

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Untersuchungen über Indanthren**

**Berblinger, Hans**

**1904**

2. Oxydation des Indanthrens

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

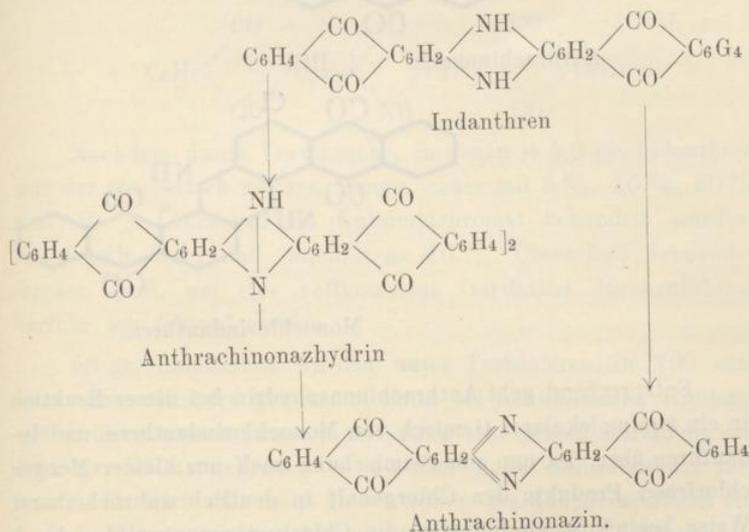
Indanthren ist eine sehr schwache Base, deren Salze mit konzentrierten Säuren auch durch wenig Wasser sofort zersetzt werden. Mit konzentrierter Salzsäure wird der Farbstoff braun, bei Zusatz von wenig Wasser jedoch schon wieder blau. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schmutzig gelbbrauner Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert in blauen Flocken ausgeschieden. Die Farbe dieser Schwefelsäurelösung geht durch Zusatz von etwas Salpetersäure in ein reines Gelbbraun über, und mit derselben Farbe löst sich Indanthren auch in gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure, sowie mit noch größerer Leichtigkeit und mehr rötlichbraun in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52. Seine Löslichkeit in alkalischer Hydrosulfitlauge zur blauen Küpe wurde bereits oben erwähnt. Aus letzterer Lösung läßt sich der Farbstoff direkt auf der Pflanzenfaser anfärben. Beim Auswaschen wird nachher durch den Luftsauerstoff das Indanthren selbst in der Faser ausgeschieden und fixiert.

Die zunächst angestellten verschiedenen Vorversuche, die z. T. von F. Kačer im Privatlaboratorium von Prof. Scholl ausgeführt wurden, zeigten bereits, daß der Farbstoff durch seine Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und eine auffallend träge Reaktionsfähigkeit seiner Bearbeitung nicht geringe Schwierigkeiten in den Weg stellte. Und in der Tat haben dieselben namentlich im Anfange der Arbeit häufig zu negativen Resultaten Veranlassung gegeben und für manche Untersuchungen einen unverhältnismäßig großen Zeitaufwand beansprucht, da die gebräuchlichen Arbeitsmethoden diesem Körper gegenüber nicht selten versagten.

## 2. Oxydation des Indanthrens.

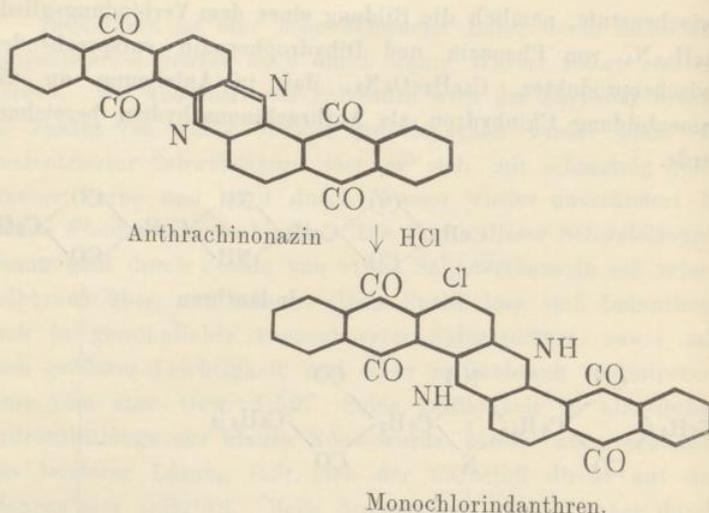
Indanthren,  $C_{28}H_{14}O_4N_2$ , wird durch kräftige Oxydationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure, am leichtesten in konzentriert-schwefelsaurer Lösung, durch Wegnahme der zwei an den Azinstickstoffen gebundenen Wasserstoffatome in das gelbgrüne Anthrachinonazin,  $C_{28}H_{12}O_4N_2$ , übergeführt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch nicht direkt, sondern durchläuft eine

Zwischenstufe, nämlich die Bildung eines dem Verbindungsgliede  $C_{24}H_{18}N_4$  von Phenazin und Dihydrophenazin entsprechenden Zwischenproduktes,  $C_{26}H_{26}O_8N_4$ , das in Anlehnung an die Namenbildung Chinhydron als Anthrachinonazhydrin bezeichnet werde.



Der Oxydationsverlauf des Indanthrens bot in seiner Kontrolle anfangs große Schwierigkeiten, da er leicht weiterführt zu sauerstoffreicheren Produkten, die sich weder durch ihre äußeren Eigenschaften noch infolge der hohen Molekulargewichte durch die Analysenzahlen ohne weiteres von dem reinen Anthrachinonazin unterscheiden lassen. Eine Prüfung auf die Reinheit und die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurde jedoch möglich auf Grund folgender Beobachtung, die mich in den Stand setzte, später genaue Oxydationsbedingungen festzustellen.

