

Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons

von

Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1914.)

In unserer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit über »Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid« haben wir gezeigt, daß in dem Antimonpentachlorid ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung hochchlorierter Verbindungen vorliegt, daß dieses Reagens aber auch imstande ist, die oben genannten Verbindungen unter Bildung perchlorierter Säuren aufzuspalten.

Im Anschlusse daran haben wir nunmehr einige die Perchlorierung des Anthrachinons betreffende Versuche ergänzt und teilweise berichtigt. Um einige Brom-, beziehungsweise Jodatome in das Anthrachinonmolekül einzuführen, haben wir jedoch einen anderen Weg einschlagen müssen.

In unserer früheren Arbeit haben wir unter den Produkten, die bei der durchgreifenden Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid entstehen, ein Heptachloranthrachinon beschrieben, dem wir die Konstitution eines 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinons gaben. Wir stützten uns bei dieser Annahme auf eine Beobachtung von Diehl,¹ der bei gelinder Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon erhalten hatte. Als wir aber

¹ Berl. Ber., 11, 180 (1878).

Tetrachlorphtalsäure mit 1,2,4-Trichlorbenzol zu der entsprechenden Heptachlorbenzoylbenzoesäure kondensierten und daraus das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon herstellten, fanden wir, daß es von dem durch direkte Chlorierung von Anthrachinon erhaltenen verschieden war. Letzteres ist also als 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon aufzufassen.

Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon durch Behandlung mit Antimonpentachlorid zum großen Teil in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon übergeht und daß das von uns synthetisch dargestellte 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon hierbei teilweise in sein Isomeres umgewandelt wird. Es gelang uns übrigens, auch unter den bei der direkten Chlorierung des Anthrachinons erhaltenen Produkten das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon aufzufinden. Das Isomere dürfte sich erst aus diesem infolge einer durch das Antimonpentachlorid bedingten Wanderung des einen α -ständigen Chloratoms bilden.

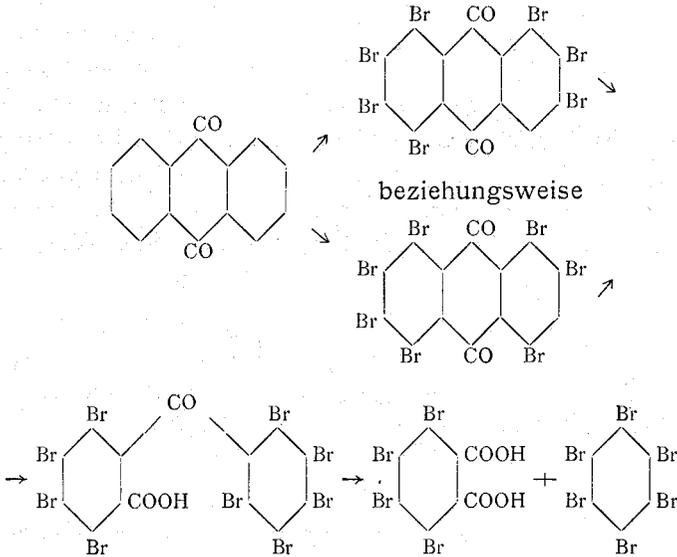
Im Anschluß an diese Versuche wollten wir nunmehr auch das Anthrachinon mit einem Gemenge von Antimontribromid und Brom im molekularen Verhältnisse bromieren, doch ohne Erfolg, denn auch bei mehrstündigem Kochen blieb die angewandte Substanz unverändert.

Wir haben uns darum eines anderen, in der Technik schon öfter mit gutem Erfolg angewendeten Verfahrens bedient, nämlich der Einwirkung von freiem Halogen auf die in Oleum gelöste Substanz.¹ Die Bromierung des Anthrachinons nach diesem Verfahren ist im D. R. P. 107.721 beschrieben.

Wir haben gefunden, daß der Reaktionsverlauf wesentlich von der angewendeten Menge Halogen sowie von der Temperatur abhängt. Als wir nach den Angaben des D. R. P. 107.721 arbeiteten, erhielten wir das dort beschriebene Heptabromanthrachinon; dagegen gelang es uns nicht, ein Tetrabromanthrachinon zu isolieren. Als wir aber einen Überschuß von Brom bei höherer Temperatur zur Einwirkung brachten, wurde das Anthrachinon aufgespalten und wir erhielten als Reaktionsprodukte Perbrombenzoylbenzoesäure, Tetrabrom-

¹ Siehe z. B. Juvalta, D. R. P. 50.177.

phthalsäure und Hexabrombenzol. Die Reaktion verläuft also ganz ähnlich wie die Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid.



