

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen
Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XVI. Mitteilung:

Die Konstitution der 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure und die Kinetik der Benzanthroneulfurierung

Von Karl Lauer und Ki-ichi Irie

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 6. April 1936)

In der X. und XIV. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde über die Kinetik der Sulfurierung des Anthrachinons berichtet. Im Verlaufe dieser Untersuchungen ergab sich, daß die Sulfurierung ganz allgemein so verläuft, daß zwei Formen der Schwefelsäure sulfurierend wirksam sein müssen; als solche dient einmal die Schwefelsäure H_2SO_4 selbst, während als zweite sulfurierende Form Schwefeltrioxyd, das durch teilweisen Zerfall des Monohydrates entsteht, angenommen wird.

Wir haben zur Bestätigung der Allgemeingültigkeit unserer Messungen nun die Sulfurierung des leichter als Anthrachinon sulfurierbaren 1,9-Benzanthrons reaktionskinetisch verfolgt und grundsätzlich gleichartige Verhältnisse vorgefunden. Die ursprünglich erwartete Gesetzmäßigkeit in den Kennwerten der Reaktion trat nicht zutage, was nach den inzwischen von uns gemachten Erfahrungen über den Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen²⁾ nicht verwunderlich ist. Das p-chinoide Anthrachinon mit seinem symmetrischen Bau unterscheidet sich stark vom unsymmetrischen Benzanthron. Da die Schwefelsäure als Lösungsmittel sich an die Carbonyl-

¹⁾ Dies. Journ. (2) 142, 258 (1935); 144, 32 (1935).

²⁾ Ber. 69, 130 (1936).

gruppen unter Ausbildung loser Molekülverbindungen anlagert, was man deutlich an der auftretenden Halochromie erkennt, wird sie in beiden Fällen eine verschiedene Wirkung haben.

Konstitution des Sulfurierungsproduktes

Über die Konstitution der durch Sulfurieren von Benzanthron entstehenden Sulfosäuren ist im Schrifttum nichts enthalten¹⁾. Wir haben daher zuerst feststellen müssen, welche Sulfurierungsprodukte bei unseren Versuchen entstehen. Versuche mit rauchender Schwefelsäure ergaben bereits bei Zimmertemperatur starke Sulfurierung, so daß wir davon absehen mußten, unter diesen Bedingungen zu arbeiten. Bei der Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man innerhalb großer Temperaturunterschiede ebenso wie mit Schwefelsäure-Monohydrat eine einzige Sulfosäure. Diese ist ebenso wie ihre Alkalisalze ziemlich löslich in Wasser, die Erdalkalisalze sind ebenfalls in heißem Wasser leicht löslich. Durch Aussalzen der wäßrigen Lösung erhält man über 95% der Sulfosäure als Natriumsalz.

Die Konstitution der erhaltenen Sulfosäure wurde durch Behandeln der salzsauren Lösung mit Chlorat aufgeklärt. Hierbei erhält man je nach der Menge Chlorat und der Reaktionstemperatur in verschiedenem Mengenverhältnis ein Gemisch von Chlorierungsprodukten. Sofort nach dem Eintragen des Chlorates beginnt die Abscheidung gelber Flocken. Nach einstündigem Kochen wurde kochend filtriert und der Filtrückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen.

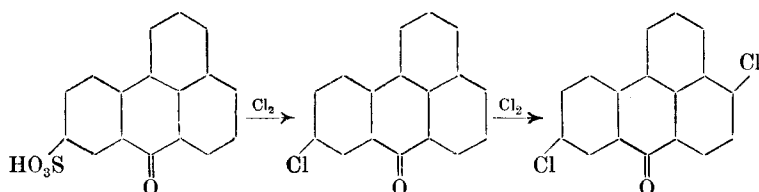
Der in Wasser und Alkalien unlösliche Rückstand läßt sich durch wechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig und Chlorbenzol in zwei Fraktionen vom Schmp. 262° und 187° zerlegen. Aus den Schmelzpunkten, Mischschmelzpunkten und Chlorbestimmungen ergibt sich, daß die schwerer lösliche Fraktion vom Schmp. 262° das Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron ist, das leichter lösliche das 6-Chlorbenzanthron.

