

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen**

**Neovius, Werner**

**1908**

II. Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des Flavanthrens

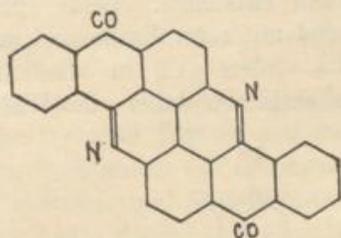
[urn:nbn:de:bsz:31-276198](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276198)

II. Ueber zwei neue Reduktionsprodukte des  
Flavanthrens.

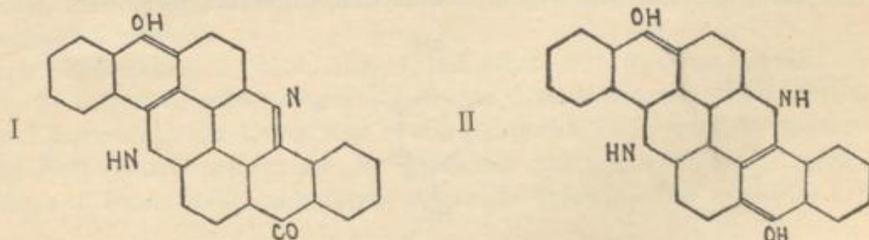


Im Anschluss an die Untersuchungen über Flavanthren<sup>1)</sup> sind von Herrn Prof. Dr. R. Scholl auch mehrere Reduktionsprodukte dieses Farbstoffs dargestellt worden. Die nähere Untersuchung zweier, durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erhaltener Reduktionsprodukte wurde mir anvertraut, und wird über das Ergebnis der Arbeit im Folgenden berichtet.

Dem Flavanthren, das bekanntlich u. a. beim Erhitzen von  $\beta$ -Amidoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol entsteht, kommt nach den Untersuchungen von Scholl, Holdermann und Mansfeld folgende Konstitutionsformel zu



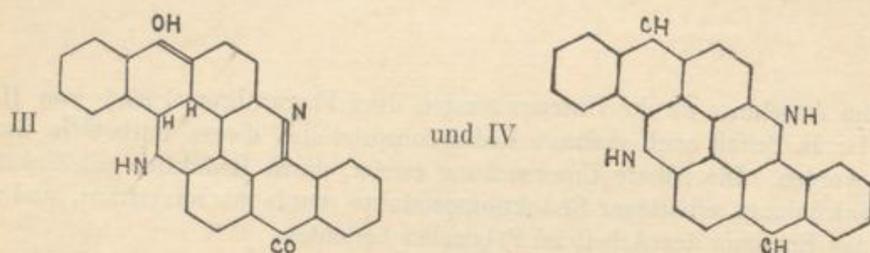
die durch eine eindeutige Synthese bewiesen werden konnte. Bei gelinder Reduktion des Flavanthrens mit alkalischen Mitteln entstehen, wie Scholl und Holdermann<sup>2)</sup> in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit gezeigt haben, zwei sehr luftempfindliche Reduktionsprodukte von folgender Konstitution



<sup>1)</sup> B. 40. 1696 (1907).

<sup>2)</sup> Von Herrn Prof. Dr. R. Scholl freundlichst mitgeteilt.

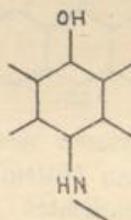
deren erstes sich mit blauer, das zweite mit brauner Farbe in wässrigen Alkalien löst. Bei der Reduktion mit sauren Mitteln (Jodwasserstoffsäure und Phosphor) bilden sich je nach der Temperatur 2 davon verschiedene Produkte, denen folgende Formeln zuzuschreiben sind:



Ein Teil dieser Verbindungen tritt zunächst in Form von Hydraten auf.