Dagegen kamen wir zu keinem Resultat, als wir Chlor unter denselben Verhältnissen auf Anthrachinon einwirken ließen, selbst unter mannigfach geänderten Versuchsbedingungen. Eigentlich wäre eine analoge Aufspaltung wie bei der Einwirkung von Brom zu erwarten gewesen, um so mehr, als man nach D. R. P. 228.901 durch Behandlung von in Schwefelsäure gelöstem Anthrachinon mit Chlor bereits 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon erhält.

Experimenteller Teil.

Synthese des 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinons.

Wir kondensierten zunächst Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 1,2,4-Trichlorbenzol nach Friedel-Crafts. Das Reaktionsprodukt enthält wahrscheinlich zwei isomere Heptachlorbenzoylbenzoesäuren, auf deren Trennung wir verzichtet haben, da sie beide dasselbe Heptachloranthrachinon geben müssen.

Das zu unseren Versuchen benötigte 1,2,4-Trichlorbenzol haben wir nach Noetting und Kopp¹ dargestellt.

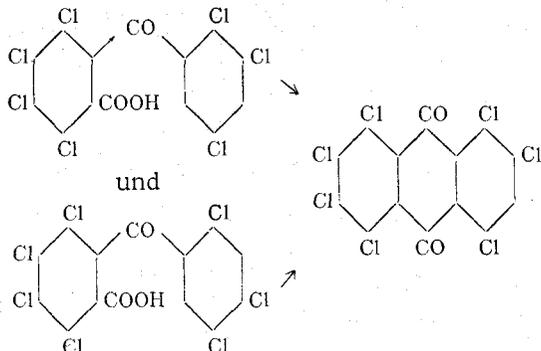
30 g Trichlorbenzol, 15 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 15 g Aluminiumchlorid werden 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Abdestillieren des nicht in Reaktion getretenen Trichlorbenzols wird die gebildete Säure in Natriumcarbonat heiß gelöst. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz in glänzenden Schüppchen aus. Zur Gewinnung der freien Säuren wird es mit Salzsäure verrieben. Zur Reinigung krystallisiert man zweimal aus Essigsäure um; gelbliche Nadeln, die bei 226 bis 230° schmelzen.

4·522 mg: 9·751 mg AgCl.

C₁₄H₃O₂Cl₇: Ber. Cl 53·13%; gef. Cl 53·34%.

Als Nebenprodukt bei der Kondensation erhielten wir eine in Soda unlösliche Substanz, die aus Chlorbenzol in kleinen, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmelzpunkt 312° krystallisiert.

Zur Überführung des Säuregemenges in das Heptachloranthrachinon werden 5 g der Säure mit 50 g 20% Oleum eine Stunde auf 200° erwärmt.

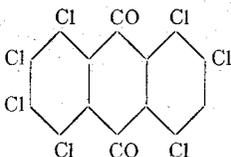


Das Reaktionsprodukt krystallisiert beim Erkalten der Schwefelsäure zum großen Teile in glänzenden Nadeln aus. Es wird in Wasser gegossen und mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht, wodurch größere Mengen Tetrachlor-

¹ Berl. Ber., 38, 3509 (1905).

phtalsäure entfernt werden. Die Heptachlorbenzoylbenzoesäure wird nämlich durch Schwefelsäure in analoger Weise gespalten, wie wir dies zum erstenmale in unserer früheren Arbeit bei der Perchlorbenzoylbenzoesäure nachgewiesen haben. Es ist aber die Kondensation zum Heptachloranthrachinon die Hauptreaktion und die Spaltung in die beiden Komponenten erfolgt nur in geringem Maße. Das entstandene Trichlorbenzol dürfte übrigens durch die rauchende Schwefelsäure zum Teil sulfuriert werden. Nimmt man, um den Ringschluß zum Anthrachinonderivat zu bewerkstelligen; gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, so entstehen davon nur Spuren, dagegen aber beträchtliche Mengen von durch Spaltung gebildeter Tetrachlorphtalsäure.

