

Zur Kenntnis des Mesonaphtobianthrone

Von

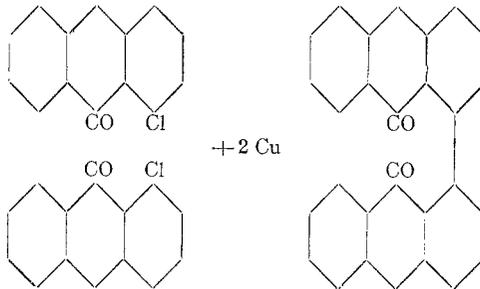
Alfred Eckert und Rudolf Tomaschek

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

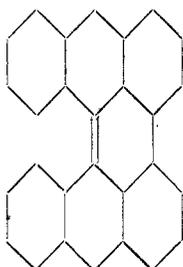
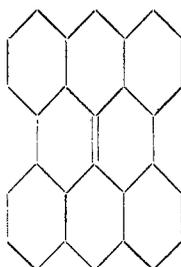
Bei der großen Zahl der möglichen Isomeren von Substitutionsprodukten des Mesonaphtobianthrone (3-Mono, 21-Di-substitutionsprodukte) erschien es uns als unrationell, derartige Derivate durch direkte Einführung von Substituenten in das Mesonaphtobianthrone darzustellen. Es war vielmehr angezeigt, zunächst auf synthetischem Wege Derivate herzustellen, in denen die Stellung der Substituenten durch die Art der Darstellung von vornherein bestimmt ist. Zu diesem Zwecke haben wir versucht, nach der zuerst von Scholl¹ angegebenen Synthese der Stammsubstanz zu arbeiten. An Stelle des von Scholl verwendeten 1-Jodanthrachinone haben wir nach Ullmann² das 1-Chloranthrachinone verwendet. Die Synthese verläuft dann folgendermaßen:



¹ B. 43, 1734 (1910).

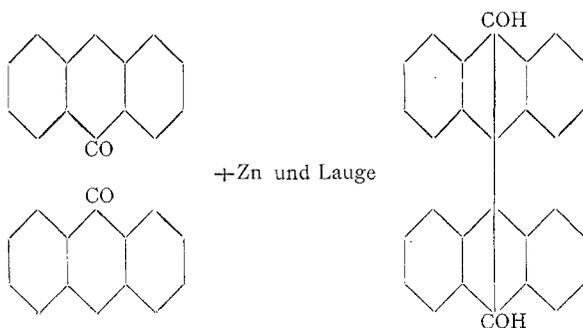
² B. 45, 689 (1912).

reduziert:

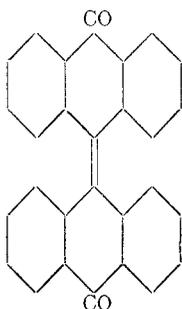
mit AlCl_3 oder belichtet:

Versucht man das 1-Chloranthrachinon bei dieser Reaktionsfolge durch α, α' -Dichloranthrachinone zu ersetzen, so zeigt sich, daß nur das 1, 4-Dichloranthrachinon analoge Reaktionsfähigkeit besitzt. Weder das 1, 5- noch das 1, 8-Dichloranthrachinon noch das 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon reagierten beim Verschmelzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol-lösung.¹ Dieses Verhalten ist bemerkenswert, da ja bekanntlich Substitutionsprodukte des 1-Chloranthrachinons schon mehrmals mit Erfolg zu analogen Synthesen verwendet worden sind.² Als Vereinfachung haben wir weiter die von H. Meyer, Bondy und Eckert³ beschriebene glatte Überführung des Mesobenzbianthrone in Mesonaphtobianthron durch die Wirkung des Lichtes empfunden. Auch bei den Derivaten des Mesobenzbianthrone gelang diese Überführung stets gut.

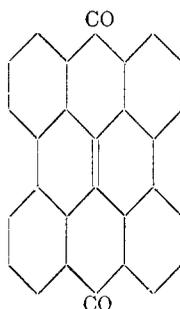
Als weiteren Weg für die Darstellung derartiger Substitutionsprodukte kam die H. Meyer'sche⁴ Darstellung des Mesonaphtobianthrone in Betracht. Bekanntlich verläuft diese Darstellung folgendermaßen:



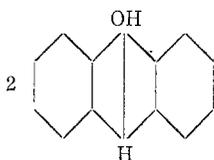
oxydiert:



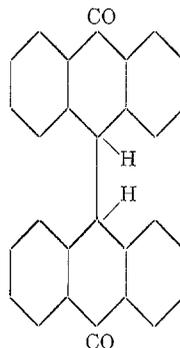
belichtet:



Bei dem Versuche, Halogenanthrachinon mit Zink und Lauge nach diesem Verfahren zu reduzieren, wurde stets Halogen abgespalten, so daß man keine reinen Produkte erhält. Wir haben uns daher zunächst die den Dianthranolen desmotropen Dihydrobianthrone dargestellt und diese dann durch Kochen mit Lauge enolisiert. Die Dihydrobianthrone konnten ihrerseits wieder stets leicht durch Oxydation der entsprechenden Anthranole nach dem Vorgange von Dimroth⁵ dargestellt werden:



oxydiert



Die Enolisierung gelingt bei den substituierten Produkten stets schwerer als bei der Stammsubstanz. Man verwendet

¹ Über weitere Versuche mit 1, 5- und 1, 8-Dichloranthrachinon soll demnächst berichtet werden.

² Ullmann, B. 45, 689 (1912), und D. R. P.

³ M. 33, 1451 (1913).

⁴ M. 30, 165 (1909), und M. 33, 1451 (1913).

