

2. Dimethylacetamide chloride does not react with the methide mentioned; cyanine formation is possible with the addition product of dimethylacetamide with POCl_3 . A vinylogous acetamide chloride, however, yields a cyanine product. Dimethylaminoacroleine and its α -methyl derivative form pentamethine derivatives.

3. The analogy of the infrared spectra of amide chlorides and amide acetals suggests that the amide acetals are predominantly ionized compounds.

Technische Abteilung des Farbendepartementes
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (H.H.B. & E.J.)

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich (H.Z.)

151. Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus einer neuen Synthese von 2-Chloranthrachinon

von G. Eigenmann, H. R. Rickenbacher und Hch. Zollinger

(12. V. 61)

Die in der Farbstoffchemie wichtigen Anthrachinonderivate werden entweder durch Substitution des Grundkörpers oder durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Synthese aus Phtalsäureanhydrid und Benzolderivaten gewonnen; daneben sind jedoch auch Verfahren bekannt, welche auf einer Dien-Synthese nach DIELS-ALDER beruhen. Zum Beispiel ist es möglich, Butadien, Isopren oder Chloropren an Naphtochinon anzulagern und das Addukt (1,4,4a,9a-Tetrahydroanthrachinon (1) und seine Derivate) durch Luftyoxidation in wässrig-alkalischer Lösung in Anthrachinon, 2-Methylantrachinon oder 2-Chloranthrachinon überzuführen¹⁾. Während die Ausbeuten an Anthrachinon und 2-Methylantrachinon fast quantitativ sind, ist die Anlagerung von Chloropren an Naphtochinon durch die Polymerisationsfreudigkeit des Chloroprens erschwert²⁾. Wir haben uns daher mit andern Synthesemöglichkeiten von 2-Chloranthrachinon eingehender befasst.

Die Darstellung von 2-Chloranthrachinon durch Abspaltung von drei Molekeln Chlorwasserstoff aus 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-2,3,4a,9a-tetrachlor-anthrachinon (4) schien uns in diesem Fall in Betracht zu kommen und zeigte sich in der Folge auch als praktisch durchführbar³⁾.

Die Anlagerung von Butadien an Naphtochinon erfolgt glatt unter den von DIELS & ALDER⁴⁾ beschriebenen Bedingungen. Das Addukt (1) kann weiter durch Kochen mit wässriger Eisen (III)-chlorid-Lösung zum stabilen 1,4-Dihydroanthrachinon (2)

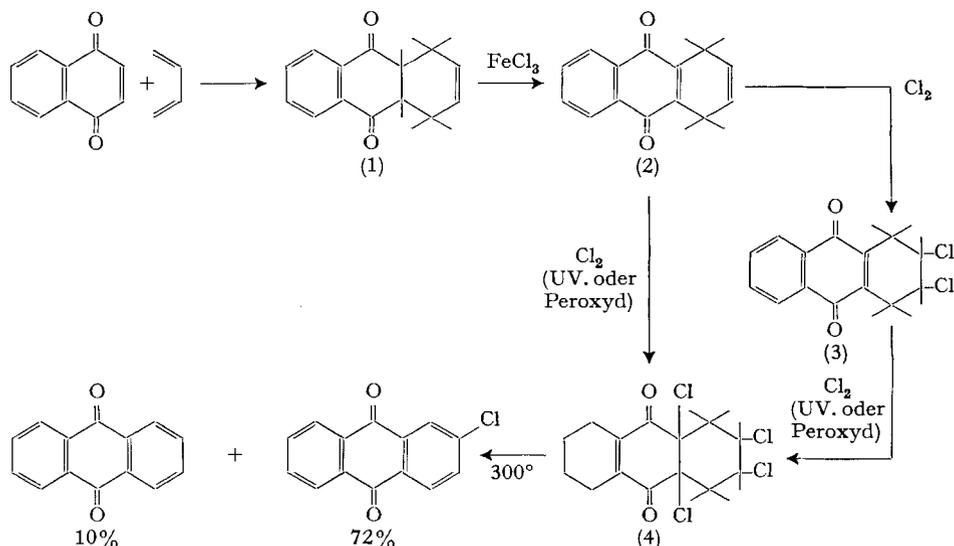
¹⁾ Vgl. DRP. 498 360, I. G. FARBENINDUSTRIE.

²⁾ L. A. HALL, J. Polymer Sci. 2, 542 (1947); L. FIESER & M. FIESER, Organic Chemistry, Boston 1950, Tabelle S. 333: Chloropren polymerisiert sich rund 700mal schneller als Isopren.

³⁾ F. P. 1 209 537, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, 21. 9. 1959.

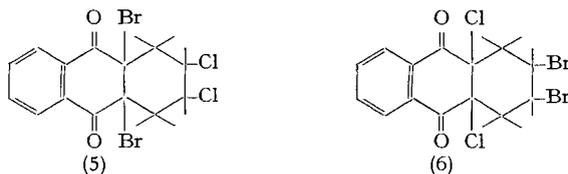
⁴⁾ O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 110 (1928).

oxydiert werden⁵⁾. Die Anlagerung von Chlor an diese Verbindung führt nach LECHER & WHITEHOUSE⁶⁾ bei Ausschluss intensiver Belichtung auch bei Anwendung eines Überschusses an Chlor nur zum 2,3-Dichlorderivat (3); die Chloraddition an der chinoiden Doppelbindung ist erwartungsgemäss schwieriger. Wir fanden jedoch, dass sie unter Einhaltung radikal-bildender Bedingungen (UV.-Licht, Benzoylperoxyd) erzwungen werden kann³⁾. Das dabei anfallende Tetrachlorderivat (4) kann in einer Ausbeute von 54% durch Digerieren des rohen Reaktionsproduktes in konzentrierter Schwefelsäure, in welcher es unlöslich ist, isoliert werden.