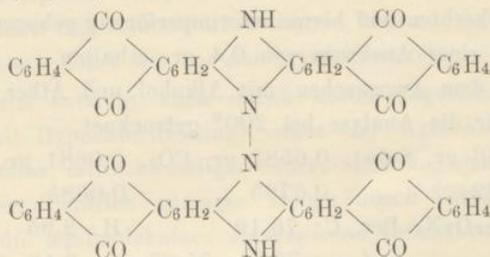
Wie Chinon durch Chlorwasserstoff in Chlorhydrochinon verwandelt wird, so geht das Anthrachinonazin durch Behandlung mit siedender, konzentrierter Salzsäure quantitativ in Monochlorindanthren über, — wohl zunächst durch Salzbildung und nachherige Wanderung des Chlors an den Kern.



Entsprechend geht Anthrachinonazhydrin bei dieser Reaktion in ein äquimolekulares Gemisch von Monochlorindanthren und Indanthren über. Da nun eine Beimischung auch nur kleiner Mengen chlorfreier Produkte den Chlorgehalt in deutlich wahrnehmbarer Weise beeinflusst, so lieferten die Chlorbestimmungen der durch Salzsäurebehandlung gewonnenen Chlorierungsprodukte ein ausgezeichnetes Mittel für die Beurteilung der Zusammensetzung der Oxydationsprodukte sowie der Brauchbarkeit der betreffenden Oxydationsmethode.

Die auf diese Weise verfolgten Versuche zeigten, daß bei der Oxydation des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Indanthrens mit Chromsäure der Einfluß von Wasser von entscheidender Bedeutung ist. Wird sie bei Abwesenheit von Wasser durchgeführt, so bleibt sie bei der Bildung und Abscheidung des in konzentrierter Schwefelsäure sehr schwerlöslichen, gelbgrünen Sulfats des Azhydrins stehen, während sie dagegen bei Anwesenheit von Wasser — offenbar infolge teilweiser Dissociation des Azhydrinsulfats — weiter geht bis zur Abscheidung des gelben Azinsulfats, das auch schwerlöslich, jedoch weniger leicht hydrolysierbar ist.

1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazhydridin



Nachdem durch Vorversuche, in denen je 5,0 gr. Indanthren mit der theoretisch nötigen Menge, sowie mit 5 %, 10 %, 20 % und 50 % Überschuß an Kaliumbichromat behandelt wurden, festgestellt war, daß mindestens 10 % Überschuß verwendet werden muß, um eine vollkommene Oxydation durchzuführen, verfuhr ich folgendermaßen:

50 gr. Indanthren wurden unter Turbinieren in 200 cem konz. Schwefelsäure gelöst und dann bei fortwährender Kühlung mit Brunnenwasser langsam mit einer sehr feinen Anreibung von 12,5 gr. Kaliumbichromat in 50 cem konz. Schwefelsäure versetzt. Es tritt sehr bald Ausscheidung des Azhydri sulfates ein und die Mischung verdickt sich bis zum Schluß des Eintragens zu einer breiartigen Masse, die noch eine  $\frac{1}{2}$  Stunde turbiniert wird. Alsdann wird langsam unter Kühlung mit 1500 cem Eisessig versetzt, nach weiterem einhalbstündigem Rühren abfiltriert, und schließlich der dunkelgrüne Niederschlag mit Eisessig ausgewaschen. Aus dem so gewonnenen Sulfat wird die Azhydri base durch kurzes Digerieren mit überschüssiger 5 %iger Soda lösung bei 50° in Freiheit gesetzt und nach dem Auswaschen getrocknet. Sie bildet ein smaragdgrünes, aus mikroskopischen, spindelförmigen Kryställchen bestehendes Pulver, das in den hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als Indanthren. Da es beim Kochen mit wasserstoffhaltigen Solventien sehr schnell — selbst durch Nitrobenzol — zu Indanthren reduziert wird, ist ein Umkrystallisieren aus letzteren nur bei sehr schnellem Arbeiten möglich. 0,5 gr. Substanz werden daher in 500 cem siedendes Nitrobenzol eingetragen, worauf die Lösung sofort filtriert und das Filtrat abgekühlt wird. Die Base wird

so in Form von grünen, mikroskopischen, häufig an den Enden eingekerbten und bisweilen wimperförmig gebogenen, flachen Prismen in einer Ausbeute von 0,4 gr. erhalten.

Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde das Azhydrin für die Analyse bei 200° getrocknet.

0,2366 gr. Subst.: 0,6582 gr. CO<sub>2</sub>, 0,0681 gr. H<sub>2</sub>O

0,2432 „ „ : 0,6765 „ „ 0,0685 „ „ „

C<sub>56</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C: 76,19 H: 2,95

Gef. „: 75,81; 75,87; „: 3,19; 3,13.

Der Nachweis der Zusammensetzung wurde, wie oben geschildert, erbracht durch Überführung des Körpers in sein Chlorierungsprodukt. Zu dem Zweck wurde er mit zehn Teilen konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und der so gebildete blaue Farbstoff, — die Blaufärbung tritt bereits nach kurzem Sieden ein, — nach Verdünnen mit Wasser abfiltriert, mit verdünnter Sodalösung aufgeköcht und nach dem Auswaschen bei 120° getrocknet. Die Analysen wurden z. T. mit Rohmaterial, z. T. mit einer aus Chinolin umkrystallisierten Substanzmenge ausgeführt.

1. Aus Rohmaterial:

0,3534 gr. Subst.: 0,0708 gr. AgCl.

0,2653 „ „ : 0,0521 „ „

2. Auf krystallisierter Substanz:

0,2592 gr. Subst.: 0,0457 gr. AgCl.

0,2375 „ „ : 0,0428 „ „

0,3053 „ „ : 0,0543 „ „

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>28</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl. 3,86 %.

Gef.: Cl. 1.) 4,95; 4,85. 2.) 4,36; 4,46; 4,40.

Noch genauere Resultate lieferte ein zweiter Versuch, der ebenso durchgeführt wurde.

1. Aus Rohmaterial:

0,2428 gr. Subst.: 0,0433 gr. AgCl.