⁵ B. 34, 223 (1901).

daher zweckmäßig einen großen Überschuß an Kalilauge. Die erhaltenen substituierten Dianthranole sind viel unbeständiger als das H. Meyer'sche Dianthranol. Schon Kochen mit Alkohol genügt, um sie wieder in die Ketoform umzulagern. Für die Oxydation ist es übrigens nicht notwendig, die freien Enole darzustellen, man kann direkt die alkoholische Enolisierungslauge in eine Persulfatlösung einfiltrieren, wobei das Oxydationsprodukt ausfällt. Die von H. Meyer, Bondy und Eckert beobachtete Ausscheidung eines sehr labilen grünen Zwischenproduktes bei der Oxydation haben wir nur in einem Falle deutlich beobachtet, nämlich bei der Oxydation des Dichlordianthranols aus 2-Chloranthrachinon. Wir haben auch beobachtet, daß die Oxydation manchmal schon durch den Luft-sauerstoff erfolgen kann. So erhielten wir durch Umkrystallisieren des bei der Enolisierung des 1, 4, 1', 4'-Tetrachlordihydrobianthrone ungelöst gebliebenen Rückstandes aus Nitrobenzol leicht das 1, 4, 1', 4'-Tetrachlorbianthron.

Durch Belichten der Bianthrone erhält man dann die zugehörigen Mesonaphtobianthrone. Eigentümlich verhalten sich bei der Belichtung jene Bianthrone, bei denen die Bildung des Mesonaphtalinringes nicht einfach durch Wasserstoffabspaltung stattfinden kann.

Belichtet man z. B. eine Lösung von 1, 4, 1', 4'-Tetrachlorbianthron in Nitrobenzol oder Xylollösung, so verändert sich die Substanz auch bei wochenlanger Belichtung nicht. Es tritt also weder Abspaltung von 2HCl oder von Wasserstoff und Chlor unter Bildung des Mesonaphtobianthrone ein noch Abspaltung von 2H unter Bildung des Tetrachlormesonobenzbianthrone. Ganz anders verhält sich die Substanz, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure gelöst belichtet. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die ursprünglich violette Lösung grün und dann wieder blaurot. Wir hofften, aus der grünen Lösung das Tetrachlormesonobenzbianthron isolieren zu können, doch gelang dies nicht, vielmehr ist in dieser grünen Lösung die Hauptmenge des Bianthrone noch unverändert und wird nach dem Verdünnen mit Wasser durch Krystallisieren aus Nitrobenzol leicht wieder rein erhalten. Läßt man die Belichtung Wochen hindurch andauern, so kann man dann aus dem durch

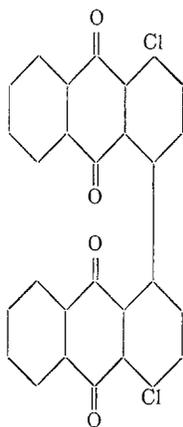
Wasser abgeschiedenen Reaktionsprodukte ein Dichlormesonaphtobianthron gewinnen. Es werden also durch die Belichtung sowohl 2 Atome Wasserstoff als auch 2 Atome Chlor abgespalten. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch festgestellt, daß sich eine Lösung von Bianthron in Schwefelsäure bei der Belichtung ganz analog verhält. Am besten belichtet man eine recht verdünnte Lösung. Diese färbt sich rasch grün und dann erst tritt die intensive rotgelbe Fluoreszenz des Mesonaphtobianthrone auf.

Experimenteller Teil.

α -Chlorderivate.

Behufs Darstellung eines 4, 4'-Dichlormesonaphtobianthrone wurde ausgegangen vom 1, 4-Dichloranthrachinon. Zur Gewinnung des

4, 4'-Dichlor-1, 1'-dianthrachinonyls



wurden 15 g von 1, 4-Dichloranthrachinon in 20 cm^3 Nitrobenzol mit 5 g Kupferpulver 9 Stunden rückfließend gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auskochen mit Alkohol von Nitrobenzol und dann durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und Ammoniak vom Kupfer befreit. Man erhält 12·5 g eines braunen, amorphen Produktes, welches aber noch stark verunreinigt ist. Die Reinigung macht

einige Schwierigkeiten. Man extrahiert zunächst mit Chlorbenzol und filtriert von einer geringen Menge Ungelöstem ab. Dann wird die Mutterlauge stark konzentriert und das ausfallende Produkt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die schwefelsaure Suspension mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt und gekocht. Durch diese Behandlung wird die Färbung des Produktes hellbraun. Zur weiteren Reinigung löst man dann noch zweimal aus Nitrobenzol um.

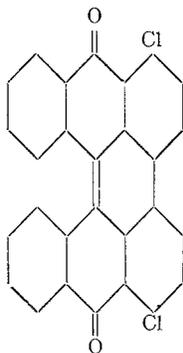
5·283 *mg* Substanz gaben 3·008 *mg* AgCl.

Cl gef. 14·1, ber. 14·7.

Hellgelbe Krystalle.

Das so erhaltene 4, 4'-Dichlor-1, 1'-dianthrachinonyl ist leichter löslich in Nitrobenzol als die anderen beschriebenen Dianthrachinonyle. Schwerer löst es sich in Chlorbenzol und Xylol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe.

4, 4'-Dichlormesobenzbianthron



wird aus dem vorbeschriebenen Dianthrachinonyl durch Reduktion mit Kupferpulver in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Man löst 5 g in 50 *cm*³ Schwefelsäure und fügt 5 g Kupferpulver zu.¹ Nach 20 Minuten langer Einwirkung bei 40° wird verdünnt und der filtrierte und getrocknete Niederschlag mit Chlorbenzol extrahiert. Zur Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um.

¹ Scholl und Mansfeld, B. 43, 1741 (1910).

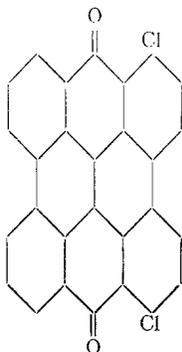
4·515 *mg* Substanz gaben 2·862 *mg* AgCl.

Cl gef. 15·7, ber. 15·7.

