

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Untersuchungen über Indanthren

Berblinger, Hans

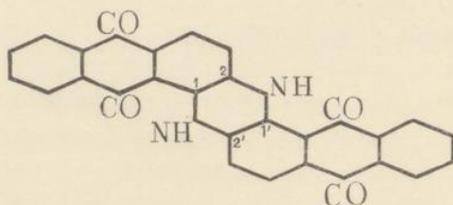
1904

1. Darstellung und Eigenschaften des Indanthrens

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

1. Darstellung und Eigenschaften des Indanthrens.

(N - Dihydro - 1, 2, 2', 1' - anthrachinonazin.)



Das zu den Untersuchungen verwendete Indanthren wurde von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt.

Über die Darstellung sei nach Angabe der Patentschriften¹⁾ kurz folgendes erwähnt:

Beim Schmelzen von β -Amidoanthrachinon mit Kali entstehen je nach Temperatur und den übrigen Bedingungen verschiedene Produkte. Beim Schmelzen zwischen 200—300° bildet sich vorwiegend das wasserlösliche Kaliumsalz der blauen Hydroverbindung des Indanthrens, das beim Lösen im Wasser durch Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell den blauen Farbstoff abscheidet. Gleichzeitig entsteht jedoch, falls das Kali bei etwas niedrigerer Temperatur, 150—200°, zur Verwendung kommt, Alizarin, dessen Bildung unter diesen Bedingungen bereits von Liebermann beobachtet wurde, während beim Steigen

¹⁾ Die von dem Entdecker in den Patentschriften der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik gemachten Angaben über die Bildung, das Verhalten und die aus letzterem hergeleiteten Mutmaßungen über die Konstitution des Indanthrens sind niedergelegt in folgenden Reichspatenten: Darstellung von Indanthren D.R.P. 129 845; Zusätze 129 846, 129 847, 129 848, 135 407, 135 408, Darstellung einer Mischung von Indanthren mit Flavanthren D.R.P. 139 633, Zusatzanmeldung B 32 215. Darstellung von Bromindanthren D.R.P. 138 167. Färbverfahren D.R.P. 139 834, Zusatzanmeldung B. 31 534. Druckverfahren D.R.P. 132 402, 140 573.

der Temperatur über 300° ein braunes, alkalilösliches Produkt gebildet wird. Beide Beimengungen sind infolge ihrer Alkalilöslichkeit von dem völlig unlöslichen Indanthren sehr leicht zu trennen.

Das wie beschrieben erhaltene Produkt besteht nun aus einem Gemisch von zwei blauen Farbstoffen —, dem Indanthren A (dem eigentlichen Indanthren), und dem für Färbezwecke wertlosen Indanthren B. Ersteres ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich, ebenso auch das Alkalisalz seiner Hydroverbindung in Wasser, wodurch eine Trennung beider Farbstoffe leicht möglich wird, die sich übrigens auch durch die Farbe ihrer Hydroverbindungen, — die von A ist blau, jene von B dagegen braun, — unterscheiden.

Der Quantität nach entsteht in der Schmelze vorwiegend Indanthren A, falls bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (reichlichem Luftzutritt oder Salpeter) gearbeitet wird, dagegen vorwiegend B bei niedriger Temperatur und Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn man Amidoanthrachinon mit alkoholischem Kali auf $140\text{--}150^{\circ}$ erhitzt.

Man trägt also jetzt zur Darstellung von Indanthren A das Amidoanthrachinon (100 gr.) bei 200° in ein geschmolzenes Gemisch von Kali (500 gr.) und Salpeter (20 gr.) ein und erhöht dann die Temperatur während einer $\frac{1}{2}$ Stunde auf 250° , worauf durch Eintragen der Schmelze in Wasser und Aufkochen der Farbstoff abgeschieden wird.

Die Reinigung dieses technischen Produktes von geringen Mengen beigemischten Indanthrens B gelingt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Hydroverbindungen in alkalischem Wasser. Man löst in alkalischer Hydrosulfitlösung von mäßiger Konzentration bei $60\text{--}70^{\circ}$ auf und filtriert nach dem Erkalten das in kupferglänzenden Nadelchen ausgeschiedene Natriumsalz der Hydroverbindung des Indanthrens A ab, löst dieses dann wieder in heißem Wasser und scheidet schließlich aus der noch warmen Lösung durch Einleiten von Luft technisch reines Indanthren als metallglänzendes Pulver ab.