0,3767 „ „ : 0,0670 „ „

2. Aus krystallisierter Substanz:

0,2105 gr. Subst.: 0,0343 gr. AgCl.

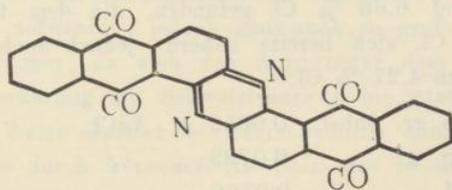
Ber. Cl.: 3,86

Gef. „: 1.) 4,41; 4,40. 2.) 4,03.

Der Chlorgehalt entsprach also einem molekularen Gemisch von Indanthren mit Monochlorindanthren, und war bei der rohen Substanz etwas höher als bei der krystallisierten.

Azhydrin entsteht auch durch kaltes Digerieren von Indanthren mit Hypochloritlösung, sowie der Azinbase, des Anthrachinonazins, mit schwefeliger Säure, nicht dagegen oder dann nur in außerordentlich geringer Menge durch Vermischen von Lösungen, die äquimolekulare Mengen von Indanthren und Anthrachinonazin in konzentrierter Schwefelsäure enthalten. In letzterer löst sich die Azhydrinbase ziemlich schwer mit dunkelbrauner, leichter mit rotbrauner Farbe in konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, sehr schwer dagegen und mit gelber Farbe in konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4. Durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel wird sie, wie oben bereits erwähnt, wieder in Indanthren zurückverwandelt, und zwar sehr rasch durch Chinolin, langsamer durch Nitrobenzol, ebenso durch Autoreduktion beim Erhitzen auf 385—425° (corr.), ohne vorher zu schmelzen. Wird auf einem mit Indanthren gefärbten Stoff durch Behandeln mit Hypochloritlösung Azhydrin erzeugt, so geht es durch Belichtung in einigen Wochen wieder in Indanthren über, wobei offenbar die Faser als Reduktionsmittel wirkt.

1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazin



Die Oxydierbarkeit des Indanthrens zu einem gelben Körper, der durch Reduktion sehr leicht wieder in den Farbstoff zurückverwandelt wird, war bereits von R. Bohn beobachtet worden. Ebenso hatte F. Kačer einen solchen durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 erhalten.

Letztere Methode lieferte zwar ein scheinbar gleichmäßiges Produkt, jedoch zeigte die Chlorierung, daß sie tatsächlich sehr



leicht durch Nebenreaktionen — vielleicht durch partielle Nitrierung — zu einem unreinen Azin führt und, wie an späterer Stelle dargetan werden soll, vor allem auch versagt bei dem Versuch, das Monochlorindanthren zum Zweck der Überführung in Dichlorindanthren quantitativ zu Monochloranthrachinonazin zu oxydieren. Mein Hauptbestreben ging daher darauf hinaus, eine Oxydationsmethode zu finden und in ihren Bedingungen genau festzustellen, die möglichst frei von Nebenreaktionen glatt zu Azin führt. In einer großen Reihe von Versuchen bemühte ich mich zunächst, dieses Ziel durch Verwendung von Chromsäure als Oxydans zu erreichen, da die im kleinen angestellten Versuche hier ein Gelingen zu versprechen schienen und zugleich auch die Unbrauchbarkeit anderer Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. s. w., erwiesen hatten.

Die Oxydation mit Chromsäure bei Abwesenheit von Wasser führt, wie bereits erwähnt, zu Azhydrin. Ich versuchte daher zunächst mit Kaliumbichromat und 10 % iger Schwefelsäure in der Siedehitze zu oxydieren, und zwar wurde in die Suspension des Indanthrens in der verdünnten Schwefelsäure solange gelöstes Kaliumbichromat eingetragen, bis völlige Gelbfärbung eingetreten war, was die doppelte theoretische Menge erforderte. Die Chlorierungsprobe zeigte jedoch, daß die Oxydation sehr leicht weiter geht. So wurden bei den verschiedenen Produkten zwar Werte von 6,74 und 6,66 % Cl. gefunden, die dem theoretischen von 7,45 % Cl. sich bereits nähern, jedoch auch weit tiefer liegende bis zu 4,27 % Cl.

0,3125 gr. Subst. : 0,0852 gr. AgCl.

0,2968 „ „ : 0,0799 „ „

0,3254 „ „ : 0,0766 „ „

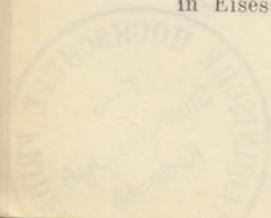
0,3497 „ „ : 0,0768 „ „

0,2931 „ „ : 0,0489 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2Cl$ . Ber. Cl. : 7,45

Gef. „ : 6,74; 6,66; 5,82; 5,45; 5,27.

Eine weitere Reihe von Versuchen zielte dann darauf hin, die Chromsäureoxydation in der Kälte durchzuführen, und zwar in Eisessigsuspension, da Chromsäure in wässriger, verdünnter



Schwefelsäure das Indanthren in der Kälte nicht angreift. Hierbei wurde unter folgenden Versuchsbedingungen gearbeitet: 10 gr. Indanthren wurde in einer Mischung von 225 ccm Eisessig, 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser suspendiert und dann unter Turbinieren mit 5 gr. sehr fein zerriebenem Kaliumbichromat versetzt. Ohne Wasserzusatz tritt auch hier die Bildung des grünen Azhydrins ein, das jedoch auch bei nachträglichem Zusatz von Wasser sehr bald in das gelbe Azinsulfat übergeht.