Diese unerwartete Unlöslichkeit einer Carbonylverbindung in konzentrierter Schwefelsäure ist vermutlich auf den induktiven Effekt der Cl-Atome auf die C=O-Gruppe zurückzuführen, weil dadurch die Protonierung der Sauerstoff-Atome erschwert ist (vgl. dazu auch die Unlöslichkeit von Chloral in konzentrierter Schwefelsäure).

In analoger Weise wurden aus 1,4-Dihydroanthrachinon (2) auch das entsprechende Tetrabromderivat (4a), sowie durch stufenweise Halogenierung auch die gemischten Chlor-Brom-Verbindungen (5) und (6) erhalten. Dabei wurden jeweils zuerst



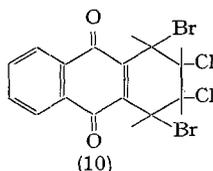
⁵⁾ A. LÜTTRINGHAUS, H. NERESHEIMER, W. EICHHÖLZ, G. BÖNER & W. SCHNEIDER, DRP. 498 360, I. G. FARBENINDUSTRIE. – Kürzlich ist bekannt geworden, dass 1,4-Dihydroanthrachinon aus (1) auch durch Dehydrierung in wässriger Suspension mit Luft entsteht: DAS 1101384, AMERICAN CYANAMID Co., 9. 3. 1961.

⁶⁾ H. Z. LECHER & K. C. WHITEHOUSE, US. Pat. 2642445, AMERICAN CYANAMID Co.

die beiden Halogenatome in 2- und 3-Stellung ohne Belichtung eingeführt und anschliessend die chinoide 4a,9a-Doppelbindung durch das andere Halogenelement unter Ultraviolettbestrahlung abgesättigt.

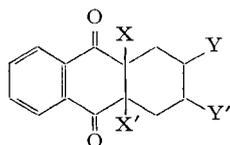
Durch thermische Zersetzung bei 300° wird aus der Tetrachlorverbindung (4) in 72-proz. Ausbeute 2-Chloranthrachinon erhalten. Als Nebenprodukt entstehen noch 10% Anthrachinon, dagegen kein 1-Chloranthrachinon. Überraschenderweise stellten wir jedoch fest, dass die Tetrabromverbindung (4a) kein 2-Bromanthrachinon, sondern nur Anthrachinon bildet.

Zur Abklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens wurde daher auch die thermische Zersetzung der beiden gemischten Tetrahalogenverbindungen (5) und (6) näher untersucht. Bei der Zersetzung von (6) fällt dabei ein Gemisch von 48% 2-Bromanthrachinon und 44% Anthrachinon an. Die Dibromdichlorverbindung (5) gibt analog ein Gemisch von 37% Anthrachinon und 40% 2-Chloranthrachinon; daneben konnten unter geeigneten Versuchsbedingungen (Abstoppen der Reaktion nach bestimmten Zeiten) zwei Zwischenprodukte nachgewiesen werden, wovon das eine identisch mit dem durch partielle Chlorierung erhaltenen 2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon (3) ist, während dem andern auf Grund der Elementaranalyse, seiner Ultraviolett-, Infrarot- und Kernresonanz-Spektren (vgl. exper. Teil) die Struktur (10) zugeordnet werden konnte. Weiter zeigte es sich, dass die Dichlorverbindung (3)



