

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Untersuchungen über Indanthren

Berblinger, Hans

1904

3. Konstitution und Farbe des Indanthrens

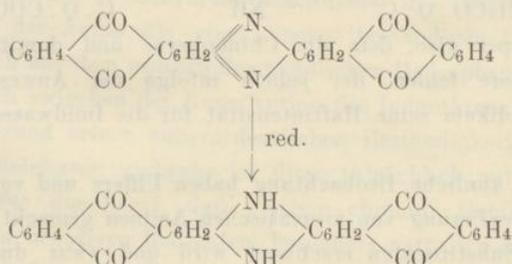
[urn:nbn:de:bsz:31-275937](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275937)

derivate aromatischer Amine nicht ohne weiteres nach den üblichen Methoden diazotiert werden können.

3. Konstitution und Farbe des Indanthrens.

Was die Beziehung der tiefblauen Farbe des Indanthrens zu seiner Dihydroformel betrifft, so zeigt es sich, daß auch hier der Widerspruch, der zwischen der Formel und der für ein blaues Dihydroazin im Gegensatz zu seinem grüngelben Stammkörper auffällig dunkeln Farbe liegt, nur ein scheinbarer ist, und daß der Schluß Kaufers¹⁾, derselbe mache die Annahme der Dihydroformel unmöglich, zum mindestens übereilt war.

Die Veränderung des Molekelkomplexes bei der Reduktion des Anthrachinonazins zum Indanthren

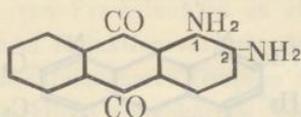


besteht in dem Übergang des, wie die Azoniumgruppe der Saffranine, als Chromophor zu betrachtenden Azinringes in den Hydroazinring, der keine Chromophoreigenschaften mehr besitzt, dagegen 2 sekundäre Amidogruppen enthält. Es bleiben also bei dieser Reaktion die beiden Chinonchromophore erhalten, während der Azinchromophor in zwei starke, weil hochsubstituierte, und an einer Ringbildung beteiligte auxochrome Gruppen²⁾ übergeht. Es liegt also kein Grund vor, eine Vertiefung der Farbe bei diesem Reduktionsvorgang für unwahrscheinlich zu erklären, und es erübrigt nur noch, die Frage nach der Entstehung gerade des blauen Farbtons zu betrachten. Die Beantwortung derselben

¹⁾ Berl. Ber. 36, 930 (1903).

²⁾ Daß die Imidgruppe, wenn an einer Ringbildung beteiligt, besonders stark auxochrom wirkt, beweist das Verhalten des Indigo.

erscheint durch eine Beobachtung Pergers¹⁾ gegeben, der durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin einen dunkelblauen, dem Indigo ähnlichen Körper erhalten und als 1, 2-Diamidoanthrachinon



charakterisiert hat. Die Richtigkeit dieses Befundes vorausgesetzt, erklärt sich die Farbe des Indanthrens von selbst, da es als ein durch den zweiwertigen Anthrachinonrest substituiertes 1, 2-Diamidoanthrachinon aufgefaßt werden kann.

Für die Möglichkeit einer Vertiefung der Farbe bei Reduktionsvorgängen lassen sich eine ganze Anzahl von Beispielen beibringen, von denen im folgenden einige angeführt seien:

Nitrochinon²⁾ ist goldgelb, Nitrohydrochinon³⁾ rotgefärbt.

1, 2-Dioxydichinoyl (Rhodizonsäure)⁴⁾ das vielleicht durch Hydratisierung farblos ist, zeigt an seinen Salzen rote Farbe, das blauschwarze Tetraoxchinon⁵⁾ ist jedoch in seinen Salzen fast schwarz. Naphtacendichinon⁶⁾ ist lederbraun, Dioxynaphtacendichinon⁷⁾ rubinrot.

2, 4, 6-Trinitrohydrazobenzol hat dieselbe dunkelrote Farbe wie 2, 4, 6-Trinitroazobenzol⁸⁾. 4-Chlor-2, 4-Dinitroazobenzol erscheint rötlich, seine Hydroverbindung blutrot⁹⁾.

Nitrophenazin¹⁰⁾ ist gelbgrün, das Dinitrodihydrophenazin, — dasselbe kann hier wohl zum Vergleich dienen, da das Mononitrodihydrophenazin nicht bekannt ist, — dagegen blau-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 18, 133 (1873).

