

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Untersuchungen über Indanthren**

**Berblinger, Hans**

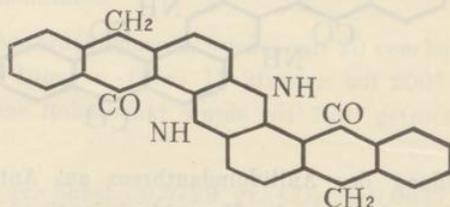
**1904**

3. Reduktion des Indanthrens

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

### 3. Reduktion des Indanthrens.

#### N - Dihydroanthranonazin.



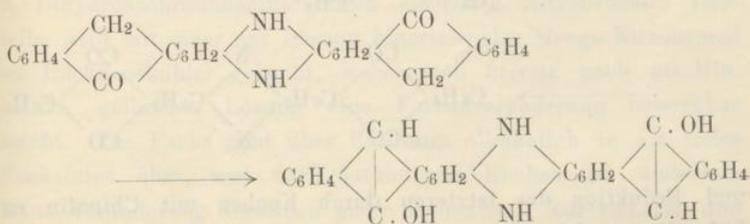
Wird das Indanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor unter Druck erhitzt, so entsteht zur Hauptsache N - Dihydroanthranonazin und zwar in den Temperaturgrenzen 125—180°, sodaß das Optimum der Bildung ungefähr bei 150—160° liegt.

2 gr. Indanthren werden mit 30 gr. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 0,43 gr. rotem Phosphor im Rohr 10 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Es resultiert hierbei ein leicht hydrolisierbares, rotbraunes, jodwasserstoffsäures Salz, das zur Entfernung von beigemengtem, freiem Jod mit heissem Alkohol ausgewaschen und dann zum Freimachen der Base mit verdünntem Ammoniak digeriert wird.

N - Dihydroanthranonazin bildet trocken ein gelbbraunes Pulver und ist im Verhältnis zu Indanthren bereits etwas leichter löslich in tiefsiedenden Lösungsmitteln — ohne Fluorescenz — und leicht mit rotbrauner Farbe in hochsiedenden wie Nitrobenzol und Chinolin. Aus diesen Lösungen scheidet es sich in gut ausgebildeten, plättchenförmigen Nadeln aus, die häufig an den Enden eingekerbt sind und in auffallendem Licht gelbbraun, in durchfallendem Licht gelb aussehen. Für die Analyse wurde es aus Anilin oder Cumol umkrystallisiert, aus denen es in sehr feinen, braunen Nadelchen anschießt.

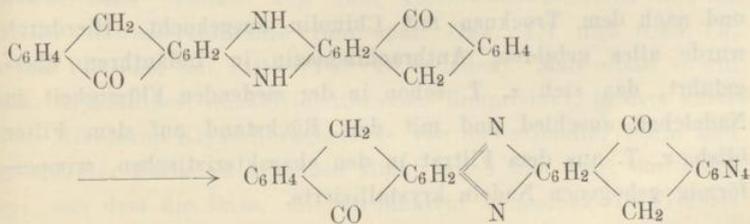
0,1792 gr. Subst.:	0,5343 gr. CO <sub>2</sub> ;	0,0730 gr. H <sub>2</sub> O
0,2858 „ „	: 0,8510 „ „	; 0,1141 „ „ „
0,2339 „ „	: 14,3 ccm N (27°	755 mm)
0,2316 „ „	: 14,4 „ „	(24,5° 750 mm)
C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C: 81,16	H: 4,35 N: 6,76
	Gef. „ 81,32; 81,21	„ 4,53; 4,44; „ 6,71; 6,89

In konz. Schwefelsäure löst sich N-Dihydroanthranonazin bei gewöhnlicher Temperatur mit braunschwarzer, beim Erwärmen mit grüner Farbe. Die kalte Lösung wird bei Wasserzusatz zuerst grün, dann fällt ein violette Sulfat aus, das mit mehr Wasser, besonders leicht beim Erwärmen, in die braunen Flocken der freien Base übergeht. Die Lösung in kalter konz. Salpetersäure ist smaragdgrün, wird beim Erwärmen dunkler und kurz vor dem Sieden braun. In wässrigem Alkali ist die Base auch in der Hitze unlöslich, beim Behandeln mit alkoholischem Alkali wird sie dagegen sehr bald zu braun löslichen, wasserbeständigen Salzen des N-Dihydroanthranolazins enolisiert:



Diese braunen Alkalilösungen zeigen bei alkoholischer Verdünnung keine, dagegen bei Wasserverdünnung gelbgrüne Fluoreszenz.

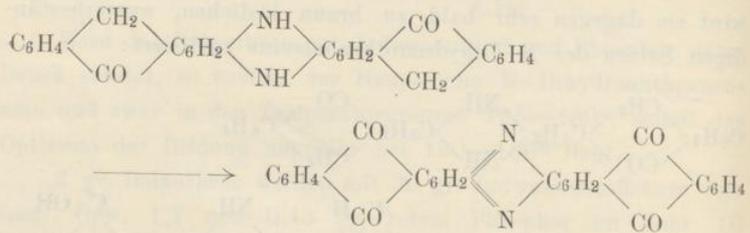
Beim Erhitzen auf 334—344° (corr.) geht N-Dihydroanthranonazin ohne zu schmelzen unter Verlust der beiden Azinwasserstoffe in Anthranonazin über, eine Umwandlung, die zwar etwas langsamer, aber doch in glatter Weise durch Sieden mit Nitrobenzol erreicht werden kann.



