

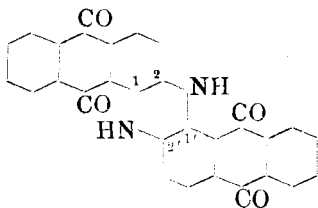
## 576. Roland Scholl: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren I.

(I. Mittheilung über Indanthren.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Wird  $\beta$ -Amidoanthrachinon bei 200—300° mit Kalihydrat verschmolzen, so entsteht das Kaliumsalz einer blauen Hydroverbindung, das beim Auflösen der Schmelze unter Luftzutritt in Wasser einen blauen Körper ausscheidet, das Indanthren. Der auf diesem Wege von René Bohn in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefunden, durch die Schönheit und unerreichte Echtheit seiner Färbungen ausgezeichnete Farbstoff ist ein Hydroderivat des Anthrachinonazins, wie schon in der Patentschrift<sup>1)</sup> vermuthet wurde, und zwar, nach seiner Entstehungsweise und seinem in dieser Mittheilung dargelegten Verhalten bei der Oxydation und Reduction zu schliessen, *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazin<sup>2)</sup>.



Er enthält demnach als Derivat des Dihydrophenazins einen Ringcomplex, der, nach unseren bisherigen Erfahrungen wenig widerstandsfähig gegen Hitze und Luftsauerstoff, leicht unter Verlust zweier Wasserstoffatome in den Phenazincomplex übergeht. Dem entgegen zeigt das Indanthren eine unerhörte Beständigkeit. Es lässt sich an der Luft bis auf 470°, mit starker Salzsäure auf 400°, mit geschmolzenem Kali auf 300° erhitzen, ohne zersetzt zu werden; und die Neigung seines um zwei Wasserstoffatome ärmeren Oxydationsproductes, des Anthrachinonazins, unter Wasserstoffaufnahme wieder in den Farbstoff überzugehen, ist so gross, dass es sowohl beim Erhitzen für sich zwischen 385° und 425° unter Autoreduction, als auch beim Kochen mit hochsiedenden, wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Chinolin und Phenol, ja selbst mit dem sonst oxydirend wirken-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 129845.

<sup>2)</sup> Vergl. Graebe's Nomenclatur für ringförmige Naphtalinderivate. Diese Berichte 27, 3066 [1894].

den Nitrobenzol und durch Belichtung auf der Baumwollfaser in Indanthren zurückverwandelt wird. Räthselhaft erscheint ferner, dass dieser Uebergang, chemisch betrachtet analog der Bildung eines Leukokörpers, nicht unter Aufhellung, sondern unter Vertiefung der grüngelben Farbe des Anthrachinonazins in das dunkle Blau des Indanthrens erfolgt. Das war eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen, welche, der Dihydroformel scheinbar in's Gesicht schlagend, mich von einer voreiligen Veröffentlichung<sup>1)</sup> meiner Untersuchungen bisher zurückgehalten hatten.

Giebt sich das Indanthren einerseits durch diese Eigenschaften als Vertreter einer neuen Klasse von Azinfarbstoffen zu erkennen, so stellt es andererseits den ersten echten Küpenfarbstoff der Anthracenreihe dar. In Folge seiner Unlöslichkeit lässt es sich nicht direct auf der Faser befestigen, giebt aber mit alkalischer Hydrosulfidlösung ein blaues, alkalilösliches, gegen Luftsauerstoff höchst empfindliches Reductionsproduct — dasselbe, welches in der rohen Schmelze enthalten ist — und besitzt in dieser Form hervorragend substantive Eigenschaften. Es ist also ein blauer Küpenfarbstoff wie der Indigo und hat, eben im Hinblick darauf, von seinem Entdecker den Namen Indanthren erhalten. In Folge der starken Alkalität seiner Küpe ist es für Wolle nicht verwendbar, dagegen schon heute ein geschätzter Baumwollfarbstoff geworden.

Lichtwirkung und Luftoxydation in ihrer Vereinigung müssen diesem Farbstoff, sobald er auf der Pflanzenfaser haftet, eine ausserordentliche Beständigkeit verleihen. Beide Kräfte sind von verschiedenen Seiten, die eine in oxydirender Wirkung auf das Küpenproduct, die andere in reductionsbefördernder Wirkung auf das mit der Faser verbundene Oxydationsproduct des Farbstoffs, auf die Bildung von Indanthren gerichtet. Aber über diesen Punkt hinaus kann keine gegen die andere; in ihm begrenzen und fesseln sich ihre entgegengesetzten Wirkungen in der Erhaltung des Farbstoffs. Ein solches Gebilde darf hinsichtlich seiner Farbechtheit als Idealfarbstoff bezeichnet werden.

Das Indanthren hatte durch die von seinem Entdecker in den Patentschriften der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>2)</sup> niedergelegten

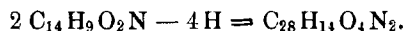
<sup>1)</sup> Vergl. Kaufler, diese Berichte 36, 930, 1721 [1903].

<sup>2)</sup> Darstellung von Indanthren: D. R.-P. 129845; Zusätze 129846, 129847, 129848, 135407, 135408. Darstellung einer Mischung von Indanthren mit Flavanthren: D. R.-P. 139633; Zusatzanmeldung B 32215. Darstellung von Bromindanthren: D. R.-P. 138167. Färbeverfahren für Indanthren D. R.-P. 139834; Zusatzanmeldung B 31534. Druckverfahren D. R.-P. 132402, 140573.

