

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Untersuchungen über Indanthren

Berblinger, Hans

1904

1. Konstitution des Indanthrens

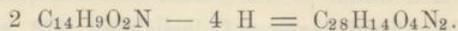
[urn:nbn:de:bsz:31-275937](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275937)

schmelze enthaltenen Hydroverbindung. Die Oxydation des Küpenproduktes zum Indanthren durch Luftsauerstoff vollzieht sich noch leichter und schneller als beim Indigo, so daß dieser also in seinen substantiven Eigenschaften noch übertroffen wird; jedoch ist das Indanthren infolge der starken Alkalität seiner Küpe für Wollfärbungen bisher nicht verwendbar geworden, ist dagegen heute bereits ein sehr geschätzter Baumwollfarbstoff.

Diese Luftoxydation zusammen mit der oben erwähnten Lichtwirkung auf das Oxydationsprodukt des Farbstoffes sind es, die seine fabelhafte Widerstandsfähigkeit bedingen, da ihr Einfluß jede reduzierende oder oxydierende Einwirkung sofort paralyisiert. Beide wirken von verschiedenen Seiten, die erste durch Oxydation des Küpenproduktes, die letztere durch reduzierende Einwirkung auf die Oxydationsprodukte des Farbstoffes auf die Bildung des Indanthrens hin. Dieses bildet für beide Reaktionen das stabile Endprodukt, in dessen Bildung ihre Wirkungskraft sich begegnet und gegenseitig gewissermaßen begrenzt, und es ist hiervon die natürliche Folge die, daß eben Indanthren, was Farbechtheit betrifft, einen Farbstoff von idealer Beschaffenheit darstellt.

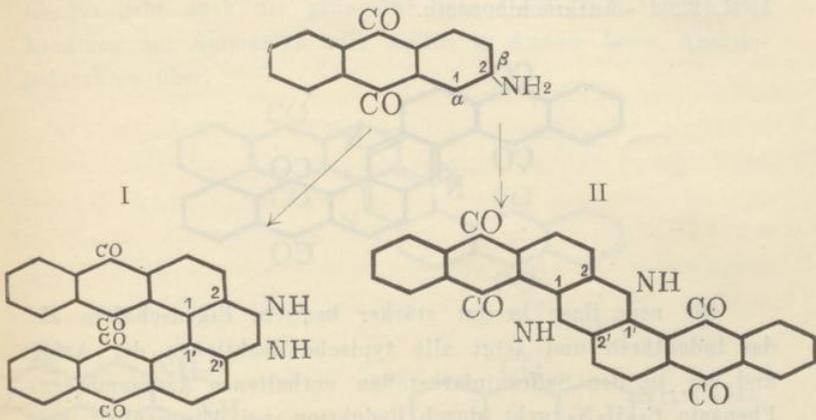
1. Konstitution des Indanthrens.

Dem Indanthren kommt nach dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse die Formel $C_{28}H_{14}O_4N_2$ zu, es ist demnach aus 2 Molekeln β -Amidoanthrachinon durch Verlust von 4 Wasserstoffatomen entstanden.

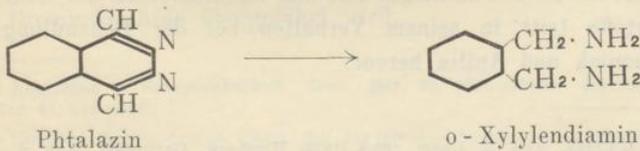


Letztere könnten nun den beiden Amidogruppen allein entzogen sein, so daß also der neue Körper als eine Azoverbindung aufzufassen wäre. Dem widerspricht jedoch sein Verhalten bei der Reduktion, die in diesem Falle Rückbildung zu Indanthren hätte ergeben müssen, tatsächlich jedoch zu neuen Körpern führt, in denen noch 2 Stickstoffatome enthalten sind. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß von den beiden einer Molekel β -Amidoanthrachinon durch die oxydierende Kalischmelze ent-

zogenen Wasserstoffatomen eines dem Kern und eines der Amidogruppe entnommen wird, denn freie Amidogruppen enthält das Indanthren nicht. Bei der Frage nun nach der Stellung der angegriffenen Methingruppe zur Amidogruppe dürfte die Tatsache, daß aus Anthrachinonmonosulfosäure durch Schmelzen mit Kali 1, 2-Dioxyanthrachinon — Alizarin — entsteht, die Annahme rechtfertigen, daß auch hier das ortho- α -ständige Wasserstoffatom in Reaktion tritt, wobei die Verkuppelung der beiden Anthrachinonkomplexe in zweifacher Weise zu denken wäre, wie folgende Schemata veranschaulichen:

