

60. Alfred Eckert: Über Dianthrachinonyl.

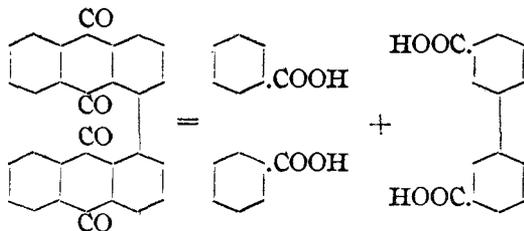
[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabt. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

Gelegentliche Versuche ergaben, daß Halogenderivate des 1.1'-Dianthrachinonyls sehr unbeständig gegen schmelzende Alkalien waren. Aus diesem Grunde wurde auch das Verhalten des 1.1'-Dianthrachinonyls gegen schmelzendes Kali selbst untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das 1.1'-Dianthrachinonyl schon bei 200° mit schmelzendem Kali sehr stürmisch unter Aufschäumen und Temperatursteigerung reagiert. Dies ist einigermaßen verwunderlich, da ja das Anthrachinon selbst gegen schmelzendes Kali ziemlich beständig ist¹⁾.

Erwärmt man einen Teil 1.1'-Dianthrachinonyl mit 10 Tln. Kalilauge und etwas Wasser im Nickeltiegel auf etwa 200°, so ist schon nach 15 Min. langem Erhitzen das Dianthrachinonyl verschwunden, und die Schmelze löst sich nahezu vollständig klar in Wasser mit schwach roter Farbe. Eine in Wasser unlösliche, äußerst geringe Menge einer braungelben Substanz wurde abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Dabei fielen die gebildeten Säuren als gelbe, harzartige Substanzen aus. Ein geringer Teil der Säuren bleibt in Wasser gelöst und läßt sich der sauren Flüssigkeit durch Äther entziehen.

Das erhaltene Säuregemisch läßt sich leicht zerlegen in eine bei 120° schmelzende Säure und eine erst über 300° schmelzende Säure. Die leicht lösliche Säure erwies sich als Benzoesäure, die schwerlösliche als die von Grieb beschriebene²⁾ Diphenyl-*m, m'*-dicarbonsäure. 0.1200 g der über 300° schmelzenden Säure verbrauchen 9.9 ccm alkohol. Lauge. Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 243.2, berechnet 242.15. Der Methyl-ester der erhaltenen Säure schmilzt bei 100°, in der Literatur ist der Schmelzpunkt des Esters zu 100—102° und zu 104° angegeben³⁾. Es verläuft also die Spaltung des Dianthrachinonyls im wesentlichen nach folgender Gleichung:



Die Spaltung des Dianthrachinonyls in dem Sinne, daß Benzoesäure und Diphenensäure entstehen, wurde auch beobachtet, doch ist die Diphenensäure selbst gegen schmelzendes Kali sehr unbeständig, und eine unter möglichst schonenden Bedingungen durchgeführte Kalischmelze des Dianthrachinonyls zeigt den charakteristischen Geruch des Fluorenon, welches ja bekanntlich beim Schmelzen der Diphenensäure mit Kalk entsteht.

¹⁾ siehe Graebe und Liebermann, A. 160, 129.

²⁾ B. 21, 983 [1888].

³⁾ B. 31, 2576 [1898]; A. 332, 72.

Im Anschluß an diese Versuche wurde auch das Verhalten des Helianthrons gegen schmelzendes Kali untersucht. Dabei zeigte sich, daß Helianthron durch schmelzendes Kali bei 200° kaum verändert wird, erst gegen 300° tritt Reaktion ein. Wenn Helianthron mit der 10-fachen Menge Kali auf 290° erhitzt wird und die Schmelze 2 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten wird, so ist das Helianthron vollständig verschwunden. Säuren wurden beim Aufarbeiten der Schmelze nicht beobachtet, und es zeigte sich, daß Helianthron im wesentlichen in Mesonaphthobianthron übergegangen ist. Dies läßt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol reinigen.

61. Alfred Eckert: Die Chlorierung des Helianthrons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landw. Fachabt. d. Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1924.)

Daß sich das Helianthron sehr leicht bromieren läßt, hat der Entdecker dieser Verbindung, R. Scholl¹⁾, bereits gezeigt. Chloride der Helianthrons sind auch bereits beschrieben, doch wurden alle diese Derivate aus chlorierten Dianthrachinonylen erhalten²⁾ und nicht durch direkte Chlorierung des Helianthrons.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Helianthron sehr leicht mit PCl_5 chlorieren läßt. Zu diesem Zwecke löst man 1 g Helianthron in 2,5 ccm POCl_3 und setzt dieser Lösung 5 g PCl_5 zu. Die Mischung wird 1 Stde. rückfließend gekocht. Die ursprünglich grüne Lösung wird rasch gelbbraun, färbt sich dann unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung braun und wird dickflüssig. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zersetzt, das Reaktionsprodukt durch Auskochen mit Wasser gereinigt und am besten aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise die neue Substanz in schönen, braunen Krystallnadeln.

0,2022 g Sbst.: 0,2976 g AgCl . — $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_6$. Ber. Cl 36,1. Gef. Cl 36,4.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß sich unter den beschriebenen Umständen ein Hexachlor-helianthron bildet. Dieses löst sich in H_2SO_4 mit schöner grüner Farbe, ganz ähnlich dem nicht substituierten Helianthron selbst. Die Substanz gibt mit Ammoniak und Zinkstaub oder mit Lauge und Natriumhydrosulfit eine grüne Küpe. Aus diesem Verhalten ergibt sich also, daß durch Phosphorpentachlorid die Sauerstoffatome des Helianthrons nicht alteriert worden sind.

Um die Konstitution des neuen Chlor-helianthrons näher zu klären, wurde eine Benzol-Lösung desselben längere Zeit belichtet. Dabei zeigt sich, daß die Substanz tagelang unverändert bleibt. Eckert und Tomaschek²⁾ haben gezeigt, daß chlorierte Bianthrone, die das Chlor in einer α -Stellung besitzen, durch Licht doch verändert werden, wenn man ihre Lösung in konz. Schwefelsäure belichtet. Löst man etwa 1 g des beschriebenen Chlor-helianthrons in 50 ccm konz. Schwefelsäure und setzt diese Lösung dem direkten Sonnenlichte aus, so beobachtet man sofort das Auftreten reichlicher Mengen Chlorwasserstoff, die erkenntlich sind an der starken Nebelbildung, der Reaktion mit Ammoniak usw. Nach und nach tritt auch ein schwacher,

¹⁾ B. 43, 1743 [1910].

²⁾ M. 39, 339.