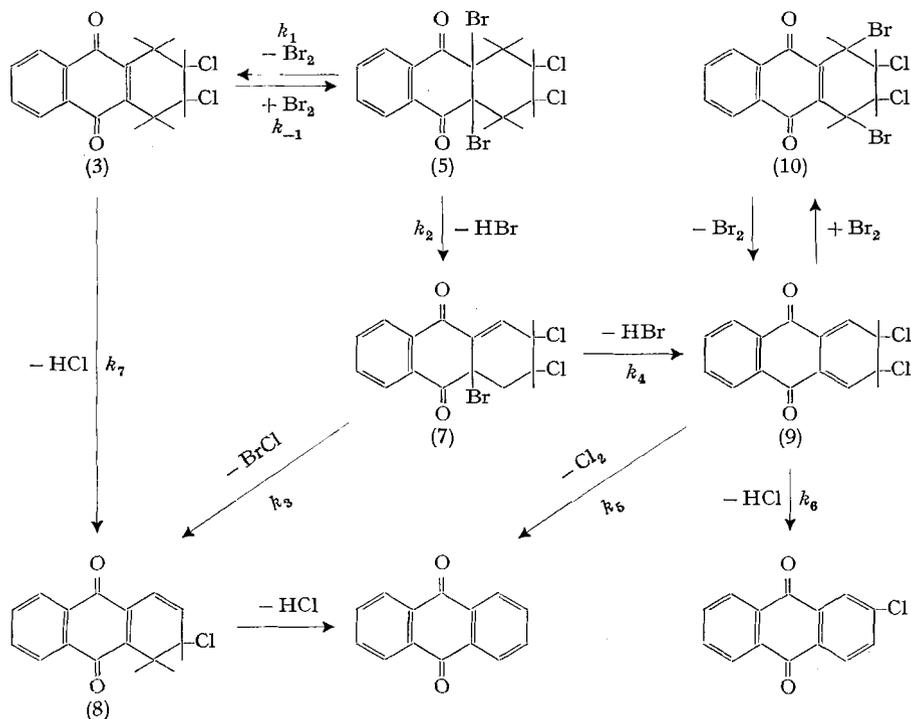
bei 175–180° nicht zersetzt wird, während (5) bei derselben Temperatur in ein Gemisch von Anthrachinon und 2-Chloranthrachinon übergeht. Ferner gab die thermische Zersetzung des Zwischenproduktes (10) bei 200–220° ein Gemisch von ca. 20% Anthrachinon und ca. 55% 2-Chloranthrachinon.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Resultate lassen deutlich erkennen, dass Art und Stellung des Halogens einen entscheidenden Einfluss auf die Produkte der Thermolyse der vier untersuchten chlor- bzw. bromhaltigen 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-2,3,4a,9a-tetrahalogen-anthrachinone (4), (4a), (5) und (6) haben: Anthrachinon kann nur entstehen, wenn neben Halogenwasserstoff elementares Halogen (Br_2 , BrCl oder Cl_2) abgespalten wird; bei ausschliesslicher Bildung von Halogenwasserstoff kann nur 2-Halogenanthrachinon entstehen. Im Gegensatz zur Tetrabromverbindung (4a) spielt die Freisetzung von elementarem Halogen bei den chlorhaltigen Derivaten (4), (5) und (6) offenbar eine weniger wichtige Rolle. Dieser Unterschied dürfte hauptsächlich auf die energetisch günstigere Bildung von HCl gegenüber HBr zurückzuführen sein, da die Bindungsenergien ja in der Reihe $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{Cl}_2 > \text{BrCl} > \text{Br}_2$ abnehmen. In diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung interessant, dass aus der Tetrachlorverbindung (4) beim Kochen mit wässriger oder wässrig-alkoholischer Natronlauge nur Anthrachinon, aber kein Chloranthrachinon gebildet wird. Anscheinend begünstigen die Hydroxyl-Ionen nicht nur die Abspaltung von Protonen, sondern auch von Cl^\ominus -Ionen (Bildung von HOCl bzw. ClO^\ominus).

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Thermolyseprodukte von der Natur des Halogens in Hexahydrotetrahalogenanthrachinonen*

Ver- bindung	X	X'	Y	Y'	Ausbeute (Mol-%)	
					2-Halogenan- thrachinon	Anthra- chinon
(4)	Cl	Cl	Cl	Cl	72	10
(6)	Cl	Cl	Br	Br	48	44
(5)	Br	Br	Cl	Cl	40	37
(4a)	Br	Br	Br	Br	0	88

Auf Grund obiger Resultate kann ein Reaktionsablauf postuliert werden, der im folgenden Schema für die gemischten Brom-Chlor-Verbindungen (5) und (6) formuliert ist. Er gilt in analoger und vereinfachter Weise auch für die Tetrachlor- und Tetrabrom-Verbindung (4) bzw. (4a). Ob bei diesen Reaktionen nun Anthrachinon, 2-Halogenanthrachinon oder ein Gemisch der beiden gebildet wird, hängt demnach nur vom Verhältnis der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_7 zueinander ab. Im folgenden sollen die Gründe diskutiert werden, die uns veranlassen, diesen

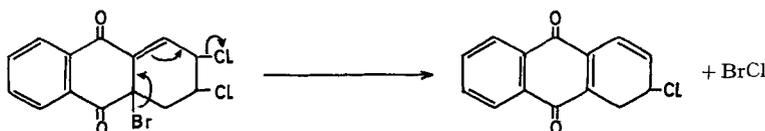


Mechanismus der Thermolyse von 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-2,3,4a,9a-tetrahalogeno-anthracinonen aufzustellen.

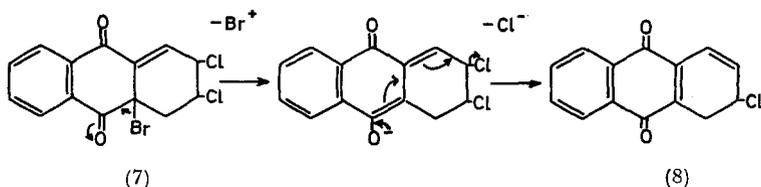
Aus der gemischten Chlor-Brom-Verbindung (5) wird bei 170° mit der Geschwindigkeit k_1 in reversibler Reaktion Brom abgespalten. Dabei entsteht 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dichlor-anthracinon. Diese Verbindung ergibt bei dieser Temperatur kein Anthracinon, während das bei der analogen Reaktion aus der (5) entsprechenden Tetrabromverbindung entstehende 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dibrom-anthracinon sich bei dieser Temperatur unter Bildung von Anthracinon zersetzt. Aus diesem experimentellen Resultat lässt sich der Schluss ziehen, dass – relativ zu $k_1 - k_7$ bei dem aus der Tetrabromverbindung entstehenden Dibromtetrahydroanthracinon gross, bei dem aus der gemischten Chlor-Brom-Verbindung (5) entstehenden (3) jedoch klein ist.