1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon.

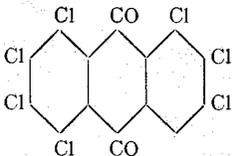


Das Rohprodukt wird zunächst mit Eisessig, worin das Chloranthrachinon schwer löslich ist, ausgekocht und dann zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 302°.

4·438 *mg*: 9·894 *mg* Ag Cl.

$C_{14}H_2O_2Cl_7$: Ber. Cl 55·26%; gef. Cl 55·15%.

Das auf diesem Wege erhaltene Heptachloranthrachinon ist also verschieden von dem aus Anthrachinon und Antimonpentachlorid erhaltenen, dem wir damals die Konstitution eines 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinons zuschrieben. Da nur zwei Heptachloranthrachinone möglich sind, ist das in unserer vorigen Arbeit beschriebene, bei 380° schmelzende Produkt als 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-Heptachloranthrachinon



aufzufassen.

Unsere damalige Konstitutionsauffassung stützte sich, wie schon eingangs erwähnt, auf die Beobachtung von Diehl,¹ der bei gelinder Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon erhalten hatte. Wir nahmen an, daß auch bei unserer Arbeitsweise dieses Tetrachloranthrachinon als Zwischenprodukt entstehen würde. Das Endprodukt der Reaktion ist aber 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon mit einer freien α -Stelle. Es muß daher bei weiterer Behandlung des Tetrachloranthrachinons mit Antimonpentachlorid nicht nur Chlorierung, sondern auch eine Wanderung des einen Chloratoms eintreten.

Um diese Annahme näher zu begründen, haben wir die folgenden Versuche unternommen. Es gelang uns zu zeigen, daß sowohl das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon als auch 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon beim Behandeln mit Antimonpentachlorid zum Teil in 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon übergehen. Überdies fanden wir unter den Reaktionsprodukten des Anthrachinons und des 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinons das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon auf. Letzteres scheint also sich primär zu bilden und dann unter dem Einfluß des Antimonpentachlorids in sein Isomeres überzugehen.

Kocht man nämlich 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon 8 Stunden lang mit der 15fachen Menge Antimonpentachlorid und arbeitet man das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf, so erhält man in der Hauptmenge 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, daneben 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon, ferner die Spaltungsprodukte Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon liefert bei achtstündigem Kochen mit der 15fachen Menge Antimonpentachlorid und üblicher Aufarbeitung etwa zur Hälfte Perchlorbenzoylbenzoesäure, etwa ein Viertel geht in das Isomere über, ein Viertel bleibt unverändert, daneben entsteht noch eine geringe Menge der bekannten Spaltungsprodukte. Das entstandene 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon wurde durch

¹ L. c.

den Schmelzpunkt 380° , Mischungsschmelzpunkt und Analyse identifiziert.

3.934 mg : 8.911 mg AgCl.

$\text{C}_{14}\text{HO}_2\text{Cl}_7$: Ber. Cl 55.26% ; gef. Cl 55.91% .

Die Trennung der beiden isomeren Heptachloranthrachinone macht keine Schwierigkeiten, da das 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon in organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich ist als sein Isomeres. So löst es sich z. B. wenn auch nicht sehr leicht in Eisessig, während das 1,2,3,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon darin ganz unlöslich ist.

Wir haben in unserer vorigen Arbeit bei der Aufarbeitung des Anthrachinonreaktionsproduktes erwähnt, daß wir nach Entfernung der Perchlorbenzoylbenzoesäure und des Hexachlorbenzols den Rückstand mit Eisessig ausgekocht haben, »wobei niedriger chlorierte Anthrachinone in Lösung gingen, mit deren Trennung wir uns nicht weiter beschäftigt haben«.

Wir haben nunmehr dieses Gemenge näher untersucht und gefunden, daß sein größter und am schwersten löslicher Anteil aus dem 1,2,4,5,6,7,8-Heptachloranthrachinon besteht. Die Identifizierung erfolgte durch den Schmelzpunkt (302°), Mischungsschmelzpunkt, sowie durch den Vergleich der sonstigen Eigenschaften.

Bromierung des Anthrachinons.

