

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Untersuchungen über Indanthren**

**Berblinger, Hans**

**1904**

5. Acylierung des Indanthrens

[urn:nbn:de:bsz:31-275937](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275937)

säure nicht mit der für Anthrazin charakteristischen, weinroten Farbe, sondern rein gelb. Der Schmelzpunkt der unreinen Substanz lag unscharf bei 268—270°.

Zu Gewinnung größerer Substanzmengen wurde die Destillation in der angegebenen Weise mehrmals wiederholt, wobei es sich als zweckmäßig erwies, das Substanzgemisch mit einer dünnen Schicht reinen Ätzkalks zu bedecken, um die Verunreinigung des Produktes durch unzersetzt heraussublimierendes Indanthren zu vermeiden. Die Ausbeuten waren allerdings stets sehr kleine (0,5—1 %), jedoch gelang es, ca. 0,5 gr. an Rohprodukt zu erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Die so gewonnenen, rötlich-gelben, rhombischen Nadelchen erinnerten sowohl durch die Form, wie auch durch ihre leichte Löslichkeit in niedrig siedenden Mitteln, — Eisessig, Benzol, usw. — und ihren Schmelzpunkt (unscharf 280°) an Anthrachinon (Schmp. 285°). Die Vermutung, daß dieses vorläge, wurde durch die Analyse bestätigt:

0,1625 gr. Subst.: 0,4928 gr. CO<sub>2</sub>; 0,0560 gr. H<sub>2</sub>O

0,1173 „ „ : 0,3495 „ „ ; 0,0448 „ „ „

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> Ber. C: 80,77 H: 3,85

Anthrachinon

Gef. „ 80,72; 81,26 „ 3,74; 4,24

Da das verwendete Rohindanthren tatsächlich geringe Mengen von 2-Amidoanthrachinon enthält, das sich durch siedenden Eisessig extrahieren läßt, könnte das entstandene Anthrachinon z. T. diesem seine Entstehung verdanken. Die Größe der Ausbeute läßt jedoch die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß auch das Indanthren an der Bildung desselben beteiligt ist, unter Spaltung im Azinkern und Eliminierung des Stickstoffs.

### 5. Acylierung des Indanthrens.

Zum Nachweis der Imidwasserstoffatome im Indanthren versuchte ich, dieselben durch Säurereste zu ersetzen, was aber, soweit sich nach den bisherigen Untersuchungen schließen läßt, nicht zu den gesuchten, an den Stickstoffen acylierten Derivaten



Benzoylkörpers in feinen, gelben Nadelchen ab, die mit sehr wenig Indanthren untermischt sind. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach mehrtägigem Stehen meist noch eine kleine Menge (0,1—0,5 gr.) völlig indanthrenfreier Substanz aus. Eine weitere Menge läßt sich dann noch durch Eingießen der Mutterlauge in verdünnte Schwefelsäure gewinnen, wobei sich die gelöste Substanz mit Äthylbenzoat als schmierige Masse abscheidet, die nach Entfernung des Benzoesäureäthylesters durch Digerieren mit Alkohol ein braunes Pulver bildet und sich durch Extraktion mit siedendem Cumol auf das Benzoylprodukt verarbeiten läßt. Diese etwas umständliche Gewinnung lohnt sich jedoch kaum, da die erhaltenen Krystalle durch schmierige Beimengungen braun und schwer zu reinigen sind. Das erhaltene, gelbe Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren aus Cumol von beigemengtem, nicht in Lösung gehenden Indanthren trennen, bis auf geringe Spuren, die schwer ganz zu entfernen, jedoch so verschwindend sind, daß die Substanz als analysenrein betrachtet werden kann.

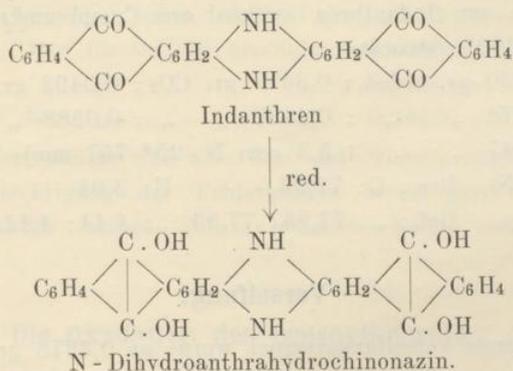
Der Körper löst sich bereits, wenn auch nur wenig, in niedriger siedenden Mitteln wie Benzol gelb mit grüner Fluorescenz auf, bedeutend leichter schon in Cumol (Sdp. 153<sup>0</sup>) und sehr leicht mit derselben prachtvollen Fluorescenz in Nitrobenzol und Chinolin.

