

577. Roland Scholl und Hans Berblinger:
 Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. II.

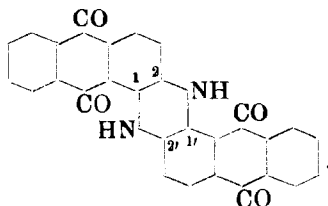
(2. Mittheilung über Indanthren.)

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

(Eingegangen am 5. October 1903.)

1. Darstellung und Eigenschaften des Indanthrens.

(*N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazin),



Ueber die Darstellung des Indanthrens entnehmen wir den deutschen Reichspatenten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ¹⁾ mit deren und Hrn. R. Bohn's ausdrücklicher freundlicher Zustimmung die folgenden Angaben:

In der Kalischmelze des β -Amidoanthrachinons bei 200—300° bildet sich das wasserlösliche Kaliumsalz der blauen Hydroverbindung des Indanthrens, das beim Auflösen der Schmelze in Wasser unter Luftzutritt den unlöslichen Farbstoff ausscheidet ²⁾. Gleichzeitig entsteht hierbei, sofern das Alkali bei relativ niedriger Temperatur (150—200°) zur Anwendung kommt, Alizarin, dessen Bildung auf diesem Wege schon von Liebermann ³⁾ beobachtet worden ist. Bei Anwendung höherer Reactionstemperatur wird es jedoch weiter verändert und in ein braunes, alkalilösliches Product verwandelt. In beiden Fällen ist der blaue Farbstoff in Folge seiner Alkaliunlöslichkeit leicht von diesen Begleitern zu trennen.

¹⁾ l. c. der vorangehenden Mittheilung.

²⁾ Dass in der Schmelze das Kaliumsalz der blauen, äusserst leicht oxydirbaren, substantiv färbenden Hydroverbindung des Indanthrens vorliegt, erkennt man, wenn man einen Baumwollstreifen in ein Reagensglas mit siedendem Wasser einführt und etwas der gepulverten Schmelze einträgt. Die Baumwolle wird sofort intensiv blau gefärbt. Führt man umgekehrt die Baumwolle in das vorher mit der Schmelze zum Sieden erhitzte Wasser ein, dann bleibt sie, gleich wie mit einer alkalischen Suspension von Indanthren, ungefärbt.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 63 [1882].

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Farbstoff ist nicht einheitlich, sondern besteht im allgemeinen aus einem Gemisch zweier blauer Farbstoffe, »Indanthren A« und »Indanthren B«, von denen der zweite gegenüber dem ersten in tinctorieller Hinsicht werthlos erscheint, und die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Anilin, Chinolin und Nitrobenzol von einander unterscheiden. Indanthren A, in der Folge schlechtweg als Indanthren bezeichnet, ist schwerer löslich als Indanthren B. Beide Farbstoffe bilden Hydroverbindungen, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Alkalisalze in Wasser und die verschiedene Farbe dieser Lösungen — die von A ist blau, jene von B braunroth — von einander unterscheiden und sich für die Trennung der beiden Farbstoffe als geeignet erwiesen haben.

Uebrigens lässt sich durch geeignete Abänderung der Schmelzbedingungen die Reaction so leiten, dass entweder der Farbstoff A oder B das Hauptproduct bildet. Nimmt man die Schmelze bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. bei starkem Zutritt von Luftsauerstoff oder unter Zusatz von Kalisalpeter, vor, so besteht das Farbstoffproduct der Hauptsache nach aus A, während B nur in ganz untergeordneter Menge vorhanden ist. Arbeitet man dagegen bei tieferer Temperatur, und zwar zweckmässig bei Gegenwart eines Reductionsmittels, so ist das Hauptproduct der Reaction der Farbstoff B. Dies ist z. B. der Fall, wenn man β -Amidoanthrachinon mit alkoholischem Kali auf 140—150° erhitzt.

