

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. Scholl<sup>1)</sup>, bereits gezeigt. Chloride der Helianthrons sind auch bereits beschrieben, doch wurden alle diese Derivate aus chlorierten Dianthrachinonylen erhalten<sup>2)</sup> und nicht durch direkte Chlorierung des Helianthrons.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Helianthron sehr leicht mit  $\text{PCl}_5$  chlorieren läßt. Zu diesem Zwecke löst man 1 g Helianthron in 2,5 ccm  $\text{POCl}_3$  und setzt dieser Lösung 5 g  $\text{PCl}_5$  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  $\text{AgCl}$ . —  $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_6$ . 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 Tomaschek<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß chlorierte Bianthrone, die das Chlor in einer  $\alpha$ -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,

<sup>1)</sup> B. 43, 1743 [1910].

<sup>2)</sup> M. 39, 339.

aber deutlicher Geruch nach Chlor auf. Auch mit Jodkalium-Stärke-Kleister läßt sich in der über der Flüssigkeit befindlichen Atmosphäre Chlor nachweisen. Es gelang also bei diesem Chlor-helianthron, die Beobachtungen von Eckert und Tomaschek, die bei der Belichtung ihrer chlorierten Bianthrone weder Chlor noch Chlorwasserstoff nachweisen konnten, in dieser Richtung zu ergänzen. Läßt man die Probe einige Tage im starken Sonnenlichte stehen, so verschwindet nach und nach die grüne Färbung vollständig, und die Schwefelsäure färbt sich blaurot. Durch Wasser wird jetzt das Reaktionsprodukt als braunes, amorphes Pulver ausgefällt. Zur Reinigung wird dieses zunächst mehrmals mit Xylol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol zunächst kleine, gelbbraun gefärbte Nadelchen; wiederholt man das Umkrystallisieren, so wird die Substanz schließlich rein gelb.

0.2143 g Sbst.: 0.2364 g AgCl. —  $C_{20}H_8O_2Cl_4$ . Ber. Cl 27.4. Gef. Cl 27.3.

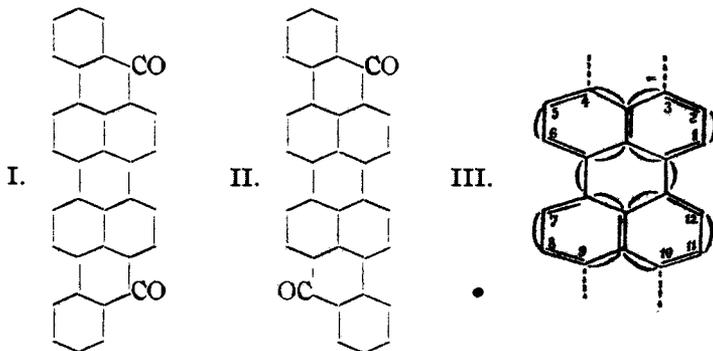
Es sind also durch die Belichtung 2 Atome Chlor abgespalten worden, unter Verwandlung des Hexachlor-helianthrons in ein Tetrachlor-mesonaphthobianthron. Letzteres erwies sich als das bereits von Eckert und Tomaschek beschriebene 4.5.4'.5'-Tetrachlor-mesonaphthobianthron, und ein Vergleich der schwefelsauren Lösung der erhaltenen Substanzen mit dem Originalpräparat ergab die völlige Identität der beiden Produkte. Aus dieser Überführung ergab sich auch die Konstitution des Hexachlor-helianthrons als 4.5.8.4'.5'.8'-Hexachlor-helianthron.

## 62. Alois Zinke, Franz Linner und Otto Wolfbauer: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (VII).

[Aus d. Organ.-chem. technol. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1924.)

Zu den interessantesten Küpenfarbstoffen der Indanthrenreihe gehören die aus 2 Mol. Benzanthron aufgebauten Farbstoffe der Dibenzanthrongruppe Violanthron (I) und Isoviolanthron (II). Die



Konstitution des Violanthrons ist durch die von Scholl und Seer<sup>1)</sup> aufgefundene Synthese aus 4.4'-Dibenzoyl-1.1'-dinaphthyl erwiesen. Für das Isoviolanthron ist eine durchsichtig verlaufende Bildungsweise bisher nicht bekannt.

<sup>1)</sup> R. Scholl und Chr. Seer, A. 394, 126 [1912], 398, 82 [1913].