Angaben über seine Entstehung und sein Verhalten und durch die darauf gegründeten, am selben Orte mitgetheilten Muthmaassungen über seine Constitution, mein Interesse in hohem Maasse wachgerufen, und ich bin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und im Besonderen Hrn. Dr. Bohn zu grossem Danke verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit welcher mir diese interessante Verbindung und das gleichfalls in der Kalischmelze des  $\beta$ -Amidoanthrachinons entstehende Flavanthren zur wissenschaftlichen Bearbeitung überlassen, und ich ermächtigt wurde, die dort über die Darstellung beider Farbstoffe gemachten Beobachtungen in meiner Arbeit mit zu veröffentlichen<sup>1)</sup>.

### 1. Constitution des Indanthrens.

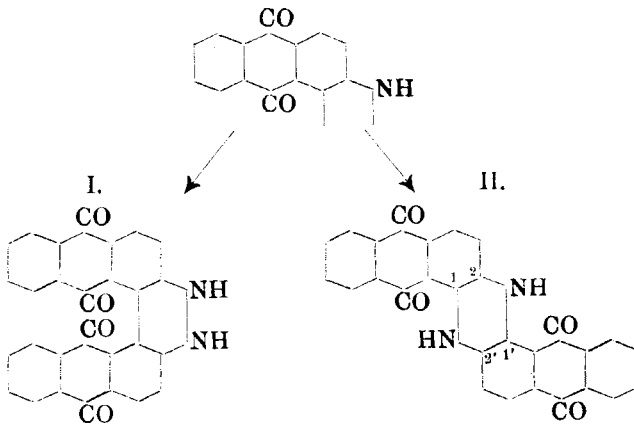
Indanthren hat nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel  $C_{28}H_{14}O_4N_2$ . Es entsteht also durch Zusammentreten zweier Molekeln  $\beta$ -Amidoanthrachinon unter Abgabe von 4 Atomen Wasserstoff, welche in der Schmelze zum Theil von den Carbonylen aufgenommen, bei Wasser- und Luftzutritt aber wieder daraus entfernt werden:



Dass dieser Wasserstoff allein den Amidogruppen entstamme, dass also das  $\beta$ -Amidoanthrachinon zu einer Azoverbindung oxydirt worden sei, wird durch das Verhalten des Farbstoffs gegen Reduktionsmittel ausgeschlossen, da hierbei eine Rückbildung von  $\beta$ -Amidoanthrachinon oder von dessen Reduktionsproducten nicht eintritt. Da andererseits Indanthren keine freien Amidogruppen enthält, so ist anzunehmen, dass von den beiden je einer Molekel  $\beta$ -Amidoanthrachinon entnommenen Wasserstoffatomen eines der Amidogruppe, das andere dem amidirten Kerne angehörte. Aus der Thatsache, dass in der oxydirenden Kalischmelze der  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäure vorwiegend 1.2-Dioxyanthrachinon entsteht, darf man durch Analogieschluss folgern, dass auch in der Kalischmelze des  $\beta$ -Amidoanthrachinons das Kernwasserstoffatom der *ortho*- $\alpha$ -Stellung zur Amidogruppe entnommen werde.

Der Zusammenschluss zweier so entstandener zweiwerthiger  $\beta$ -Amidoanthrachinonreste kann, formell betrachtet, in zweierlei Weise erfolgen:

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.



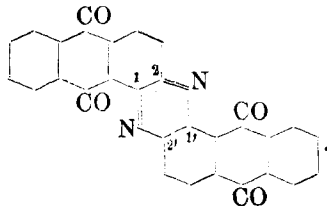
entweder unter Verkettung gleichartiger Atome und Bildung eines Dihydroorthodiazins (I), oder ungleichartiger Atome unter Bildung eines Dihydroparadiazins (II). Da Orthodiazine durch Reduktion zu Diaminen aufgespalten werden können, z. B. das sogen. Phthalazin zu *o*-Xylylendiamin, die Stickstoffe des Indanthrens aber bei der Reduktion in ihrer Bindung verharren, so kann für den Farbstoff von den beiden Formeln nur die Dihydroparadiazinformel in Frage kommen, nach der er zu bezeichnen wäre als *N*-Dihydro-1, 2, 2', 1'-anthrachinonazin.

Diese aus der Bildungsweise des Farbstoffes abgeleitete Formel würde angesichts seiner ausserordentlichen Beständigkeit, verglichen mit der Unbeständigkeit der Dihydrophenazine, nicht mehr Beachtung verdienen als die von Kaufler<sup>1)</sup> aufgestellte, um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel  $C_{23}H_{12}O_4N_2$ , wonach Indanthren Anthrachinonazin wäre, wenn sie so wenig wie diese im Einklang stünde mit dem sonstigen chemischen Verhalten des Farbstoffes und seiner Abkömmlinge.

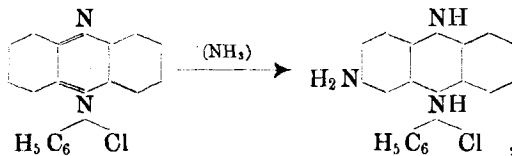
Indanthren ist eine schwache Base, die selbst mit starken Säuren leicht dissocierbare Salze bildet. Es enthält zwei bisher zwar nicht durch Säureradicale ersetzbare, aber durch Oxydation entfernbare Wasserstoffatome und geht durch deren Verlust in eine grüngelbe Base von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{10}O_4N_2$  über. Dieses Oxydationsproduct muss, falls die Constitution des Indanthrens in der Dihydropara-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 930 [1903].

diazinformel den richtigen Ausdruck findet, 1, 2, 2', 1'-Anthrachinonazin sein.