Gelbe, gelbbraune Nadelchen, schwer löslich in Chlorbenzol und Xylol, leicht in heißem Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich grün. Diese Lösung ist äußerst lichtempfindlich, so daß es nicht möglich war, ihr Absorptionsspektrum zu messen, da bei der Beleuchtung mittels Nernstlampe im Laufe weniger Minuten bereits weitgehende Farbänderung auftrat.

Durch Belichten einer Nitrobenzollösung mittels Sonnenlicht oder Quarzlampe erhält man das

4, 4'-Dichlormesonaphthobianthron.



Man reinigt das Rohprodukt durch Umlösen aus Nitrobenzol.

6·735 *mg* Substanz gaben 4·295 *mg* AgCl.

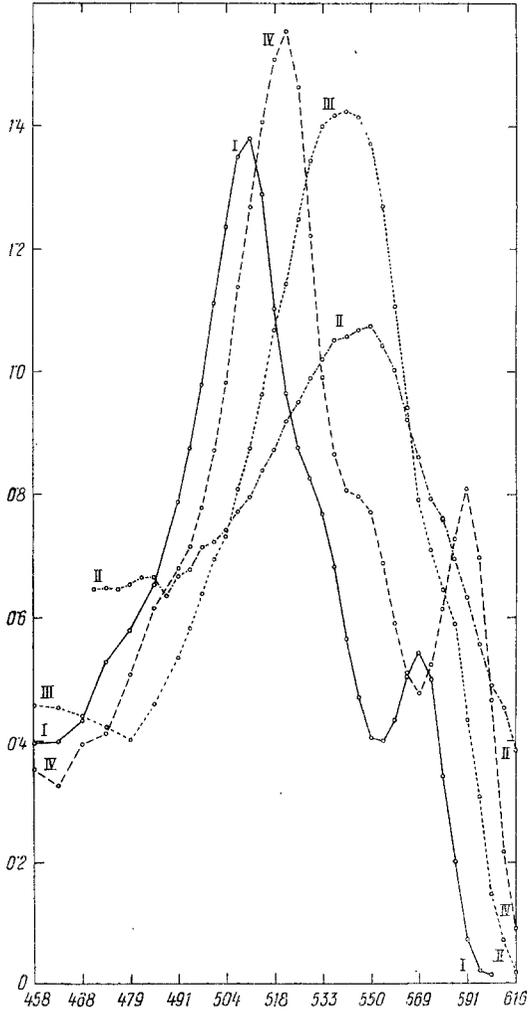
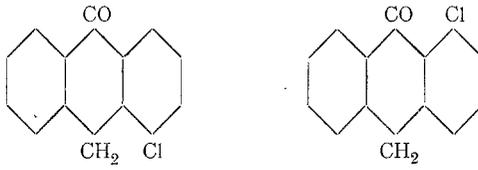
Cl gef. 15·8, ber. 15·8.

Gelbe Nadelchen, schwer löslich in Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauroter Farbe. Absorptionsspektrum dieser Lösung siehe Fig. 1, IV, und Fig. 3, III.

Zu demselben 4, 4'-Dichlormesonaphthobianthron kommt man auch, wenn man von 1-Chloranthrachinon ausgeht.

Reduktion von 1-Chloranthrachinon.

Diese kann entweder zum 1- oder zum 4-Chloranthron führen:



I Mesonaphthobianthron
 II 3,3-Dibrommesonaphthobianthron
 III 3,3-Dichlormesonaphthobianthron aus 1,3-Dichloranthrachinon über das Dianthrachinonyl
 IV " " " " " " " " " " " "

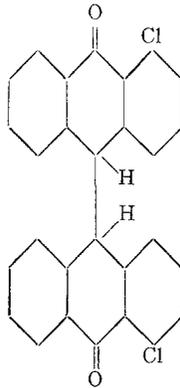
Fig. 1.

5 g 1-Chloranthrachinon, in 100 Teilen Schwefelsäure gelöst, wurden nach und nach mit 1·5 g Aluminiumbronze versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv violettrot. Nach dem Aufhellen gießt man in Wasser und kocht den Niederschlag mit angesäuertem Alkohol aus.

5·515 mg Substanz gaben 3·463 mg AgCl.
Cl gef. 15·5, ber. 15·5.

Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zur Oxydation löst man in Eisessig und versetzt heiß mit einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid in Wasser. Das

4, 4'-Dichlordihydrobianthron



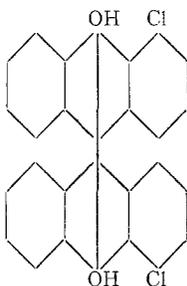
beginnt sich bereits in der Hitze abzuscheiden. Die angeführte Struktur der Verbindung ergibt sich aus der Überführung desselben in das 4, 4'-Dichlormesonaphthobianthron. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in weißen Schüppchen.

5·883 mg Substanz gaben 3·701 mg AgCl.
Cl gef. 15·5, ber. 15·6.

Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit grünelber Farbe. Bei 270° tritt starke Braunfärbung auf, ohne daß das Präparat schmilzt.

Die zugehörige Enolform, das

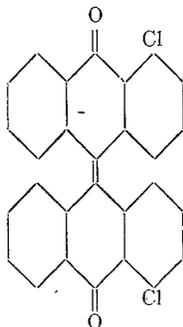
4, 4'-Dichlorbianthranol



wird erhalten, indem man 1 g 4, 4'-Dichlordihydrobianthron in 300 cm^3 Alkohol löst und mit viel überschüssiger, stark konzentrierter Kalilauge am Rückflußkühler kocht. Beim Eintropfen der roten Lösung in wässrige Salzsäure fällt das Enol in Form eines grünen Pulvers aus. Es ist noch unbeständiger als das weiter unten beschriebene 3, 3'-Dichlorbianthranol. In Äther löst es sich leicht auf.