Die Chlorierungsprobe ergab auch hier etwas schwankende Werte von 5,88—7,14 % Cl.:

1. Versuch:	0,3407 gr. Subst.:	0,0930 gr. AgCl.
2. „	: 0,3097 „ „	: 0,0737 „ „
„	: 0,3593 „ „	: 0,0855 „ „
3. „	: 0,3540 „ „	: 0,0967 „ „
„	: 0,3097 „ „	: 0,0833 „ „
4. „	: 0,3612 „ „	: 0,1042 „ „
5. „	: 0,3629 „ „	: 0,1013 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2$  Cl. Ber. Cl.: 7,45

Gef. „ : 1.) 6,75

2.) 5,89; 5,88

3.) 6,65; 676

4.) 7,14

5.) 6,91.

Bei dieser Darstellungsweise ist eine sorgfältige Kühlung nicht gerade notwendig; jedoch muß auch zu große Erwärmung vermieden werden, da sich das Azin unter dem Einfluß der Wärme in Berührung mit Schwefelsäure in bis jetzt noch nicht aufgeklärter Weise zersetzt — wahrscheinlich ähnlich der Umwandlung, die durch konzentrierte Salzsäure in der Siedehitze herbeigeführt wird.

Der Versuch, die Oxydation mit Chromsäure zur Ersparung des Eisessigs in konzentrierter Schwefelsäure unter wenig Wasserzusatz in der Kälte durchzuführen, ergab ebenfalls unbefriedigende Resultate. Es entsteht auch hier, da bei Gegenwart von Wasser gearbeitet wird (5 ccm auf 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure), stets das gelbe Sulfat des Anthrachinonazins, jedoch gelang es nicht, die Versuchsbedingungen so zu treffen, daß aus dem Azin

ein gleichmäßiges, hochprozentiges Monochlorindanthren zu erzielen war. Die verschiedenen Resultate variierten vielmehr auch hier noch zu stark (zwischen 5,83 und 6,74 % Cl.)

0,3198 gr. Subst.: 0,0754 gr. AgCl.

0,3140 „ „ : 0,0746 „ „

0,3609 „ „ : 0,0991 „ „

0,3986 „ „ : 0,1014 „ „

0,3568 „ „ : 0,0903 „ „

0,3498 „ „ : 0,0902 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2$  Cl. Ber. Cl.: 7,45

Gef. „ : 5,83; 5,88; 6,79; 6,29; 6,26; 6,38.

Die Unsicherheit in den Ergebnissen dieser Chromsäureoxydationsmethoden bestimmte mich, wieder auf die Oxydation mit Salpetersäure zurückzugreifen und zu untersuchen, ob bei sorgfältiger Auswahl geeigneter Bedingungen eine von Nebenreaktionen freie, glatte Oxydation zu erreichen sei. Es konnte zunächst festgestellt werden, daß die früher empirisch gefundenen Salpetersäuremenge, die zwar einen großen Überschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge darstellt, tatsächlich das günstigste Resultat liefert, wenn auch etwas mehr oder weniger an Salpetersäure nicht von wesentlicher Bedeutung ist. Drei Parallelversuche, bei denen die früher verwendete Menge von 3,6 ccm Salpetersäure (Spec. Gew. 1,52) auf 10 gr. Indanthren, sowie einmal die Hälfte und einmal die doppelte Menge in Reaktion traten, lieferten Chlorierungsprodukte von 7,12% Cl. bzw. 6,78 und 6,67% Cl.

0,3447 gr. Subst.: 0,1050 gr. AgCl.

0,3560 „ „ : 0,0974 „ „

0,3386 „ „ : 0,0913 „ „

$C_{28}H_{13}O_4N_2$  Cl. Ber. Cl.: 7,45

Gef. „ : 7,12; 6,78; 6,67.

Schließlich gelang es, durch Verwendung von Kaliumnitrat statt Salpetersäure (Sp. Gew. 1,52) ein Verfahren auszuarbeiten, das ein fast ganz gleichmäßiges Produkt liefert bei genauer Innehaltung der Versuchsbedingungen. Der erste Versuch lieferte ein Monochlorindanthren von 6,95% Cl., eine nur geringfügige Temperaturerhöhung bei den zwei nächsten Versuchen veranlaßte

jedoch bereits ein Fallen des Chlorgehalts in den Chlorierungsprodukten auf 6,57 bzw. 6,05 % Cl.

0,3568 gr. Subst. : 0,0948 gr. AgCl.

0,3865 „ „ : 0,0945 „ „

Ber. Cl. : 7,45

Gef. „ : 6,57; 6,05.

Unter Vermeidung dieser Fehlerquelle bewährte sich daher folgendes Verfahren, das ich später ausschließlich verwendete, und das sehr reine Chlorderivate lieferte von 7,09—7,28 Cl.:

30 gr. Indanthren werden in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst, und an der Turbine 26 gr. Kaliumnitrat, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure<sup>1)</sup> angerieben, im Verlauf von  $\frac{5}{4}$  Stunden eingetragen, und zwar Alles unter guter Eiskühlung, so daß die Temperatur sich auf 0°—2° hält und nicht über 5° steigt. Es scheidet sich alsbald das gelbe Sulfat des Anthrachinonazins in flimmernden Kryställchen aus, und die Mischung verdickt sich zu einem dünnen Brei. Nach 15 Minuten weiteren Turbinierens wird die Reaktionsmasse langsam unter guter Eiskühlung in 1,5 L. Eisessig eingerührt, dem zur Verhinderung des Erstarrens zuvor 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind. Nach 15 Min. wird die Mutterlauge abgesaugt und das auf dem Filter bleibende Sulfat mit Eisessig und eventl. mit Äther ausgewaschen. Die Ausbeute bleibt etwas hinter der Theorie zurück, es ist jedoch nicht zweckmäßig, sie durch Eingießen der Mutterlauge oder der ganzen Reaktionsmasse in Wasser auf die theoretische Höhe zu bringen, da dies nur auf Kosten der Leichtfiltrierbarkeit und vor allem der Reinheit der Substanz geschehen kann.