Die neue Base zeigt in der That die typischen Eigenschaften der Azine und, bis auf das Fehlen der Ammoniumnatur, der in den Safranfarbstoffen enthaltenen Azoniumbasen. Wie Phenazin,  $C_{12}H_8N_2$ , durch Reduction bei Ausschluss von Säure in Dihydrophenazin,  $C_{12}H_{10}N_2$ , bei Gegenwart von Säure in ein Zwischenproduct,  $C_{24}H_{18}N_4$ , verwandelt wird, das dem Chinhydron vergleichbar ist und dementsprechend als Phenazhydrin bezeichnet werden kann<sup>1)</sup>, so wird die Base  $C_{28}H_{12}O_4N_2$  durch neutrale Reduction wieder in ihr Dihydroderivat, das Indanthren, durch saure Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, in ein chromgrünes Azhydrin,  $C_{56}H_{26}O_3N_4$ , verwandelt. Wie ferner Phenylphenazoniumchlorid mit Ammoniak durch Eintritt der Amidogruppe und gleichzeitige Reduction in Dihydroaposafranin,

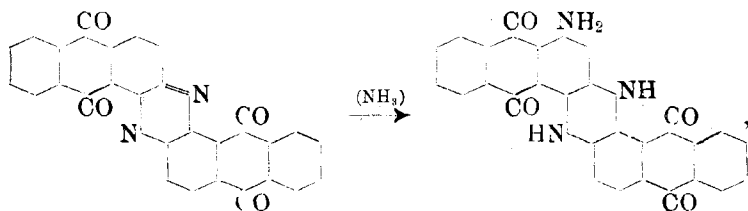


mit Anilin entsprechend in Dihydrophenylaposafranin, mit Alkalien in Dihydroaposafranon übergeht — Substanzen, die durch Luftoxydation leicht in die Stammkörper verwandelt werden<sup>2)</sup>, so geht die Base

<sup>1)</sup> 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 Chinoxalin-Reihe charakteristisch zu sein.

<sup>2)</sup> Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 30, 2620 [1898]; Kehrman, diese Berichte 31, 977 [1899].

$C_{28}H_{12}O_4N_2$  durch Ammoniak und Anilin in Amido- bzw. Anilido-Indanthren,



durch Alkalien in Oxyindanthren<sup>1)</sup> über. Eine analoge Reaktionsfähigkeit zeigt sie gegenüber concentrirten Säuren, indem sie z. B. durch concentrirte Salzsäure in Monochlorindanthren, durch Bromwasserstoffsäure in Monobromindanthren verwandelt wird. Ein solches, an den Chinonen bekanntes Verhalten war bisher auf dem Azingebiete nicht beobachtet oder wenigstens in seiner allgemeineren Bedeutung nicht erkannt worden<sup>2)</sup>. Hinsberg und Garfunkel<sup>3)</sup> bemerken kurz, dass Phenazin durch Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure beim Erwärmen, durch Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte reducirt werde. Auch diese Vorgänge dürften aber, abgesehen von der Wirkung der Jodwasserstoffsäure, unter gleichzeitigem Eintritt von Halogen verlaufen. Diese Vermuthung wird durch die von denselben Autoren gemachte Beobachtung gestützt, dass Phenazin mit Benzolsulfinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des Phenylsulfons des Dihydrophenazins reagirt.

Liegt einerseits in diesem Verhalten für das Oxydationsproduct des Indanthrens eine Bestätigung der Azinformel<sup>4)</sup> und damit indirect auch der Dihydroformel für das Indanthren, so zeigt andererseits der Reductionsverlauf des Farbstoffes, dass in demselben zwei, durch die Azinstickstoffe unlösbar verbundene Anthrachinongruppen enthalten sind.

<sup>1)</sup> Bisher noch nicht rein erhalten.

<sup>2)</sup> Phenonaphtoxazone werden durch siedende Mineralsäuren in alkoholischer Lösung in Oxyderivate verwandelt, vergl. z. B. O. Fischer und Hepp, diese Berichte 36, 1810 [1903].

<sup>3)</sup> l. c. S. 271.

<sup>4)</sup> Die eine Zeit lang in's Auge gefasste Möglichkeit, dass das Oxydationsproduct vom Typus der Wohl'schen Azinoxyde (diese Berichte 34, 2442 [1901]) sei, ist durch eine Reihe hier nicht wiederzugebender Versuche ausgeschlossen worden.

Die Reduction des Anthrachinons zu Anthracen erfolgt nach Liebermann über zwei Hauptstufen, das Anthrahydrochinon und das Anthranol,



Anthrahydrochinon wird bei der Reduction mit alkalischen Mitteln erhalten, ist alkalilöslich und wird durch Luftsauerstoff sehr leicht in Anthrachinon zurückverwandelt<sup>1)</sup>; Anthranol entsteht bei der Reduction vorwiegend mit sauren Mitteln und oxydirt sich nicht so leicht wie Anthrahydrochinon<sup>2)</sup>. Anthranol hat keinen scharfen Schmelzpunkt (163—170°) und ist, selbst frisch dargestellt, in kalten Alkalien nur zum Theil löslich, nach längerem Aufbewahren gar nicht mehr, in beiden Fällen dagegen leicht löslich beim Erwärmen<sup>3)</sup>. Es zeigt also in älteren Präparaten das Verhalten einer Pseudosäure; frisch bereitet, dürfte es eine Mischung der beiden desmotropen Formen, des phenolartigen Anthranols und des pseudoaciden Anthranons, darstellen.



Indanthren durchläuft bei der Reduction dieselben Hauptstufen wie Anthrachinon. Mit Hydrosulfit und Alkalilauge bei 60—70° erhält man eine mit blauer Farbe, bei höherer Temperatur oder bei Zuhilfenahme von Zinkstaub eine mit brauner Farbe in Lösung gehende Verbindung. Beide Lösungen scheiden bei Luftzutritt, sobald das überschüssige Hydrosulfit verschwunden ist, augenblicklich Indanthren aus, die Verbindungen zeigen also das Verhalten des Anthrahydrochinons. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen je nach der Reductionstemperatur drei unter sich und von den eben genannten verschiedene Reductionsproducte: bei 110—115° eine als Pulver und in Lösungen fuchsinrothe, in Krystallen grün-metallisch glänzende Verbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , bei 150—160° eine braune Verbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , welche beide in ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaft als Pseudosäuren dem Anthranon entsprechen; bei 210—220° ein gelbbrauner, ohne Zersetzung in langen Nadeln sublimirender

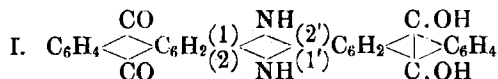
<sup>1)</sup> Graebe und Liebermann, Ann. d. Chem. 160, 126 [1871]; Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 65 [1882].

