

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **Untersuchungen über Indanthren**

**Berblinger, Hans**

**1904**

2. Konsitution und Beständigkeit des Indanthrens

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

Diese Formel enthält zwei kombinierte Dihydropyridinkerne und zugleich zwei Tetrahydropyridinkerne, was voraussetzen müßte, daß auch bei deren Ausgangskörper, dem Amidoanthrachinon eine Neigung zur Bildung derartiger Hydropyridinkerne zu beobachten wäre. Dies ist nun nicht der Fall, denn letzteres verhält sich durchaus wie ein Amidokörper, läßt sich also z. B. leicht diazotieren. Also auch diese Formel erscheint nicht weiter von wesentlichem Wert, wenn sich auch die meisten übrigen Erscheinungen, wie das Unvermögen des Indanthrens, mit Alkalien Salze zu bilden, wie auch seine Bildungsweise durch sie erklären lassen.

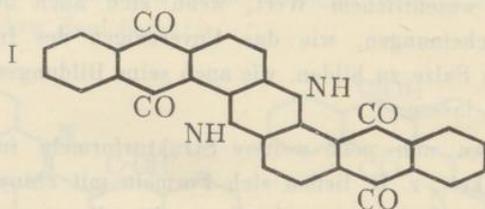
Es liegen nun noch weitere Strukturformeln im Bereiche der Möglichkeit, z. B. ließen sich Formeln mit chinhydrin- oder betaïnartigen Bindungen aufstellen. Dieselben erweisen sich jedoch als durchaus gezwungen und unnatürlich und vermögen nicht, auch nur einem Teile der Erscheinungen gerecht zu werden.

## 2. Konstitution und Beständigkeit des Indanthrens.

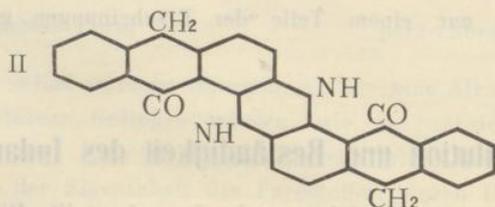
Da wie oben ausgeführt wurde, die aufgestellte Dihydroazin-formel des Farbstoffes als die einzige, wirklich diskutabile erscheint, jedoch mit seiner auffallenden Beständigkeit nach dem allgemeinen Verhalten der Hydroazine scheinbar im Widerspruch steht, so liegt die Vermutung nahe, daß diese auf Konstitutions-eigentümlichkeiten zurückzuführen sei, die in ihrer Wirkungsweise nach dieser Richtung hin bisher unbekannt oder wenig beachtet waren.

Einen Fingerzeig für die Erklärung dieses Verhaltens liefert dasjenige der Jodwasserstoffreduktionsprodukte, des Dihydroanthranonazins und des Anthranonazins, das gerade umgekehrt ist, wie dasjenige des Farbstoffes selbst, des Dihydroanthrachinonazins (I), und seines grüngelben Oxydationsproduktes, des Anthrachinonazins. Das Dihydroanthranonazin (II) wird durch bloßes Erhitzen auf 334—344°, sowie durch Oxydation mit siedendem Nitrobenzol in das Anthranonazin übergeführt, während gerade

umgekehrt das Dihydroanthrachinonazin, das Indanthren, gebildet wird durch bloßes Erhitzen — infolge Autoreduktion — des Anthrachinonazins auf 385—425<sup>o</sup> oder durch Reduktion desselben mit siedendem Nitrobenzol. Hieraus geht hervor, daß die Haftfestigkeit des Imidwasserstoffes beim N-Dihydroanthranonazin bedeutend geringer ist als beim Indanthren. Bei der Betrachtung nun der beiden Formeln



Indanthren



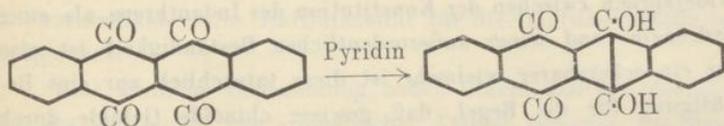
N - Dihydroanthranonazin

tritt sofort der Unterschied in der Substitution an den Mesokohlenstoffatomen der Anthracenkerne hervor. Das Indanthren enthält 4 Carbonylgruppen, das N-Dihydroanthranonazin dagegen nur 2, und es erscheint darnach unzweifelhaft, dass der Abfall in der Haftintensität der Imidwasserstoffe der Abnahme in der Zahl der — negativen — Carbonylgruppen parallel geht. Eine Bestätigung und allgemeinere Bedeutung erhält diese Erscheinung durch die Tatsache, daß ein weiterer Eintritt von negativen Elementen oder Gruppen in die Molekel die Haftfestigkeit der Imidwasserstoffe, also damit die Beständigkeit des Körpers noch erhöht, ein Eintritt von positiven Gruppen sie dagegen nicht unwesentlich abschwächt. So wirkt Hypochloritlösung auf halogensubstituiertes Indanthren in der Kälte nicht ein, auf Indanthren selbst dagegen sofort unter Bildung des bereits erwähnten, tief-

grünen Azhydrins<sup>1)</sup>. Andererseits werden Amido- und Anilido-Indanthren noch leichter angegriffen als Indanthren<sup>2)</sup>.

Es dürfte hiernach also die obige Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß die außerordentlich große Beständigkeit des Indanthrens gegenüber dem Hydrophenazin, als dessen Diphtalylderivat es aufgefaßt werden kann, durch das Vorhandensein der vier negativen Carbonylgruppen in den ortho-para-Stellungen zu den Azinstickstoffen bedingt ist.