Wird das Verschmelzen des β -Amidoanthrachinons bei sehr hoher Temperatur, nämlich bei 330—350°, vorgenommen, die Schmelze unter Luftzutritt in Wasser gelöst, und die alkalilöslichen Nebenproducte der Reaction durch Filtriren entfernt, dann erhält man an Stelle des Indanthrens einen gelben Farbstoff, das gleichfalls von R. Bohn entdeckte Flavanthren¹⁾. Beide Farbstoffe, Indanthren und Flavanthren, entstehen, wie M. Kunz gefunden hat, neben einander in wechselnden Mengen, wenn man β -Amidoanthrachinon statt mit schmelzendem Kali mit sauren Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Bleisuperoxyd und Eisessig oder mit Salpetersäure behandelt.

Im Besonderen verfährt man für die Darstellung von Indanthren (Indanthren A) nach R. Bohn folgendermaassen:

100 g β -Amidoanthrachinon werden bei 200° in 500 g Kalihydrat und 20 g Kaliumnitrat eingerührt, die Temperatur nun auf 250° gesteigert und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dieser Höhe erhalten. Die

¹⁾ D. R.-P. 133 686.

Schmelze wird sodann in Wasser eingetragen und aufgeköcht, der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

Zur Entfernung geringer Mengen des Farbstoffs B benutzt man, wie erwähnt, die verschiedene Löslichkeit der Hydroverbindungen in alkalischem Wasser. 100 g des Rohindanthrens werden in Pastenform mit 10 L Wasser verdünnt und auf 60—70° erwärmt. Sodann setzt man 200 g 25-procentige Natronlauge und 1500 g Natriumhydrosulfidlösung vom spec. Gewicht 1.074 hinzu und hält die Temperatur während einer Stunde auf 60—70°. Der Farbstoff ist dann vollständig in Lösung gegangen. Nun wird abgekühlt; nach einigen Stunden scheidet sich das Natriumsalz der Hydroverbindung des Indanthrens A in Form gut ausgebildeter, kupferglänzender Nadelchen aus. Es wird auf dem Filter gesammelt, mit wenig verdünnter Natronlauge ausgewaschen, der etwas Hydrosulfid beigemischt ist, und sodann durch Auflösen in heissem Wasser und Einleiten von Luft in chemisch reines Indanthren (A) verwandelt, das sich als metallglänzendes Pulver abscheidet. Die braunrothe Mutterlauge enthält die Hydroverbindung des leichter löslichen Farbstoffes B und scheidet diesen beim Einleiten von Luft in blaugrünen Flocken aus.

Indanthren ist fast unlöslich in den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln. Es löst sich sehr schwer mit grünblauer Farbe in siedendem Anilin und Nitrobenzol (1 Th. in etwa 5000 Th. des Letzteren), etwas leichter, etwa im Verhältniss 1:500, mit blauer Farbe in siedendem Chinolin und krystallisirt aus diesem in blauen, kupferglänzenden häufig wimperartig gebogenen Nadelchen, die in ihrem Aussehen an reinen Indigo erinnern. Seine Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wenn man es hoch erhitzt, dann sublimirt es zum Theil, und zwar ohne zu schmelzen, in den charakteristisch gebogenen Nadeln an die Oberfläche; zwischen 470° und 500° (corr.) wird es unter Verkohlungs zersetzt. Für die Analyse wurde es aus frisch destillirtem, siedendem Chinolin umkrystallisirt und bei 235° getrocknet.

0.1523 g Sbst.: 0.4233 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.4388 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1885 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 750 mm).

C₂₃H₁₄O₄N₂. Ber. C 76.02, H 3.17, N 6.33.
Gef. » 75.80, 75.74, » 3.33, 3.39, » 6.44, 6.47.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Indanthrens nach der Siedemethode waren wir in Folge seiner zu geringen Löslichkeit in anderen Mitteln auf das Chinolin angewiesen, dessen molekulare Siedepunkterhöhung K erst zu bestimmen war. Reines synthetisches Chinolin wurde zu diesem Zwecke über das aus alkoholischer Lösung durch concentrirte Schwefelsäure gefällte Sulfat nochmals gereinigt, mit festem Kali getrocknet und 2 Mal rectificirt

Wegen des hohen Siedepunktes von 338° (760 mm) konnten für die Bestimmung nur über oder gegen 400° siedende Substanzen in Frage kommen. Der Porzellanmantel und die daraus hervorragenden Theile des Beckmann'schen Siedegefäßes mussten mit Asbest-Carton und -Wolle umkleidet werden, da sonst keine constanten Einstellungen zu erzielen waren.

1. Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2 = 208$. Siedepunkt oberhalb 360° .
 0.4620 g erhöhten den Sdp. von 16.67 g Chinolin um 0.710° , $K^1) = 55.2$.
 0.7485 g » » » » 16.67 g » » 1.132° , » = 54.3.
 1.0790 g » » » » 16.67 g » » 1.634° , » = 54.4.

2. Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2 = 208$. Sdp. 384° .
 0.2055 g erhöhten den Sdp. von 19.40 g Chinolin um 0.288° , $K = 58.7$.
 0.4790 g » » » » 19.40 g » » 0.661° , » = 57.8.
 0.7695 g » » » » 19.40 g » » 1.067° , » = 58.1.

3. 2-Amidoanthrachinon, $C_{14}H_9O_2N = 223$.
 0.3070 g erhöhten den Sdp. von 22.37 g Chinolin um 0.376° , $K = 63.5$.
 0.5053 g » » » » 22.37 g » » 0.636° , » = 65.3.
 0.8353 g » » » » 22.37 g » » 1.012 , » = 62.8.

4. 1,5-Diamidoanthrachinon, $C_{14}H_{10}O_2N_2 = 238$.
 0.1820 g erhöhten den Sdp. von 20.07 g Chinolin um 0.209° , $K = 56.9$.
 0.4295 g » » » » 20.07 g » » 0.545° , » = 62.9.
 0.6579 g » » » » 20.07 g » » 0.767° , » = 57.8.

5. Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2 = 262$.
 0.1345 g erhöhten den Sdp. von 18.15 g Chinolin um 0.153° , $K = 56.1$.
 0.3055 g » » » » 18.15 g » » 0.338° , » = 54.5.

Mittelwerth für $K = 58.4^2)$; daraus nach der Arrhenius'schen Formel

$$w = \frac{0.0198 T^2}{K} \text{ berechnete molekulare Verdampfungswärme des Chinolins}$$

$w = 88.5$.

Molekulargewicht des Indanthrens in Chinolin. $K = 58.4$.

0.0297 g erhöhten den Sdp. von 22.62 g Chinolin um 0.022° , $M = 353.2$.
 0.0659³⁾ g » » » » 23.44 g » » 0.040° , » = 415.8.
 $C_{28}H_{14}O_4N_2$. Ber. $M = 442$. Gef. Mittelwerth = 384.5.

¹⁾ Für die Rechnung wurden von der angewandten Chinolinmenge, statt wie üblich, 0.15–0.2 g, 0.3 g in Abzug gebracht, da der Kork bei der erst nach Stunden erreichten Siedepunktconstanz des reinen Lösungsmittels etwa 0.2 g Chinolin aufgenommen hatte. Die abgelesenen Temperaturerhöhungen wurden durch Multiplication mit 1.054, dem Gradwerthe des Thermometers bei 238° , corrigirt. Fr. Grützmaier, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1896, 202; vergl. E. Beckmann, Zeitschr. für phys. Chemie 21, 252 [1896].

²⁾ Der aus der Trouton'schen Regel $K = 0.00096 TM$ abgeleitete Annäherungswerth ist 63.2.

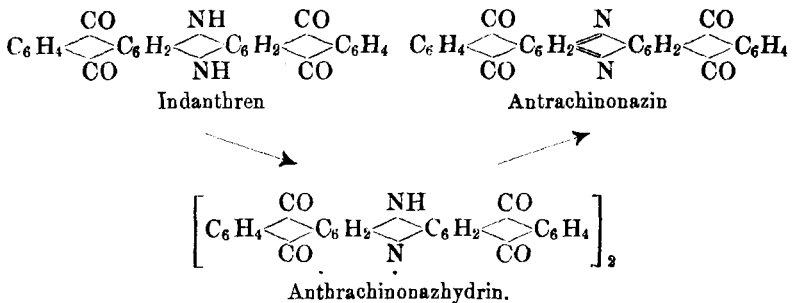
³⁾ Bei einer zweiten Portion von 0.0765 g wurde bereits die Löslichkeitsgrenze überschritten.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Indanthrens ist durch die ausserordentlich geringe Löslichkeit des Farbstoffes selbst in siedendem Chinolin sehr erschwert. Die gefundenen Werthe können, da sie aus minimalen Erhöhungen von dem Sättigungspunkte nahen Lösungen abgeleitet sind, nur als Annäherungswerthe gelten, um so mehr, als bei so hoch siedenden Lösungsmitteln die Einstellung auf constanten Siedepunkt grosse Schwierigkeiten bereitet. Bei einigen leichter löslichen Derivaten des Indanthrens, dem Anthranonazin und Anthrazin, haben wir aber ganz zuverlässige Zahlen erhalten können.

