

# Über eine katalytische Doppelwirkung des Kupfers

Von

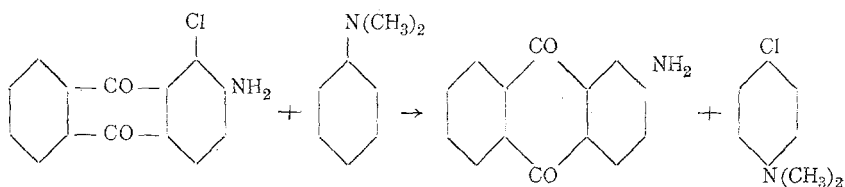
Eduard Kopetschni und Herta Wiesler

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1922)

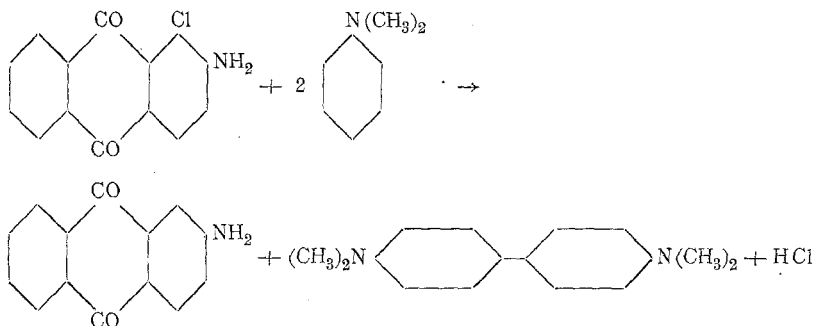
Die Wirkung des Kupfers als Halogenüberträger ist nach den grundlegenden Arbeiten von F. Ullmann<sup>1</sup> durch eine große Zahl weiterer Reaktionen erwiesen. Das Kupfer spielt die Rolle eines Vermittlers: durch Übertragung des Halogens führt es zur Kondensation von Verbindungen, die sich sonst nicht, oder nur sehr schwer gegenseitig umsetzen. Beim Kochen einer Lösung von 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Dimethylanilin machten wir nun die auffallende Beobachtung, daß bei Gegenwart von Cu-Pulver oder geringen Mengen Cu-Acetat sich nahezu quantitativ  $\beta$ -Aminoanthrachinon bildet. Diese Reaktion schien uns zunächst nur so erklärbar, daß das Cu einerseits als Überträger des Halogens, andererseits gleichzeitig als Wasserstoffüberträger fungiert.

Wir vermuteten daher, daß bei Einwirkung des Cu-Pulvers oder Cu-Salzes, unter Bildung von *p*-Chlordimethylanilin, ein Austausch des leicht beweglichen *p*-Wasserstoffatoms des Dimethylanilins gegen das in 1-Stellung befindliche Halogenatom des 1-Chlor-2-Aminoanthrachinons erfolgt.



<sup>1</sup> Lieb. Ann., 355 (1907), 312.

Andrerseits mußten wir auch an eine reduzierende Wirkung des Dimethylanilins denken, wobei unter Bildung von HCl gleichzeitig Tetramethylbenzidin gebildet werden konnte:



Bestärkt wurden wir in dieser Auffassung durch die Beobachtung, daß Monomethylanilin nicht zur Reduktion des 1-Chlor-2-Aminoanthrachinons befähigt ist, das heißt bei gleichen Reaktionsbedingungen kein  $\beta$ -Aminoanthrachinon gab.

Die beiden obigen Annahmen erwiesen sich jedoch als unzutreffend, denn es konnte in den Reaktionsprodukten trotz vieler Bemühungen weder Tetramethylbenzidin noch *p*-Chlordimethylanilin aufgefunden werden. Hingegen konnte das aus dem 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon abgespaltene Chlor quantitativ als an Dimethylanilin gebundene Salzsäure nachgewiesen werden. Gleichzeitig beobachteten wir auch die Bildung von Methylviolett.

Dies führte uns zur Vermutung, daß bei dieser Reaktion dem salzsauren Dimethylanilin eine wesentliche Rolle zukommt; eine Vermutung, die uns durch die weiteren Experimente bestätigt erscheint.

Erhitzt man nämlich wasserfreies salzsaures Dimethylanilin bei Gegenwart von Cu-Acetat mit 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon zum Sieden, so erhält man in der Tat fast quantitativ  $\beta$ -Aminoanthrachinon.

Entscheidend war jedoch die Beobachtung, daß 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Cu-Pulver (oder Cu-Acetat) und gleichzeitiger Anwesenheit von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kein  $\beta$ -Aminoanthrachinon mehr liefert.

In diesem Falle erhält man nämlich neben anderen Produkten hauptsächlich Flavanthren und Indanthren.<sup>1</sup>

Ganz dasselbe Resultat erhält man aber auch, wie wir beobachteten, wenn man 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Naphtalin mit Cu-Pulver erhitzt.

<sup>1</sup> Diese können durch Auskochen mit Na<sub>2</sub>S-Lösung getrennt werden. Flavanthren geht hierbei in Form seiner blauen Küpe in Lösung, während Indanthren zurückbleibt.