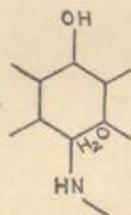
Verschieden von diesen Reduktionsprodukten sind die von mir untersuchten 2 Verbindungen, die durch energischere Behandlung von Flavanthren mit alkalischen Reduktionsmitteln entstehen. Beide spalten beim Erhitzen gegen  $160^\circ$  1 Mol  $H_2O$  ab und sind mit roter Farbe und prachtvoller Fluoreszenz, die eine (V) in wässrigem, die andere (VI) in alkoholischem Alkali löslich. Die anhydrischen Verbindungen enthalten daher aller Wahrscheinlichkeit nach einen

Amidophenolkern,



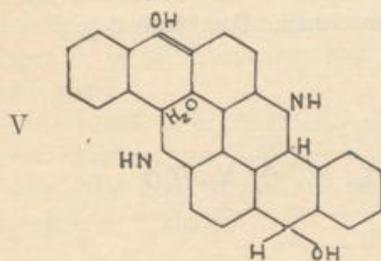
wie die oben formulierte

Verbindung I, an den zugleich in den Hydraten die Wassermolekel gebunden ist:

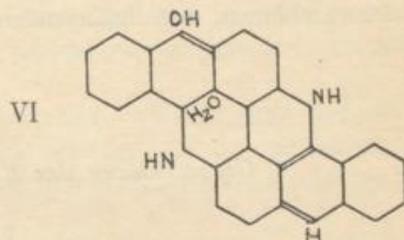


Produkt V verliert bei  $300^\circ$  eine zweite Mol. Wasser unter Uebergang in Produkt VI. Ausserdem liefert sie mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali

leicht Flavanthren, während sich Produkt VI nur schwer und unvollkommen zu Flavanthren oxydieren lässt. Aus diesen Tatsachen ergeben sich unter Berücksichtigung der empirischen Zusammensetzung folgende Konstitutionsformeln für die beiden Produkte V u. VI:



$C_{28} H_{18} O_2 N_2 \cdot H_2O$  (Körper A)



$C_{28} H_{16} ON_2 \cdot H_2O$  (Körper B)

*Darstellung der neuen Reduktionsprodukte.*

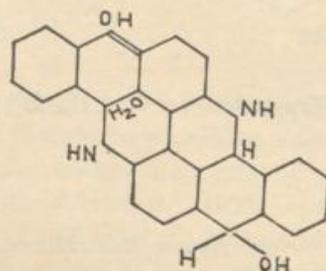
10 g Flavanthren wurden in Wasserstoffgefülltem Kolben mit 400 ccm doppeltnormaler Natronlauge, 200 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub versetzt und unter beständigem Schütteln  $\frac{3}{4}$  Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt, dann der Niederschlag absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit siedend heiss, ohne Ausschluss der Luft, durch verschiedene grosse Faltenfilter unter möglichst scharfem Dekantieren in überschüssige verdünnte Essigsäure filtriert. Es entsteht in der Essigsäure sofort ein blauer Niederschlag (A). Der zinkhaltige Rückstand (B) wurde mit siedend heisser verdünnter Natronlauge extrahiert, bis das Filtrat nicht mehr rot war. Die roten Waschwasser können mit Ausnahme des ersten, das man gleichfalls in die verdünnte Essigsäure filtriert, vernachlässigt werden.

Der Niederschlag A wird filtriert, gründlich mit Wasser, Alkohol (worin sich etwas löst) und Aether ausgewaschen und über Nacht auf Thon getrocknet. Da der Körper noch zinkhaltig war, wurde er nochmals in siedend heisser verdünnter Natronlauge gelöst und in verdünnte Essigsäure filtriert. Nach dem Trocknen auf Thon, blaue, metallisch glänzende Brocken. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Der Rückstand B wurde mit 10-prozentigem, methylalkoholischem Kali ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr rot war. Aus dem Filtrate scheidet sich das Kaliumsalz fast sofort aus, auch wenn die Lösung mit Wasser verdünnt

wird. Nur beim Verdünnen mit sehr viel Alkohol bleibt die Lösung klar. Die methylalkoholische Lösung wurde deshalb direkt in verdünnte Essigsäure durch ein grosses Faltenfilter filtriert, wobei sich der Körper B als ein blauer Niederschlag ausscheidet. Man filtriert ab, wäscht gut mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Aether nach und trocknet den Niederschlag auf Thon. Er wird so in schwarzblauen, metallglänzenden Brocken gewonnen. Ausbeute 3 g.