Die gelbe Substanz wird durch konz. alkoholisches Kali schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen verseift und blau gelöst; ein Baumwollstreifen wird in dieser Lösung blau angefärbt. Ebenso verseift auch konz. Schwefelsäure sofort in der Kälte und scheidet beim Eingießen in Wasser dann Indanthren ab. Auch eine Mischung von 10 T. Eisessig und einem Teil konz. Schwefelsäure verseift beim Erwärmen schon etwas unterhalb des Siedepunktes.

Gewöhnliche konz. Salpetersäure verwandelt den Körper bei Zimmertemperatur in ein grünes, durch Wasser, besonders warmes, leicht wieder spaltbares Nitrat; in der Hitze dagegen unter Verseifung in das braunlösliche Anthrachinonazin. In letzterer Weise wirkt Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 bereits in der Kälte.

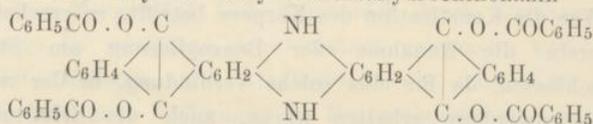
Durch eine Chromsäure - Eisessig - Mischung tritt schon in der Kälte sehr schnell Oxydation ein unter Grünfärbung der Lösung, ohne daß die Substanz sich äußerlich — in der Farbe — verändert.

Was die Konstitution des Körpers betrifft, so erscheint von vornherein die Annahme der Benzoylierung am Stickstoff ausgeschlossen, da für eine solche Verbindung, in der noch die Chinonchromophore erhalten wären, auch die Erhaltung des blauen Farbtones angenommen werden müßte. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Benzoylierung am Chinonring stattgefunden hat nach gleichzeitiger Reduktion desselben zum Hydrochinonkomplex,



eine Annahme, die gestützt wird durch die Tatsache, daß beim Versuch, Indanthren in gleicher Weise mit Acetylchlorid zu behandeln, die Reduktion desselben zu Anthranonazin hat nachgewiesen werden können. Mit dieser Konstitution, die eine para - Bindung zwischen den Mesokohlenstoffatomen der Anthracenkomplexe voraussetzt, würde auch die Fluorescenz der Lösungen ihre Erklärung finden, ebenso auch das mit dem Verschwinden der Chinonchromophore in Zusammenhang stehende Auftreten der gelben Farbe. Dafür ferner, daß kein Azin sondern eine Dihydroverbindung vorliegt, sprechen verschiedene Umstände. So wird der Körper durch kurzes Kochen mit Formaldehyd, Traubenzucker oder Hydrochinon nicht verändert, dagegen von Permanganat in Aceton und Chromsäure in kaltem Eisessig sofort oxydiert.

Bei einem derartigen Reaktionsverlauf wäre nun an allen vier Hydroxylgruppen Benzoylierung möglich und zugleich auch als das Normale wahrscheinlich, sodaß wir hiernach den Körper als ein Tetrabenzoyl-N-dihydroanthrahydrochinonazin



anzusprechen hätten.

Diese Vermutung erscheint nach dem bisherigen Ergebnis der Untersuchungen — Elementaranalyse und Verseifung — gerechtfertigt.<sup>1)</sup> Für letztere Versuche wurde die Substanz zur Reinigung von Indanthren zweimal aus Cumol umkrystallisiert und bei 200° getrocknet.

0,1230 gr. Subst.:	0,3517 gr. CO <sub>2</sub> ;	0,0492 gr. H <sub>2</sub> O
0,1578 „ „	: 0,4486 „ „	; 0,0588 „ „ „
0,1647 „ „	: 5,3 ccm N (25° 757 mm)	
C <sub>56</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Ber. : C: 77,96	H: 3,94      N: 3,25
	Gef. : „ 77,98; 77,53	„ 4,44; 4,14      „ 3,57

### Verseifung.

Der erste Verseifungsversuch wurde an 0,2278 gr. Substanz durch Erhitzen mit konz. alkoholischem Kali dicht unterhalb des Siedepunktes ausgeführt (1/2 Stunde bei 95° im Paraffinbad). Alsdann wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, abfiltriert und gründlich mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Es ergab sich nach dem Trocknen bei 100° ein Rückstand von 0,1325 gr. Indanthren, der jedoch eher auf ein Tribenzoyl- als auf ein Tetrabenzoylderivat schließen ließ.

0,2278 gr. Subst.:	0,1325 gr. Indanthren.
Ber. für d. Tribenzoylderiv.:	0,1332 gr. Indanthren
„ „ „ Tetra- „ „	: 0,1168 „ „
Gef. „ „	: 0,1325 „ „

<sup>1)</sup> Inzwischen haben — nach einer frdl. priv. Mitteilung — neuere, von W. Steinkopf im Laboratorium von Prof. Scholl ausgeführte Untersuchungen diese Ergebnisse und Vermutungen bestätigt.