Durch siedendes Chinolin oder Anilin wird es dagegen auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht verändert.

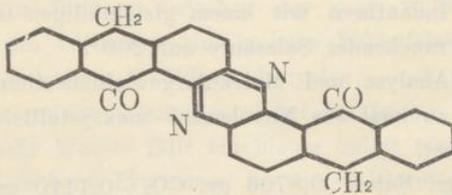
### Umwandlung des N-Dihydroanthranonazins in Indanthren.

Die Rückverwandlung des N-Dihydroanthranonazins zu Indanthren durch Oxydation führt wie leicht erklärlich über das Anthrachinonazin, da mit dem Chinonring natürlich auch der Azinring angegriffen wird. Ich bewerkstelligte sie daher durch Oxydation des ersteren zu Anthrachinonazin



und Reduktion des letzteren durch Kochen mit Chinolin zu Indanthren. Die Oxydation verläuft jedoch in wenig glatter Weise, da sich die Wirkung der Chromsäure nicht allein auf die Methylengruppen, sondern auch auf die dem Azinkern benachbarten Methingruppen erstreckt. 1,5 gr. rohes N-Dihydroanthranonazin wurden in 250 gr. 10%iger Schwefelsäure suspendiert und mit 5 gr. Kaliumbichromat erhitzt, bis nach 20 Minuten der anfangs braune Schaum rein gelb war, denn nur hieran war äußerlich die Beendigung der Oxydation erkennbar. Das auf dem Filter gesammelte Produkt wurde kurz mit verdünnter Sodalösung digeriert, dann mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Chinolin ausgekocht. Hierdurch wurde alles gebildete Anthrachinonazin in Indanthren übergeführt, das sich z. T. schon in der siedenden Flüssigkeit in Nadelchen ausschied und mit dem Rückstand auf dem Filter blieb, z. T. aus dem Filtrat in den charakteristischen, wimperförmig gebogenen Nadeln krystallisierte.

### Anthranonazin.



Das beste Verfahren, das Anthranonazin rein zu gewinnen, ist die Oxydation des sehr bequem rein zu erhaltenden N-Dihydroanthranonazins durch siedendes Nitrobenzol. Dasselbe wird mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Nitrobenzol am Rückflusskühler gekocht, wobei sich bereits nach 20 Min. in der gelbroten Lösung eine Farbenveränderung bemerkbar macht. Die Farbe geht über Rotbraun allmählich in ein tiefes Fuchsinrot über, und nach 4stündigem Kochen ist äußerlich keine Veränderung derselben mehr bemerkbar. Zur sicheren und vollkommenen Umwandlung wurde die Lösung 24 Stunden im Sieden gehalten und dann filtriert. Aus dem Filtrat schied sich das Anthranonazin in glänzenden, in durchfallendem Licht rotbraun, in auffallendem grün-metallisch erscheinenden, langen, prismatischen Nadeln von rechteckigem Querschnitt ab, die bei ungefähr 360° (korr.) unter Entwicklung eines violettroten Dampfes zu sublimieren beginnen.

Anthranonazin entsteht auch aus Indanthren direkt, jedoch in unreiner Form, weil leicht mit unzersetztem Farbstoff vermischt, beim Erhitzen von zwei Teilen des letzteren mit 30 Teilen Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 0,43 Th. rotem Phosphor auf 110—115° (10 Stunden). Man erhält so ein mikrokristallines, dunkelviolettbraunes Rohprodukt, in dem unter dem Mikroskop Krystallbruchstücke von unbestimmter Form und granatroter Farbe zu erkennen sind. Auch hier liegt ein Jodid vor, aus dem die Base, mit verdünntem Ammoniak in Freiheit gesetzt, als granatrotes Pulver erhalten wird und am besten aus Nitrobenzol umzukristallisieren ist. Es bildet also eine Vorstufe in der Reduktion des Indanthrens zu N-Dihydroanthranon-

azin. Ferner entsteht es — nach einer privaten Mitteilung von Herrn R. Bohn an Herrn Prof. Scholl — durch mehrstündiges Erhitzen von Indanthren mit einem gleichteiligen Gemisch von Zinnsalz und rauchender Salzsäure auf 200°.

Für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 200° getrocknet.

0,2915 gr. Subst.:	0,8706 gr. CO <sub>2</sub> ;	0,1110 gr. H <sub>2</sub> O
0,3407 „ „	: 1,0133 „ „	; 0,1281 „ „
0,3536 „ „	: 21,8 ccm N. (25°	766 mm)
0,2851 „ „	: 17,2 „ „	(21° 758 mm)
C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ber. C.	81,55	H. 3,88 N. 6,79
Gef. „	81,46; 81,12; „	4,23; 4,18; „ 6,83; 6,85
0,1254 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 25 gr. Chinol. um	
	0,070° M <sup>1)</sup>	401,8
0,3031 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 25 gr. Chinol. um	
	0,167° M	407,1
0,0900 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um	
	0,056° M	395,8
0,1948 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um	
	0,123° M	389,9
0,2938 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um	
	0,186° M	388,9
0,3796 gr. Subst.:	erhöhten d. Sdp. v. 22,8 gr. Chinol. um	
	0,228° M	409,9
C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ber. M	412	Gef. Mittelwert: 398,9

