

Alkohol. Pyridin löst dieselben unter Zersetzung, mit Wasser fällt aus dieser Lösung gelatinöse Zinnsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet. Das Zinn wurde durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen als SnO_2 bestimmt.

0.1126 g Sbst.: 0.0436 g SnO_2 . — 0.1113 g Sbst.: 0.0431 g SnO_2 . —
 0.1549 g Sbst.: 0.1184 g AgCl . — 0.1561 g Sbst.: 0.1175 g AgCl (Carius).
 — 0.1405 g Sbst.: 0.1613 g CO_2 . — 0.1277 g Sbst.: 0.1460 g CO_2 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sn})_x$. Ber. Sn 30.59, Cl 18.31, C 30.98,1

Gef. » 30.50, 30.51, » 18.90, 18.61, » 31.31, 31.18.

Zürich, 10. März 1903.

182. Felix Kaufler: Zur Kenntniss des Indanthrens. I.

(Eingegangen am 13. März 1903.)

Unter dem Namen »Indanthren« werden seit etwa einem Jahre von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik blaue Farbstoffe in den Handel gebracht, welche in ihrer Anwendung als Küpenfarbstoffe an den Indigo erinnern, denselben jedoch an Echtheit übertreffen.

Nachdem ihre Darstellung aus β -Amidoanthrachinon¹⁾ oder dessen Sulfosäure²⁾ in der Kalischmelze keinen Rückschluss auf ihre Constitution gestattet und ferner der Process, wie auch seitens der genannten Fabrik angegeben wird, nicht zu einem einheitlichen Product führt, erschien es mir wünschenswerth, die Farbstoffe zunächst rein und krystallinisch darzustellen und sodann durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung von Derivaten die Frage nach der Structur dieser technisch wichtigen Farbstoffe der Lösung näher zu bringen.

Die nachstehende Untersuchung hat ergeben, dass die Ansicht des Entdeckers R. Bohn insoweit gerechtfertigt ist, als er das Indanthren als Azinderivat des Anthrachinons auffasst; gegen die specielle Annahme, dass ein Dihydroderivat vorliegt, und die sich darauf stützt, dass durch oxydirende Agentien ein gelber Körper erhalten wird, der demgemäss als das Azin zu betrachten wäre, spricht die weitaus intensivere Färbung des angeblichen Dihydroderivates und ferner der Umstand, dass der gelbe Körper — sowohl mit Chromsäure als mit Salpetersäure erhalten — beim Versuch, ihn aus Nitrobenzol umzukrystallisiren, das Indanthren regenerirt, was mit der grösseren Stabilität der Azine gegenüber ihren Reductionsproducten im Widerspruche steht. Durch die Analyse kann diese Frage kaum entschieden wer-

1) D. R.-P. 129845.

2) D. R.-P. 129846.

3) D. R.-P. 135407.

den, da die Differenzen in der Zusammensetzung sehr gering sind und die Körper nur sehr schwer verbrennen.

Bisher wurden Indanthren, welches ich nach den Angaben der D. R.-P. 129 845 und 135 407 aus β -Amidoanthrachinon darstellte, sowie Indanthren C der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik untersucht. Für die freundliche Ueberlassung von β -Amidoanthrachinon danke ich auch an dieser Stelle den Höchster Farbwerken.

Bei der Darstellung des Indanthrens isolirte ich zunächst nur den in Nitrobenzol fast unlöslichen Körper A des D. R.-P. 135 407. Die Reinigung konnte weder in diesem Falle, noch bei Indanthren C durch Krystallisation aus hochsiedenden Lösungsmitteln ausgeführt werden, denn wenn auch aus siedendem β -Naphtol, Diphenylamin, besonders aber aus Anthracen wohlausgebildete Krystalle erhalten wurden, so war die Ausscheidung doch eine so vollständige, dass der Zweck einer Reinigung verfehlt wurde.

Eine zum Ziele führende Krystallisation gelang jedoch aus concentrirter Schwefelsäure. Wenn die Farbstoffe in kalter Schwefelsäure gelöst werden und die durch Asbest filtrirte Lösung in eine Glocke über ein Gefäß mit Wasser gestellt wird, so verdünnt sich die Schwefelsäure durch Wasseranziehung, und die Farbstoffe scheiden sich in wohlausgebildeten blauen Nadeln mit metallischem Glanze aus. Wenn etwa die Hälfte ausgefallen ist, was mehrere Wochen dauert, trennt man die Krystalle von der Lösung, streicht schnell auf Thonplatten und entfernt die noch anhaftende Säure durch Auskochen mit Wasser. Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet.

Das Indanthren C erwies sich als dibromirtes Azin des Anthrachinons.

0.1504 g Sbst.: 0.3087 g CO₂, 0.0309 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 725 mm). — 0.1645 g Sbst.: 0.1042 g AgBr.

C₂₈H₁₀O₄N₂Br₂. Ber. C 56.18, H 1.69, N 4.69, Br 26.74.

C₂₈H₁₂O₄N₂Br₂. Ber. » 55.99, » 2.01, » 4.68, » 26.65.

Gef. » 55.98, » 2.28, » 4.70, » 26.96.

Das Indanthren ergab ebenfalls eine mit obiger Auffassung stimmende Analyse:

0.0962 g Sbst.: 5.25 ccm N (17°, 726 mm).

C₂₈H₁₂O₄N₂. Ber. N 6.38. Gef. N 6.17.