Da dieses sowohl auf nicht genügend durchgreifende Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die krystalline Substanz, wie auch auf geringe Beimengungen von Kieselsäure aus dem Glase zurückgeführt werden kann, wird eine zweite Verseifung mit konz. Schwefelsäure durchgeführt. Die Substanz (0,5276 gr.) wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, worauf die grünbraune Lösung zur Abscheidung des Indanthrens in 250 ccm Wasser eingegossen, aufgeköcht und filtriert wurde. Der Rückstand wurde dann zur Lösung der Benzoësäure mit konz. Sodalösung erhitzt, abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,5276 gr. Subst.: 0,2820 gr. Indanthren.

Ber. für 0,5276 gr. Subst.: 0,3085 gr. Indanthr.

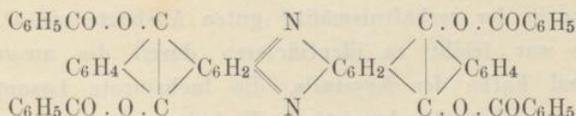
„ „ „ „ „ : 0,2705 „ „

Gef. „ „ „ „ „ : 0,2820 „ „

Der Wert nähert sich also dem des Tetrabenzoylderivates mit Berücksichtigung der Fehlerquellen recht gut. Weitere Versuche waren infolge Substanzmangels leider nicht mehr möglich.

### Die Oxydation des Benzoylkörpers

scheint zu einem ebenfalls gelb aussehenden Azin zu führen,



das sich in einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und konz. Salpetersäure mit kornblumenblauer Farbe löst und in Lösungen mit den gewöhnlichen, organischen Solventien dieselbe Fluorescenz zeigt wie seine Dihydroverbindung. Beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure geht es — wohl unter Wanderung zweier Anthrahydrochinonwasserstoffe an den Azinring — in Indanthren über.

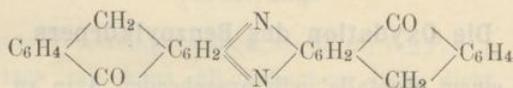
Ein Versuch, die zur Oxydation in kaltem Eisessig nötige Menge Chromsäure titrimetrisch zu bestimmen, mißglückte, da die geringen Mengen gelöster Substanz offenbar über die Azin-

stufe hinaus weiter oxydiert wurden. Die Untersuchungen konnten auch hier wegen Substanzmangels nicht zum Abschluß gebracht werden.

### Acetylierung des Indanthrens.

In derselben Weise wie zur Benzoylierung versuchte ich auch zur Acetylierung des Indanthrens zu gelangen, jedoch auch hier versagten die üblichen Methoden, und es hatte den Anschein, als wenn hier die Neigung zum Verkohlen der Substanz bei den Bombenversuchen noch größer sei als bei den Benzoylierungsversuchen.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (20 gr.) auf Indanthren in Chinolinlösung (3,0: 300,0), die in der oben geschilderten Weise durchgeführt wurde, trat ebenfalls wie dort bei der Benzoylierung Farbenumschlag in Rot ein, nur bedeutend schneller und unter schleimiger Verdickung des Reaktionsgemisches. Aus dem Filtrat erhielt ich hier jedoch nicht ein entsprechendes Acetylderivat des N-Dihydroanthrahydrochinonazins, sondern es entstand direkt Anthranonazin,



und zwar in der verhältnismäßig guten Ausbeute von 0,75 gr. Dasselbe war leicht zu identifizieren durch die ausgeprägte Form und Farbe der Krystalle, die fuchsinrote Lösungsfarbe und das besonders charakteristische Verhalten gegen alkoholisches Kali. Jedenfalls tritt auch, nach der Farbenveränderung zu schließen, bei der Benzoylierung eine partielle Reduktion zu Anthranonazin ein, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, dasselbe zu isolieren.

Ein wirkliches Acetylderivat erhielt ich, als ich zur Vermeidung zu weitgehender Reduktion bei niedrigerer Temperatur und ohne Chinolinüberschuß nach folgender Vorschrift arbeitete: 2 gr. Indanthren wurden in 500 gr. Acetanhydrid mit 20 gr. Acetylchlorid und 33 gr. Chinolin 24 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich braun färbte.

Aus dem Filtrat schieden sich 0,1 gr. gelbbraune, mikroskopische Kryställchen ab, die durchaus einheitlich erschienen. Die Lösungen dieses Körpers, der sich aus Cumol umkrystallisieren läßt, fluorescieren wie die des Benzoylkörpers gelbgrün, und wie letzterer wird die Farbe seiner Chinolinlösung bei längerem Sieden fuchsinrot. Auch in seinen übrigen Eigenschaften, besonders in seinem Verhalten gegen konz. Säuren, gegen Hydro-sulfitlauge und gegenüber dem verseifenden Einfluß von konz. Schwefelsäure und konz. alkoholischem Kali verhält er sich ganz wie der Benzoylkörper, als dessen Acetylanalogon er daher mit Recht betrachtet werden kann. Die Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen, die wegen Substanzmangels unterbrochen werden mußten, sind noch nicht abgeschlossen.