Weiterhin hat (5) die Möglichkeit, mit der Geschwindigkeit k_2 Bromwasserstoff abzuspalten. Das nicht isolierbare Zwischenprodukt (7) ergibt je nach dem Verhältnis k_3/k_4 entweder 1,2-Dihydro-2-chlor-anthracinon (8) oder 2,3-Dihydro-2,3-dichlor-anthracinon (9). Falls $k_3 \gg k_4$, entsteht über (8) nur Anthracinon, bei $k_4 \gg k_3$ jedoch vorwiegend 2-Halogeno-anthracinon. Für das Verhältnis k_3/k_4 ist die Natur des Halogens in 2,3-Stellung bestimmend: Der Reaktionsweg (7) \rightarrow (8) ist bei Verbindungen mit Brom in 2,3-Stellung [1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-2,3,4a,9a-tetrabrom-anthracinon und der 2,3-Dibrom-4a,9a-dichlor-Verbindung (6)] bevorzugt, so dass kein oder wenig Bromanthracinon entsteht.

Für die Bildung von (8) aus (7) gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, zwischen denen wir auf Grund unserer Daten nicht unterscheiden können. Die Abspaltung von Brom und Chlor kann entweder als einstufiger Vielzentrenvorgang nach folgendem Mechanismus erfolgen:



Diskutierbar ist jedoch auch ein Zweistufenprozess mit einer Bromonium-Ion-Abspaltung und anschließender 1,6-Eliminierung des Chlors:



Der Weg (5) \rightarrow (3) \rightarrow (8) kann nicht der einzige zur Bildung von Anthracinon sein, da aus (5) schon bei $175-180^\circ$ Anthracinon entsteht, während die Verbindung (3) bei dieser Temperatur (nicht jedoch bei $275-280^\circ$) stabil ist. Ausserdem stellten wir fest, dass 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-dibrom-2,3-dichlor-anthracinon (10) neben 2-Chloranthracinon auch Anthracinon bildet. Der Einbezug dieser Beobachtungen führt uns zur Postulierung von 2,3-Dihydro-2,3-dichlor-anthracinon (9) als Zwi-

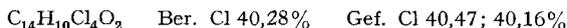
schensstufe. Sie steht mit (10) in einem 1,4-Additions- bzw.-Eliminierungs-Gleichgewicht und ergibt durch Abspaltung von HCl und Cl₂ 2-Chloranthrachinon bzw. Anthrachinon.

Experimenteller Teil

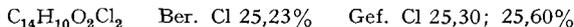
Sämtliche Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. TORTOLI ausgeführt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA ausgeführt.

I. Darstellung der Halogenderivate. – *1,4-Dihydroanthrachinon* (2). Zu einer unter Zugabe von Hyflo-Super-Cel klar filtrierten Lösung von Ferrichlorid krist. (1350 g) und einem anionaktiven Netzmittel (Invadin BL, 3 g) in Wasser (850 g) wurde 1,4,4a,9a-Tetrahydroanthrachinon (212 g; 1 Mol) gegeben und unter Rühren auf 95° erwärmt. Nach 30 Min. bei dieser Temperatur wurde abgekühlt und das in Form von kleinen Kügelchen ausgefallene Produkt abfiltriert und in einer Reibschale zu einem dünnen Brei zerrieben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Substanz nochmals zum Filtrat gegeben und wieder 30 Min. bei 95° gerührt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 80° erhält man 1,4-Dihydroanthrachinon; Ausbeute 212 g, Smp. 210–220°.

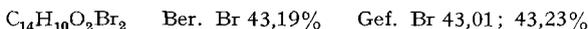
2,3,4a,9a-Tetrachlor-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon (4). Eine Suspension von 1,4-Dihydroanthrachinon (84,1 g; 0,40 Mol) in Chloroform wurde durch Durchleiten von Stickstoff unter Sauerstoff befreit und anschließend bei 20–30° unter Rühren und stetigem Durchleiten von Chlor mit einer UV.-Lampe belichtet. Nach 10 Std. wurde die Chlorierung unterbrochen und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in konz. Schwefelsäure aufgenommen und nach kurzem Digerieren auf einer Glasnutsche abfiltriert. Das so erhaltene Tetrachlorderivat wurde mit konz. Schwefelsäure gewaschen, bis die Gelbfärbung verschwunden war; dann mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute: 67,1 g (0,19 Mol; 48%) eines farblosen kristallinen Produktes, Smp. 249–251°.



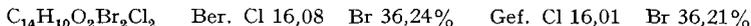
2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (3). 1,4-Dihydroanthrachinon (40 g; 0,19 Mol) wurde in Chloroform (600 ml) gelöst und unter Schütteln bei 0° mit einer Lösung von Chlor (15,6 g; 0,22 Mol) in Chloroform (200 g) versetzt. Nach 30 Min. bei 0° wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Dichlorverbindung als gelbes, kristallines Produkt erhalten wurde. Ausbeute: 53,1 g (0,189 Mol; 99%), Smp. 150–160°. Ein reineres Produkt liess sich durch Umkristallisieren aus Benzin (1000 ml) erhalten; Ausbeute: 30 g, Smp. 167–173°. Zur Analyse wurde noch 3mal aus Benzin und wenig Dioxan umkristallisiert; gelbe Nadelchen, Smp. 177,5–182,5°.