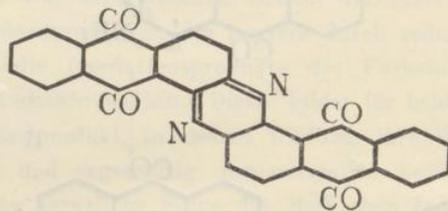


Formel I stellt ein durch Verkuppelung von gleichartigen Atomen (1 mit 1' und 2 mit 2') entstandenes Dihydroorthodiazin und Formel II ein durch Verkuppelung von ungleichartigen Atomen (1 mit 2' und 2 mit 1') Dihydroparadiazin dar. Von den beiden hat die zweite unzweifelhaft die größere Wahrscheinlichkeit für sich, da Orthodiazine durch Reduktion aufgespalten werden, z. B. Phtalazin zu o-Xylylendiamin,



dagegen der Stickstoffring des Indanthrens auch bei kräftigster Reduktion eine auffallende Beständigkeit zeigt. Das Indanthren

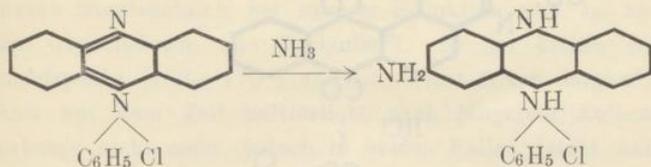
wäre also anzusprechen als ein N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin. Es ist eine außerordentlich schwache Base, deren Salze auch mit den stärksten Säuren sehr leicht hydrolysierbar sind. Es sind in ihm zwei Imidwasserstoffatome enthalten, die zwar bisher noch nicht durch Säureradikale ersetzt werden konnten, — Benzoylierungsversuche z. B. führten zu einem am Anthrachinonsauerstoff benzoilierten Produkt —, dagegen durch Oxydation entfernbare sind, wodurch eine grüngelbe Base von der Zusammensetzung $C_{28}H_{12}O_4N_2$ entsteht. Diese ist bei Annahme der Dihydroparadiazin-Formel für Indanthren, aufzufassen als 1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazin.



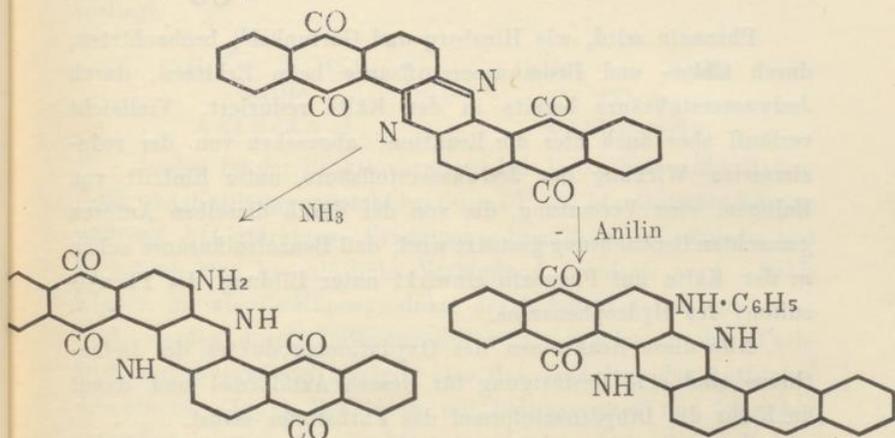
Die neue Base besitzt stärker basische Eigenschaften als das Indanthren und zeigt alle typische Reaktionen der Azine und der in den Saffraninfarbstoffen enthaltenen Azoniumbasen. Phenazin $C_{12}H_8N_2$ geht durch Reduktion bei Abwesenheit von Säure in Dihydrophenazin über, bei Gegenwart von Säure dagegen in ein Zwischenprodukt $C_{24}H_{18}N_4$, das dem Chinhydrin vergleichbar ist und dementsprechend als Phenazhydrin bezeichnet werden kann¹⁾. Ebenso wird die Base $C_{28}H_{12}O_4N_2$ durch neutrale Reduktion in das Dihydroazin, Indanthren, zurückgeführt, durch saure Reduktion — schweflige Säure — entsteht dagegen ein chromgrünes Zwischenprodukt, ein Azhydrin von der Formel $C_{56}H_{26}O_8N_4$. Die Analogie mit den Azoniumbasen der Saffraninfarbstoffe tritt in seinem Verhalten bei der Behandlung mit Ammoniak und Anilin hervor.