Indanthren hat sehr schwach basische Eigenschaften; seine Salze selbst mit concentrirten, starken Säuren werden durch Wasser sofort zersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe als Sulfat gelöst und daraus durch Eisessig oder Wasser in blauen Flocken gefällt; durch wenig Wasser färbt sich die gelbbraune Lösung zuvor blau.

2. Oxydation des Indanthrens.

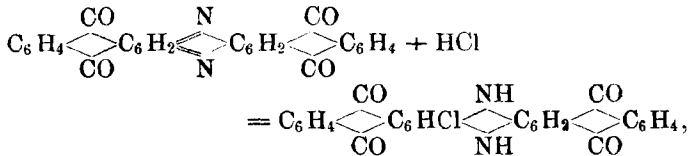
Indanthren, $C_{28}H_{14}O_4N_2$, wird durch kräftige Oxydationsmittel, am besten in concentrirt-schwefelsaurer Lösung durch Salpetersäure oder Chromsäure, der beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffe entledigt und in Anthrachinonazin, $C_{28}H_{12}O_4N_2$, verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt aber nicht direct, sondern über ein dem Verbindungsgliede von Phenazin mit Dihydrophenazin, $C_{24}H_{18}N_4$, entsprechendes Zwischenproduct, $C_{56}H_{26}O_8N_4$, das in Anlehnung an die Namenbildung Chinhydron als Anthrachinonazhydrid bezeichnet werde.



Da das Anthrachinonazin durch Oxydation leicht weiter in sauerstoffreichere Producte verwandelt wird, und da weder das Ansehen, noch, in Folge der hohen Molekulargewichte, die Analysenzahlen der Oxydationsproducte als sicheres Kennzeichen für ihre Reinheit gelten können, wurden die in einer Reihe blinder Oxydationsversuche erhaltenen Producte auf Grund folgender Beobachtungen auf ihre Zu-

sammensetzung geprüft und danach die genau einzuhaltenden Oxydationsbedingungen festgestellt.

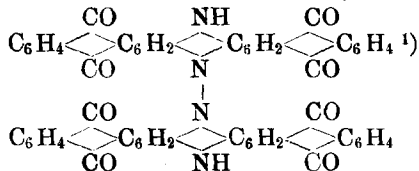
Anthrachinonazin wird, wie Chinon durch Chlorwasserstoff in Chlorhydrochinon, durch siedende concentrirte Salzsäure quantitativ in Monochlorindanthren verwandelt,



Anthrachinonazhydrin in derselben Weise in ein äquimolekulares Gemisch von Monochlorindanthren mit Indanthren. Da schon durch die Beimischung kleiner Mengen chlorfreier Derivate zum Monochlorindanthren der Chlorgehalt in bemerkenswerther Weise verändert wird, so war durch die Chlorbestimmung der mit Salzsäure entstehenden Producte ein Mittel zur Beurtheilung der Zusammensetzung der Oxydationsproducte gegeben.

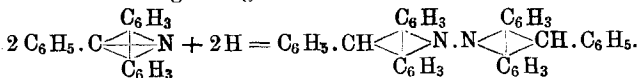
Die Verwendung dieses Mittels hat die Thatsache erkennen lassen, dass bei Benutzung von Chromsäure als Oxydant für das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Indanthren die Oxydation bei Abwesenheit von Wasser bei dem in concentrirter Schwefelsäure schwer löslichen, sich abscheidenden, gelbgrünen Sulfat des Azhydrines stehen bleibt, dass sie dagegen bei Anwesenheit von Wasser, offenbar in Folge partieller Dissociation des Azhydrinsulfates weiter geht bis zur Bildung des gelben, gleichfalls schwer löslichen, aber weniger leicht hydrolysirbaren Azinsulfates.