2,3-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (3a). Wurde 1,4-Dihydroanthrachinon wie oben mit einer Lösung von Brom (32 g; 0,20 Mol) in Chloroform bromiert, so fiel nach dem Entfernen des Lösungsmittels die Dibromverbindung als gelbes, kristallines Produkt an. Ausbeute: 66,4 g (0,18 Mol; 90%), Smp. 203,5–205° (Zers.). Zur Analyse wurde 2mal aus Benzol umkristallisiert: Smp. 205,5–206,5° (Zers.).



2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon (5). Eine Lösung von 2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (15,4 g; 0,064 Mol) in Chloroform (130 ml) wurde durch Durchleiten von Stickstoff entlüftet; dann wurde unter Rühren und Bestrahlen mit einer UV.-Lampe innert 4 Std. eine Lösung von Brom (13,8 g; 0,086 Mol) in Chloroform (50 ml) zugetropft. Nach weiteren 4 Std. wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in konz. Schwefelsäure aufgenommen. Die unlösliche Dibromdichlorverbindung wurde auf einer Glasnutsche abfiltriert, mit Schwefelsäure farblos und dann mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute: 20,1 g eines weissen Pulvers (0,046 Mol; 71%). Zur Analyse wurde 1mal aus o-Chlortoluol umkristallisiert: Smp. ca. 220°, Zersetzung oberhalb 160°.



2,3-Dibrom-4a,9a-dichlor-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon (6). Chlorierung einer Lösung der Dibromverbindung (3a) (11,1 g; 0,03 Mol) in Chloroform (100 ml) unter Ausschluss von

Luft und unter Bestrahlung mit einer UV.-Lampe während 8 Std. bei 30–40° gab nach der Entfernung des Lösungsmittels einen gelben, harzigen Rückstand; durch Digerieren mit Schwefelsäure wurde daraus die Tetrahalogenverbindung als weisser, unlöslicher Rückstand erhalten, welcher abfiltriert und auf dem Filter mit Wasser neutral gewaschen wurde. Ausbeute: 4,6 g (0,010 Mol; 35%), Smp. 235–244° (Zers.). Zur Analyse wurde aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert: Smp. 253–255°, Zersetzung oberhalb 240°.

$C_{14}H_{10}O_2Br_2Cl_2$ Ber. Cl 16,06 Br 36,24% Gef. Cl 16,69; 16,61 Br 35,58; 35,65%

(Die Analysenresultate lassen auf ca. 2–3% der Tetrachlorhexahydroverbindung (4) schliessen, entstanden durch Halogenaustausch).

2,3,4a,9a-Tetrabrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon (4a). Diese Verbindung wurde analog der Tetrachlorverbindung (4) durch Bromierung einer Suspension von 1,4-Dihydroanthrachinon (42 g; 0,20 Mol) in Chloroform (370 g), unter Luftausschluss und unter Belichtung mit einer UV.-Lampe, mit zwei Portionen Brom à 32 g ($2 \times 0,20$ Mol) erhalten. Digerieren des rohen Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure, anschliessendes Filtrieren, Waschen mit Schwefelsäure und mit Wasser gab die reine Tetrabromverbindung in Form einer farblosen kristallinen Masse. Ausbeute: 67,4 g (0,127 Mol; 63%). Die Substanz zersetzt sich langsam beim Erhitzen über 120°. Umkristallisierbar aus Toluol.

$C_{14}H_{10}O_2Br_4$ Ber. Br 60,33% Gef. Br 60,20%

II. Thermische Zersetzung der Halogenderivate. – *Analyse der Reaktionsgemische:* Die durch thermische Zersetzung von halogenierten Hydroanthrachinonderivaten erhaltenen Gemische wurden mit Hilfe ihrer Infrarotspektren analysiert. Dazu wurden die in Tab. 2 angegebenen charakteristischen Absorptionsbanden in Methylenbromidlösung zu Hilfe gezogen⁷⁾. Die Berechnungen wurden vereinfacht durch die Annahme einer linearen Abhängigkeit der Absorption (BLD) von der Konzentration.

Tabelle 2. Charakteristische Absorptionsbanden von Anthrachinonderivaten im Infrarot
Lösungsmittel: Methylenbromid, Schichtdicke: 0,2 mm

Derivat	λ_{\max} (μ)	BLD ^{a)}
Anthrachinon	14,27	0,075
2-Chloranthrachinon	10,66	0,025
2-Bromanthrachinon	14,02	0,0425
2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (3)	14,03	0,0398
	14,24	0,055
2,3-Dichlor-1,4-dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (10) . .	10,94	0,0106
	10,66	0,0036
	13,70	0,0325

^{a)} BLD, Base Line Density, Absorption der Substanz in einer Konzentration von 1 mg/ml Methylenbromid und einer Schichtdicke von 0,2 mm.