*Untersuchung des Körpers A.  $C_{28}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$*



Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei  $50^\circ$ , dann bei  $160^\circ$  auf konstantes Gewicht gebracht.

Eine zwischen diesen Temperaturen ausgeführte Wasserbestimmung gab:

1.0698 g Subst.:	0.0485 g $H_2O$
$C_{28}H_{18}O_2N_2(H_2O)$ -Ber.	4.16% $H_2O$
Gef.	4.62%

Verbrennung der bei  $160^\circ$  getrockneten Substanz:

I.	0.1205 g Subst.:	0.3577 g $CO_2$ ,	0.0513 g $H_2O$
II.	0.1306 g Subst.:	0.3860 g $CO_2$ ,	0.0510 g $H_2O$

Verbrennung der bei  $200^\circ$  getrockneten Substanz:

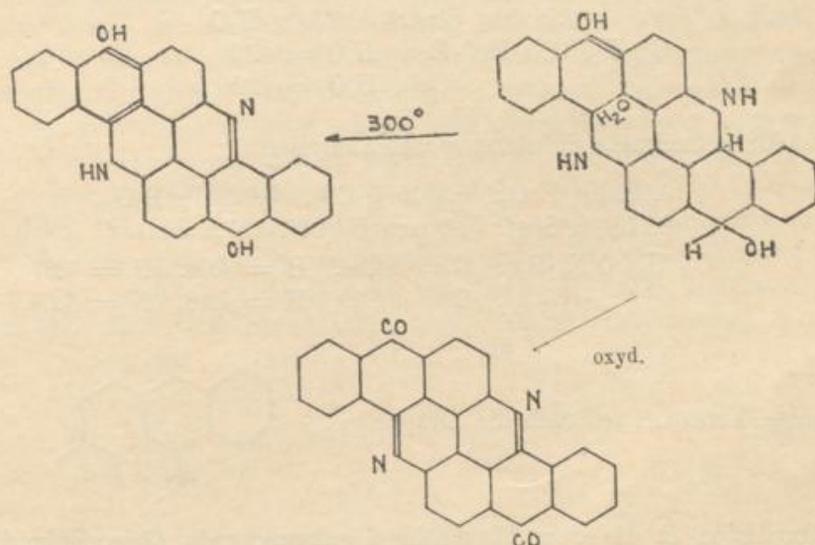
III.	0.1111 g Subst.:	0.3315 g $CO_2$ ,	0.0426 g $H_2O$
IV.	0.1447 g Subst.:	8,6 ccm N ( $21^\circ$ , 758.5 mm).	

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ -Ber.	C = 81.16	H = 4.35	N = 6.76
I, II. Gef.	C = 80.96, 80.61	H = 4.74, 4.35	
III, IV.	C = 81.38	H = 4.26	N = 6.75

Für einen Körper dieser Art, der nicht durch Krystallisation gereinigt worden ist, darf wohl die Uebereinstimmung der Analysen mit der Theorie für  $C_{28} H_{18} O_2 N_2$  als genügend erachtet werden.

Durch 2-stündiges Erhitzen im Kohlensäurestrom auf  $300^\circ$  spaltet der Körper Wasser ab und geht in den Körper B über. Er ist nämlich nun in wässrigem Alkali vollkommen unlöslich geworden, löst sich dagegen, wie der Körper B, in alkoholischem Kali mit einer wundervoll leuchtenden, blutroten Fluorescenz.