Wird das gelbe Sulfat einige Minuten mit ca. 5 %iger Soda-lösung bei 50—70° digeriert, so geht es in die reine, grünlich gelbe, mikrokristalline Azinbase über. Diese wird durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel ebenso wie das Azhydrin sehr leicht — und zwar stets über das Azhydrin — in Indanthren zurückverwandelt, und wie ersteres sogar, wenn auch langsamer, durch

<sup>1)</sup> Es darf hierzu nicht weniger Schwefelsäure verwendet werden, um zu starke, lokale Einwirkung zu vermeiden.

das sonst oxydierend wirkende Nitrobenzol. Daß dieser Übergang nur durch Wasserstoffaufnahme möglich ist, beweist das Verhalten des Azins gegen wasserstofffreie, hochsiedende Mittel, z. B. Hexachlorbenzol (Sdp. 326<sup>o</sup>). 0,2 gr. der grünen Base wurden in 100 gr. Hexachlorbenzol, die im Ölbad geschmolzen waren, bei 250<sup>o</sup> unter Turbinieren eingetragen, wobei der größte Teil sich — grün — zu lösen schien. Nach 4stündigem Erhitzen unter fortwährendem Turbinieren war auch nicht die geringste Veränderung zu konstatieren, vielmehr krystallisierte das Azin in dem erstarrenden Perchlorbenzol in schönen Nadelchen unverändert aus. Zum Umkrystallisieren kleinerer Mengen ist jedoch auch das langsamer einwirkende Nitrobenzol verwendbar, erfordert jedoch zur Erreichung reiner Krystalle ein rasches Arbeiten. Man trägt die Base am besten in 300 Teile siedendes Nitrobenzol ein, filtriert nach einer Minute und läßt das Filtrat schnell erkalten. Da das Arbeiten mit solch großen Mengen Lösungsmittel gern vermieden wird, ist dies Verfahren nur für die Analysesubstanz zu empfehlen. Das Anthrachinonazin krystallisiert in grünlich-gelben, dem Azhydrin ähnlichen, mikroskopischen, spindelförmigen, flachen Prismen, bisweilen auch in etwas größeren, sechsseitigen Tafeln. Für die Analyse wurde die Substanz bei 200<sup>o</sup> getrocknet.

0,1435 gr. Subst.:	0,4000 gr. CO <sub>2</sub> ,	0,0374 gr. H <sub>2</sub> O
0,2015 „ „	: 0,5610 „ „	0,0535 „ „
0,1552 „ „	: 9,0 ccm N (18 <sup>o</sup> u. 745 mm)	
0,1630 „ „	: 9,2 „ „	(25 <sup>o</sup> u. 745 mm)
C <sub>28</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C: 76,37; H: 2,73; N: 6,36	
	Gef. C: 76,02; 75,93; H: 2,89; 2,93; N: 6,56;	
	6,24.	

Das Anthrachinonazin zeigt in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure ungefähr dieselben Löslichkeitserscheinungen wie das Azhydrin. Seine Salze mit starken Mineralsäuren werden durch kaltes Wasser verhältnismäßig langsam dissociiert, es ist also eine stärkere Base als das Anthrachinonazhydrin und das Indanthren. Der Azinring besitzt demnach stärker basische Eigenschaften als der Azhydrin- oder gar der Hydroazinring. Das mit konz. Salzsäure gebildete Chlorid ist braun, das bei

der oben geschilderten Darstellung der Base zunächst entstehende

**Sulfat  $C_{28}H_{12}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$**

ist gelb und läßt sich auch durch Übergießen der Base mit nicht zu viel konz. Schwefelsäure gewinnen, da es als schwerlösliche Verbindung aus der beim Erwärmen entstehenden Lösung, event. durch Zusatz von Eisessig, in gelben, länglichen, spindelförmigen Rhomboëdern auskrystallisiert, die den Krystallen der Azinbase durchaus ähnlich sind. Die Analyse des Sulfats ist von F. Kacer ausgeführt worden, der die feingepulverte Substanz  $\frac{1}{2}$  Tag mit Eisessig digerierte, dann mit Äther auswusch und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure trocknete. Er kochte das Sulfat kurze Zeit mit verd. Ammoniak und fällte dann aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

0,2810 gr. Subst. : 0,1323  $BaSO_4$

0,3100 „ „ : 0,1429 „

0,2117 „ „ : 8,9 ccm N ( $23^{\circ}$  760)

$C_{28}H_{14}O_8N_2S$  Ber. N: 5,20 S: 5,95

Gef. „ 4,74 „ 6,46; 6,38

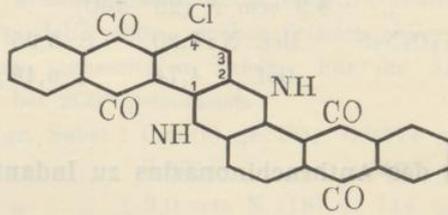
**Reduktion des Anthrachinonazins zu Indanthren.**

Das Anthrachinonazin wird bereits in der Kälte durch wässrige schweflige Säure in das chromgrüne Anthrachinonazhydrid, durch energischere Reduktion in Indanthren oder dessen Reduktionsprodukte umgewandelt. Die Reduktion zu Indanthren geht stets über des Azhydrid und erfolgt schon — wie erwähnt — durch Einwirkung hochsiedender, wasserstoffhaltiger Lösungsmittel, selbst durch Nitrobenzol, sowie durch Autoreduktion beim Erhitzen dicht unterhalb des Schmelzpunktes, zwischen  $380-420^{\circ}$ . Auf der Faser erzeugt, z. B. durch Behandlung von mit Indanthren gefärbter Baumwolle, geht es durch bloße Belichtung in einigen Wochen in Azhydrid und Indanthren über, ein Vorgang, der offenbar auf die Reduktionswirkung der Cellulose zurückzuführen

ist<sup>1)</sup>. Die Base löst sich mit grünlich-gelber Farbe in etwa 400—500 Teilen siedenden Nitrobenzols auf. Die Farbe der Lösung geht jedoch bald in Grün und dann Grünblau über, und nun beginnt sich das in Nitrobenzol fast unlösliche Indanthren abzuscheiden. Nach sechsständigem Kochen ist die Umwandlung in Indanthren vollendet. Bedeutend schneller als durch siedendes Nitrobenzol wird diese durch siedendes Chinolin oder Phenol durchgeführt. Proben des durch mehrständiges Kochen mit diesen Mitteln erhaltenen Indanthrens wurden analysiert, jene aus Chinolin nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben.