Die Mutterlaugen enthalten neben Indanthren, beziehungsweise Bromindanthren noch grünliche Farbstoffe, die, entsprechend den Analysen des Rohproductes, von einer weitergehenden Oxydation herrühren dürften.

Während die Zinkstaubdestillation nicht zu fassbaren Mengen krystallisirender Substanzen führte, ergab die Reduction mit Jodwasser-

stoff je nach den Bedingungen zwei prachtvoll krystallisirende Körper, von denen der Erste aus dem Indanthren durch Elimination der Hälfte des Sauerstoffes hervorgeht; der zweite Körper, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, entsteht sowohl aus dem Reductionsproduct, als aus dem Indanthren durch energischere Reduction. Das Bromindanthren liefert genau dieselben Reductionsproducte wie das Indanthren.

Bei der Darstellung des ersten Reductionsproductes hat folgendes Verfahren die besten Resultate ergeben: Die Farbstoffe werden mit der 8–10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) durch etwa 4 Stunden auf 250–280° im Rohr erhitzt; aus der Reaktionsmasse wird das ausgeschiedene Jod mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand filtrirt und getrocknet. Durch Auskochen mit Nitrobenzol oder Anisol kann man ihm nun eine krystallisirende Substanz entziehen, jedoch ist sie dann mit schwer zu entfernenden jodhaltigen Nebenproducten verunreinigt; es ist daher vorzuziehen, die ganze Masse nach dem Trocknen in einem Kölbchen auf dem Sandbade unter guter Evacuirung zu erhitzen. Das Reductionsproduct ist hierbei fast unzersetzt sublimirbar und setzt sich an den oberen Parthien des Kölbchens in langen Nadeln an, die jodhaltigen Substanzen verkohlen; durch Auskochen des Kolbens mit Nitrobenzol und schnelles Filtriren erhält man sofort das Reductionsproduct in schönen rothen Nadeln mit metallischem Oberflächenschimmer. Die Ausbeute an so gereinigtem Producte beträgt beim Indanthren etwa 50 pCt., beim Bromindanthren etwa 35 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in heissem Nitrobenzol ziemlich löslich, wenig in kaltem; die Löslichkeit in Anisol ist geringer; in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind nur ganz geringe Mengen in der Siedehitze löslich, die als feine rothe Nadelchen mit grünem Oberflächenschimmer ausfallen. In den sonstigen Lösungsmitteln ist der Körper fast unlöslich. Die concentrirteren Lösungen sind roth, die stark verdünnten zeigen eine prachtvoll gelb-grüne Fluorescenz.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbgrün; durch Wasserzusatz erfolgt Ausfällung ohne Veränderung. In verdünnter Säure, sowie in Basen ist die Substanz unlöslich. Bei etwa 380° erfolgt Sublimation unter partieller Zersetzung.

1. Product aus Indanthren.

0.1664 g Sbst.: 0.4976 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.0931 g Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 720 mm).

0.2547 g erhöhten den Siedepunkt von 23.0 g Nitrobenzol um 0.113° } k = 46.
 0.3499 g » » » » 23.0 g » » 0.144° }

2. Product aus Bromindanthren.

0.1723 g Sbst.: 0.5174 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 730 mm).

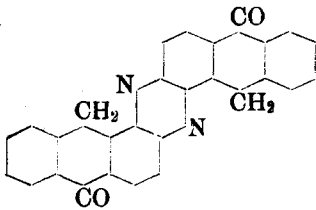
0.1524 g erhöht den Siedepunkt von 20.8 g Nitrobenzol um 0.074°.

0.2044 g » » » » 20.8 g » » 0.125°.

C₂₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 81.51, H 3.92, N 6.81, M 412.

Gef. I » 81.89, » 4.00, » 6.92, » 361, 456.

Gef. II » 81.56, » 4.02, » 6.95, » 439, 489.



Hiermit erscheint als bewiesen, dass dem Indanthren ein Complex zweier Anthracenreste zu Grunde liegt; die Stickstoffatome müssen an einem Ringsysteme beteiligt sein, da sonst ein Körper mit ausgesprochen basischen Eigenschaften entstanden wäre. Ferner lässt die Beobachtung, dass zwei Sauerstoffatome leichter zu reduciren sind als die restlichen zwei, und dass für jedes eliminierte Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome eintreten, den Schluss ziehen, dass zwei Carbonylgruppen geschützt sind; wenn man ferner mit Rücksicht auf die Beständigkeit und die intensive Färbung, sowie den neutralen Charakter eine Hydrirung am Stickstoff als wenig wahrscheinlich betrachtet und die Entstehung aus β -Amidoanthrachinon in Erwägung zieht, so ergibt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für das Reductionsproduct vorstehende Formel und für das Indanthren die entsprechende Tetraketonformel¹⁾.

Auch an dieser Stelle spreche ich Hrn. Prof. Gnehm meinen besten Dank für seine gütige Unterstützung aus.

Zürich, Techn.-chem. Laboratorium des Eidgen. Polytechnicums.

183. E. B. Auerbach: Beitrag zur Kenntniss des Pentolringes.

(Eingegangen am 13. März 1903.)

Am Schlusse seines Vortrages vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft »Ueber die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen« sagt Perkin jun.²⁾, dass die Feststellung, ob ungesättigte Kohlenstoffringe sich wie gewöhnliche ungesättigte Verbindungen verhielten, oder ob ihnen dem Benzolring ähnliche Eigenschaften zukämen, noch der weiteren Ausbildung barre. Diese Ausführungen, sowie auch ver-

¹⁾ Vergl. Friedländer, Chem.-Ztg. 26, 698 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 2128 [1902].