Aus der ersten, alkalischen, braunroten Mutterlauge kann das Indanthren B gleichfalls durch Einleiten von Luft in blauen Flocken ausgeschieden werden.

Das Indanthren, — als solches kurzweg wird künftig stets das Indanthren A bezeichnet werden, — ist außerordentlich schwerlöslich in den meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel. Erst die höhersiedenden lösen es in merkbarer Menge auf, so Anilin und Nitrobenzol mit grünblauer Farbe (1 Th. in ca. 5000 Th. des letzteren), Chinolin (S. P. 236^o) schon etwas leichter mit blauer Farbe (1:500). Letzteres wurde demnach zum Krystallisieren des Farbstoffes benutzt, und dieser daraus in blauen, in auffallendem Licht kupferglänzenden, häufig wimperartig gebogenen Nadelchen erhalten, die in ihrem Äußeren an reinen Indigo erinnerten. Die Lösungen fluorescieren auch in starker Verdünnung nicht. Beim Erhitzen der Substanz sublimiert sie zum Teil an die Oberfläche in Form eines Pelzes der charakteristisch gebogenen Nadeln, und zwar ohne vorher zu schmelzen; erst zwischen 470^o und 500^o (corr.) zersetzt sie sich unter Verkohlung.

Zur Analyse wurde der Farbstoff aus frisch destilliertem Chinolin umkrystallisiert und bei ca. 235^o getrocknet. Um gute Ausbeuten zu erhalten, muß hierbei mit dem Lösungsmittel lange im Sieden gehalten und nicht mehr Substanz verwendet werden, als zur Lösung gelangen kann.

0,1523 gr. Subst.: 0,4233 gr. CO₂, 0,0457 gr. H₂O

0,1580 „ „ 0,4388 „ „ 0,0482 „ „

0,1748 „ „ 9,8 ccm N (17^o u. 742 mm)¹⁾

0,1885 „ „ 10,8 „ „ (20^o u. 750 mm)

C₂₈H₁₄O₄N₂

442

Ber: C. 76,02 H: 3,17 N: 6,33

Gef: „ 75,80; 75,74 H: 3,33; 3,39 N: 6,44; 6,47.

¹⁾ Es empfiehlt sich bei allen Stickstoffbestimmungen von Indanthren und seinen Derivaten die Substanz sehr sorgfältig mit dem Kupferoxyd zu verreiben und zu mischen, da diese Substanzen schwer verbrennen und außerordentlich fest backende Kohlen bilden, die den Stickstoff hartnäckig festhalten.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Indanthren nach der Siedemethode mußte ich zunächst die molekulare Siedepunktserhöhung K des Chinolins bestimmen, das hierbei alleine als Lösungsmittel in Betracht kam, da alle niedriger siedenden Solventien zu wenig Indanthren zu lösen im Stande waren. Zu dem Zweck reinigte ich das Chinolin in folgender Weise:

2 Gewichtsteile reines, synthetisches, frisch destilliertes Chinolin wurden in 15 Gewichtsteilen absolutem Alkohol gelöst und mit 0,9 Volumteilen konzentr. Schwefelsäure versetzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Chinolinsulfat wurden abgesaugt, einmal mit absolutem Alkohol gedeckt und an der Luft getrocknet. Aus dem wieder in Wasser gelösten Sulfat wurde dann die freie Base durch Ätzalkali abgeschieden, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers zweimal rektifiziert. Das hierdurch wasserhell erhaltene Chinolin wurde alsdann, weil hygroskopisch, in gut schließenden Flaschen über etwas Ätzkali aufbewahrt. Da es sich zeigte, daß auch dieses gereinigte Chinolin sich bei längerem Kochen etwas dunkler färbte, wurde diese Reinigung durch Fällung als Sulfat noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Das so gewonnene Chinolin blieb nun auch nach 10stündigem Sieden farblos, ebenso bei mehr als einjährigem Aufbewahren im Dunkeln. Bei der zweiten und späteren Molekulargewichtsbestimmungen wurde ausschließlich dieses verwendet.

Der Porzellanmantel und die aus ihm hervorragenden Teile des Beckmannschen Siedegefäßes mußten mit Asbestpappe und -wolle umkleidet werden, da sonst keine konstanten Einstellungen zu erreichen waren. Als wesentlich für einen glatten Verlauf der Versuche ist besonders darauf zu achten, daß sämtliche Teile des Siedegefäßes sowie die Granaten bzw. Platintetraeder gut gereinigt und getrocknet zur Verwendung kommen, da auch die geringsten Spuren Feuchtigkeit im Chinolin ein scharfes Einstellen, das an und für sich schon sehr lange — ca. 4—6 Stunden — dauert, unmöglich machen. Vorsichts-

halber wurde auch der Rückflußkühler des Siedegefäßes mit einem Chlorcalciumröhrchen verschlossen.