Thermische Zersetzung von 2,3,4a,9a-Tetrachlor-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon. Die Tetrachlorverbindung (5,0 g; 14,3 mMol) wurde in einem Reagensglas im Silikonölbad 30 Min. auf 300–320° erhitzt, wobei reichliche Mengen Chlorwasserstoff freigesetzt wurden. Dann wurde auf etwa 100° abgekühlt, Nitrobenzol zugegeben (5 ml) und durch Erwärmen wieder gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte 2-Chloranthrachinon aus, Smp. 189–193° (2,6 g; 10,7 mMol; 75%). Durch Umkristallisieren aus Benzin-Toluol wurde der Smp. auf 191–196° erhöht. Lit.: Smp. 209–210°⁸⁾. Die Infrarotanalyse zeigt neben 2-Chloranthrachinon 10–14% Anthrachinon als Verunreinigung, jedoch kein 1-Chloranthrachinon.

⁷⁾ Aufgenommen im physikalischen Labor der CIBA AG., Leitung Dr. E. GANZ, auf einem PERKIN-ELMER Spektrophotometer Modell 21.

⁸⁾ P. H. GROGGINS & H. P. NEWTON, Ind. Engng. Chem. 21, 371 (1929).

Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon. Nach 3-stdg. Erhitzen einer Probe auf 175–180° konnte im IR.-Spektrum nur Ausgangsmaterial festgestellt werden: praktisch keine Gewichtsabnahme. Nach 4-stdg. Erhitzen auf 275–280° sublimierte die Substanz fast vollständig unter teilweiser Zersetzung. Die Infrarotanalyse des Gemisches ergab 44% Anthrachinon neben Ausgangsmaterial; 2-Chloranthrachinon konnte nicht festgestellt werden.

Thermische Zersetzung von 2,3,4a,9a-Tetrabrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon. Ca. 300-mg-Proben der Tetrabromverbindung wurden während einer halben Stunde auf Temperaturen von 120 bis 175° erhitzt. Die rohen Reaktionsgemische wurden direkt in Methylenbromid gelöst und IR.-Spektren der Lösungen aufgenommen. Die Spektren zeigten neben nicht zersetztem Ausgangsmaterial nur Anthrachinon, jedoch kein 2-Bromanthrachinon. Folgende Ausbeuten wurden bei den verschiedenen Temperaturen erhalten:

120–130°: 30%	150–160°: 63%
140–145°: 43%	170–175°: 88%

Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon. Die Dichlordibromverbindung (5) (86,6 mg; 0,197 mMol) wurde in einem Reagensglas im Silikonölbad auf 245–250° erhitzt, wobei die Entwicklung von Bromdämpfen sofort einsetzte und nach ca. 1–2 Min. beendet war. Nach weiteren 75 Min. bei 245–250° wurde abgekühlt und die in die obere Hälfte des Reagensglases sublimierte Substanz entfernt. Ausbeute: 40,5 mg Sublimat, 5,0 mg nicht sublimierter Rückstand. Die Infrarotanalyse des Sublimats ergab 37 Gew.-% Anthrachinon neben 46 Gew.-% 2-Chloranthrachinon. Daraus berechnete Ausbeuten: Anthrachinon, 15,2 mg; 0,073 mMol; 37%; 2-Chloranthrachinon, 18,9 mg; 0,078 mMol; 40%.

Wurde die Dibromdichlorverbindung bei tieferer Temperatur unvollständig zersetzt, so zeigt das IR.-Spektrum neben Anthrachinon und 2-Chloranthrachinon noch kleine Mengen von 2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon, ferner bei 13,70 μ eine Absorptionsbande einer unbekannt Substanz. Diese wurde wie folgt isoliert: Die Dibromdichlorverbindung (5) (5 g) wurde 40 Min. auf 150–160° erhitzt: Gewichtsverlust: 1,28 g. Das rohe Zersetzungsgemisch wurde anschließend aus Gemischen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durch fraktionierte Kristallisation getrennt und die Anreicherung der unbekannt Substanz durch ihre charakteristische Absorption bei 13,70 μ verfolgt. Sie zeigte sich als die in diesem Gemisch am schwersten lösliche Substanz. Ausbeute: ca. 200 mg gelbe quadratische Plättchen und kleine Würfelchen, Zersetzung in 60 Sek. bei 235° unter Abgabe von Halogenwasserstoff. Der Versuch einer chromatographischen Trennung des rohen Zersetzungsgemisches an einer Aluminiumoxydsäule misslang, da sich die unbekannt Substanz am Aluminiumoxyd zersetzte. Sie erwies sich als 1,4-Dibrom-2,3-dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (10).

$C_{14}H_8O_2Cl_2Br_2$	Ber. C 38,3	H 1,84	Halogen als BrCl 52,6%
	Gef. „ 38,3	„ 1,85	„ „ „ 53,5%

UV.-Spektrum: λ_{max} in Chloroform: 255 (4,22); 259 (4,22); ca. 280 (Schulter) (4,04); 337 (3,45) $m\mu$ (log ϵ). Die Lage der beiden Hauptabsorptionsbanden sowie deren Extinktionskoeffizienten deuten auf ein substituiertes, naphthochinoides Ringsystem.