0,1811 gr. Subst. : 0,5012 gr. CO<sub>2</sub> ; 0,0537 gr. H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> ;  
 0,2219 „ „ : 0,6122 „ „ ; 0,0682 gr. „ <sup>3)</sup> ;  
 0,2416 „ „ : 13,3 ccm N (16° 758 mm)  
 C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C : 76,02 H : 3,17 N : 6,33  
 Gef. „ 75,93 ; 75,25 „ 3,29 ; 3,41 „ 6,40

#### 4 - Monochlorindanthren



Die bereits oben mehrfach erwähnte Umwandlung des Anthrachinonazins in Monochlorindanthren durch siedende, konz. Salzsäure vollzieht sich quantitativ in weniger als 1 Stunde. Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung kurz aufgeköcht, dann mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

<sup>1)</sup> Diese Erscheinung gehört in eine Reihe mit den von Ciamician und Silber (Berl. Ber. 34,2040 ; 35,1992 ; 3593, 4128 (1902) ; Berl. Ber. 36, 1575 (1903)) untersuchten chemischen Lichtwirkungen. Es ist anzunehmen, daß auch das Abbleichen mancher Farbstoffe auf der Baumwollfaser ebenfalls auf einer Reduktion unter dem Einfluß des Lichts beruht.

<sup>2)</sup> Mit Chinolin dargestellt.

<sup>3)</sup> Mit Phenol dargestellt.

Monochlorindanthren bildet ein scheinbar amorphes Pulver, ist etwas leichter löslich und von hellerem, leuchtenderen Blau als das Indanthren. Von kalter Hypochloritlösung wird es im Gegensatz zu diesem nicht angegriffen. Aus Chinolin krystallisiert es in wohlausgebildeten, blauen Nadelchen, die denen des Indanthrens vollkommen ähnlich sind und für die Analyse bei 235° getrocknet wurden. An Reinheit steht das Rohprodukt dem umkrystallisierten kaum nach.

0,1685 gr. Subst. :	0,0491 gr. AgCl.
0,3531 " " :	0,1012 " "
0,3972 " " :	0,1169 " "
0,3803 " " :	0,1114 " "
C <sub>28</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl.	Ber. Cl. : 7,45
	Gef. " : 7,24 <sup>1)</sup>
	" : 7,09; 7,28; 7,26 <sup>2)</sup> .

Es liegt nahe, für diese Einwirkungsweise der Salzsäure auf Anthrachinonazin einen analogen Verlauf anzunehmen wie für die von Alkalien oder Ammoniak auf Phenylazoniumsalze<sup>3)</sup>, wo Amido- und Hydroxylgruppen stets in Meta- und Parastellung zum Azinstickstoff treten. Demnach dürfte in Monochlorindanthren sich das Chlor in analoger Stellung, also in Orthostellung zum Carbonyl befinden.

Das Monochlorindanthren läßt sich nun weiter durch Oxydation in eine entsprechende Azinbase überführen, und diese durch Behandlung mit siedender, konz. Salzsäure in ein Dichlorindanthren. Es ist mir jedoch nicht gelungen, in diesen Versuchen ein abschließendes Ergebnis zu erzielen und zu einem reinen Dichlorprodukt zu gelangen, da die Durchführung der Oxydation des Monochlorindanthrens sich außerordentlich schwierig gestaltete. Es ist dies übrigens auch nach den Erörterungen über den Einfluß von negativen Substituenten, also hier des Chlors, auf die Haftenergie der Imidwasserstoffe verständlich. Mit dem Eintritt des einen Chlors ist ja auch die Widerstandsfähigkeit des Farbstoffes gegen die Einwirkung kalter Hypo-

<sup>1)</sup> Aus Chinolin krystallisiert.

<sup>2)</sup> Sämtliche Analysen aus Rohprodukt.

<sup>3)</sup> Kehrman und Schaposechnikoff Berl. Ber. 30,2620 (1898).

chloritlösung erhöht worden, es war also auch vorauszusehen, daß es schwieriger als beim Indanthren sein würde, geeignete Oxydationsmethoden zu finden, um die zwei Imidwasserstoffe glatt zu entfernen. So erhielt ich bei der Oxydation des Monochlorindanthrens mit Salpetersäure in der oben angegebenen Weise ein Monochloranthrachinonazin, das zwar etwas dunkler grüngelb als das Anthrachinonazin, aber ihm sonst in Krystallform, Löslichkeit usw. sehr ähnlich war. Das aus diesem Azin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure erhaltene Chlorierungsprodukt blieb jedoch im Chlorgehalt weit hinter dem theoretischen (13,89 % Cl.) zurück und zwar zunächst um fast 4 %:

0,3768 gr. Subst.: 0,1463 gr. AgCl.

0,3360 " " : 0,1306 " "

0,3807 " " : 0,1528 " "

$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$  Ber. Cl.: 13,89

Gef. ,, : 9,60; 9,62; 9,93

Ein weiterer Versuch, das Monochlorindanthren direkt durch längeres Behandeln mit konz. Salpetersäure bei 0° zu oxydieren, führte ebenfalls nur zu einem Chlorindanthren von 9,82 % Cl.

0,3502 gr. Subst.: 0,1349 gr. AgCl. Gef. Cl.: 9,82

Schließlich gelang es mir, durch Oxydation des Monochlorindanthrens mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 in konzentriert-schwefelsaurer Lösung ein Monochlorazin zu gewinnen, das ein Chlorindanthren von annähernd 11 % Cl. lieferte, was als Beweis dafür angesehen werden darf, daß man auf diesem Wege wenn auch mit immer wachsenden Schwierigkeiten zu reinen, höher chlorierten Indanthrenen gelangen kann.