¹⁾ Claus, Ann. d. Chem. 168,8 (1873) Hinsberg, Garfunkel, Ann. d. Chem. 292, 264 (1896) die Bildung solcher Azhydrine scheint für die Verbindungen der Azin- und Chinoxalinreihe charakteristisch zu sein. (Vergl. Scholl: Berl. Ber. 36, 3144 und 36, 3710.)

Wird Phenylphenazoniumchlorid mit Ammoniak behandelt, so geht es durch Eintritt einer Amidogruppe und gleichzeitige Reduktion in Dihydroaposafrarin,



mit Anilin analog in Dihydrophenylaposafrarin über, die durch Luftsauerstoff leicht in ihre Stammkörper verwandelt werden.¹⁾ Ebenso geht auch die grüngelbe Base $C_{28}H_{12}O_4N_2$ durch Behandlung mit Ammoniak oder Anilin in Amido- bzw. Anilidoindanthren über,

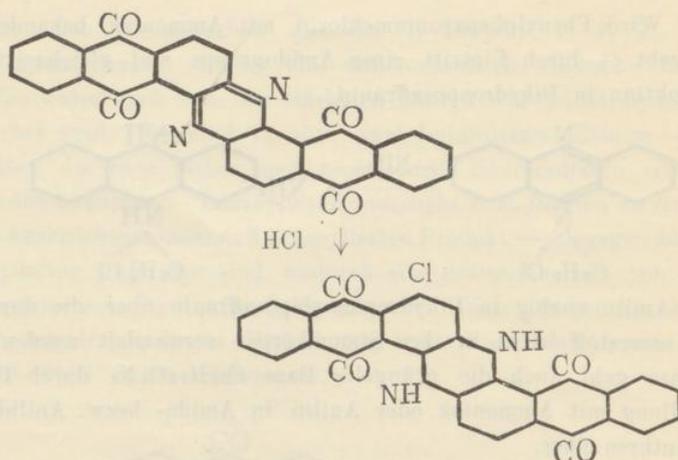


Eine ähnliche Reaktion, die auch an den Chinonen, sowie auf dem Azingebiet beobachtet worden ist²⁾, zeigt die Base mit konzentrierten Säuren z. B. mit konzentrierter Salzsäure und konz. Bromwasserstoffsäure, durch die sie in Monochlorindanthren bzw. Bromindanthren übergeführt wird.

¹⁾ Kehrman u. Schaposchnikoff. Berl. Ber. 30, 2620 (1898). Kehrman. Berl. Ber. 81, 977 (1899).

²⁾ Hinsberg hat — Ann. d. Chem. 319, 258 (1901) — bereits einige Azine beschrieben, die sich gegen Anilin und konz. Salzsäure wie Chinone verhalten.

Phenonaphtooxazone werden durch siedende Mineralsäuren in alkoholischer Lösung in Oxyderivate verwandelt. Vergl. O. Fischer u. Hepp Berl. 86, 1810.