²⁾ Friedländer B. Ber. 28, 1387 (1895).

³⁾ Elbs Journ. für prakt. Chem. (2) 48, 179 (1893).

⁴⁾ Nietzki Benkiser B. Ber. 18, 513 (1885).

⁵⁾ Lereh, Ann. d. Chem. 124, 28 (1862).

⁶⁾ Gabriel, Leopold Berl. Ber. 31, 1279 (1898); Deichler u. Weitzmann Berl. Ber. 36, 727 (1903).

⁷⁾ Deichler u. Weitzmann ibidem.

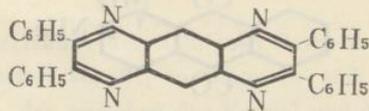
⁸⁾ E. Fischer Ann. d. Chem. 190, 132 (1878); 253, 2 (1889).

⁹⁾ Willgerodt u. Böhm Journ. f. prakt. Chem. (2) 43 400.

¹⁰⁾ Claus, Berl. Ber. 8, 39 (1875).

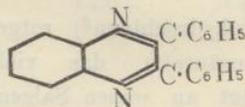
violett. Dieselbe Farbe zeigt das am Stickstoff methylierte Dinitrodihydrophenazin, während die entsprechende Äthylverbindung in seiner Farbe an sublimierten Indigo erinnert¹⁾.

Das Tetraphenylbenzodipyrazin

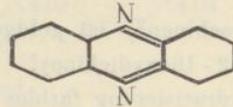


wird durch Reduktion in einen blauen Farbstoff übergeführt, der bei der Oxydation wieder das gelbe Dipyrazin regeneriert²⁾. Ebenso sind bei den aromatisch substituierten Chinoxalinen die von ihnen derivierenden 1, 2 - Dihydroverbindungen im allgemeinen dunkler gefärbt als die entsprechenden Stammkörper³⁾.

Diese Chinoxaline enthalten nicht wie die Phenazine einen chinoïden Azinchromophor,



2, 3 - Diphenylchinoxalin



Phenazin

sondern statt dessen 2 Ketimingruppen, die ebenfalls Chromophorcharakter besitzen. In den 1, 2 - Dihydrochinoxalinen ist nun an die Stelle eines dieser Chromophore eine auxochrome, sekundäre Amidogruppe getreten:



2, 3 - Diphenylchinoxalin

1, 2 - Dihydro-2, 3 - Diphenylchinoxalin

¹⁾ Kehrman u. Messinger Berl. Ber. 26, 2374 (1893) die Angabe über die Farbe des Dinitrodihydrophenazins rührt von einer privaten Mitteilung des Herrn Kehrman an Herrn Prof. Scholl her.

²⁾ Nietzki Chem. d. org. Farbst. 4. Aufl. S. 247 (1901) Nietzki und Müller Berl. Ber. 22, 444 (1898).

³⁾ O. Fischer Ber. 24, 719 (1891), Hintzberg und König Berl. Ber. 27, 2181 (1894).

Sie entstehen aus o-Phenylendiamin und Benzoïnen und zeigen auch den Typus der letzteren.

Auch der mit starker Farbenvertiefung verbundene Übergang der Chinone in Chinhydrone ist hier als treffendes Beispiel für diese Art von Erscheinungen zu erwähnen.

Treten bei einem Reduktionsvorgang diese Übergänge von einer oder mehreren chromophoren Gruppen in auxochrome nicht ein, so entstehen wirkliche Leukokörper, insbesondere auf dem Gebiete der Azine.

Eine wohlberechtigte Schlußfolgerung aus allen diesen Erscheinungen ist daher der Satz: „Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, so reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.“

Die außerordentlich starke Vertiefung der Farbe des gelbgrünen Anthrachinonazins durch Reduktion in das tiefblaue Indanthren ist also ohne weiteres erklärlich durch die Entstehung zweier stark auxochromer, sekundärer Amidogruppen aus einem der drei Chromophore des Stammkörpers, während die Bildung gerade des blauen Farbtones, wie oben ausgeführt wurde, ausreichende Erklärung findet durch den genetischen Zusammenhang des Indanthrens mit dem Pergerschen blauen 1, 2 - Diamidoanthrachinon.