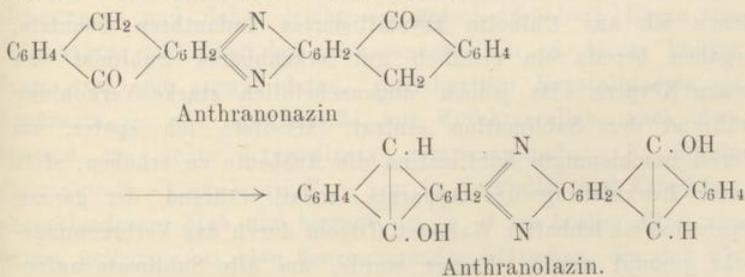
Anthranonazin löst sich schon in ungefähr 40 T. siedenden Chinolins auf, ohne die geringste Veränderung auch bei anhaltendem Kochen zu erleiden. In heißem Nitrobenzol ist es etwas schwerer löslich als sein N-Dihydroderivat. Seine Lösungen in diesen organischen Solventien sind rein fuchsinrot und zeigen im Gegensatz zu der Angabe Kaufflers<sup>2)</sup>, der jedenfalls ein unreines Präparat in Händen hatte, nicht die geringste

<sup>1)</sup> Für die Rechnung wurden von der angewandten Chinolinmenge 0,3 gr. in Abzug gebracht; die abgelesenen Temperaturerhöhungen sind zur Korrektur mit 1,054 multipliziert.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 36,932 (1903).

Fluoreszenz. Fluoreszenz findet sich bei Indanthrenderivaten, wie bei den Anthracenderivaten<sup>1)</sup>, im Allgemeinen nur bei vorhandener para-Bindung zwischen den meso-Kohlenstoffatomen. Die Lösung des Anthranonazins in konz. Schwefelsäure ist, — im Gegensatz zu der des N-Dihydroderivates — schon in der Kälte grün. Die verdünnte Lösung wird bei Zusatz von wenig Wasser blau, mit mehr Wasser fällt ein blaues Sulfat aus, das schließlich, besonders beim Erwärmen, in die violettroten Flocken der freien Base übergeht. In konz. Salpetersäure löst sich diese blaugrün und beim Erwärmen geht diese Farbe durch Marineblau in Braun über.

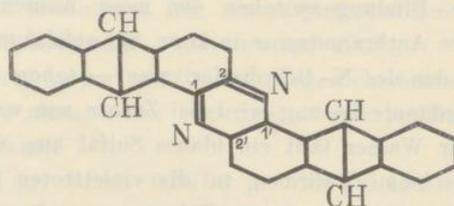
Ebenso wie seine Dihydroverbindung ist auch das Anthranonazin in wässrigem Alkali völlig unlöslich. Durch alkoholisches Kali wird es dagegen ebenfalls sofort enolisiert und löst sich in Form eines blauen Kaliumsalzes.



In alkoholischer Verdünnung zeigt auch diese blaue Lösung eben so wenig Fluoreszenz wie die braune der entsprechenden N-Dihydroverbindung. Bei Verdünnung mit Wasser schlägt die blaue Farbe sofort in Rot um unter gleichzeitiger Abscheidung von Anthranonazin. Im Gegensatz zu der Dihydroverbindung, die bei Wasserverdünnung mit gelbgrüner Fluoreszenz gelöst bleibt, tritt hier also Hydrolyse unter gleichzeitiger Ketisierung ein. Demnach stellt das Anthranolazin eine schwächere Säure dar als das N-Dihydroanthranolazin, das in seinen Salzen wasserbeständig ist. Dieser Abfall in der Acidität ist ein weiterer Beweis dafür, daß der Azinring einen stärker basischen Charakter besitzt als der Hydroazinring.

<sup>1)</sup> Liebermann B. Ber. 13,913 (1880).

1, 2, 2', 1' - Anthrazin<sup>1)</sup>.



Kauffer hat sich vergeblich bemüht, durch Zinkstaubdestillation zur Muttersubstanz des Indanthrens zu gelangen. Die Gewinnung desselben nach dieser Methode ist jedoch nicht mit wesentlichen Schwierigkeiten verbunden bei Benutzung des in Gattermanns „Praxis“ angegebenen Verfahrens, das ich allerdings in einigen Punkten modifizierte. Die ersten Versuche, zu denen ich aus Chinolin krystallisiertes Indanthren benutzte, ergaben bereits ein ziemlich gut erkennbares Sublimat des neuen Körpers. Da jedoch augenscheinlich starke Verkohlung während der Sublimation eintrat, arbeitete ich später, um durch beschleunigte Sublimation die Ausbeute zu erhöhen, stets unter Evakuierung des Apparats, sodaß während der ganzen Operation ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Verbrennungsrohr gesaugt wurde. Ferner wurde, um alle Sublimate aufzufangen, eine tubulierte Vorlage zwischen Rohr und Luftpumpe geschaltet.