<sup>2)</sup> Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 6 [1882]; Liebermann, Gimbel, diese Berichte 20, 1854 [1887].

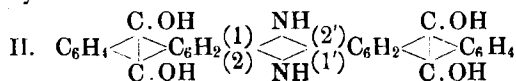
<sup>3)</sup> Nach einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Liebermann.

Körper  $C_{28}H_{16}N_2$ , das Anthracen des Indanthrens bezw. des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Anthrachinonazins. Alle drei werden an der Luft nicht verändert.

Was zunächst die beiden, dem Anthrahydrochinon entsprechenden Kuppenproducte betrifft, so darf man, obwohl die analytischen Belege fehlen, aus dem noch ausführlich zu erörternden sprunghaften Farbenwechsel von blau in braun den Schluss ziehen, dass das blau lösliche (I) durch einseitige, das braun lösliche (II) durch beiderseitige, mit dem Verschwinden auch des zweiten Chinonchromophors verbundene Reduction des Indanthrens entstanden sei.

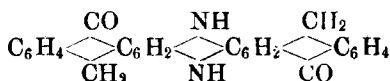
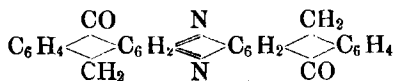


*N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinon-  
anthrahydrochinonazin



*N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrahydro-  
chinonazin.

Was die mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehenden, dem Anthranon entsprechenden Verbindungen  $C_{28}H_{16}O_2N_2$  und  $C_{28}H_{18}O_2N_2$  anlangt, so verhalten sie sich zu einander wie Phenazin zu Dihydrophenazin: die Zweite kann durch Oxydation z. B. mit siedendem Nitrobenzol<sup>1)</sup> oder durch Erhitzen für sich auf 334—344° (corr.) in die Erste zurückverwandelt werden. Dem entsprechen die beiden Formeln



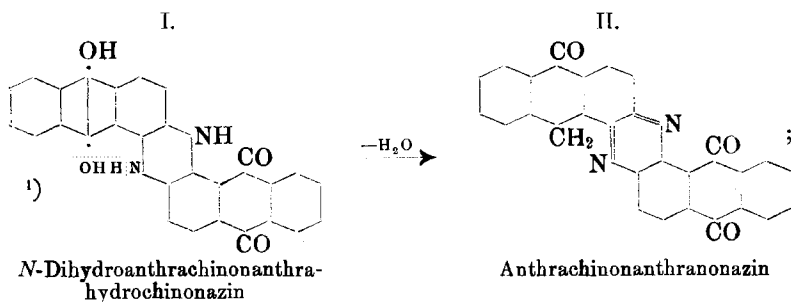
wonach die rothe Verbindung  $C_{28}H_{16}O_2N_2$  als Anthranonazin, die braune  $C_{28}H_{18}O_2N_2$  als *N*-Dihydroanthranonazin aufzufassen ist. Beide Verbindungen sind unfähig, mit wässrigen Alkalien Salze zu bilden. Die pseudoacide Eigenschaft des Anthranons tritt in ihnen erst gegenüber alkoholischen Alkalien zu Tage, wodurch das Anthranonazin zu einem blau löslichen, das *N*-Dihydroanthranonazin zu einem braun löslichen Alkalisalz enolisirt wird. Für die Entscheidung

<sup>1)</sup> Gegen siedendes Chinolin ist sie ganz indifferent.



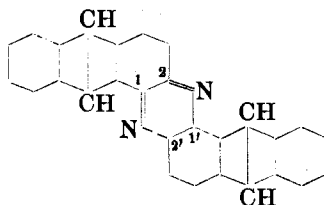
nach der Frage der relativen Stellung der Carbonyl- und Methylen-Gruppen zu den Stickstoffatomen liegen zur Zeit keine zuverlässigen Anhaltspunkte vor.

Aus der Thatsache, dass Anthranonazin als Zwischenstufe bei der Reduction des Indanthrens, also eines Dihydroazins, zum *N*-Dihydroanthranonazin auftritt, muss gefolgert werden, dass es einen Reduktionsvorläufer vom Azintypus habe. Wahrscheinlich bildet sich durch einseitige Reduction des Indanthrens zunächst das, in der blauen Kùpe angenommene, *N*-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin (I) und geht durch eine der Anhydridisirung des Pararosanolins zum Parafuchsins analoge, intramolekulare Wasserabspaltung mit darauf folgender Umlagerung zweier Wasserstoffatome in Anthrachinonanthranonazin (II) über:



Dieses wird wieder in eine *N*-Dihydroverbindung verwandelt, worauf sich der Vorgang am zweiten Anthrachinonreste wiederholen kann.

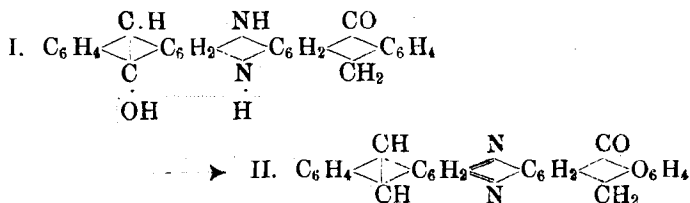
Was schliesslich das dritte Reduktionsproduct mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, von der Formel  $C_{28}H_{16}N_2$ , betrifft, das auch durch Destillation des Indanthrens mit Zinkstaub erhalten werden kann, so stellt es das Anthracen der Indanthrenreihe, die Muttersubstanz des Farbstoffs, 1,2.2'.1'-Anthrazin, dar.