Durch Persulfat wird es leicht zu

4, 4'-Dichlorbianthron



oxydiert. Man filtriert zu diesem Zwecke die alkoholische Enolisierungslauge direkt in eine wässrige Kaliumpersulfatlösung ein, wobei sofort das Oxydationsprodukt ausfällt. Dieses wird aus Nitrobenzol umgelöst.

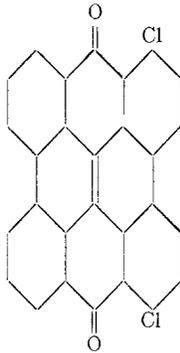
5·173 mg Substanz gaben 3·238 mg AgCl.

Cl gef. 15·5, ber. 15·6.

Grünelbe Krystalle, schwer löslich in Xylol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Die Lösungen färben sich beim Erhitzen nicht grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schön blauer Farbe. Spektrum Fig. 4, II.

Die Bildung des Mesonaphtalinringes unter Einwirkung des Lichtes erfolgt sehr leicht. Schon aus diesem Umstande kann man schließen, daß die Chloratome nicht in den Stellungen 1, 4' oder 1, 8' stehen, sondern in 4, 4'.

4 4'-Dichlormesonaphtobianthron



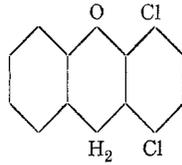
wird am besten durch Belichtung der Xylollösung erhalten. Das Rohprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

5·612 mg Substanz gaben 3·579 mg AgCl.

Cl gef. 15·8, ber. 15·8.

Gelbe Nadelchen. Aussehen, Löslichkeit in Nitrobenzol und vor allem der Vergleich der Absorptionsspektren siehe Fig. 2, II, und Fig. 3, II, respektive Fig. 1, IV, und Fig. 3, III bestätigen die Identität dieser Substanz mit der oben beschriebenen.

Aus den im theoretischen Teile angeführten Gründen schien es von Interesse, ein Bianthron zu belichten, bei dem die Bildung des Mesonaphtobianthrone durch einfache Wasserstoffabspaltung nicht möglich ist. Zu diesem Zwecke diente als Ausgangsmaterial das 1, 4-Dichloranthrachinon.

1, 4-Dichloranthron

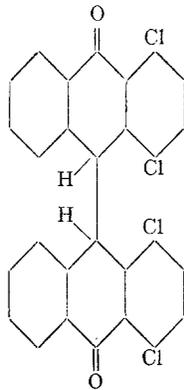
wurde wie oben beschrieben dargestellt. Die Reduktionsflüssigkeit färbt sich auch hier zunächst intensiv violett. Man erhält aus 20 g 1, 4-Dichloranthrachinon 19 g des Anthrons.

5·816 mg Substanz gaben 6·328 mg AgCl.

Cl gef. 26·9, ber. 27·0.

Schöne, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 136 bis 138°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Das daraus in analoger Weise wie früher hergestellte

1, 4, 1', 4'-Tetrachlordihydrobianthron

schmilzt unter starker Zersetzung bei 250°.

4·879 mg Substanz gaben 5·365 mg AgCl.

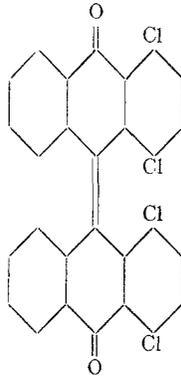
Cl gef. 27·2, ber. 27·1.

Weißer Kristalle, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. In Schwefelsäure schwer mit gelber Farbe löslich.

Bei der Enolisierung blieb ein ziemlich großer Teil ungelöst zurück. Durch Umkrystallisieren dieses Rückstandes aus Nitrobenzol gelangt man zu schönen, gelben Täfelchen, die sich in Schwefelsäure dunkelrotviolett lösen. Diese Substanz ist

identisch mit dem durch Oxydation des Enols mit Persulfat erhaltenen

1, 4, 1', 4'-Tetrachlorbiantanon.



6·327 mg Substanz gaben 6·980 mg AgCl.

Cl gef. 27·3, ber. 27·2.

Gelbe Täfelchen. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol und Chlorbenzol. Spektrum der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure siehe Fig. 5, I. Auch bei diesem Derivat nehmen die Lösungen in Xylol in der Hitze keine grüne Farbe an.

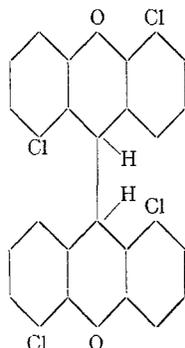
Wie schon eingangs erwähnt, bleibt eine Lösung dieses Biantrons in Xylol oder Nitrobenzol auch bei monatelanger Belichtung unverändert. Belichtet man aber eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, so tritt bald Grünfärbung auf, die nach und nach wieder verschwindet, indem die Flüssigkeit sich rotviolett färbt. Nach einigen Monaten Sonnenbestrahlung wurde mit Wasser verdünnt. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurden schließlich kleine, gelbe Nadelchen erhalten. Die Substanz enthielt aber geringe Mengen Schwefel. Wurde auch bei der Analyse kein gutstimmender Wert erhalten, so zeigt die Chlorbestimmung doch, daß 2 Atome Chlor abgespalten wurden.

7·548 mg Substanz gaben 4·410 mg AgCl.

Cl gef. 14·5, ber. 15·8.

Die Färbung der Schwefelsäurelösung ist etwas gelbstichiger als die des vorher beschriebenen 4, 4'-Dichlormesonaphtobianthrone. Spektrum siehe Fig. 3, IV.

Derivate aus 1, 5-Dichloranthrachinon.