Der ganze Apparat gestaltete sich demnach folgendermassen: Die Verbindung des Kipp'schen Apparats bezw. der Waschflasche mit dem beschickten Rohr wird mit Schraubenquetschhahn versehen. Das andere Ende der Röhre steht ca. 10 cm über den Ofen hinaus und wird mittelst Gummidichtung fest in den Hals einer tubulierten Vorlage eingelassen, an dessen Tubus wiederum die Wasserluftpumpe angeschlossen wird. Der im Ofen liegende Teil des Verbrennungsrohres wird beschickt mit einer Schicht von Bimsteinzink, die ungefähr 20 cm lang sein muß (event. durch Asbestpropfen abgeschlossen). Alsdann folgt

<sup>1)</sup> Vergleiche: Bohn Berl. Ber. 36,1259 u. 1722 (1903).

eine etwa 5 cm lange Schicht Zinkstaub und schließlich eine Mischung von 5 gr. Substanz mit 35—40 gr. Zinkstaub, über der ein recht weiter Kanal herzustellen ist, da sonst durch die Verkohlung der Substanz leicht eine Verstopfung der Röhre veranlaßt wird. Es empfiehlt sich, am herausragenden Ende der Röhre, also an der Stelle der Gummidichtung — und durch diese, die etwas übergreift, gehalten — einen Asbestpropfen anzubringen, da dieser nämlich als Filter wirkend, die sonst bis in die Vorlage gehenden Teile des Sublimats zurückhält. Dieselben sammeln sich als kompakte, leicht zu sammelnde Schicht vor ihm an.

Durch das Evakuieren und den dadurch bedingten lebhaften Gasstrom — 3—4 Blasen in der Sekunde — wurde die Ausbeute, die zunächst recht minimal gewesen war, wesentlich erhöht. Es erschienen am vorderen Ende der Röhre zwei scharf abgegrenzte und daher leicht mechanisch trennbare Ringe von Sublimaten; und zwar dem Ofen zunächst ein ca. 1 cm breiter Ring von gut ausgebildeten, rötlichgelben Krystallnadeln — Anthrazin —, der untermischt mit Zinkkrystallen, nach dem Inneren zu einem Krystallnetz zusammenwuchs. Es folgte dann eine 2—3 cm breite Zone von in Krystallen und Tröpfchen abgeschiedenem Zink und hierauf ein ca. 2 cm breiter Ring aus feinen, gelbgrün bis blau fluoreszierenden Blättchen, die sich als Anthracen erwiesen. (Schmp. roh 208°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 212°).

0,0635 gr. Subst.: 0,2195 gr. CO<sub>2</sub>; 0,0328 H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> Ber. C: 93,67; H: 6,33

Gef. „ 94,27; „ 5,74

Die Ausbeute an Anthracen war sehr gering und betrug nur ungefähr ein Prozent von der an Anthrazin. Mit etwas Pikrinsäure in Benzol gelöst gab es das charakteristische, in roten Nadeln krystallisierende Anthracenpikrat vom Schmp. 138°.

Der Asbestpropfen am Ende des Rohres war stets mit einer dünnen, gut abhebbaren Schicht eines gelben Mehles bedeckt, das aus Cumol oder Nitrobenzol umkrystallisiert feine, gelbe Nadelchen lieferte (aus Nitrobenzol etwas derbere), die durchaus denen des Anthrazins glichen und auch dasselbe

Verhalten gegen organische Lösungsmittel sowie gegen Säuren besonders konz. Salpetersäure zeigten (Schmp. über  $350^{\circ}$ ).

0,1075 gr. Subst. 7,8 cem N ( $22^{\circ}$  757 mm)

$C_{28}H_{16}N_2$  Ber. N: 7,37

Gef. „ 8,18

Da dieses gelbe, amorphe Sublimat auch bereits an niedrig siedende Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol Essigäther usw., eine fluorescierende Verbindung abgab, ist anzunehmen, daß es auch Beimengungen von Anthracen enthielt, also aus mechanisch durch den Wasserstoffstrom fortgerissenen Teilchen der beiden oben erwähnten Sublimate bestand. Eine genauere Untersuchung war wegen der geringen Mengen gewonnener Substanz nicht möglich, ebenso wenig wie eine bessere Reinigung der Anthrazin-krystalle, deren etwas zu hoher Stickstoffgehalt auf empyreu- matische Beimengungen zurückzuführen sein dürfte.

Um für die Zinkstaubdestillation die umständliche Krystallisation des Indanthren aus Chinolin zu umgehen, versuchte ich rohes Indanthren zu verwenden, was jedoch zunächst schlechte Ausbeuten lieferte, sodaß ich dazu übergeng, das verhältnismäßig leicht rein zu gewinnende Anthrachinonazin zu verwenden, das ebenso gute Ausbeuten ergab wie krystallisiertes Indanthren. Später lieferte jedoch die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik ein so reines Rohprodukt, daß es direkt benutzt werden konnte.

Versuche, zur Vereinfachung des Verfahrens Indanthren unvermischt, sowie statt Zinkstaub und Zinkbimstein Eisenpulver und gereinigte Eisenhobelspähne zu verwenden, lieferten zwar dieselben Produkte, aber in geringerer Ausbeute und Reinheit. Dagegen ist es später Herrn Bohn gelungen, die Destillation viel einfacher und rascher als im Verbrennungsrohr und ohne Wasserstoff dadurch auszuführen, daß er sie in kleinen Retorten vornahm, die mit einer Mischung von 1 Teil Indanthren und 8 Teilen Zinkstaub beschickt wurden.

Das Hauptsublimat, das sich nächst dem Ofen sammelte, bestand aus schönen, rötlichgelben Krystallnadeln, die gesammelt wurden, um dann von beigemengtem Zink durch Krystallisation getrennt zu werden.