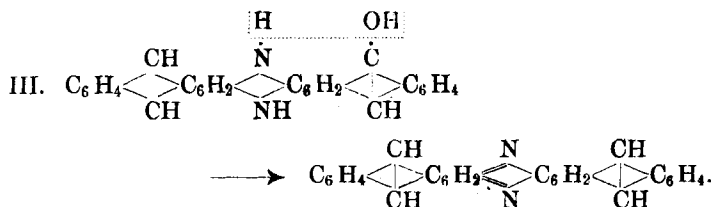
Die Bildung dieser Verbindung durch Reduction ihres Vorläufers, des *N*-Dihydroanthranonazins, dürfte in derselben Weise erfolgen, wie für

<sup>1)</sup> Diese Darstellung des Reactionsverlaufs ist willkürlich; die Wasserabspaltung könnte auch zwischen den paraständigen Gruppen erfolgen.

die Bildung des Anthranonazins aus *N*-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazin angenommen wurde. Man hat nur die sehr naheliegende Annahme zu machen, dass *N*-Dihydroanthranonazin bei der hohen Reactionstemperatur z. Th. halbseitig enolisirt, also in *N*-Dihydroanthranonanthranolazin (I) verwandelt werde. An dem aus diesem durch Anhydrisirung und Umstellung zweier Wasserstoffatome entstandenen Anthracenanthranonazin (II):



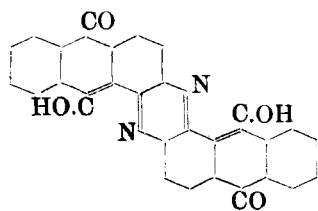
hätte sich nach Reduction und Enolisirung zum *N*-Dihydroanthracenanthranolazin (III) derselbe Process zu wiederholen:



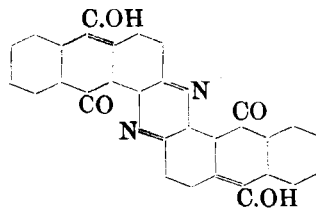
Das Anthrazin ist auch durch einen seiner Entstehung entgegengesetzten Vorgang mit dem Indanthren verbunden. Aber es lässt sich, ebenso wie Anthranonazin und *N*-Dihydroanthranonazin, im Gegensatz zu den schon durch Luftsauerstoff wieder zu Indanthren oxydirbaren Küpenproducten, nur schwierig in den Farbstoff verwandeln. Man muss die Umwandlung bewerkstelligen durch Oxydation des Anthrazins zu Anthrachinonazin und Reduction des Letzteren zu Indanthren.

Das im Vorstehenden skizzirte chemische Verhalten des Farbstoffs bildet eine Bestätigung der aus seiner Bildungsweise abgeleiteten *N*-Dihydroanthrachinonazin-Formel. Angesichts seiner mit dieser Formel scheinbar im Widerspruch stehenden ausserordentlichen Beständigkeit und der für das Reductionsproduct eines grüngelben »Stammkörpers« auffallenden dunkelblauen Farbe aber seien noch einige, zu der genannten im Verhältniss der Tautomerie stehende Formeln einer kurzen Betrachtung unterzogen.

Was zunächst die beiden chinoiden Enolformeln anlangt,



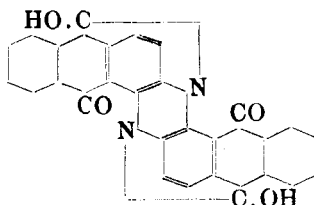
orthoquinoid Form.



paraquinoid Form,

so können dieselben in Folge der Unfähigkeit des Indanthrens, selbst mit alkoholischen Alkalien Salze zu bilden, kaum in Frage kommen. Zwar lässt sich der Farbstoff bei Gegenwart von Alkali durch Dämpfen auf der Baumwollfaser befestigen<sup>1)</sup>, es kann aber nicht zweifelhaft sein, dass hier, wie beim Alkalidruck des Indigos, eine Reducionswirkung durch die Faser vorliegt.

Ersetzt man in der zweiten Enolformel die paraquinoiden Bindungen durch solche ausserhalb der chinoiden Kerne, wie sie früher in den basischen Triphenylmethanfarbstoffen angenommen wurden, so gelangt man zu einer Formel, in der 2 combinirte Dihydro- und gleichzeitig 2 Tetrahydro-Pyridinkerne enthalten sind:



Diese liesse sich vereinbaren sowohl mit der Entstehung des Indanthrens als auch mit seiner Unfähigkeit zur Salzbildung mit Alkalien und mit seinem Verhalten bei der Oxydation und Reduction. Sie ist aber kaum aufrecht zu erhalten gegenüber der Thatsache, dass  $\beta$ -Amidoanthrachinon, bei dem eine entsprechende Neigung zur Bildung des Hydropyridinkerns vorauszusetzen wäre, wie beim *N*-Dihydroanthrachinonazin (Indanthren), leicht diazotirbar ist, also wohl eine freie Amidogruppe enthält. Ueberhaupt hängen die Fragen, ob chinoider bzw. pyridoider Constitution beim Indanthren anzunehmen sei, eng zusammen mit denselben Fragen beim  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Amidoanthrachinon.

Die Structurmöglichkeiten für Indanthren sind damit allerdings nicht erschöpft. Es lassen sich u. a. auch Formeln mit chinhydron-

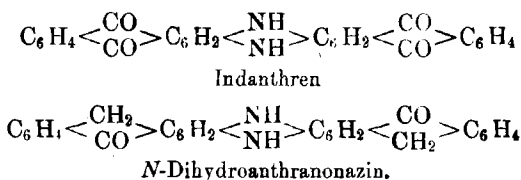
<sup>1)</sup> D. R.-P. 132402.

artiger oder betainartiger Bindung construiren; dieselben vermögen aber einer ernsten Betrachtung gegenüber nicht Stand zu halten.