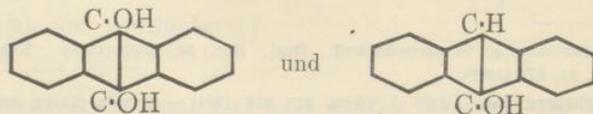


Phenazin wird, wie Hinsberg und Garfunkel¹⁾ beobachteten, durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen, durch Jodwasserstoffsäure bereits in der Kälte reduziert. Vielleicht verläuft aber auch hier die Reaktion, abgesehen von der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure, unter Eintritt von Halogen, eine Vermutung, die von der durch dieselben Autoren gemachten Beobachtung gestützt wird, daß Benzolsulfinsäure schon in der Kälte auf Phenazin einwirkt unter Bildung des Phenylsulfons des Hydrophenazins.

Alle diese Reaktionen des Oxydationsproduktes des Indanthrens sind eine Bestätigung für dessen Azinformel und damit auch für die Dihydroazinformel des Farbstoffes selbst.

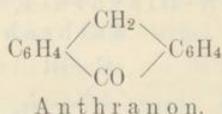
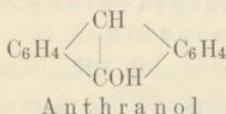
Andererseits zeigt der Reduktionsverlauf des Indanthrens, daß in ihm zwei Anthrachinonkerne enthalten sind, die durch den Azinring unlösbar verbunden sind.

Die Reduktion des Anthrachinons zu Anthracen geht nach Liebermann über zwei Hauptstufen, das Anthrahydrochinon und das Anthranol.



¹⁾ Ann. d. Chem. 192, 271.

Das erstere entsteht bei alkalischer Reduktion, ist alkalilöslich und wird bereits durch Luftsauerstoff sehr leicht wieder in Anthrachinon zurückverwandelt¹⁾. Das Anthranol entsteht dagegen hauptsächlich bei saurerer Reduktion und ist nicht so leicht oxydabel wie sein Vorläufer²⁾. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt (163—170⁰) und ist, selbst frisch dargestellt, in Alkali nur zum Teil kaltlöslich, nach längerem Aufbewahren überhaupt nicht mehr, jedoch in beiden Fällen leicht beim Erwärmen. Eine Erklärung hierfür liegt in dem Charakter der Verbindung, die in zwei desmotropen Formen aufzutreten vermag, einer pseudoaciden Form, wie sie in älteren Präparaten allein vorhanden ist, und einer alkalilöslichen Enolform, die bei frischen Präparaten in Mischung mit der Pseudosäure, dem Anthranon, vorliegt.



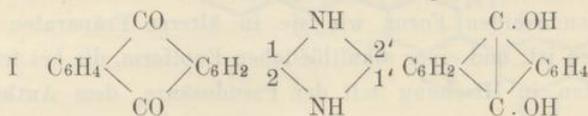
Analog ist der Reaktionsverlauf bei Indanthren. Mit Hydro-sulfit und Kalilauge entsteht bei 60—70⁰ ein blaulöslicher Körper, während bei stärkerem Erwärmen, besonders bei Zusatz von Zinkstaub eine braunlösliche Verbindung erhalten wird. Beide Körper, die als die Küpenprodukte des Indanthrens zu bezeichnen sind, werden durch Luftsauerstoff sofort wieder in den Farbstoff zurückverwandelt, zeigen also das Verhalten des Anthrahydrochinons. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen je nach der Reaktionstemperatur drei weitere Reduktionsprodukte: bei 110—115⁰ ein in Substanz und in Lösung fuchsinroter Körper C₂₈H₁₆O₂N₂, bei 150—160⁰ eine braune Verbindung C₂₈H₁₈O₂N₂, die nach ihrer Konstitution und ihrem Verhalten als Pseudosäuren dem Anthranon entsprechen, und schließlich bei 210—220⁰ ein gelb- bis rötlichbrauner leicht und ohne Zersetzung sublimierender Körper C₂₈H₁₆N₂, der als das Anthracen, die Muttersubstanz des Indanthrens und über-

¹⁾ Graebe u. Liebermann Ann. d. Chem. 160, 126 (1871). Liebermann Ann. d. Chem. 212, 65 (1882).

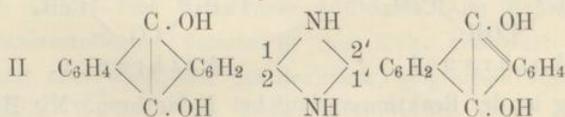
²⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 6 (1882) Liebermann und Gimbel Berl. Ber. 20, 1854 (1887).

haupt aller Indanthrenabkömmlinge bezeichnet werden muß. Alle 3 sind an der Luft beständig.