1, 5, 1', 5'-Tetrachlordihydrobianthron

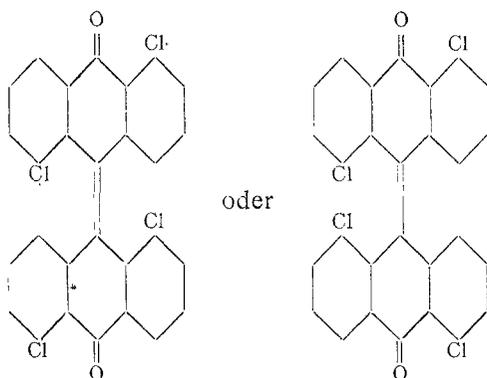
Aus 1, 5-Dichloranthron mit Eisenchlorid.

6·139 mg Substanz gaben 6·723 mg AgCl.

Cl gef. 27·1, ber. 27·1.

Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Weiße Krystalle.

Das

1, 5, 1', 5'-(4, 8')-Tetrachlorbianthron.

wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt.

6·644 mg Substanz gaben 7·326 mg AgCl.

Cl gef. 27·3, ber. 27·2.

Gelbe Täfelchen; schwer löslich in Xylol, Chlorbenzol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefel-

säure löst violettrot. Spektrum Fig. 5, II. In organischen Lösungsmitteln gelöst, bleibt auch dieses Bianthron im Lichte unverändert. In konzentrierter Schwefelsäure reagiert es langsamer als das 1, 4, 1', 4-(5', 8')-Tetrachlorbianthron.

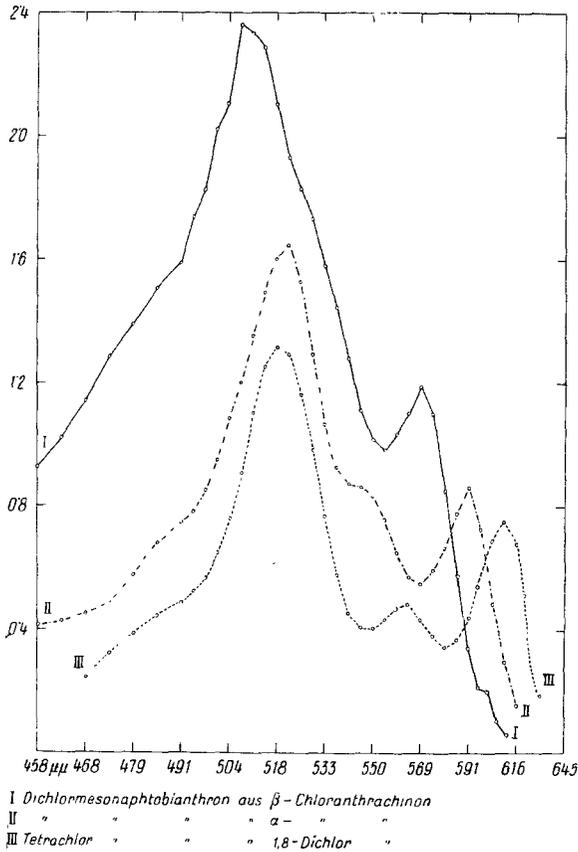


Fig. 2.

Aus der schwefelsauren Lösung wurde nach monatelangem Belichten das entsprechende

Mesonaphtobianthron

mit Wasser gefällt, das aber trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht ganz rein erhalten werden konnte. Spektrum Fig. 3, I.

Derivate aus 1, 8-Dichloranthracinon.

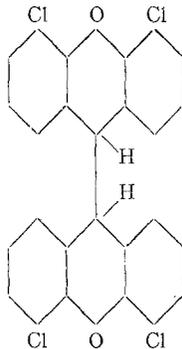
1, 8-Dichloranthron.

Die Reduktionsflüssigkeit färbt sich stark braun und wird dann grün.

7·454 *mg* Substanz gaben 8·146 *mg* AgCl.

Cl gef. 27·0, ber. 27·0.

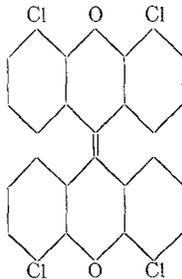
Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 115°.

4, 5, 4', 5'-Tetrachlordihydrobianthron.

Weißer Kristalle, schwer löslich in Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Beim Erhitzen bis 280° unverändert.

4·912 *mg* Substanz gaben 5·352 *mg* AgCl.

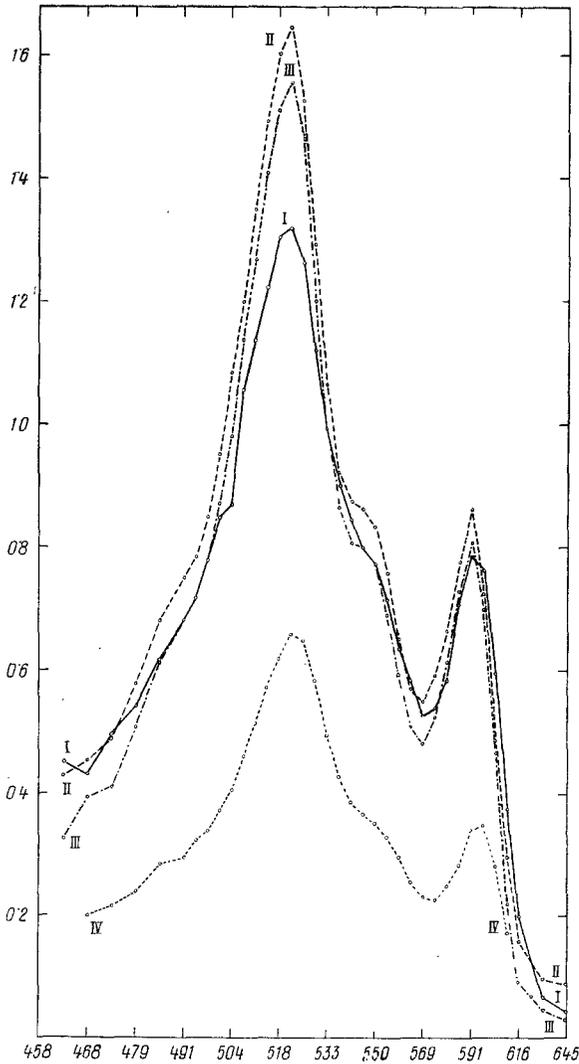
Cl gef. 27·0, ber. 27·1.