Auch diese Muttersubstanz ist wie Indanthren selbst in den niedriger siedenden Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, immerhin aber merkbarer löslich als der Farbstoff selbst und bedeutend leichter in den höher siedenden. In konz. Schwefelsäure löst sich Anthrazin leicht mit schmutzig grüner Farbe, und bei Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung das Sulfat in violettroten Flocken, die beim Kochen gelb werden. Mit etwas Salpetersäure wird jene Lösung gelbbraun und klar, und jetzt scheidet Wasser gelbe Flocken ab. Konz. Salpetersäure löst schwer mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen jedoch leichter, wobei die Farbe über Blau, Blauviolett in ein schönes, ziemlich beständiges Weinrot übergeht. Diese salpetersaure Lösung ist zugleich eine gute Reaktion auf das Anthrazin, da keins der übrigen Indanthrenderivate diese weinrote Lösungsfarbe zeigt, und letztere auch erst nach längerem Kochen verschwindet. Das Anthrazin krystallisiert meist gut in schön ausgebildeten, gelben bis rötlich braungelben, meist stumpfen, selten zugespitzten, prismatischen Nadeln von vierseitigem, bisweilen sechseitigem Querschnitt, die zu charakteristischen Zwillingbildungen neigen. Vereinzelt erhielt ich auch — namentlich aus verdünnten Lösungen, die übrigens stets prachtvoll gelbgrün fluorescieren — feine, goldglänzende Plättchen. Da jedoch die verschiedenen Formen beim Umkrystallisieren durch geeignete Wahl der Bedingungen wechselseitig ineinander übergeführt werden können, war an ihrer Identität nicht zu zweifeln. Das beste Mittel zum Umkrystallisieren ist Nitrobenzol; für die Analyse wurde dann die Substanz bei 200<sup>0</sup> getrocknet.

Auch durch Reduktion mit Jodwasserstoff gelangte ich zum Anthrazin und zwar durch 10stündiges Erhitzen von 2 Teilen Indanthren mit 30 Teilen Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,7 und 0,43 T. rotem Phosphor auf 210—220<sup>0</sup>. Der zum großen Teil verkohlte Bombeninhalte enthält das Anthrazin als jodwasserstoffsäures Salz, das sich als solches mit relativer Leichtigkeit bereits in Alkohol und Äther mit rotbrauner Farbe löst. Der Rohr-Inhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, worauf durch Digerieren mit Ammoniak das Anthrazin in Freiheit gesetzt und der wiederum abfiltrierten und getrockneten Masse

durch Auskochen mit Nitrobenzol entzogen wurde (Ausbeute ca. 10—15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>). Es wurde durch diese Methode in denselben gut ausgebildeten Krystallen wie bei der Zinkstaubdestillation erhalten — ebenfalls je nach der Konzentration der Lösungen sowohl in Blättchen wie auch in Nadeln —, jedoch hatten dieselben nicht die rein gelbe Farbe wie jene, sondern waren durch beigemengte Verunreinigungen stets rötlich gefärbt und auch durch mehrfaches Umkrystallisieren von denselben nicht zu befreien; die Färbung wurde hierdurch höchstens etwas heller<sup>1)</sup>. Auch die Hoffnung, auf diesem Wege leichter größere Mengen des Körpers gewinnen zu können, erfüllte sich nicht, weil die Ausbeuten schon bei geringen Temperatursteigerungen über 220<sup>0</sup> ausserordentlich schlechte sind, und das Optimum der Bildung in den engen Grenzen zwischen 210—215<sup>0</sup> liegt, — unterhalb dieser Temperatur entstehen Mischprodukte. Das so gewonnene Anthrazin war durch Löslichkeit, Krystallform und Reaktionen — besonders das sehr charakteristische Verhalten gegen konz. Salpetersäure — sehr leicht als solches zu identifizieren. Auch die Analysen ergaben dieselben Werte.

0,1245 gr. Subst.:	0,4035 CO <sub>2</sub> ;	0,0520 gr. H <sub>2</sub> O
0,1985 „ „	: 0,6363 „ ;	0,0825 „ „ <sup>2)</sup>
0,1435 „ „	: 9,7 ccm N (17,5 <sup>0</sup>	747 mm)
0,1942 „ „	: 12,6 „ „	(22 <sup>0</sup> 753 mm) <sup>2)</sup>
C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C: 88,42	H: 4,21 N: 7,37
Gef. „	88,39; 87,42 „	4,64; 4,62 „ 7,67; 7,29

<sup>1)</sup> Vielleicht enthält das mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellte Produkt kleine Mengen hydrierter Produkte. Nach Lukas, (Berl. Ber. 21,2511 — Chemisch. Zentralblatt 1890 I 39) bleiben die Hydroverbindungen des Anthracens auch in schwacher Rotglut unverändert; leitet man ihre Dämpfe aber über glühenden Bimstein oder Zinkstaub, so zerfallen sie in Wasserstoff und Anthracen. — Es wurde bei den folgenden Versuchen, wo nichts anderes erwähnt ist, stets das durch Zinkstaubdestillation gewonnene Anthrazin benutzt.

<sup>2)</sup> Analysen des mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Anthracins.

**Mol.-Gewicht des Anthrazins** (in Chinolinlösung K - 58,4)

0,2569 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um  
0,183<sup>0</sup> M: 345,9

0,4651 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um  
0,326<sup>0</sup> M: 351,6

0,6618 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 22,78 gr. Chinol. um  
0,464<sup>0</sup> M: 351,5

0,1642 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um  
0,108<sup>0</sup> M: 346,3

0,2769 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um  
0,180<sup>0</sup> M: 350,0

0,4055 gr. Subst. erhöhten d. Sdp. v. 24,62 gr. Chinol. um  
0,262<sup>0</sup> M: 352,6

$C_{28}H_{16}N_2$  Ber.: M: 380 Gef. Mittelwert 349,6

(Für die Rechnung wurden von der angewandten Menge  
Chinolin 0,3 gr. in Abzug gebracht.)