Einige, wenn auch nicht viele analoge Erscheinungen treten auch in anderen Körperklassen hervor und zwar in ausgezeichneter Weise besonders auf dem Hydrochinongebiet. So lassen sich z. B. Mono- und Dinitrohydrochinon nicht wie das Hydrochinon selbst zu den entsprechenden Chinonen oxydieren<sup>3)</sup>, haben also durch die negative Nitrogruppe eine erhöhte Beständigkeit erhalten. Eine große Neigung zur Wasserstoffaufnahme finden wir beim Naphtacendichinon, das bereits durch siedendes Pyridin zu Dioxynaphtacenchinon reduziert wird<sup>4)</sup>.



Analog liefern Polyoxyanthradichinone durch Reduktion Polyoxyanthrachinone — das Chinon des Alizarinpentacyanins geht

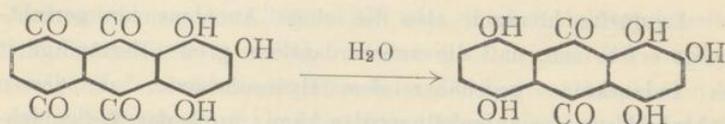
<sup>1)</sup> Analoge Beobachtungen hat, nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Scholl, Kehrmann an nitrosubstituierten Azinen gemacht, bei denen er feststellte, daß sie im Gegensatz zu den nicht oder nicht negativ substituierten Verbindungen luftbeständig sind.

<sup>2)</sup> Derartige vergleichende Versuche werden sehr bequem an Baumwollstreifen gemacht, die mit der betreffenden Verbindung gefärbt sind.

<sup>3)</sup> Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 145 (1882); Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 48, 181 (1893). Kommt es nur auf Reaktionsanaloge an für den Übergang von Anthrachinonazin in Indanthren, so sind dieselben schon beim Benzochinon und Hydrochinon zu finden. Chinon wird, für sich auf 160° oder mit Wasser auf 100° erhitzt, (Scheid, Ann. d. Chemie 218, 227 (1883) sehr leicht mit wässriger Natriumacetatlösung beim Erwärmen (Hesse, Ann. d. Chemie 220, 367 (1883) in Chinhydrin und Hydrochinon übergeführt. Beim längeren Stehen mit verdünntem Alkohol an der Sonne wird es völlig in Hydrochinon verwandelt (Ciamician, Gazz. chim. 16, 111, (1887).

<sup>4)</sup> Deichler und Weitzmann Berl. Ber. 36, 727 (1903).

z. B. schon durch bloßes Erhitzen mit Wasser oder Säuren in das Alizarinpentacyanin über<sup>1)</sup>,



und die hierher gehörigen, sulfierten und nitrierten Dichinone sogar bereits beim Stehen ihrer wässerigen Lösungen in die entsprechenden Sulfosäuren und Nitroderivate.<sup>2)</sup>

Es findet sich hier also eine auffallende Beständigkeit der Oxychinone, namentlich beim Dioxynaphtacenchinon, gegenüber oxydierenden Einflüssen, verglichen mit der Unbeständigkeit und Sauerstoffempfindlichkeit des Hydrochinons und des Anthrahydrochinons. Das ganze Verhalten dieser Körper entspricht vollkommen dem des N-Dihydroanthrachinons, des Indanthrens, in der Klasse der Azine als eines enorm beständigen Hydroazins im Vergleich mit dem sauerstoffempfindlichen Hydrophenazin. Der Widerspruch zwischen der Konstitution des Indanthrens als eines Hydroazins und seiner außerordentlichen Beständigkeit ist also nur ein scheinbarer, vielmehr ist diese tatsächlich nur eine Bestätigung für die Regel, daß gewisse chinoide Gebilde durch Eintritt von negativen Radikalen, besonders natürlich durch eine solche Anhäufung derselben wie beim Indanthren, das Bestreben gewinnen, zur Bildung von Hydroverbindungen Wasserstoff aufzunehmen und mit großer Haftenergie an sich zu fesseln.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Gnehm., die Anthracenfarbstoffe S. 71 (1897); Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. D. R. P. 66153, 66418, 68113, 68123 und 69933.

<sup>2)</sup> D. R. P. 69934, 70782.

<sup>3)</sup> Hiermit stehen die Anschauungen im Einklang, die Kehrman ((Berl. Ber. 31, 977 (1898); 33, 395 (1900)) entwickelt hat, über die wechselseitige Einwirkung (Oxydation und Reduktion) der Chinone und Hydrochinone als Ursache des Platzwechsels der orthochinoïden Doppelbindungen in Azoniumkörpern, die als durch Azinstickstoffe vermittelte Kombinationen von Chinon- und Hydrochinonkernen aufgefaßt werden können. Nach Kehrman ist die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, um so größer, je näher sie dem Anfangsglied der homologen Reihe stehen und je negativere Substituenten sie enthalten, während umgekehrt die Oxydierbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekulargröße, als auch mit der Anhäufung positiver Substituenten (besser: Amido- und Hydroxylgruppen) zunimmt. Vergleiche Roseoe und Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie VII 1100 (1899).

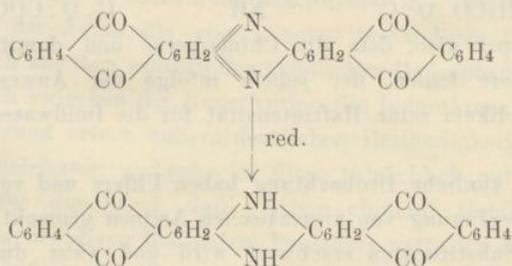


derivate aromatischer Amine nicht ohne weiteres nach den üblichen Methoden diazotiert werden können.

### 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 Kaufers<sup>1)</sup>, 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 Gruppen<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 36, 930 (1903).

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