4, 5, 4', 5'-Tetrachlorbianthron.

5·905 *mg* Substanz gaben 6·517 *mg* AgCl.

Cl gef. 27·3, ber. 27·2.

Schwach gelbe Krystalle, schwer löslich in Chlorbenzol, Xylol, leicht in Nitrobenzol. In Schwefelsäure schwer mit violetter Farbe. Spektrum Fig. 5, III.

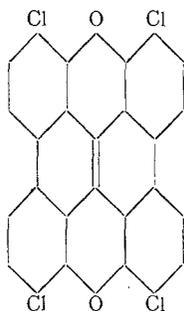


I Dichlormesonaphtobianthron aus 1,5-Dichloranthracinon
 II " " " " α -Chlor-anthracinon
 III " " " " 1,4-Dichlor-anthracinon über das Dianthracinonyl
 IV " " " " 1,4- " " " " Bianthron (1/4 verkleinert.)

Fig. 3.

Durch Belichten seiner Nitrobenzollösung entsteht leicht das

4, 5, 4', 5'-Tetrachlormesonaphtobianthron.



Aus dieser leichten Bildung folgt auch die angegebene Konstitution.

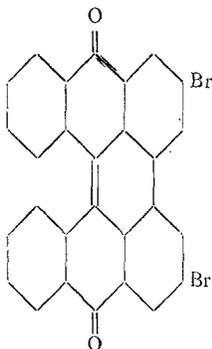
4·695 mg Substanz gaben 5·206 mg AgCl.

Cl gef. 27·4, ber. 27·4.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in heißem Nitrobenzol und fällt beim Erkalten in kleinen, gelben Nadelchen aus. In Schwefelsäure löst es sich schwer mit violetter Farbe. Spektrum Fig. 2, III.

Bromderivate.

3, 3'-Dibrommesobenzbiantbron



wurde aus 3, 3'-Dibrom-1, 1'-dianthrachinonyl durch Reduktion mit Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

7·578 mg Substanz gaben 5·295 mg AgBr.

Br gef. 29·7, ber. 29·6.

Rotgelbes Krystallpulver, schwer löslich in Xylol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich grün.

Spektrum Fig. 6, II.

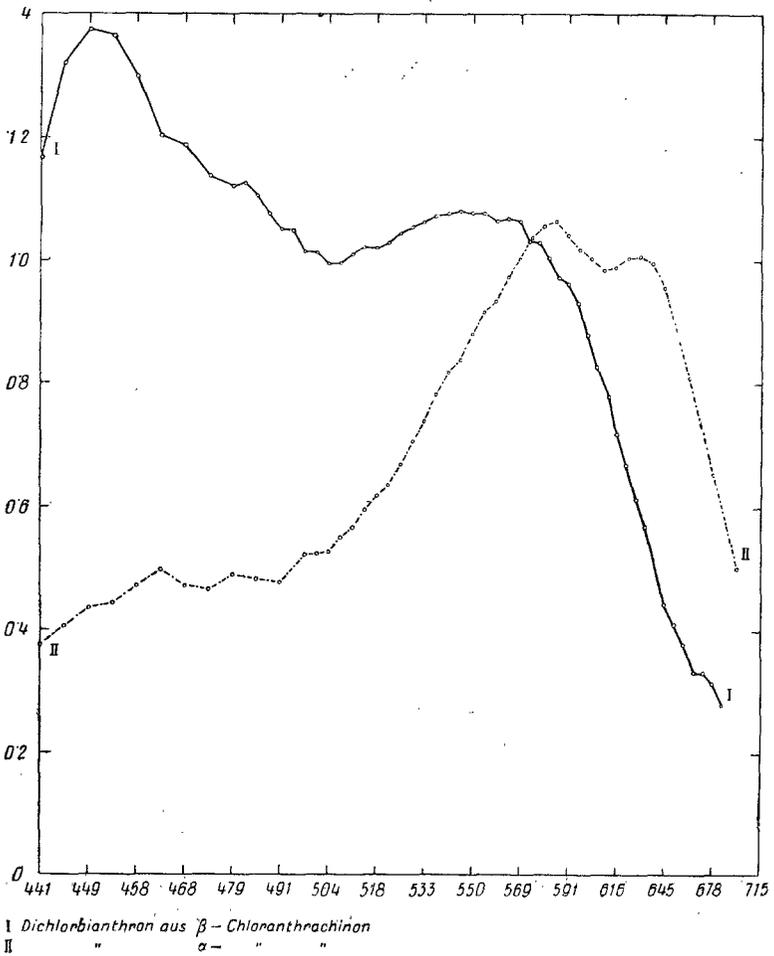
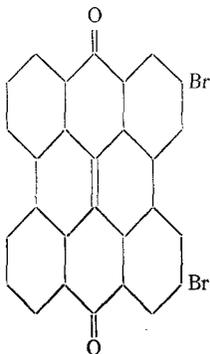


Fig. 4.

Zur Darstellung des

3, 3'-Dibrommesonaphthobianthrons



wurde das in Xylol gelöste 3, 3'-Dibrommesobenzbianthron bei Siedehitze belichtet. Die abgeschiedenen Kryställchen wurden aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

6·631 mg Substanz gaben 4·633 mg AgBr.

Br gef. 29·7, ber. 29·7.

Hellgelbes Pulver, in Nitrobenzol auch in der Siedehitze nicht leicht löslich. In Schwefelsäure blaurote, nicht fluoreszierende Färbung. Spektrum Fig. 1, II.

β-Chlorderivate.

1, 3-Dichloranthrachinon.