1.2.2'.1'-Anthrachinonazhydrin,



50 g Indanthren werden in 200 ccm concentrirter Schwefelsäure an der Turbine gelöst und unter Kühlung mit Brunnenwasser allmäh-

¹⁾ Diese Formulierung entspricht der von Bizzari (Gazz. chim. 20, 407 [1891]) für das aus *ms*-Phenylcarbазacridin durch Reduction entstehende Hydrophenylcarbазacridin vorgeschlagenen:



Da das Azhydrin annähernd dieselben Löslichkeiten zeigt wie Anthrachinonazin, so erscheint es nicht ganz ausgeschlossen, dass in ihm ein Halbmolekül $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$ mit zweiwerthigem Stickstoff vorliegt.

lich 12.5 g Kaliumbichromat, mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure angerieben, hinzugefügt. Die Flüssigkeit verdickt sich alsbald zu einem dünnen Krystallbrei des Azhydrinsulfates. Nach dem Eintragen wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde turbinirt, dann werden 1500 g Eisessig eingerührt, filtrirt und der dunkelgelbgrüne Niederschlag mit Eisessig ausgewaschen. Die Azhydrinbase wird daraus durch kurzes Digeriren mit überschüssiger, fünfprocentiger Sodalösung bei 50° in Freiheit gesetzt. Sie bildet trocken ein chromgrünes, aus mikroskopischen, spindelförmigen Kryställchen bestehendes Pulver und ist in den in Betracht kommenden, hochsiedenden Solventien etwas leichter löslich als Indanthren. Da sie beim Umkrystallisiren aus den wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, selbst — wenn auch langsam — durch siedendes Nitrobenzol, in Indanthren zurückverwandelt wird, so ist hierbei ein rasches Arbeiten erforderlich. 0.5 g Base werden in 500 g siedendes Nitrobenzol eingetragen, die Lösung sofort filtrirt und das Filtrat abgekühlt. Das Azhydrin scheidet sich in grünen, mikroskopischen, an den Enden häufig eingekerbten und bisweilen wimperartig gebogenen, flachen Prismen aus.

0.2366 g Sbst.: 0.6582 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.2432 g Sbst.: 0.6765 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₅₆H₂₆O₈N₄. Ber. C 76.19, H 2.95.
Gef. » 75.81, 75.87, » 3.19, 3.13.

Der Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung wurde in der oben erörterten Weise erbracht, indem die Base durch einstündiges Kochen mit 10 Th. concentrirter Salzsäure in blauen Farbstoff verwandelt, dieser nach dem Filtriren und Aufkochen mit verdünnter Sodalösung bei 120° getrocknet und analysirt wurde. Der Chlorgehalt entsprach einem molekularen Gemische von Indanthren und Monochlorindanthren.

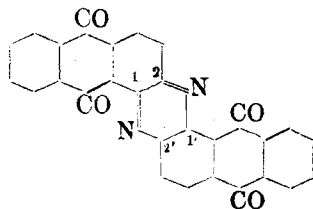
0.2428 g Sbst.: 0.0433 g AgCl. — 0.3767 g Sbst.: 0.0670 g AgCl.

C₂₈H₁₄O₄N₂ + C₂₈H₁₃O₄N₂Cl. Ber. Cl 3.86. Gef. Cl 4.41, 4.40.

Die Azhydrinbase entsteht auch durch kaltes Digeriren des Indanthrens mit Hypochloritlösung oder der Azinbase, des Anthrachinonazins, mit schwefliger Säure, nicht dagegen durch Vermischen der Lösungen von Indanthren und Anthrachinonazin in concentrirter Schwefelsäure. In Letzterer löst sie sich ziemlich schwer mit dunkelbrauner, in concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 leicht mit rothbrauner Farbe; sehr schwer und mit gelber Farbe in concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4. Durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel, wie Nitrobenzol (langsam) und Chinolin (rasch), wird sie in Indanthren verwandelt, desgleichen durch Auto-reduction, ohne zu schmelzen, zwischen 385° und 425° (corr.). Auf der

Baumwollfaser, z. B. durch Behandeln von Indanthrenfärbungen mit Hypochloritlösung, erzeugt, wird sie durch Belichtung in einigen Wochen wieder in Indanthren verwandelt, wobei also die Cellulose als Reduktionsmittel dient.