Durch Sublimation, die bei ca. 340<sup>0</sup> beginnt, läßt sich das  
reine Anthrazin in mehrere Zentimeter langen, rötlichgelben, das  
mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellte in braunroten  
Nadeln erhalten und schmilzt bei etwa 390<sup>0</sup> (corr.).

Da die Salze des Anthrazins infolge seiner stärkeren Basi-  
zität verhältnismäßig viel beständiger zu sein schienen als die  
des Indanthrens, versuchte ich einige derselben rein darzustellen.

**Anthrazinchlorid.**

Um das Chlorid zu gewinnen, wurde 0,35 gr. Subst.  
mit einigen Tropfen konz. Salzsäure sehr fein zerrieben, wobei  
sie sich hellgrün färbte, und dann mit 6 ccm Salzsäure in  
Rohr 12 Stunden lang auf 100<sup>0</sup> erhitzt. Das Reaktionsprodukt  
sah nunmehr graublau aus, Krystalle waren jedoch auch unterm  
Mikroskop nicht erkennbar. Zum Filtrieren wurde jetzt mit  
30 ccm Eisessig versetzt, der sich hierbei blassrotviolett färbte  
und bereits eine Zersetzung des Salzes herbeizuführen schien,  
da er sich beim Absaugen der Flüssigkeit gelb zu färben begann.

Bei einem zweiten Versuch wurde daher das Reaktions-  
gemisch direkt auf Thon gegossen, und die lufttrockene Substanz  
sofort in einen Exsikkator über Kali gebracht. Jedoch auch

dieser Versuch blieb erfolglos, da sich das Salz auch im Exsikkator allmählich unter Gelbfärbung zersetzte, und eine Reinigung durch Umkrystallisieren ebenfalls unmöglich ist, es zersetzt sich nämlich beim geringsten Erwärmen mit irgend einem Lösungsmittel, z. B. Toluol oder Nitrobenzol, unter Salzsäure-Entbindung.

Durch Wasser, Alkohol und Äther wird das Chlorid bereits in der Kälte sofort gespalten.

### Anthrazinnitrat.

Bedeutend beständiger erschien dagegen das Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Anthrazin. Konz. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig ein, dagegen tritt beim Erwärmen ein Punkt ein, wo die bis dahin locker suspendierte Substanz flockig-voluminös wird, um sich dann bei weiterem Erhitzen weinrot zu lösen. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 reagiert ebenso, jedoch bereits in der Kälte.

0,25 gr. Anthrazin schüttelte ich demnach mit einem Gemisch von 2 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 2 ccm Eisessig an und ließ über Nacht verschlossen stehen. Am Morgen war das Gemisch zu einem steifen Brei erstarrt, der mit 20 ccm Eisessig verdünnt, filtriert und mit Eisessig ausgewaschen wurde. Letzterer lief hierbei stets rot gefärbt ab, während der Filtrückstand aus dunkelgelben Krystallnadelchen bestand. Er wurde auf Thon gestrichen und im Vakuum-Exsikkator über Kali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was nach 10 Tagen erreicht war. Die trockene Substanz färbt Eisessig nicht mehr rot, vielmehr erst nach Zusatz einer Spur Salpetersäure. Es erscheint daher nicht unmöglich, daß Eisessig das feuchte Nitrat beim Auswaschen in kleinen Mengen spaltet und dann erst durch den Gehalt an Salpetersäure lösend (Rotfärbung) auf das Salz einwirkt.

0,0955 gr. Subst. : 10,2 ccm N (17,5° 752 mm)

$C_{28}H_{16}N_2 \cdot (HNO_3)_2$  Ber. N: 11,06 Gef. N: 12,33

Nach dem Ergebnis der Analyse ist zwar nicht mit Bestimmtheit ersichtlich, ob hier ein normales Nitrat vorliegt oder ein Gemisch desselben mit Nitraten von nitrierten Produkten,

da diese zum Teil annähernd dieselben Werte für Stickstoff verlangen z. B. Ber. für  $C_{28}H_{14}N_2 (NO_2)_2$  N: 11,9 %  
 $C_{28}H_{14}N_2 (NO_2)_2 HNO_3$  N: 13,13 %

Eine Wiederholung des Versuchs war infolge Substanzmangels leider nicht möglich.

### Anthrazinsulfat.

Das Sulfat des Anthrazins scheidet sich aus seiner grünen Lösung in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser in violettroten Flocken aus, die beim Kochen durch Hydrolyse in Anthrazin übergehen und gelb werden. Dieselbe Ausscheidung ruft Eisessig hervor, der sich dabei intensiv rot färbt, da er kleine Mengen des Salzes namentlich beim Erwärmen löst.