Das Dichloranthracentetrachlorid von Hammerschlag¹ spaltet beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge 2 Moleküle Salzsäure ab unter Bildung eines Tetrachloranthracens. Nach K. H. Meyer² ist dieses das 1, 3, 9, 10-Derivat. Das daraus durch Oxydation erhaltene Dichloranthrachinon hält derselbe Autor für das 1, 3-Derivat, da es verschieden ist von allen anderen bereits bekannten Dichloranthrachinonen. Für diese Annahme wurde nun in folgendem der direkte Beweis erbracht durch Überführung dieses Dichloranthrachinons in das von Ullmann³ dargestellte 1, 3-Diphenoxy-anthrachinon.

¹ B. 19, 1106 (1886).

² Ann. 396, 172 (1913).

³ Ber. 49, 2162 (1916).

2·8 g Dichloranthrachinon, 20 g Phenol, 3 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferbronze werden 2 Stunden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Alkohol wird mit Natronlauge alkalisch ge-

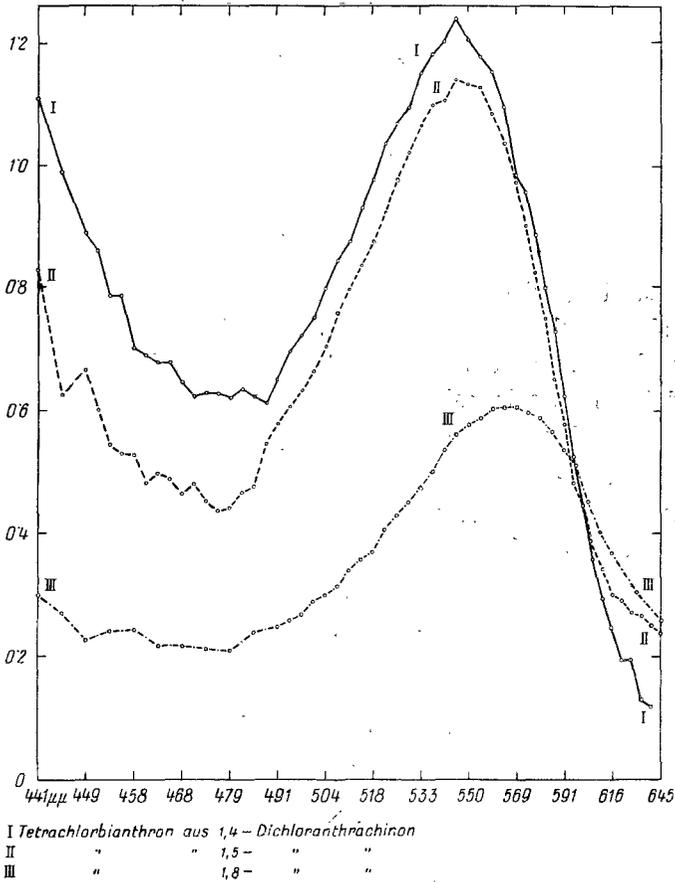
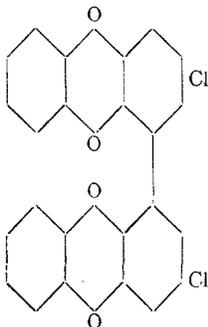


Fig. 5.

macht und der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man die schönen, gelben, von Ullmann beschriebenen Nadeln vom Schmelzpunkt 167°. Die Ausbeute ist ebensogut wie bei der Verwendung von 1, 3-Dibromanthrachinon,

Zur Überführung dieses Dichloranthrachinons in das

3, 3'-Dichlor-1, 1'-Dianthrachinonyl



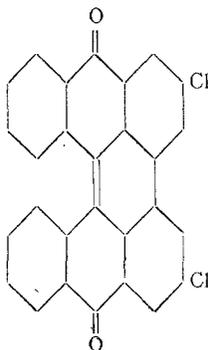
wurden 14 g Dichloranthrachinon in 20 cm^3 Nitrobenzol mit 5 g Kupferpulver 9 Stunden lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verdünnt und das Reaktionsprodukt nochmals mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Entfernen des Kupfers blieben 10·5 g Rohprodukt, das zur weiteren Reinigung aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde.

5·513 mg Substanz gaben 3·271 mg AgCl.

Cl gef. 14·7, ber. 14·7.

Schöne, grüngelbe Nadeln; schwer löslich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln, leicht in heißem Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

3, 3'-Dichlormesobenzbianthron



wird dargestellt durch Reduktion mittels Cu in konzentrierter Schwefelsäure, wie oben beschrieben. Der filtrierte und ge-

trocknete Niederschlag wird mit Chlorbenzol extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich gelbbraune Krystalle aus, die nochmals aus Chlorbenzol oder Xylol umgelöst wurden.

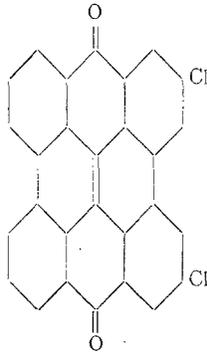
4·259 *mg* Substanz gaben 2·627 *mg* AgCl.

Cl gef. 15·3, ber. 15·7.

Dunkelorange gelbe Krystalle, leicht löslich in heißem Chlorbenzol und Xylol, schwerer in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Spektrum Fig. 6, I.

Durch Belichten einer Xylollösung erhält man das

3, 3'-Dichlormesonaphtobianthron.



Die Bildung desselben ist schon nach einigen Tagen beendet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelben Nadelchen aus, die zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden.

6·231 *mg* Substanz gaben 3·933 *mg* AgCl.

Cl gef. 15·6, ber. 15·8.

Gelbe Nadelchen, schwer löslich in kaltem Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit blauroter Farbe. Spektrum Fig. 1, III.

Die Lösungen der substituierten Mesonaphtobianthrone in Schwefelsäure fluoreszieren bedeutend schwächer als die der Stammsubstanz.