1.2.2'.1'-Anthrachinonazin,



Die Oxydirbarkeit des Indanthrens zu einem gelben, durch Reduction wieder in den Farbstoff übergehenden Oxydationsproducte war schon von R. Bohn beobachtet worden. Wir haben für die Reindarstellung dieser Verbindung das folgende Verfahren ausgearbeitet.

30 g Indanthren werden in 200 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und an der Turbine bei guter Eiskühlung 26 g Kaliumnitrat, mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure ¹⁾ angerieben, im Verlaufe von $\frac{5}{4}$ Stunden eingetragen. Es scheidet sich alsbald das gelbe Sulfat des Anthrachinonazins in flimmernden Kryställchen aus. Nach 15 Minuten weiteren Turbinirens wird die Reaktionsmasse langsam stets unter guter Eiskühlung in 1 L Eisessig eingerührt, dem man zur Verhinderung des Erstarrens zuvor 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt hat. Nach 15 Minuten wird die Mutterlauge abgesaugt und das auf dem Filter bleibende Sulfat mit Eisessig und event. mit Aether ausgewaschen. Die Ausbeute steht etwas hinter der Theorie zurück. Durch Eingiessen der Mutterlauge oder direct der Reaktionsmasse in Wasser lässt sie sich auf die theoretische Höhe bringen, aber nur auf Kosten der Leichtfiltrirbarkeit und der Reinheit der Substanz.

Wird das Sulfat einige Minuten mit 5-procentiger Sodalösung bei 50° digerirt, so geht es in die reine, grünlich-gelbe, mikrokrySTALLINISCHE Azinbase über. Da diese, wie das Azhydrin, aus hochsiedenden Lösungsmitteln Wasserstoff aufnimmt, um über das Azhydrin in Indanthren zurückzugehen, so sind beim Umkrystallisiren für Analysenzwecke gewisse Vorsichten zu beobachten. Als Lösungsmittel bedingungslos brauchbar sind hochsiedende, wasserstofffreie Mittel, z. B. Hexachlorbenzol (Sdp. 326°). Man kann aber zum Umkrystallisiren kleiner Mengen auch das verhältnissmässig indifferente Nitrobenzol verwenden, indem man die Base in 300 Theile desselben bei

¹⁾ Für die Analyse des Azinsulfats wurden statt dieser Mischung zur Vermeidung einer Beimengung von Kaliumsulfat 10.8 g reine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 angewandt.

Siedehitze einträgt, nach 1 Minute filtrirt und das Filtrat rasch erkalten lässt. Sie krystallisirt dann in grünlich-gelben, dem Azhydrin ähnlichen, mikroskopischen, flachen Prismen, bisweilen auch in sechseckigen Tafeln. Für die Analyse wurde sie bei 200° getrocknet.

0.1435 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.5610 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1552 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1630 g Sbst.: 9.2 ccm N (25°, 754 mm).

C₂₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 76.37, H 2.73, N 6.36.
Gef. » 76.02¹⁾, 75.93, » 2.89¹⁾, 2.93, » 6.56¹⁾, 6.24²⁾.

Anthrachinonazin zeigt in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure annähernd dieselben Löslichkeitserscheinungen wie das Azhydrin. Seine Salze mit starken Mineralsäuren werden durch kaltes Wasser verhältnissmässig langsam dissociirt. Es ist also eine stärkere Base als Indanthren und Anthrachinonazhydrin. Der Azinring besitzt demnach stärker basischen Charakter als der Azhydrin- und besonders der Dihydroazin-Ring. Das mit concentrirter Salzsäure entstehende Chlorid ist braun, das zur Darstellung der Base benutzte

Sulfat, C₂₈H₁₂O₄N₂·H₂SO₄,

erhält man beim Uebergiessen der Base mit nicht zuviel concentrirter Schwefelsäure als schwer lösliche Verbindung und gewinnt es durch Auskrystallisiren aus der beim Erwärmen entstehenden Lösung ev. nach Zusatz von Eisessig in gelben, langgestreckten, bisweilen spindelförmig ausgebildeten Rhomboëdern. Für die Analyse wurde das direct durch Oxydation des Indanthrens erhaltene Sulfat benutzt, nachdem es zur Entfernung anhaftender Schwefelsäure in feingepulvertem Zustande 1/2 Tag mit Eisessig digerirt, dann mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde es kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak gekocht und die Schwefelsäure aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat als Baryumsulfat gefällt.