0,25 gr. Anthrazin wurden in 25 ccm konz. Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst, worauf mit 150 ccm Eisessig verdünnt wurde. Nach einigen Stunden wurde dann der flockige Niederschlag abfiltriert und mit Eisessig nachgewaschen. Da dieser dauernd gefärbt ablief und stets auch schwache Schwefelsäurereaktion zeigte, war auch hier anzunehmen, daß bereits durch Eisessig eine schwache Spaltung des Salzes eintritt, und es wurde daher nur so lange ausgewaschen, als für die völlige Entfernung der freien Säure nötig erschien. Dann wurde die Substanz auf Thon gestrichen und im Vakuumexsikkator über Kali getrocknet, was nach 32 Tagen erreicht war. Das trockene, rotbraune Produkt zeigte unter dem Mikroskop undeutlich krystalline Struktur und zwar in Form von rechteckig-prismatischen Nadelchen, die in durchfallendem Licht rotviolett gefärbt erschienen. Kaltes Wasser wirkt nur langsam zersetzend ein, heißes dagegen schnell unter Gelbfärbung. Letztere tritt auch schon bei langem Stehen an der Luft ein.

Wie beim Nitrat löst auch hier Eisessig das trockene Salz erst wieder nach geringem Zusatz von Säure.

Nach der Analyse scheint hier ein neutrales Salz vorzuliegen, wenn auch der Prozentgehalt an Schwefel nicht genau dem theoretischen Wert entspricht, was auf teilweise Zersetzung während des Auswaschens mit Eisessig zurückzuführen sein dürfte.

0,1373 gr. Subst. : 0,0574 Ba.SO<sub>4</sub>

$C_{28}H_{16}N_2 \cdot (H_2SO_4)$  Ber. S: 6,69 % Gef. S: 5,74

### Anthrazin-pikrat.

Eine verdünnte Anthrazin - Benzol - Lösung zeigt auf Zusatz von etwas Pikrinsäure deutliche Rotfärbung, die auf die Bildung einer dem Anthracen-pikrat analogen, additionellen Verbindung schließen läßt.

Demnach wurde 0,25 gr. Anthrazin in 50 ccm Nitrobenzol gelöst und alsdann mit 1 gr. Pikrinsäure versetzt. Es schied sich jedoch beim Erkalten unverändertes Anthrazin aus, sowohl nach Krystallform und Farbe als auch Analyse zu schließen.

0,1242 gr. Subst.: 8,6 ccm N (14° 744 mm)

$C_{28}H_{16}N_2$  Ber. N: 7,37 Gef. N: 7,98

Bei einem zweiten Versuch wurde daher 0,5 gr. Anthrazin in 350 ccm Nitrobenzol gelöst, das mit Pikrinsäure schwach übersättigt war, und nun schieden sich beim Erkalten rote, plättchenförmige Nadeln aus, gemischt mit Pikrinsäurekrystallen. Letztere wurden durch Erwärmen auf 50° wieder in Lösung gebracht und dann schnell abgesaugt, worauf sofort mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Nitrobenzol und Alkohol zersetzten den Körper augenblicklich, ebenso Wärme, die sehr schnell Verflüchtigung der Pikrinsäure veranlaßt. Die Krystalle sind wenig charakteristisch in ihrer Form und auch durch den Mangel eines genauen Schmelzpunktes wenig geeignet, als Identifizierungsmittel zu dienen, wie für Anthracen sein Pikrat.

0,1562 gr. Subst.: 19 ccm N (22° 754 mm)

0,1077 „ „ : 13 „ „ (21° 754 „ )

Ber. N: 13,56

$C_{28}H_{14}N_2$ .  $[C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH]_2$  Gef. „: 13,67; 13,63.

### Bromierung des Anthrazins.

Dieselbe wurde zunächst derart durchgeführt, daß 0,5 gr. fein zerriebenes Anthrazin mit 20 ccm Eisessig und 2 gr. Brom 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden. Die Masse färbte sich schnell dunkel und war am Ende der Einwirkung blauschwarz, während der Eisessig durch gelöste Substanz weinrot

gefärbt war. Das blauschwarze Reaktionsprodukt stellte das bromwasserstoffsäure Salz des bromierten Anthrazins dar, das durch Alkalien sofort und ebenso durch Erwärmen mit Alkohol, Äther usw. zerlegt wird. Letztere färben sich dabei fluoreszierend gelbgrün. Nach dem Behandeln mit Ammoniak wurde der Bromkörper durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in feinen, gelben Nadelchen erhalten, die für die Analyse bei 200° getrocknet wurden. (Ausbeute 0,65 gr.)

0,1252 gr. Subst. : 0,0876 gr. AgBr.

$C_{28}H_{14}N_2Br_2$  Ber. Br : 29,74

Gef. „ : 26,17

Ein zweiter, ganz gleich ausgeführter Versuch ergab an roher Substanz nach dem Behandeln mit Ammoniak und Trocknen bei 200° eine Ausbeute von 0,77 gr. Die Rohsubstanz hatte einen Bromgehalt von 36,67%.

0,1648 gr. Subst. : 0,1420 gr. AgBr.

$C_{28}H_{13}N_2Br_3$  Ber. Br : 38,8

Gef. „ : 36,67

Da diese Methode also ganz unregelmäßig bromierte Produkte, vielleicht auch Gemische von verschiedenen bromierten Körpern zu liefern schien, wurde eine durchgreifende Bromierung auf folgende Weise auszuführen versucht:

0,5 gr. Anthrazin wurden im Einschlußrohr mit 4 gr. Brom 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet alsdann eine blauschwarze, geschmolzene, in durchfallendem Licht grün erscheinende Masse, die noch viel freies Brom enthält und große Mengen Bromwasserstoff aushaucht. An der Luft wird die Substanz allmählich gelb, ebenso beim Kochen mit Wasser oder wässrigem Alkali, in der Kälte sofort mit Ammoniak. Da die betreffende Flüssigkeit alsdann Bromwasserstoffreaktion liefert, ist das blauschwarze Rohprodukt als das leicht hydrolisierbare Bromid des Bromkörpers anzusprechen. Letzterer wurde daher durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und liefert nach dem Trocknen eine Ausbeute von 1,15 gr. Die durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, das sie bedeutend schwerer

löst als Anthrazin, in feinen, gelben Krystallnadelchen erhaltene Substanz wurde für die Analyse bei 200<sup>0</sup> getrocknet.