Was die Konstitution der verschiedenen Reduktionskörper betrifft, so ist zunächst bezüglich der beiden dem Anthrahydrochinon entsprechenden Küpenprodukte, obwohl analytische Belege hierfür fehlen, aus dem sprungweisen Farbenwechsel als wahrscheinlich anzunehmen, daß zunächst einseitige Reduktion das blaulösliche (I) und dann weitere, beiderseitige Reduktion das zweite (II) Küpenprodukt liefert, das sich nun nach Verschwinden auch des zweiten Chinonchromophors braun löst.

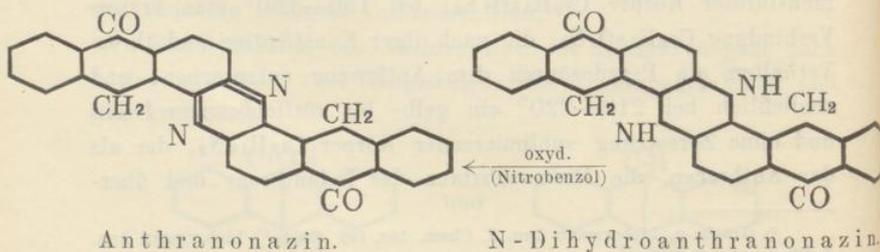


N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinon-anthrahydrochinonazin



N-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrahydrochinazin.

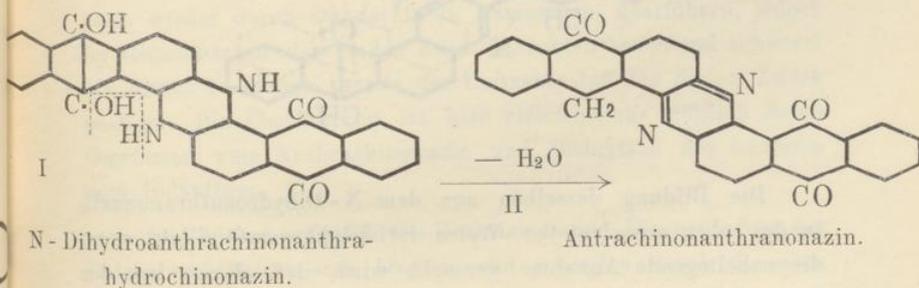
Die zwei ersten durch Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen, dem Anthranon entsprechenden Verbindungen $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ verhalten sich zu einander wie Phenazin zu Hydrophenazin, und zwar läßt sich die zweite durch Oxydation mit siedendem Nitrobenzol¹⁾ sowie auch durch Erhitzen für sich auf 334 bis 344⁰ (corr.) in die erste überführen. Dementsprechend ist also die erste fuchsinrote Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ aufzufassen als Anthranonazin, die zweite, braune als N-Dihydroanthranonazin:



¹⁾ Siedendes Chinolin verändert es absolut nicht.

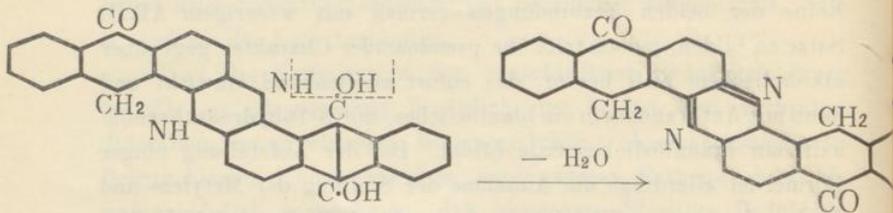
Keine der beiden Verbindungen vermag mit wässrigem Alkali Salze zu bilden, jedoch tritt ihr pseudoacider Charakter gegenüber alkoholischem Kali hervor, das sofort enolisierend einwirkt und dann mit Anthranonazin ein blaulösliches, mit N-Dihydroanthranonazin ein braunlösliches Salz bildet. Bei der Aufstellung obiger Formel ist allerdings die Annahme der Stellung der Metylen- und Carbonylgruppen willkürlich und nur durch Wahrscheinlichkeitsgründe veranlaßt, da zuverlässige Anhaltspunkte bisher noch nicht gewonnen werden konnten.