Wegen des hohen Siedepunktes von 238° (760 mm) konnten für die Bestimmungen der Konstante nur Substanzen in Frage kommen, die gegen 400° und darüber sieden.

I. Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ - 208 Sdp. oberhalb 360°

0,4620 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16,67 gr. Ch. um $0,710^{\circ}$
K: 55,2

0,7485 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16,67 gr. Ch. um $1,132^{\circ}$
K: 54,3

1,0790 gr. erhöhten d. Sdp. v. 16,67 gr. Ch. um $1,634^{\circ}$
K: 54,4

II. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ - 208 Sdp. 384°

0,2055 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um
 $0,288^{\circ}$ — K: 58,7

0,4790 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um
 $0,661^{\circ}$ K: 57,8

0,7695 gr. erhöhten d. Sdp. v. 19,40 gr. Chinol. um
 $1,067^{\circ}$ K: 58,1

III. 2-Amidoanthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2$ = 223

0,3070 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um
 $0,376^{\circ}$ K: 63,5

0,5053 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um
 $0,636^{\circ}$ K: 65,3

0,8353 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,37 gr. Chinol. um
 $1,012^{\circ}$ K: 62,8

IV. 1, 5 - Diamidoanthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = 238

0,1820 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um
 $0,209^{\circ}$ K: 56,9

0,4295 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um
 $0,545^{\circ}$ K: 62,9

0,6579 gr. erhöhten d. Sdp. v. 20,07 gr. Chinol. um
 $0,767^{\circ}$ K: 57,8

V. Indigo $C_{16}H_{10}O_2N_2 = 262$

0,1345 gr. erhöhten d. Sdp. v. 18,15 gr. Chinol. um
0,153⁰ K: 56,1

0,3055¹⁾ gr. erhöhten d. Sdp. v. 18,15 gr. Chinol. um
0,338⁰ K: 54,5

Mittelwert für K: 58,4

Molekulargewicht des Indanthrens in Chinolin K: 58,4

0,0297 gr. erhöhten d. Sdp. v. 22,62 gr. Chinol. um
0,022⁰ M: 353,2

0,0659 gr. erhöhten d. Sdp. v. 23,44 gr. Chinol. um
0,040⁰ M: 415,8

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Ber. 442 Gef. Mittelwert M: 384,5

Bei den Berechnungen wurden von der angewandten Menge Chinolin statt wie üblich 0,15 bis 0,2 gr.: 0,3 gr. in Abzug gebracht, da der Kork bei der erst nach mehreren Stunden erreichten Siedepunktconstanz des reinen Lösungsmittels ca. 0,2 gr. desselben aufgenommen hatte. — Die abgelesenen Temperaturerhöhungen wurden durch Multiplikation mit 1,054, dem Gradwert des Thermometers bei 238⁰, korrigiert²⁾.

Diese Molekulargewichtsbestimmung des Indanthrens ist durch die außerordentlich geringe Löslichkeit desselben auch in siedendem Chinolin sehr erschwert, sodaß verschiedene Versuche durch die Annäherung an die Löslichkeitsgrenze fehlschlügen. Auch die gefundenen Werte können deshalb, da sie aus minimalen Erhöhungen von ihrem Sättigungspunkte nahen Lösungen berechnet sind, nur als Annäherungswerte gelten, um so mehr als bei einem so hoch siedenden Lösungsmittel schon die Einstellung auf konstanten Siedepunkt große Schwierigkeiten bietet. Bei der unten beschriebenen Muttersubstanz des Indanthrens sind jedoch zuverlässige Zahlen gefunden worden.

¹⁾ Bei diesem zweiten Versuch wurde die Substanz, um eine schnellere Lösung und Einstellung herbeizuführen, statt in Pastillenform als Pulver in einem Platinschiffchen eingeführt, was in der That den gewünschten Zweck erfüllt. Bei einer weiteren Portion von 0,0765 wurde bereits die Löslichkeitsgrenze überschritten.

²⁾ F. Grützmaier, Zeitschrift. f. Instrumentenkunde 1896, 202; E. Beckmann, Zeitschrift. f. phys. Chem. 21,252 (1896).

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