Mit anderen Worten: Dimethylanilin wirkt bei Gegenwart von  $K_2CO_3$  wie ein indifferentes Lösungsmittel. Damit glauben wir erwiesen zu haben, daß dem salzsauren Dimethylanilin bei vorliegender Reaktion eine entscheidende Rolle zufällt und daß daher infolge Übertragung des Halogens durch das Cu sich zunächst eine geringe<sup>1</sup> Menge von salzsaurem Dimethylanilin bildet. Erst dieses reagiert bei Gegenwart von Kupfer, mit dem 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon unter Bildung von  $\beta$ -Aminoanthrachinon und Methylviolett.

Durch vorstehende Untersuchung erscheint uns der Reaktionsmechanismus noch nicht völlig aufgeklärt; zweifellos aber muß hier dem Cu eine doppelte katalytische Wirkung — und zwar einerseits als Chlor-, andererseits als Wasserstoffüberträger — zugesprochen werden. Durch das Cu wird das Halogen an das Dimethylanilin übertragen, wo es unter Bildung von HCl, Methylviolett und anderen Produkten rein oxydative Wirkungen entfaltet, gleichzeitig aber wird durch das Cu Wasserstoff vom Dimethylanilin an den Anthrachinonkern übertragen.

### Experimenteller Teil.

Von der großen Zahl an Versuchen, die wir zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes durchführten, sollen nur die wesentlichen herausgegriffen werden.

0·5 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon

0·05 bis 0·2 g Kupferacetat

wurden 4 Stunden in zirka 20  $cm^3$  Dimethylanilin zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich rotbraune Lösungsfarbe macht einem rotgrünen Dichroismus Platz. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und die zurückbleibenden braunen Nadeln mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 0·35 g = 80·65% der Theorie. Schmelzpunkt 298°. Beim Umkrystallisieren aus Toluol erhält man reines  $\beta$ -Aminoanthrachinon (Schmelzpunkt 302°), welches überdies durch sein Acetylderivat identifiziert wurde (Mischschmelzpunkt mit reinem  $\beta$ -Acetylaminoanthrachinon 263°).

Daß es sich hier um eine rein katalytische Rolle des Cu-Acetats handelt, geht daraus hervor, daß man bei Verwendung von Cu-Pulver statt Cu-Acetat genau die gleichen Resultate erhält:

3 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon

0·3 g Cu-Pulver

in 30  $cm^3$  Dimethylanilin 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Es hinterbleiben 3·14 g rohes  $\beta$ -Amino-

<sup>1</sup> Welch geringe, kaum nachweisbare Mengen an Säure für eine Reaktion entscheidend sein können, wurde unter anderen von V. Villiger und E. Kopetschni gezeigt. Ber., 45, (1912) 2913.

anthrachinon (samt Cu-Pulver). Das abgesaugte Dimethylanilin wurde mit chlorfreier Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, wobei schließlich eine braunschwarze harzige Substanz zurückblieb. Von dieser wurde filtriert, das alkalische Filtrat mit  $\text{HNO}_3$  sauer gemacht und mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt; nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Trocknen hinterblieben 1·67 g  $\text{AgCl}$  (ber. 0·410 Cl, gef. 0·413 g Cl). In dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Rückstand konnten wir Tetramethylbenzidin nicht nachweisen.

Ganz anders verläuft die Umsetzung bei Gegenwart von Alkalicarbonat:

1 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon  
 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 0·05 g Cu-Acetat

wurden in Dimethylanilin 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Abgesaugt, mit Alkohol und verdünntem  $\text{HCl}$  gewaschen. Es hinterblieben 0·7 g eines braunen Produktes. Mit Hydrosulfit und Na-Lauge gibt dieses eine intensiv blaue Küpe von Flavanthren. Baumwolle wird von dieser Küpe blau angefärbt, an der Luft geht diese Färbung in grün über. Wir vermuteten daher die gleichzeitige Anwesenheit von Indanthren. Zur Trennung von letzterem behandelten wir das Rohprodukt mit siedender Natriumsulfidlösung. In diesem löst sich nur das Flavanthren in Form seiner blauen Küpe und wurde daraus durch Einblasen von Luft gewonnen (Ausbeute zirka 18%). Durch Sublimation gereinigt, erwies es sich in allen Eigenschaften mit dem bekannten Flavanthren als identisch. Aus dem nach der Extraktion mit Na-Sulfidlösung verbleibenden Rückstand konnte neben anderen nicht näher untersuchten Produkten das Indanthren durch Reduktion mit Hydrosulfit und Anfärbung auf Baumwolle nachgewiesen werden.

Ganz analoge Resultate erhält man, wenn man statt Cu-Acetat bei dieser Reaktion Cu-Pulver verwendet oder auch das Dimethylanilin durch Monomethylanilin ersetzt. Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man endlich beim Erhitzen von 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Naphtalin oder Anthracen bei Gegenwart von etwas Cu-Pulver. In allen diesen Fällen erhält man Produkte, welche neben Indanthren, viel Flavanthren enthalten.

Wir haben von einer genaueren Ausarbeitung der letzterwähnten Reaktionen abgesehen, da wir bloß nachweisen wollten, daß bei dem eingangs geschilderten Reaktionsverlauf die Anwesenheit, respektive Bildung von salzsaurem Dimethylanilin erforderlich ist. Immerhin möchten wir, als Ergebnis einer größeren Zahl diesbezüglicher Versuche hervorheben, daß Kaliumkarbonat und Dimethylanilin bei Gegenwart von Kupfersalzen auf 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon nicht bloß kondensierend (Indanthrenbildung), sondern, wie aus der Bildung von Flavanthren hervorgeht, ähnlich dem metallischen Kupfer auch halogenentziehend wirkt.