Auffällig bei diesem Reduktionsverlauf ist die Entstehung des Anthranonazins als Zwischenprodukt in der Umwandlung des Indanthrens, also eines Dihydroazins, in das N-Dihydroanthranonazin, was darauf schließen läßt, daß bei der Reduktion unfaßbare Zwischenprodukte vom Azintypus als Vorläufer auftreten. Es liegt nun die Annahme nahe, daß hierbei die sehr unbeständigen Küpenprodukte eine Rolle spielen, so daß folgender Vorgang bei der Reduktion wahrscheinlich wird: Zunächst entsteht das Küpenprodukt I, das N-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin, das — analog der Bildung des Parafuchsins aus dem Pararosanilin — durch intramolekulare Wasserabspaltung zwischen einer Hydroxylgruppe und einem der Imidwasserstoffe — gleichgültig ob dem ortho- oder para- ständigen — sowie darauf folgende Umlagerung zweier Wasserstoffatome in Anthrachinonanthranonazin (II) übergeht:



An letzterem geht dann die Reduktion weiter zu der entsprechenden Dihydroverbindung, bei der sich derselbe Vorgang wiederholt und dadurch zum Anthranonazin führt.

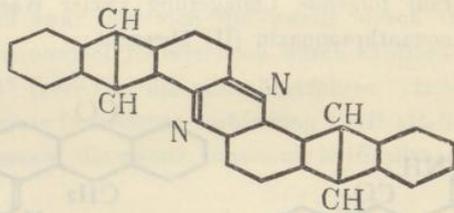




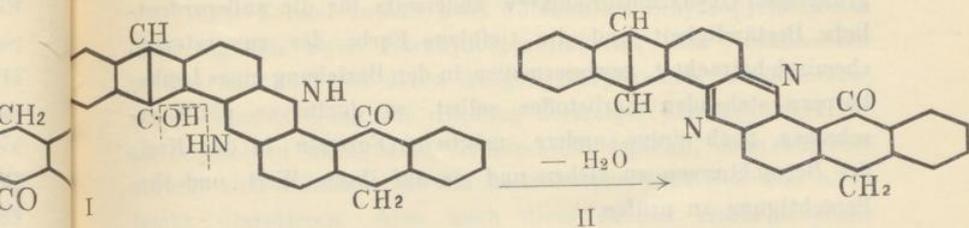
N - Dihydroanthranonanthra-
hydrochinonazin

Anthranonazin

Das Anthranonazin gibt bei weiterer Reduktion (150—160°) in glatter Reaktion das zweite Jodwasserstoffreduktionsprodukt, das N-Dihydroanthranonazin, das dann schließlich in das dritte $C_{28}H_{16}N_2$ das Anthracen des Indanthrens, übergeht und mit diesem wohl durch einen dem eben geschilderten Reduktionsverlauf zwischen Indanthren und Anthranonazin ganz analogen in Verbindung steht. Dieser dritte, außerordentlich beständige und wohl charakterisierte Körper entsteht auch bei der Zinkstaubdestillation des Indanthrens und seiner Derivate, er bildet die Muttersubstanz derselben und ist zu bezeichnen als das 1, 2, 2', 1'-Anthrazin.



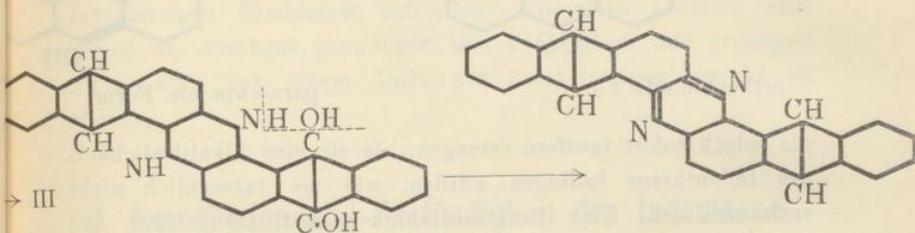
Die Bildung desselben aus dem N-Dihydroanthranonazin in der oben angedeuteten Weise ist leicht verständlich, wenn die naheliegende Annahme gemacht wird, daß dieses bei der hohen Reaktionstemperatur (210—220°) z. T. halbseitig enolisiert ist, also als N-Dihydroanthranolanthranonazin vorliegt. Dieses (I) würde dann durch Wasserabspaltung und Wanderung zweier Wasserstoffe das Anthracenanthranonazin (II) liefern,