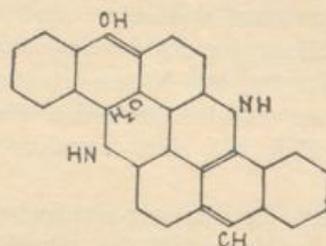
Oxydiert man anderseits die wässrig-alkalische Lösung des Körpers A durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff, so scheidet sich ein gelblichbrauner Niederschlag aus, der sich in seinen küpenden und färbenden Eigenschaften wie Flavanthren verhält,



0.5 g des Körpers A wurden in der Siedehitze in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Luft (12 St.) dann von reinem Sauerstoff (12 St.) in die siedende Lösung oxydiert. Das ausgeschiedene Flavanthren wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und aus Chinolin umkrystallisiert. Für die Analyse wurde bei  $250^\circ$  getrocknet.

0.1097 g Subst.:	0.3295 g $CO_2$ ,	0.0340 g $H_2O$
$C_{28} H_{18} O_2 N_2$ Ber.	C = 82.35,	H = 2.94
	Gef. C = 81.91,	H = 3.44

Untersuchung des Körpers B.  $C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$



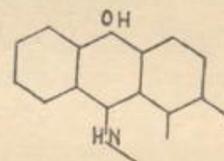
Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei  $50^\circ$ , dann bei  $160^\circ$  getrocknet. Eine hierbei ausgeführte Wasserbestimmung gab:

0.7905 g Subst.:	0.0330 g $H_2O$
$C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$ -Ber.	$H_2O = 4.17$
Gef.	$H_2O = 4.35$

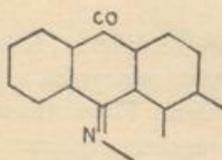
Die bei  $160^\circ$  getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1296 g Subst.:	0.4015 g $CO_2$ ,	0.0498 g $H_2O$
0.1731 g Subst.:	11 ccm N ( $24^\circ$ , 757,5 mm)	
$C_{28}H_{16}ON_2$ -Ber.	C = 84.84,	H = 4.04, N = 7.07
Gef.	C = 84.49,	H = 4.18, N = 7.09

Einige Versuche, lediglich die Gruppe



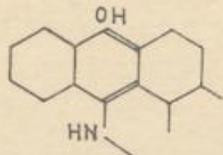
durch Oxydation in die dem Flavanthren entsprechende Chinononimidgruppe



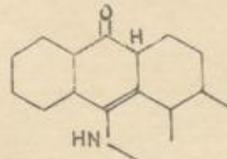
überzuführen, scheiterten. In siedender, wässrig

alkalischer Suspension wird der Körper auch durch 14-stündiges Lufteinleiten nicht verändert, und ebensowenig wird er in mit Alkohol stark verdünnter methylalkoholischer Lösung, auch nicht durch andauerndes Lufteinleiten, oxydiert.

Die Widerstandsfähigkeit der *wässrig alkalischen* Suspension dürfte, abgesehen von physikalischen Ursachen, darauf beruhen, dass die Sauerstoffhaltige Gruppe hier nicht in der luftempfindlichen Enol-, sondern in einer unempfindlichen Ketoform vorliegt:



Enolform.



Ketoform.

Die Widerstandsfähigkeit der *alkoholisch-alkalischen* Lösung darauf, dass alkoholisches Kali bei Siedehitze bei diesen Substanzen selbst als Reduktionsmittel und daher der Oxydation entgegen wirkt. Oxydiert man dagegen die letzterwähnte Lösung mit Ferricyankalium, so bekommt man einen olivgrünen Körper, der etwas Flavanthren enthält und der Verbrennung nach aus einer Mischung von wenig Flavanthren mit einem Hydrat des gewünschten Oxydationsproduktes besteht. Durch Extraktion mit Xylol lässt sich der letzterwähnte Körper vom Flavanthren trennen. Da aber von dem Oxydationsprodukt zu wenig vorhanden war, wurde die Untersuchung nicht weiter fortgeführt. Inzwischen war auch die Ueberführung von A in B durch Erhitzen auf 300° gelungen und damit die Konstitution dieser Körper unzweideutig festgestellt worden.

---