Tabelle 3. Kernresonanzspektren

Substanz	Signal bei		Signal fläche	Zuordnung
	Hz	ppm.		
1,4-Dibrom-2,3-dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (unbekannte Subst.) $c = 0,027$ Mol/l	+ 275	4,58	ca. 2	H-C-Cl
	+ 346	5,76	ca. 2	H-C-Br
2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon (Vergleichssubst.) $c = 0,20$ Mol/l	+ 480	8,00	ca. 4	Aromat. Protonen
	+ 197	3,28	ca. 4	Ar-CH ₂ -
	+ 272	4,53	ca. 2	H-C-Cl
	+ 470	7,84	ca. 4	Aromat. Protonen

Tabelle 4

Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon

Zeit Min.	Ein- wage mg	Aus- wage mg	Anthrachinon		2-Chloran- thrachinon		Dichlor- dibrom-tetra- hydro- anthrachinon (10)		Dichlor- tetrahydro- anthrachinon (3)	
			G-%	A-%	G-%	A-%	G-%	A-%	G-%	A-%
<i>bei 160° ± 1° a)</i>										
2	183,2	180,5	—	—	—	—	—	—	—	—
4	177,4	165,2	—	—	—	—	4,0	3,7	4,0	5,8
8	185,4	165,7	3,0	5,6	—	—	7,5	6,7	11,0	15,3
16	155,7	130,5	5,0	8,8	6,2	8,3	19,2	16,1	18,4	24,1
32	246,3	175,8	19,0	28,7	12,5	16,2	26,2	18,8	11,5	12,9
64	155,4	108,4	19,0	27,9	12,5	15,7	25,0	17,4	10,0	10,9
128	194,7	133,4	25,0	36,0	15,6	19,3	25,0	17,2	5,5	6,3
<i>bei 180° ± 1° a)</i>										
1	153,6	148,7	—	—	—	—	—	—	—	—
2	215,2	199,7	2,0	3,9	—	—	—	—	2,5	3,6
4	172,8	151,1	—	—	—	—	5,7	5,0	16,0	21,8
8	256,5	207,6	—	—	7,5	10,9	16,0	13,0	28,0	35,4
16	187,6	128,3	29,0	41,8	15,5	19,2	25,0	17,1	6,0	6,4
32	214,0	139,4	30,5	41,8	19,5	22,9	18,2	11,9	—	—
64	183,6	112,9	35,6	46,0	24,4	27,0	13,7	8,3	—	—
<i>bei 200° ± 1° a)</i>										
1	261,7	252,2	—	—	—	—	—	—	2,5	3,8
2	154,6	136,8	—	—	—	—	—	—	20,5	28,4
4	150,1	112,2	7,6	12,0	5,0	6,8	16,0	12,0	22,5	26,3
8	170,6	121,8	25,0	37,5	16,0	20,6	11,0	7,8	3,0	3,3
16	139,9	83,8	36,0	45,4	25,0	27,1	7,5	4,5	—	—
32	207,0	118,4	40,5	48,8	31,5	32,6	5,0	2,8	—	—
64	129,8	69,5	43,2	48,8	34,5	33,4	—	—	—	—
^{a)} G-% = Gewichts-% der Verbindung im rohen Reaktionsgemisch. A-% = Ausbeute-%, bezogen auf die eingesetzte Verbindung.										

Kernresonanzspektren⁹⁾: Die Spektren (vgl. Tab. 3) wurden mit einem modifizierten VARIAN-Kernresonanzspektrographen V-4302 bei 60 Megahertz und 20° in Deuteriochloroformlösung aufgenommen. Die Frequenzen wurden nach der Seitenbandmethode gemessen. Sie sind positiv bei tiefer magnetischer Feldstärke. Als Bezugssignal diente internes Tetramethylsilan.

Das intermediäre Auftreten von 1,4-Dibrom-2,3-dichlor-1,4-dihydro-anthrachinon wurde bei 160–200° in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Proben von ca. 150–250 mg von 2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,5,6-hexahydro-anthrachinon (5) wurden in Reagensgläsern (10 × 100 mm) während 1–128 Min. in ein auf der in den folgenden Tabellen angegebenen Temperatur gehaltenes Silikonölbäd eingetaucht. Nach der gewünschten Zeit wurde sofort abgekühlt und das Reaktionsgemisch ohne weitere Reinigung durch IR.-Spektren analysiert (Lösungen enthaltend 8,0 mg/ml Substanzgemisch in Methylenbromid). Die Resultate sind in den Tabellen 4–6 sowie graphisch in den Figuren 1–3 wiedergegeben.

Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-1,4-dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon. Je ca. 20–40 mg der durch Zersetzung von 2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthra-

⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. R. ZÜRCHER aus unserem physikalischen Laboratorium für die Aufnahme und Interpretation der Spektren.

chinon intermediär entstandenen Dibromdichlorverbindung wurde in einem kleinen Reagensglas im Ölbad auf 200° bzw. 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die rohen Reaktionsgemische in Methylbromid gelöst und ihre Zusammensetzung durch Infrarotanalyse ermittelt. Ausbeuten siehe Tabelle 5.

Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-4a,9a-dibrom-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon bei 160° (Fig. 1), 180° (Fig. 2) und 200° (Fig. 3)

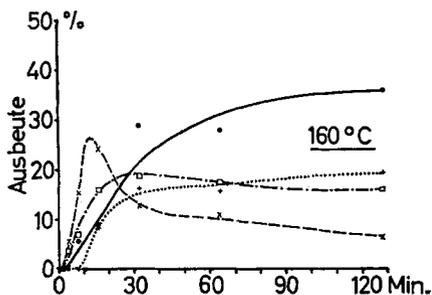


Fig. 1

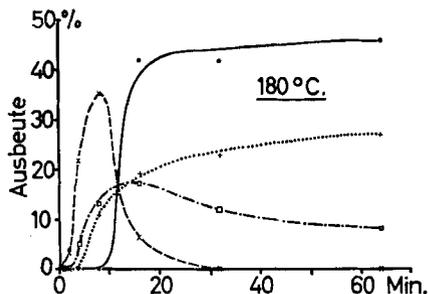


Fig. 2

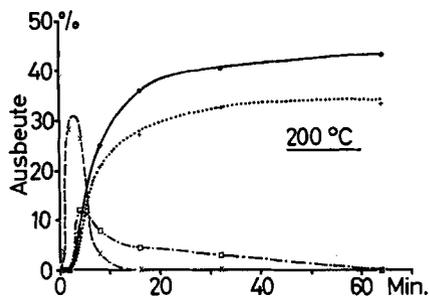


Fig. 3

- Anthrachinon
- +·····+ 2-Chloranthrachinon
- ×-----× 2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon
- 2,3-Dichlor-1,4-dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon

Tabelle 5. *Thermische Zersetzung von 2,3-Dichlor-1,4-dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-anthrachinon*

Temp.	Zeit Min.	Ausbeute, %		
		Ausgangs- material	Anthra- chinon	2-Chlor- anthrachinon
200°	32	62	11	10
	40	52	5	16
	64	10	21	30
220°	10	ca. 4	19	45
	20	—	22	55
	40	ca. 4	17	58

Thermische Zersetzung von 2,3-Dibrom-4a,9a-dichlor-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthrachinon. Die Verbindung (2,00 g; 4,53 mMol), im Reagensglas während drei Stunden auf 300–310° erhitzt, ergab nach anschliessender Sublimation bei 180–200°/0,4 Torr ein Gemisch (1,04 g), Smp. 184–243°. Durch Infrarotanalyse wurde darin bestimmt: 2-Bromanthrachinon: 60 Gew.-% (0,624 g; 2,16 mMol; 48%); Anthrachinon: 40 Gew.-% (0,416 g; 1,98 mMol; 44%).

SUMMARY

A mechanism for the thermal decomposition of 2,3,4a,9a-tetrahalogeno-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-anthraquinones is presented, which accounts for the production of mainly anthraquinone in the decomposition of the tetrabromo derivative, of mainly 2-chloroanthraquinone in the decomposition of the tetrachloro derivative, and of mixtures of anthraquinone and 2-halogenoanthraquinone from the thermolysis of mixed dibromo-dichloro-hexahydroanthraquinones.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (G. E & H. R. R.)
Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich (H.Z.)

152. Max A. Kunz
(1876–1960)

(12. V. 61)

Am 21. Oktober 1960 starb in Zürich in seinem 85. Altersjahr a. Konsul Dr. Dr. *h. c.* MAX ALBERT KUNZ, einer der erfolgreichsten Pioniere auf dem Gebiete der Anthrachinon-Küpenfarbstoffe, der Organisator des chemischen Sektors der schweizerischen Wirtschaft während des zweiten Weltkriegs, eine der markantesten Persönlichkeiten des Auslandschweizertums.

Max A. Kunz wurde am 18. Februar 1876 als Bürger von Fläsch (Graubünden) und Sohn des damaligen Leiters der Schweizerschule in Genua geboren. Er studierte an der Höheren Schule für technische Chemie in Mülhausen (Elsass) und an der Universität Basel. 1898 bis 1901 war er Privatassistent von ALFRED WERNER an der Universität Zürich und promovierte dort zum Dr. phil. mit einer Dissertation über die Sulfierung des Phenanthrens.

Nach Abschluss seines Studiums trat Max Kunz 1901 in die Dienste der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK in Ludwigshafen a. Rh., wo er zuerst im Alizarin-Laboratorium und später im wissenschaftlichen Hauptlaboratorium tätig war. 1932 wurde er als Nachfolger des nach Genf berufenen KURT H. MEYER Leiter des Hauptlaboratoriums. Von 1926 bis 1939 war Max Kunz schweizerischer Honorarkonsul für Baden und die Rheinpfalz in Mannheim. Als er nach 37jähriger Tätigkeit in Ludwigshafen pensioniert wurde, kehrte er 1939 in die Schweiz zurück.

Hier erwarteten ihn bald neue, verantwortungsvolle Aufgaben: Von 1940 bis 1946 versah er das Amt des Leiters des «Bureau für Ersatz- und Neustoffe» und des stellvertretenden Chefs der Sektion für Chemie und Pharmazentika des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes in Bern.

Max Kunz verkörpert eine Verbindung von Leistungen und charakterlichen Eigenschaften, wie man sie selten in einem Menschen vereinigt findet. Die folgende Darstellung seiner wissenschaftlichen und organisatorischen Tätigkeit mag deshalb