Die Chlorierung der Sulfosäure führt demnach zu zwei Chlorbenzanthronen, die beide nur aus der 6-Sulfosäure entstanden sein können. Bei der leichten Chlorierbarkeit des

¹⁾ DRP. 495366, Frdl. 16, 1460.

Benzanthrone in der Bz-1-Stellung ist die Weiterchlorierung des 6-Chlorbenzanthrone nicht verwunderlich. Da die Ausgangssulfosäure analytisch als Monosulfosäure einwandfrei nachgewiesen wurde, kann das Dichlor-benzanthron auch nicht über eine Disulfosäure entstanden sein, ganz abgesehen davon, daß das Ausgangsprodukt, mit alkoholischem Kaliumhydroxyd geschmolzen, ohne weiteres ein Violanthronderivat gibt, das bei besetzter Bz-1-Stellung nicht entstehen könnte.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß als einziges Sulfurierungsprodukt des Benzanthrone unter den angewendeten Versuchsbedingungen die 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure nachgewiesen wurde. Die Chlorierung derselben verläuft nach dem folgenden Bilde.



Reaktionskinetik der Sulfurierung

Das für die reaktionskinetische Untersuchung verwendete Benzanthron wurde zuerst durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure gereinigt, hierauf aus Essigsäure und Chlorbenzol umkristallisiert und schließlich durch Sublimation praktisch vollständig von anorganischen Verunreinigungen befreit. Der Aschegehalt betrug 0,01 %.

Die Sulfurierung wurde in Reagenzgläsern mit eingeschliffenen Stopfen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden genau 0,5 g Benzanthron eingewogen und aus einer Bürette 5 ccm der betreffenden Schwefelsäure zulaufen gelassen. Durch kurzes Umschwenken wurde in Lösung gebracht und hierauf alle Versuche einer Reihe gleichzeitig in ein großes Ölbad, das die Versuchstemperatur aufwies, eingehängt. Nach Ablauf der gewünschten Dauer wurde sofort mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Benzanthron über einen gewogenen Glasfrittentiegel filtriert, mit kochendem Wasser säurefrei gewaschen und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält so

die Menge des nicht umgesetzten Benzanthrone mit guter, übereinstimmender Genauigkeit.

Zwecks Raumersparnis sehen wir von einer Wiedergabe der Einzelbestimmungen ab und geben lediglich ein Beispiel in Tab. 3. In Tab. 1 sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 1
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $K \cdot 10^4$

Konz. d. H_2SO_4	95 °	105 °	115 °	130 °	140 °	150 °	170 °
80,6	—	—	—	—	—	0,77	7,95
91,0	—	—	—	3,46	—	20,00	88,80
95,6	—	—	7,91	26,43	61,9	—	—
99,0	26,03	60,30	144,10	498,00	—	—	—

Aus diesen Konstanten, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind, ergeben sich die in Tab. 2 und Fig. 2 wiedergegebenen Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten.

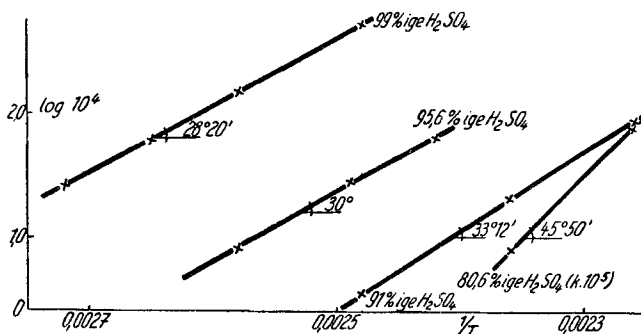


Fig. 1

Tabelle 2
Aktivierungswärmen q in cal. und Aktionskonstanten α

Konz. d. H_2SO_4	q	α
80,6	47400	$1,6 \times 10^{20}$
91,0	30100	$5,5 \times 10^{12}$
95,6	26600	$6,3 \times 10^{11}$
99,0	24800	$1,0 \times 10^{12}$