Durch die in der Einleitung angegebene Reaktionsfolge wurde nun versucht, ausgehend vom 2-Chloranthrachinon zu demselben Dichlormesonaphtobianthron zu gelangen.

Das erhaltene Produkt erwies sich jedoch verschieden von dem eben beschriebenen

2-Chloranthron.

Reduktion wie oben angegeben. Die starke, sich braun färbende Flüssigkeit wird nach dem Aufhellen mit Wasser verdünnt, der filtrierte Niederschlag mit angesäuertem Alkohol behandelt. Beim Erkalten gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 115 bis 120° unter leichter Bräunung.

4·976 *mg* Substanz gaben 3·070 *mg* AgCl.
Cl gef. 15·3, ber. 15·5.

Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, mit gelber Farbe in Schwefelsäure. Versucht man aus Alkohol umzukristallisieren, so steigt der Schmelzpunkt auf über 170°. Es ist dann auch schon die Hauptmenge zu dem entsprechenden Dichlordihydrobianthron oxydiert.

Das

3, 3' (3, 2')-Dichlordihydrobianthron

erhält man viel zweckmäßiger, indem man eine Lösung des 2-Chloranthrons in Eisessig mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Eisenchlorid versetzt.

Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert.

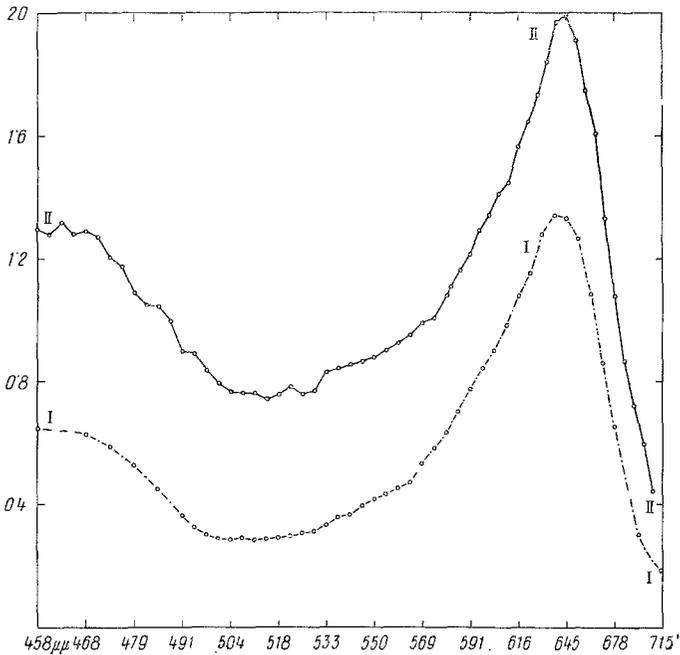
6·920 *mg* Substanz gaben 3·883 *mg* AgCl.
Cl gef. 15·3, ber. 15·6.

Weißes, silberglänzendes Krystallpulver, Schmelzpunkt 240° unter starker Bräunung. Schwer löslich in heißem Alkohol, in Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

3, 3'-(3, 2')-Dichlorbianthranol.

Enolisierung wie früher beschrieben. Beim Einfiltrieren in verdünnte Salzsäure fällt ein grünlicher Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

Da es sich zeigte, daß diese Substanz schon durch kurzes Kochen mit Alkohol wieder ketisiert wird, wurde der noch feuchte Niederschlag in Äther gelöst, die Lösung von etwas unverändertem Dichlordihydrobianthron abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Dabei scheidet sich ein krystallinischer, gelblichgrüner Niederschlag ab, der auf Ton abgepreßt wird.



I 3,3'-Dichlormesobenzbianthron

II 3,3'-Dibrommesobenzbianthron

Fig. 6.

Auf diese Weise kann man die Substanz reinigen, doch mußten weitere Reinigungsversuche wegen der leichten Veränderlichkeit der Substanz unterlassen werden.

4·674 mg Substanz gaben 2·827 mg AgCl.

Cl gef. 15·0, ber. 15·6.

Grüngelbes, krystallinisches Pulver. In kalter, wässriger Lauge leicht mit braunroter Farbe löslich. Leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol. Die Lösung fluoresziert stark grün,

Zwecks Herstellung des entsprechenden

Dichlorbiantrons

wurde die alkoholische Enolisierungslauge direkt in eine wässrige Lösung von Kaliumpersulfat einfiltriert. Das zunächst abgeschiedene grüne Produkt wird sehr bald hellgelb. Man reinigt es am besten durch Umlösen aus Xylol. Die Lösung ist in der Hitze grün und scheidet beim Erkalten ein gelbes Krystallpulver ab.

5·436 mg Substanz gaben 3·434 mg AgCl.

Cl gef. 15·6, ber. 15·6.

Das Dichlorbiantron ist ziemlich löslich in heißem Xylol, Chlorbenzol und Eisessig, leicht löslich in Nitrobenzol. Spektrum der Schwefelsäurelösung Fig. 4, I.

Die Konstitution der Substanz ist unsicher, da das Chlor in 3, 3'-; 3, 2'-; 3, 6'; oder 3, 7'- stehen kann.

Belichtet man eine Lösung dieses Dichlorbiantrons in Benzol, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein orange-farbiges Pulver ab. Man belichtet so lange, bis beim Kochen der Lösung keine Grünfärbung mehr auftritt. Zur Reinigung wird das entstandene

(3, 6'-) Dichlormesonaphtobianthron

aus Nitrobenzol umgelöst.

5·929 mg Substanz gaben 3·807 mg AgCl.

Cl gef. 15·9, ber. 15·8.

Die Substanz löst sich in der Hitze leicht in Nitrobenzol und krystallisiert in gelben Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit blauroter Farbe, gelbstichiger als die des 3, 3'-Dichlormesonaphtobianthrons. Spektrum Fig. 2, I.

Da die Bildung einer symmetrischen Substanz wahrscheinlicher ist, so ist es wohl das 3, 6'-Derivat.