I
N - Dihydroanthranonanthranon-
azin

II
Anthracenanthranonazin

das dann nach Reduktion zu der entsprechenden Dihydroverbindung und Enolisierung zum N - Dihydroanthracenanthranolazin (III) durch Wiederholung desselben Prozesses in Anthrazin übergeht.



III
N - Dihydroanthracenanthranolazin.

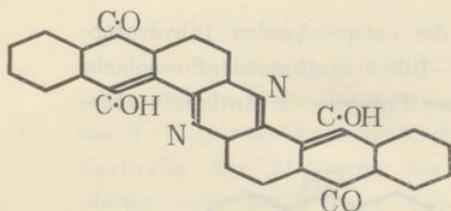
IV
Anthrazin.

Die drei Jodwasserstoffreduktionsprodukte: Anthranonazin, N - Dihydroanthranonazin und Anthrazin lassen sich umgekehrt auch wieder durch Oxydation in Indanthren überführen, jedoch im Gegensatz zu den beiden Küpenprodukten bedeutend schwerer als diese, bei denen bereits der Luftsauerstoff für diesen Zweck genügt. Die Überführung ist hier vielmehr nur möglich durch Oxydation zum Anthrachinonazin und Reduktion des letzteren zum Indanthren.

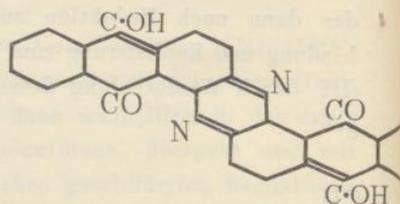
Alle bisher aufgeführten Reaktionen und Eigenschaften des Indanthrens lassen sich bequem und zwanglos durch die oben angenommene Dihydroazinformel erklären und bilden also umgekehrt eine ausreichende Rechtfertigung für ihre Aufstellung und Gültigkeit. Da sie jedoch nicht ohne weiteres eine hinreichende Erklärung bietet einerseits für die leichte Reduzierbarkeit des

grüngelben Oxydationsproduktes, andererseits für die außerordentliche Beständigkeit und die tiefblaue Farbe des zu ersterem, chemisch betrachtet, gewissermaßen in der Beziehung eines Leukokörpers stehenden Farbstoffes selbst, so dürfte es nötig erscheinen, noch einige andere, mögliche Formeln in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen und sie auf ihren Wert und ihre Berechtigung zu prüfen.

In Betracht kommen hierbei zunächst folgende zwei Formeln von chinoïdem Enolcharakter,



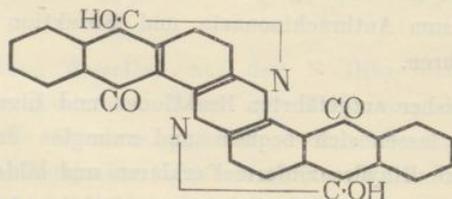
ortho-chinoïde Form



para-chinoïde Form

die jedoch sofort insofern versagen, als sie eine Alkalilöslichkeit des Indanthrens bedingen würden, wie sie tatsächlich nicht vorhanden ist. Eine Reaktionsfähigkeit mit Alkali tritt nur hervor in der Eigenschaft des Farbstoffes, durch Dämpfen bei Gegenwart von Alkali direkt auf Baumwollfaser anzufärben¹⁾, eine Reaktion, die auch Indigo beim Alkalidruck zeigt und hier wie dort in der Reduktionswirkung der pflanzlichen Faser ihre Erklärung findet.

Eine dritte Formel wäre folgende, in der statt parachinoïder Bindungen solche außerhalb der Kerne auftreten, wie sie zuerst in den Triphenylmethanfarbstoffen angenommen wurden.



¹⁾ D.R.P. 132 402.

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