0,1314 gr. Subst.: 0,1932 gr. AgBr.

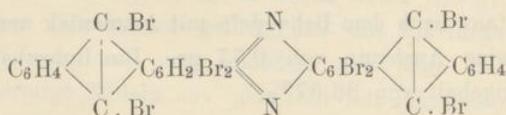
C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> Ber. Br.: 56,2

C<sub>28</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>8</sub> „ „: 63,24

Gef. „: 62,57

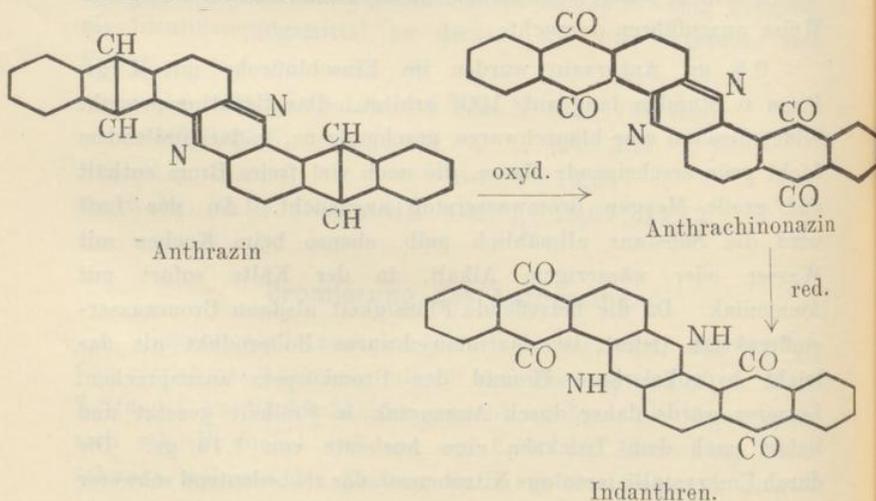
Der Bromgehalt entspricht also dem eines Oktobromanthrazins. Angenommen, die Bromierung sei analog verlaufen, wie bei der Bildung des oben beschriebenen Dibromanthrachinonazindibromids, dann ist das Oktobromderivat aufzufassen als

**Hexabromanthrazindibromid** von der Konstitution:



**Rückverwandlung des Anthrazins in Indanthren.**

Diese Umwandlung habe ich ebenso wie beim N-Dihydroanthranonazin durchgeführt durch Oxydation des Anthrazins zu Anthrachinonazin und Reduktion des letzteren zu Indanthren durch siedendes Chinolin:



Die Schwierigkeiten sind hier natürlich noch größer als dort, da die dort erörterten Gründe hier ja in erhöhtem Maße zur Geltung kommen, und Anthrazin an und für sich schon schwerer reagiert.

Es gelang daher auch nicht, größere Mengen des Anthrachinonazins auf diesem Wege aus Anthrazin darzustellen, da die in großer Zahl angestellten Versuche stets recht schlechte Ausbeuten an sehr unreinem Produkt lieferten, und auch schließlich der durch die umständliche Gewinnungsart bedingte Substanzmangel den Versuchen eine Grenze setzte. Die Oxydation wurde in wässriger Suspension mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt. Salpetersäure ist hier nicht verwendbar, ebensowenig wie Chromsäure in konz. Schwefelsäure. Eine Lösung von 0,5 gr. Anthrazin in 50 ccm konz. Schwefelsäure wurde mit 100 ccm Wasser und 3,7 gr. Kaliumbichromat versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei der Übergang der Farbe der violettroten Suspension in Gelb das Ende der Reaktion anzeigte. Nach Zusatz von viel Wasser wurde filtriert, und das Reaktionsprodukt ausgewaschen und getrocknet. Es stellte ein grünlichgelbes Pulver dar, das sich ganz wie Anthrachinonazin verhält und mit Nitrobenzol dieselben spindelförmigen Kryställchen liefert. Beim Auskochen mit Chinolin entsteht eine erst grüne, dann blaue Lösung, aus der sich feine, blaue Nadelchen ausscheiden mit der für Indanthren charakteristischen, wimperförmig gebogenen Gestalt. Auch nach ihrem ganzen übrigen Verhalten, — beim Erhitzen, beim Behandeln mit konzentrierten Säuren usw. — sind sie unzweifelhaft als Indanthren anzusprechen.

#### 4. Kalkdestillation des Indanthrens.

1 gr. Indanthren wurde, mit 5 gr. gebranntem Kalk gemischt, in einer Retorte erhitzt, wobei gelbe und graue Nadelchen in den oberen Teil derselben sublimierten, die zwar in der Krystallform etwas an Anthrazin erinnerten, jedoch frei von Stickstoff waren und auch ein völlig anderes Verhalten speziell gegen konz. Säuren zeigten; vor allem lösten sie sich in Salpeter-