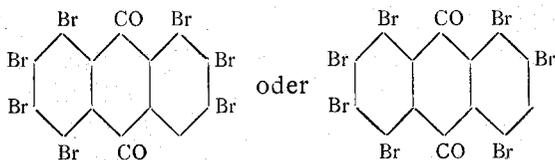
Da, wie schon erwähnt, ein Gemenge von Antimontribromid und Brom auf Anthrachinon nicht einwirkt, so untersuchten wir, wie sich eine Lösung von Anthrachinon in Oleum gegen freies Brom verhält. Wir hofften, daß bei Anwendung eines großen Überschusses von Brom das Anthrachinon eine ähnliche Aufspaltung erleiden würde wie bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid. Die Versuche bestätigten unsere Erwartungen.

Wir haben zunächst das im D. R. P. 107.721 beschriebene Verfahren zur Darstellung hochbromierter Anthrachinone ausgeführt. Es gelang uns, das beschriebene Heptabromanthrachinon zu isolieren. Das Tetrabromanthrachinon konnten wir jedoch nicht einwandfrei darstellen, es dürfte ein Gemenge vorliegen.

Nach den Angaben des D. R. P. werden 10 g Anthrachinon in 200 g 80 % Oleum gelöst und 30 g Brom allmählich zufließen gelassen, worauf man 3 Stunden bei 50° stehen läßt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, wobei sich ein rötlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag abscheidet, der abfiltriert und gewaschen wird.

Zur Isolierung des Heptabromanthrachinons dient dessen Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Man kocht daher das Reaktionsprodukt zuerst mit Aceton, dann mit Eisessig und zuletzt mit wenig Nitrobenzol aus, um leichter lösliche Nebenprodukte zu entfernen. Der Rückstand ist das Heptabromanthrachinon.

Heptabromanthrachinon.



Es wird zur Reinigung zweimal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind.

3·887 mg; 6·722 mg AgBr.

$C_{14}HO_2Br_7$: Ber. Br 73·57%; gef. Br 73·59%.

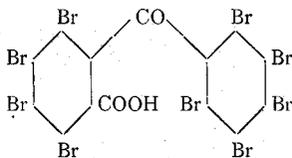
Über die Konstitution können wir uns vorläufig nicht äußern. Die bei der Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid gemachten Erfahrungen sprechen dafür, daß ihm die Konstitution eines 1,2,3,5,6,7,8-Heptabromanthrachinons zukommt. Das Isomere ist vielleicht unter den leichter löslichen Nebenprodukten enthalten.

Zu einem andern Resultat kommt man, wenn man mit einem Überschuß von Brom und bei höherer Temperatur arbeitet. In diesem Falle entsteht in der Hauptmenge Perbrombenzoylbenzoesäure und deren Zerfallsprodukte, Tetra-*bromphtalsäure* und Hexabrombenzol.

20 g Anthrachinon werden in 500 g 70% Oleum gelöst, 120 g Brom in der Kälte eingetropt, 4 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann eine Stunde am Wasserbade erwärmt, wobei man durch Anwendung eines Rückflußkühlers dafür Sorge trägt, daß kein Schwefeltrioxyd entweicht. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen und der sich abscheidende, krystallinische Niederschlag filtriert und gewaschen. Hierauf kocht man mit wenig Sodalösung aus, wobei die gebildete Tetrabromphtalsäure in Lösung geht. Sie wird nach dem Ansäuern filtriert und nach dem Trocknen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeführt. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt (270°) und Mischungsschmelzpunkt mit Tetrabromphtalsäureanhydrid als solche charakterisiert.

Der Rückstand wird abermals mit verdünnter Sodalösung, dann einige Male mit viel Wasser ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung geht und das Hexabrombenzol zurückbleibt. Nach dem Erkalten fällt das schwer lösliche Natriumsalz der Perbrombenzoylbenzoesäure in krystallinischen Schüppchen aus, die nach dem Verreiben mit Salzsäure die freie Säure liefern.

Perbrombenzoylbenzoesäure.



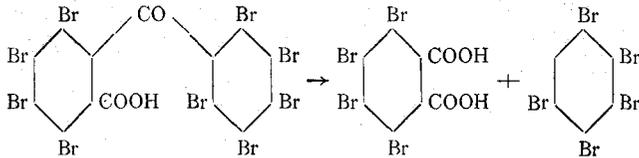
Die aus dem Sodauszuge durch Ansäuern gewonnene Säure wird zur Reinigung zunächst in Aceton gelöst und durch Eisessig gefällt. Dann wird sie aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Farblose, an der Luft verwitternde Nadelchen vom Schmelzpunkt 278°.