Leider war es uns, wie bereits erwähnt, aus versuchs-technischen Gründen nicht möglich, die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure messend zu verfolgen. Immerhin erkennt

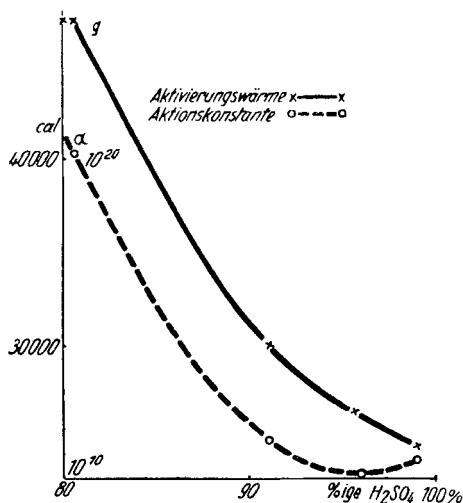


Fig. 2

man auch aus diesen Versuchen eine Bestätigung unserer seinerzeitigen Ergebnisse, wonach die Sulfurierung unmöglich mit nur einer Form der Schwefelsäure vor sich gehen kann.

Tabelle 3

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Benzanthron-Sulfurierung in 91,0-prozent. Schwefelsäure bei 130°. C ist Mol/Liter

t (Min.)	C	$K \cdot 10^4$	t (Min.)	C	$K \cdot 10^4$
0	0,4350	—	40	0,3763	3,388
7	0,4342	3,472	60	0,3532	3,456
15	0,4124	3,618	85	0,3300	3,270
25	0,3976	3,520			

$K \cdot 10^4$. . . 3,46

Beschreibung der Versuche

1,9-Benzanthron-6-sulfosäure

10 g reines 1,9-Benzanthron (Schmp. 169,5—170°) wurden in 100 g Schwefelsäure-Monohydrat eingerührt und 2 Stunden

bei 140—145° gehalten. Die Sulfurierungsmasse wurde in 350 g Eiswasser gerührt, von etwas abgeschiedenem Benzanthron filtriert und das Filtrat bei 95° mit 50 g Soda versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde abgesaugt, mit ges. Kochsalzlösung neutral gewaschen und bei 130° getrocknet.

Ausbeute: 15 g Rohsulfonat mit 8—13% NaCl.

Ein Rohsulfonat mit 9,5% NaCl wurde analysiert.

0,3133 g Subst.: 0,1492 g BaSO₄.

C₁₇H₉O₄SNa (332,22) Ber. S 9,63 Gef. S 9,58

(Für eine Disulfosäure würde sich ergeben: 14,73% S.)

Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron und 6-Chlorbenzanthron

5 g Benzanthron-6-sulfosaures Natrium werden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure auf 95° erhitzt und unter Rühren langsam eine Lösung von 5 g Kaliumchlorat zutropfen gelassen. Nach einstündigem Rühren wird heiß filtriert, der Rückstand mit kochendem Wasser gewaschen.

Der getrocknete Rückstand ist ein bräunlich-gelbes Pulver, aus dem durch wechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig und Chlorbenzol rotgelbe Blättchen vom Schmp. 262—263° als schwerer löslicher Anteil erhalten werden.

0,1564 g Subst.: 0,1505 g AgCl.

C₁₇H₈OCl₂ (299) Ber. Cl 23,74 Gef. Cl 23,56

Der Mischschmelzpunkt mit Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron liegt bei 262—263°. Auch alle übrigen Eigenschaften stimmen gut überein.

Der leichter lösliche Anteil des obigen Gemisches schmilzt konstant bei 186—187°. Mischschmelzpunkt mit 6-Chlorbenzanthron 186—187°.

0,2468 g Subst.: 0,1343 g AgCl.

C₁₇H₉OCl (262,5) Ber. Cl 13,51 Gef. Cl 13,46