## 2. Constitution und Beständigkeit des Indanthrens.

Angesichts der erfolglosen Versuche, das chemische Verhalten des Indanthrens durch eine andere Formel als die des *N*-Dihydroanthrachinonazins zum Ausdruck zu bringen, muss man annehmen, dass seine ausserordentliche Beständigkeit und die Farbe durch, wenigstens in ihrer gesetzmässigen Wirkung, uns bisher unbekanntes Einflüsse verursacht seien.

Was zunächst seine Beständigkeit betrifft, so ist aus dem oben mitgetheilten Umstande, dass *N*-Dihydroanthranonazin durch Erhitzen auf 334—344° oder durch Oxydation mittels siedenden Nitrobenzols in Anthranonazin verwandelt wird, während das Indanthren (*N*-Dihydroanthrachinonazin) gerade umgekehrt aus seinem Oxydationsproducte, dem Anthrachinonazin durch dessen Autoreduction zwischen 385° und 425° oder durch dessen Reduction mittels siedenden Nitrobenzols entsteht, zu entnehmen, dass die Haftfestigkeit der Imidwasserstoffe beim *N*-Dihydroanthranonazin geringer ist als beim Indanthren.

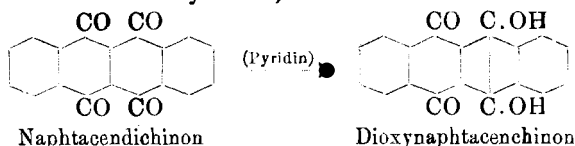


Der Abfall in der Haftfestigkeit muss mit der verschiedenen Zahl der Carbonyle in beiden Verbindungen in Zusammenhang stehen, und zwar wird die Haftfestigkeit mit abnehmender Zahl der — ungesättigt negativen — Carbonyle vermindert. Diese Erscheinung gewinnt eine allgemeinere Bedeutung durch die Thatsache, dass die Haftfestigkeit der Imidwasserstoffe des Indanthrens durch Einführung negativer Elemente noch erhöht, durch Eintritt positiver Gruppen dagegen abgeschwächt wird. Während nämlich Indanthren durch Hypochloritlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu dem schon erwähnten grünen Azhydrin oxydirt wird, werden Monochlor- und Monobrom-Indanthren durch Hypochloritlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr verändert<sup>1)</sup>. Andererseits werden Amido- und Anilido-Indanthren noch

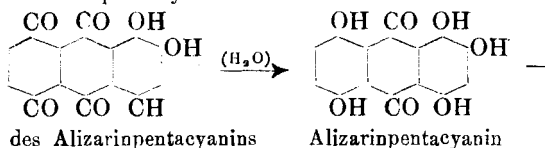
<sup>1)</sup> Aehnliche Beobachtungen hat, nach einer brieflichen Mittheilung, auch Kehrman an nitrosubstituirten Azinen gemacht, indem er feststellte, dass dieselben im Gegensatz zu den nicht oder nicht negativ substituirten Verbindungen luftbeständig sind.

leichter oxydirt als Indanthren<sup>1</sup>. Demnach ist man wohl berechtigt, die Ursache der ausserordentlichen Beständigkeit des Indanthrens gegenüber der Unbeständigkeit des Dihydrophenazins, als dessen Diphtalylderivat es sich darstellt, in der Anhäufung der 4 Carbonyle in den *ortho-para*-Stellungen zu den Azinstickstoffen zu erblicken.

Sieht man sich nach analogen Erscheinungen in anderen Klassen von Verbindungen um, so findet man ausgezeichnete Beispiele auf dem Hydrochinongebiete. So sind z. B. Nitrohydrochinon und Din Nitrohydrochinon im Gegensatz zum Hydrochinon selbst sehr beständig gegen Oxydationsmittel und konnten nicht zu den entsprechenden Chinonen oxydirt werden<sup>2</sup>). Dioxynaphtacenchinon entsteht aus dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Naphtacendichinon durch Reduction schon mittels siedenden Pyridins<sup>3</sup>).



Die Polyoxyanthrachinone entstehen durch Reduction entsprechender Polyoxyanthradichinone — z. B. das Alizarinpentacyanin aus dem Chinon des Alizarinpentacyanins



schon durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren<sup>4</sup>), ja die Sulfosäuren und Nitroderivate schon beim Stehen der wässrigen Lösungen der entsprechenden sulfirten und nitrirten Dichinone<sup>5</sup>).

<sup>1</sup>) Solch' vergleichende Versuche werden am besten an gefärbtem Baumwollzeuge ausgeführt.

<sup>2</sup>) Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 145 [1882]; Elbs, Journ. für prakt. Chem. 4<sup>c</sup>, 181 [1893]. Sucht man lediglich nach Reactionsanaloge für die Uebergänge vom Anthrachinonaziu zu Indanthren, so findet man solche schon beim Benzochinon und Hydrochinon. Chinon wird, für sich auf 160° oder mit Wasser auf 100° erhitzt (Scheid, Ann. d. Chem. 218, 227 [1883]), mit wässriger Natriumacetatlösung sehr leicht schon beim Erwärmen (Hesse, Ann. d. Chem. 220, 367 [1883]), in Chinhydron und Hydrochinon verwandelt. Beim längeren Verweilen in verdünntem Alkohol an der Sonne wird es völlig in Hydrochinon verwandelt (Ciamician, Gazz. chim. 16, 111 [1887]).

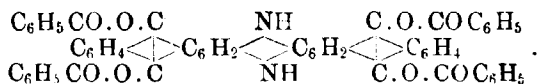
<sup>3</sup>) Deichler und Weitzmann, diese Berichte 36, 727 [1903].

