Barry Barnett u. M. A. Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 530 [1924].

⁵⁾ A. Zinke u. A. Pongratz, B. **70**, 214 [1937].

⁶⁾ A. Grüne, Dissertat. Bonn, **1929**, S. 23 u. 44. Diese Dissertation wurde uns von Hrn. Wizinger freundlichst übersandt.

ihm erwarten, daß es wie dieses ein Monobromid und ein Monojodid bilden würde.



Versetzt man eine schwach gelbe, ziemlich konz. Lösung von *peri*-Naphthindenon vom Schmp. 153^o 7) in Benzol mit einer Lösung von Brom in Benzol, so krystallisiert ein orangegelber Stoff aus. Beim Filtrieren und Auswaschen mit Benzol verliert er jedoch Brom, so daß bei der Titration mit Natriumthiosulfat nur ungefähr 0.6 Atome aktives Brom gefunden werden. Versucht man auf ähnliche Weise das Monojodid darzustellen, so tritt bei dem notwendigen Auswaschen wieder Jod-Verlust ein, so daß das Ergebnis der Titration mit Thiosulfat wieder beträchtlich tiefer als 1 Atom Jod liegt. Wenn wir auch trotz vieler Versuche nicht zu genauen Analysen gelangen konnten, so läßt sich doch feststellen, daß *peri*-Naphthindenon, wie Benzanthron mit Brom bzw. Jod tieffarbige Verbindungen bildet, die aktives Halogen enthalten und wahrscheinlich aus einem Mol. *peri*-Naphthindenon und einem Atom Brom bzw. Jod bestehen. Der Verlust eines Benzolkerns beim Übergang vom Benzanthron zum *peri*-Naphthindenon vermag nicht die Bildung der Monohalogenide zu verhindern, nur die Farben der Verbindungen hellen sich auf; beim Monobromid von Rot nach Orangegelb und beim Monojodid von Tiefbraun nach Rotbraun.

Überblickt man die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeiten, so kann man feststellen, daß zur Bildung von anomalen Halogeniden eine kompakte Anordnung der Benzolkerne notwendig ist, da bei solchen Kohlenwasserstoffen, deren Kerne nur eine Sechseckseite gemeinsam haben, nichts dergleichen beobachtet werden konnte. Daß die kompakte Architektur allerdings noch nicht allein genügt, zeigt das Beispiel des Pyrens, das sich normal verhält; sein hochkondensierter Abkömmling aber, das Pyranthron, hat die Neigung, mit Brom eine fast schwarze Additionsverbindung zu bilden.

Wir wollen uns mit diesem Ergebnis nicht begnügen, da wir glauben, daß die anomalen Halogenide für die Theorie der Halogenierung noch eine besondere Bedeutung erlangen werden. Ist es doch möglich, daß hier Zwischenstufen vorliegen, die bei allen Halogenierungen vor der normalen Addition und Substitution durchschritten werden und nur hier durch besonders günstige strukturelle Vorbedingungen eine gewisse Stabilität erlangt haben.

7) Hergestellt nach G. B. Silbermann u. S. M. Barkow, Chem. Journ. Ser. A. Journ. allgem. Chem. 7, [69] 1733 [1937]; C. 1938 I., 588.