0,1533 gr. Subst.: 0,0670 gr. AgCl.

0,2163 " " : 0,0934 " "

$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$  Ber. Cl.: 13,89

Gef. ,, : 10,81; 10,68<sup>1)</sup>

Zum Beweis, daß ein längeres Kochen mit Salzsäure, sowie ein Einfluß des Lösungsmittels beim Umkrystallisieren ohne Einfluß auf den Chlorgehalt ist, wurde dieselbe Substanz noch einmal 4 Stunden (im Ganzen also 5 Stunden) mit Salzsäure

<sup>1)</sup> 1 Stunde mit Salzsäure gekocht und aus Chinolin krystallisiert.

erhitzt und dann für die Analyse z. T. aus Chinolin, z. T. aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der Prozentgehalt an Chlor wurde hierdurch nicht wesentlich verändert.

0,1765 gr. Subst.:	0,0779 gr. AgCl.
0,2154 „ „	: 0,0951 „ „
0,1565 „ „	: 0,0702 „ „
0,2463 „ „	: 0,1102 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$	Ber. Cl.: 13,89
	: Gef. Cl.: 10,92; 10,92 <sup>1)</sup> Gef. Cl.: 11,02; 11,07 <sup>2)</sup>

Wie neuere Versuche von Franz und Mansfeld im Laboratorium von Prof. Scholl ergeben haben, sind meine Mißerfolge bei der Darstellung von Dichlorindanthren darauf zurückzuführen, daß ich das Azin mit konz. Salzsäure in offenen Gefäßen kochte. Der Chlorwasserstoff wirkte dabei zwar quantitativ reduzierend, aber nicht in äquivalentem Masse chlorierend, da das Chlor z. T. entwich. In zugeschmolzenen Röhren erhält man viel günstigere Resultate.

Halogenderivate können auch durch direkte Einwirkung von Halogen auf Indanthren gewonnen werden. Ein solches Produkt ist z. B. das von R. Bohn und H. Wolff dargestellte und von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebrachte

### Indanthren C.<sup>3)</sup>

Dieses Produkt, das u. a. durch Erhitzen einer Lösung von Indanthren in konz. Schwefelsäure mit Brom auf 60—80° erhalten wird, ist nach meiner Untersuchung<sup>4)</sup> keine einheitliche Verbindung, sondern, selbst nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chinolin, eine Mischung von Dibrom- mit Tribromindanthren.

0,1896 gr. Subst.:	0,1353 gr. AgBr.
0,1925 „ „	: 0,1363 „ „
$C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$	Ber. Br.: 26,66
$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$	„ „ : 35,35
	Gef. „ : 30,36; 30,13

<sup>1)</sup> 5 Stunden mit Salzsäure gekocht und aus Chinolin kryst.

<sup>2)</sup> Zweimal aus Nitrobenzol kryst.

<sup>3)</sup> D.R.P. 138 167.

<sup>4)</sup> Im Gegensatz zu der Angabe Kaufers (Berl. Ber. 36,903 (1903)).

Hierher gehört auch eine bisher nicht weiter verfolgte Beobachtung über die Bromierung von Indanthren mit freiem Brom unter Druck. Wird Indanthren (4 gr.) mit einem Überschuß an Brom (24 gr.) im Rohr einige Zeit (6 Stunden) auf 100° erhitzt, so erhält man eine braunschwarze Masse, die aus mikrokristallinen Plättchen besteht und das bromwasserstoffsäure Salz des Bromkörpers darstellt. Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht daraus die freie Base, die grüne Farbe besitzt, sich in den in Betracht kommenden Mitteln grün löst, jedoch mit den höher siedenden allmählich in einen blauen Körper mit blauer Lösungsfarbe übergeht, und zwar mit Chinolin schnell, mit Nitrobenzol dagegen verhältnismäßig langsam. Diese Tatsachen erinnern so sehr an den Übergang des Antrachinonazins in Indanthren, daß die Vermutung wohl berechtigt ist, auch hier vor ähnlichen Körpern zu stehen. Das Brom hätte demnach nicht nur substituierend, sondern auch zugleich oxydierend gewirkt und ein Bromanthrachinonazin geliefert — nach der Analyse des grünen Rohproduktes ein Tetrabromderivat:

0,1630 gr. Subst. :	0,1656 gr. AgBr.
0,1764 „ „ :	0,1776 „ „
$C_{28}H_{10}O_4N_2Br_4$	Ber. Br. : 42,32
	Gef. „ : 43,23 ; 42,84

Eigentümlich ist dann allerdings, daß der blaue Bromkörper, der durch Behandlung des grünen Tetrabromkörpers mit siedendem Chinolin entsteht und in gut ausgebildeten, blauen Nadelchen kristallisiert, nur drei Bromatome enthält.

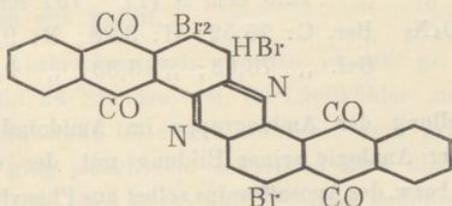
0,1243 gr. Subst. :	0,1046 gr. AgBr.
0,1432 „ „ :	0,1203 „ „
$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$	Ber. Br. : 35,35
	Gef. „ : 35,81 ; 35,75.

Es müßte also ein Bromatom in dem grünen Tetrabromanthrachinonazin lockerer gebunden sein, sodaß es bei dem Übergang dieses Tetrabromazins in das Hydroazin, das blaue Tribromindanthren, durch das siedende Chinolin herausgenommen werden kann.