4·174 mg: 7·552 mg AgBr.

$C_{14}HO_3Br_9$: Ber. Br 76·82%; gef. Br 76·99%.

Wie wir in unserer vorigen Arbeit nachgewiesen haben, erleidet die Perchlorbenzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure eine Spaltung in Tetrachlor-

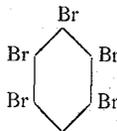
phtalsäure und Pentachlorbenzol. Dieselbe Reaktion tritt unter Bildung der entsprechenden Bromderivate auch bei der Perbrombenzoylbenzoesäure ein.



Ein Teil der Säure wird mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf 200 bis 250° erhitzt. Das Ganze wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und zur Entfernung der Tetrabromphtalsäure wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten auskrystallisierende Säure wird in bekannter Weise als Tetrabromphtalsäure identifiziert. Es ist wichtig, mit Wasser, nicht mit Sodalösung auszukochen, da sich sonst aus dem entstehenden Schleim das Pentabrombenzol nicht isolieren läßt.

Letzteres wird aus dem Rückstand durch Extraktion mit Chlorbenzol gewonnen, da es mit Wasserdampf zu schwer flüchtig ist.

Pentabrombenzol.



Über das Pentabrombenzol existieren in der Literatur widersprechende Angaben. Kekulé,¹ der es durch Bromierung von Nitrobenzol dargestellt hat, beschreibt es als seiden glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 240°, ebenso Bässmann.² Diehl,³ der es aus Alizarin und Bromjod gewann, als einen gelben Körper vom Schmelzpunkt 260°. Jacobson und Loeb,⁴ die es aus Pentabromanilin erhielten, geben aber

¹ Annalen, 137, 172 (1866).

² Annalen, 191, 208 (1871).

³ Berl. Ber., 11, 191 (1878).

⁴ Berl. Ber., 33, 702 (1900).

den Schmelzpunkt 159 bis 160° an. Alle diese Forscher dürften wohl kein reines Pentabrombenzol in den Händen gehabt haben. Nach unserer Methode dürfte die Substanz wohl am leichtesten und im reinsten Zustand zu gewinnen sein.

Das Rohprodukt wird nach der Extraktion mit Chlorbenzol und Abdestillieren des letzteren im Vakuum sublimiert und aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 293°.

5·220 mg: 10·338 mg AgBr.

C₆HBr₅: Ber. Br 84·28%; gef. Br 84·56%.

Hexabrombenzol.

Der nach der Entfernung der Perbrombenzoylbenzoesäure zurückbleibende Rückstand wird mit Chlorbenzol extrahiert, letzteres abdestilliert und das Hexabrombenzol im Vakuum sublimiert. Zur Reinigung wird es aus Eisessig, in dem es sehr schwer löslich ist, oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 306°. In der Literatur ist er über 315° angegeben.

Zum Vergleich haben wir das Hexabrombenzol aus *p*-Dibrombenzol und Brom in Oleum hergestellt.

Es wird zu diesem Zwecke das Dibrombenzol in der zehnfachen Menge 70% Oleum gelöst und das 1½fache der theoretischen Menge Brom langsam zutropfen gelassen. Man läßt dann einige Zeit in der Kälte stehen, worauf man 2 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Hierauf wird auf Eis gegossen und das gebildete Hexabrombenzol nach dem Absaugen und Trocknen durch Sublimation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol gereinigt. Schmelzpunkt 306°; ein Mischungsschmelzpunkt mit dem aus Anthrachinon erhaltenen Produkte ergab keine Depression.

3·006 mg: 6·105 mg AgBr.

C₆Br₆: Ber. Br 86·95%; gef. Br 86·43%.

Versuche über die Jodierung des Anthrachinons haben wir ebenfalls in Angriff genommen. Arbeitet man in derselben Weise wie bei der Bromierung, so erhält man neben einer geringen Menge einer jodierten Säure ein Gemisch jodierter Anthrachinone, deren vollständige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Wir hoffen, sobald der zurzeit herrschende Jodmangel beseitigt sein wird, über diese Versuche noch weiteres berichten zu können.

Die Arbeit wird fortgesetzt.