<sup>4</sup>) R. Gnehm, Die Anthracenfarbstoffe, S. 71 [1897]; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 66153, 64418, 68113, 68123, 69933.

<sup>5</sup>) D. R.-P. 69934, 70782.

Diese Reductionsvorgänge auf dem Chinongebiete, im besonderen die grosse Beständigkeit des Dioxynaphtacenchinons, stellen sich in ebenso grossen Gegensatz zu der Unbeständigkeit und Sauerstoffempfindlichkeit des Anthrahydrochinons, wie auf dem Azingebiete das Indanthren als beständiges dem Dihydrophenazin als unbeständigem Systeme gegenübersteht. In beiden Fällen ist die Ursache des »abnormen« Verhaltens in dem befestigenden Einfluss der Carbonyle zu erblicken. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Indanthrens ist also nur ein weiterer Ausdruck für die Thatsache, dass gewisse negativ substituirte chinoide Systeme im Vergleich mit den nicht oder nicht negativ substituirten Stammkörpern eine, man möchte sagen krankhafte Neigung haben, unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome in die entsprechenden Hydroverbindungen überzugehen<sup>1)</sup>.

Jene die aussergewöhnliche Haftenergie der Imidwasserstoffe bedingenden Carbonyle des Indanthrens bilden allem Anscheine nach auch die Ursache, warum diese Wasserstoffatome, den bisherigen Versuchen nach zu schliessen, nicht durch Säurereste ersetzbar sind. Wird Indanthren mit Benzoylchlorid und einem grossen Ueberschusse von Chinolin zum Sieden erhitzt, dann entsteht allerdings ein Benzoylderivat; es ist aber nicht das erwartete Benzoylindanthren, sondern nach den bisherigen, vorläufigen Feststellungen die gelbe, in Lösung gelbgrün fluorescirende Tetrabenzoylverbindung des *N*-Dihydroanthrahydrochinonazins:



Nach Uiffers und von Janson<sup>2)</sup> ist den sauren Substituenten in aromatischen Aminen eine reactionshemmende Wirkung bei der

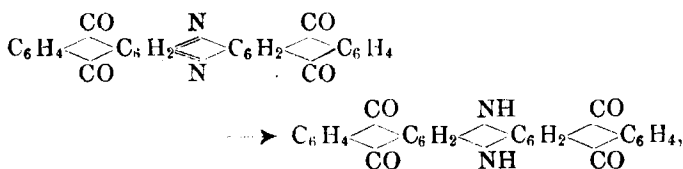
<sup>1)</sup> Diese Betrachtungen stehen in Uebereinstimmung mit den Anschauungen, die Kehrman (diese Berichte 31, 977 [1898]; 33, 395 [1900]) über die wechselseitige Einwirkung (Oxydation und Reduction) der Chinone und Hydrochinone als Ursache des Platzwechsels der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern entwickelt hat, welche Letztere als durch die Azinstickstoffe vermittelte Combinationen von Chinon- und Hydrochinonkernen betrachtet werden können. Nach Kehrman ist die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung, unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, im allgemeinen um so grösser, je näher sie dem Anfangsgliede der homologen Reihe stehen und je negativere Substituenten sie enthalten, während gerade umgekehrt die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekulargrösse als auch mit der Anhäufung »positiver« Substituenten (besser gesagt von Amido- und Hydroxyl-Gruppen) wachse. Vergl. Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie VII, 1100 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 93 [1894].

Acylierung zuzuschreiben, und zwar wirken die in Ortho-Stellung befindlichen stärker hemmend als die Para-Substituenten. Ueber die Acylierbarkeit negativ substituierter Dihydrophenazine und von deren Ringhomologen habe ich keine Angaben vorgefunden. Dagegen liegt über die Acylierbarkeit negativ substituierter Diphenylamine — auch das Indanthren kann als solches betrachtet werden — eine Beobachtung von Lellmann<sup>1)</sup> vor, wonach *o*-Dinitrodiphenylamin mit Benzoylchlorid erst bei 250° reagiert, ohne dass sich indessen aus dem Reactionsproducte ein reiner Benzoylkörper hätte gewinnen lassen. Diese Erscheinungen stehen in Parallele zu dem ja wiederholt bestätigten Befunde von Claus und Beysen<sup>2)</sup>, dass orthonitrierte aromatische Amine nach den gewöhnlichen Methoden nicht diazotirbar sind.

### 3. Constitution und Farbe des Indanthrens.

Was nun den anscheinenden Widerspruch zwischen der Farbe des Indanthrens und der Dihydroformel betrifft, so kann derselbe nicht, wie das von Seiten Kaufler's geschieht, mit der Bemerkung abgethan werden, Indanthren könne kein Dihydroazinderivat sein, da es als solches keine dunklere Farbe haben würde als der Stammkörper, das grüngelbe Anthrachinonazin. Beim Anthrachinonazin handelt es sich um eine Verbindung, welche drei Chromophore enthält, die beiden Chinonchromophore und den orthochinoïden Azinchromophor. Wird es zu Indanthren reducirt,



so bleiben die Chinonchromophore unberührt, und aus dem Azinchromophor gehen zwei stark auxochrome, weil hochsubstituirte und an einer Ringbildung betheiligte<sup>3)</sup>, secundäre Amidogruppen hervor.

Dass mit einer solchen Veränderung eine Aufhellung der Farbe verbunden sein müsse, ist eine unberechtigte Annahme, die durch folgende, leicht zu vermehrende Beispiele widerlegt werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 829 [1882].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 244 [1891]; vergl. auch Bülow, diese Berichte 29, 2284 [1896].