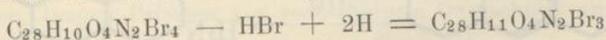
Die einfachste Erklärung für diese Erscheinungen ist folgende: Indanthren wird durch Brom zunächst zu Anthrachinon-

azin oxydiert, und dieses durch die gebildete Bromwasserstoffsäure in Monobromindanthren verwandelt. Durch Wiederholung desselben Vorganges entsteht daraus über das symmetrische Dibromindanthren das symm. Dibromanthrachinonazin, das keine zu den Azinstickstoffen m. - p. - ständigen Wasserstoffe mehr enthält, daher der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure widersteht, dagegen durch das überschüssige Brom im chinoiden Kerne zwei Brome additionell aufnimmt unter Übergang in

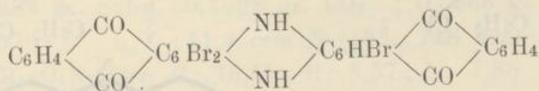
**Dibromanthrachinonazindibromid,**



das die erhaltene grüne Base darstellt. Diese wird durch siedendes Chinolin unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und reduktiver Wiederherstellung des Dihydroazinkernes

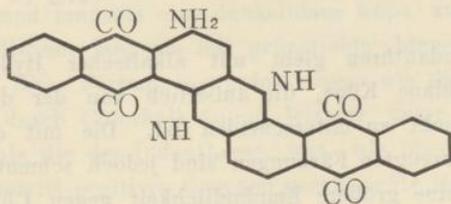


in das blaue Nadelchen bildende Tribromindanthren



verwandelt.

**4 - Amidoindanthren**



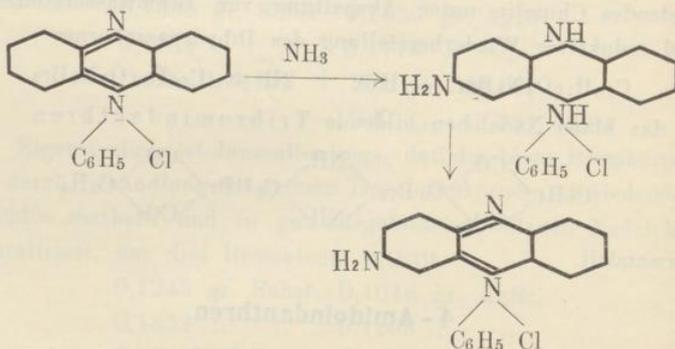
Das Anthrachinonazin zeigt gegenüber Ammoniak und Anilin eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie gegenüber konz.

Säuren. Der Reaktionsvorgang ist also offenbar ein ganz analoger, und es entsteht z. B. mit Ammoniak unter Anlagerung von Wasserstoff an die Azinstickstoffe ein im Anthrachinonkern amidiertes Indanthren.

2 gr. Anthrachinonazin wurden mit 20 cem konz. Ammoniak im Rohr (im Ullmann - Ofen) 12 Stunden auf 200° erhitzt. Das schmutzigblaue Rohprodukt wurde bei 120° getrocknet und analysiert.

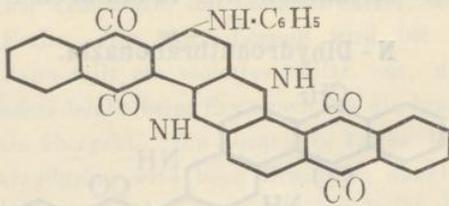
0,2122 gr. Subst.: 0,5729 gr. CO<sub>2</sub> ; 0,0637 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1529 „ „ : 12,3 cem N (17° 751 mm)  
 C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C: 75,52; H: 3,28; N: 9,19  
 Gef. „ 73,63; „ 3,33; „ 9,22.

Die Stellung der Amidogruppe im Amidoindanthren geht hervor aus der Analogie seiner Bildung mit der des Dihydroaposafranins bezw. des Aposafranins selbst aus Phenylphenazoniumchlorid und Ammoniak:



Amidoindanthren giebt mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine dunkelblaue Küpe, die äußerlich von der des reinen Indanthrens nicht zu unterscheiden ist. Die mit derselben auf Baumwolle erzeugten Färbungen sind jedoch schmutzig grünblau und zeigen eine größere Empfindlichkeit gegen Chlorkalklösung als reine Indanthrenfärbungen.

4 - Anilidoindanthren.



Die Bildung des Anilidoindanthrens aus Anthrachinonazin vollzieht sich analog der des Monochlorindanthrens schon durch bloßes Sieden mit Anilin.

2 gr. Anthrachinonazin wurden in 400 gr. frisch destilliertem Anilin 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Substanz löste sich zunächst rein grün, die Farbe der Lösung ging jedoch sehr schnell in Blau über. Die heisse Lösung filtrierte ohne Rückstand, — etwa gebildetes Indanthren würde sich in dieser Konzentration auch in der Siedehitze ausgeschieden haben, — und beim Erkalten schied sich das Anilidoindanthren in dunkelviolettblauen, an den Enden häufig eingekerbten, langen Prismen von rechteckigem Querschnitt aus. Die Substanz wurde für die Analyse bei 200° getrocknet.

0,1683 gr. Subst.: 0,4692 gr. CO<sub>2</sub> ; 0,0566 gr. H<sub>2</sub>O

0,1570 „ „ : 11,3 ccm N (16° 748 mm)

C<sub>34</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C: 76,55; H: 3,57; N: 7,88

Gef. „ 76,04; „ 3,73; „ 8,25

Das Anilidoindanthren bildet infolge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Alkalisalzes mit alkalischer Hydrosulfidlösung nur schwer und langsam eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle ebenfalls nur langsam mit grünstichig-blauem Ton angefärbt wird. Diese Färbungen werden ebenso wie die des Amidoindanthrens durch Chlorkalklösung leichter unter Grünfärbung angegriffen als die des Indanthrens, was, wie oben erwähnt, auf die durch Eintritt positiver Gruppen geschwächte Haftenergie der Imidwasserstoffe zurückzuführen ist.