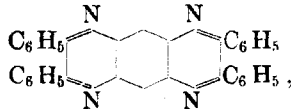
<sup>3)</sup> Dass die NH-Gruppe als Ringglied stark auxochrom wirkt, geht aus der Betrachtung des Indigo hervor.

2.4.6-Trinitrohydrazobenzol hat dieselbe dunkelrothe Farbe wie 2.4.6-Trinitroazobenzol<sup>1)</sup>. 4-Chlor-2'.4-Dinitroazobenzol ist röthlich, die Hydroverbindung blutroth gefärbt<sup>2)</sup>.

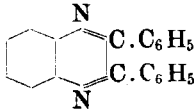
Nitrochinon<sup>3)</sup> ist goldgelb, Nitrohydrochinon<sup>4)</sup> roth. 1.2-Dioxydichinoyl (Rhodizonsäure)<sup>5)</sup>, wohl durch Hydratisirung farblos, ist in den Salzen roth, das blauschwarze Tetraoxychinon<sup>6)</sup> dagegen in den Salzen fast schwarz; Naphtacendichinon<sup>7)</sup> lederbraun, Dioxynaphtacenchinon<sup>8)</sup> rubinroth.

Nitrophenazin ist gelbgrün<sup>9)</sup>, das damit in Vergleich zu stellende Dinitrodihydrophenazin — das Mononitroderivat ist unbekannt — ist dagegen blauviolett, desgleichen das am Stickstoff methylyrte Dinitrodihydrophenazin; das Aethylanalogon des Letzteren gleicht sublimirtem Indigo<sup>10)</sup>.

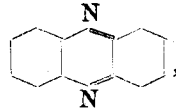
Das gelbe Tetraphenylbenzodipyrazin,



wird durch Reduction in einen blauen, durch Oxydation wieder in das gelbe Dipyrazin übergehenden Farbstoff verwandelt<sup>11)</sup>. Dieselbe Erscheinung, wenn auch nicht so auffallend, zeigen alle aromatisch substituirten Chinoxaline, indem ihre 1.2-Dihydroderivate durchweg dunkler gefärbt sind als die Stammkörper<sup>12)</sup>. Diese Chinoxaline enthalten keinen chinoiden Azinchromophor wie die Phenazine



2.3-Diphenylchinoxalin



Phenazin

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 132 [1878]; 253, 2 [1889].

<sup>2)</sup> Willgerodt, Böhm, Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 400 [1891].

<sup>3)</sup> Friedländer, diese Berichte 28, 1387 [1895].

<sup>4)</sup> Elbs, Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 179 [1893].

<sup>5)</sup> Nietzki, Benkiser, diese Berichte 18, 513 [1885].

<sup>6)</sup> Lerch, Ann. d. Chem. 124, 28 [1862].

<sup>7)</sup> Gabriel, Leupold, diese Berichte 31, 1279 [1898]; Deichler, Weitzmann, diese Berichte 36, 727 [1903].

<sup>8)</sup> Deichler, Weitzmann, l. c. <sup>9)</sup> Claus, diese Berichte 8, 39 [1875].

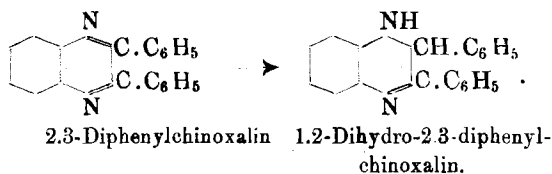
<sup>10)</sup> Kehrman, Messinger, diese Berichte 26, 2374 [1893]. Die Angabe, dass das in der angeführten Literaturquelle nur kurz erwähnte Dinitrodihydrophenazin blauviolett sei, verdanke ich einer Privatmittheilung des Hrn. Kehrman.

<sup>11)</sup> Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 3. Aufl., 246 [1897]; Nietzki, Müller, diese Berichte 22, 444 [1889].

<sup>12)</sup> O. Fischer, diese Berichte 24, 719 [1891]; Hinsberg, König, diese Berichte 27, 2181 [1894].



sondern an dessen Stelle zwei, bekanntlich chromophorisch wirkende Ketimingruppen. In den 1.2-Dihydrochinoxalinen ist aus der einen dieser Gruppen die auxochrome, secundäre Amidogruppe hervorgegangen; es liegen in ihnen Verbindungen vom Typus der Benzöine vor:



Auch die von starker Vertiefung der Farbe begleitete Umwandlung der Chinone in Chinhydrone ist in die Klasse dieser Erscheinungen zu zählen.

Treffen die genannten Voraussetzungen für eine Vertiefung der Farbe bei der Reduction — Uebergang der einen von mehreren chromophoren in auxochrome Gruppen — nicht zu, dann werden, im besonderen auch bei den Azinen, wirkliche Leukokörper erhalten. Man ist also berechtigt, den folgenden Satz aufzustellen: Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reducirt werden, dass ein Theil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.

Die sprunghafte Vertiefung der Farbe beim Uebergang des grüngelben Anthrachinonazins in das blaue Indanthren erklärt sich also ungezwungen durch die Entstehung der beiden auxochromen, secundären Amidogruppen des Indanthrens aus dem Azinchromophor des Anthrachinonazins. Dass dieser Farbenwechsel gerade nach Blau erfolgt, würde in Anbetracht des Umstandes, dass Indanthren ein durch den zweiwerthigen Anthrachinonrest substituirtes 1.2-Diamidoanthrachinon darstellt, keiner weiteren Erörterung bedürfen, falls dieser Stammkörper wirklich, wie Perger<sup>1)</sup> annimmt, in der dunkelblauen, dem Indigo ähnlichen Verbindung vorläge, die dieser Autor unter den Einwirkungsproducten von Ammoniak auf Alizarin aufgefunden hat. Die blaue Farbe des Indanthrens ergäbe sich dann als eine natürliche Folgeerscheinung der blauen Farbe des 1.2-Diamidoanthrachinons.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 133 [1878].