0.2810 g Sbst.: 0.1323 g BaSO₄. — 0.3100 g Sbst.: 0.1429 g BaSO₄. — 0.2117 g Sbst.: 8.9 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₈H₁₄O₈N₂S. Ber. N 5.20, S 5.95.
Gef. » 4.74, » 6.46, 6.33.

Reduction des Anthrachinonazins zu Indanthren.

Durch wässrige, schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur wird Anthrachinonazin in Anthrachinonazhydrin, durch kräftigere

¹⁾ Ausgangsmaterial war ein aus Chinolin krystallisirtes Indanthren.

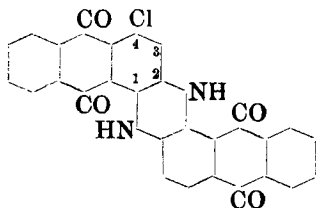
²⁾ Analyse der nicht umkrystallisirten Base.

Mittel in Indanthren oder dessen Reductionsproducte verwandelt. Die Reduction zu Indanthren erfolgt schon — stets über das Azhydrin — durch hochsiedende, wasserstoffhaltige Lösungsmittel, selbst Nitrobenzol, oder durch Autoreduction, unterhalb seines Schmelzpunktes, zwischen 385° und 425°. Auf der Faser erzeugt, z. B. durch Behandeln von mit Indanthren gefärbter Baumwolle mit Salpetersäure, wird es durch Belichtung in einigen Wochen über das grüne Azhydrin wieder in Indanthren verwandelt, wobei offenbar die Cellulose als Reductionsmittel dient¹⁾. Es löst sich in etwa 400—500 Theilen siedenden Nitrobenzols mit grügelber Farbe. Die Lösung färbt sich alsbald grün, dann grünblau und beginnt das in Nitrobenzol fast unlösliche Indanthren abzuscheiden. Nach sechsstündigem Sieden ist alles in Indanthren verwandelt. Die erste, zum Azhydrin führende Phase scheint langsamer zu verlaufen als die zweite. Viel rascher als in siedendem Nitrobenzol geht die Umwandlung in siedendem Chinolin oder Phenol von Statten. Proben des durch mehrstündiges Kochen mit diesen erhaltenen Indanthrens wurden analysirt, jene aus Chinolin nach wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Mittel.

0.1811 g Subst.²⁾: 0.5042 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.2219 g Subst.³⁾: 0.6122 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.2416 g Subst.³⁾: 13.3 ccm N (16°, 758 mm).

C₂₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 76.02, H 3.17, N 6.33.
Gef. » 75.93, 75.25, » 3.29, 3.41, » 6.40.

4-Monochlor-indanthren,



Durch siedende, concentrirte Salzsäure wird Anthrachinonazin in Monochlorindanthren verwandelt. Die Umwandlung vollzieht sich quantitativ in weniger als 1 Stunde. Das Reactionsproduct wurde nach dem Filtriren mit verdünnter Sodälösung aufgeköcht, dann mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet.

¹⁾ Die Erscheinung gehört in dieselbe Reihe mit den von Ciamician und Silber (diese Berichte 34, 1530, 2040 [1901]; 35, 1992, 3593, 4128 [1902]; 36, 1575 [1903]) untersuchten chemischen Lichtwirkungen. Es ist anzunehmen, dass auch das Abbleichen mancher Farbstoffe auf der Baumwollfaser auf einer Reduction durch Lichtwirkung beruht.

²⁾ Probe mit Chinolin dargestellt. ³⁾ Probe mit Phenol dargestellt.

Monochlorindanthren bildet so ein anscheinend amorphes Pulver, ist etwas leichter löslich und von hellerem und leuchtenderem Blau als Indanthren. Durch kalte Hypochloritlösung wird es im Gegensatz zu Letzterem nicht verändert. Aus siedendem Chinolin (1 Theil Substanz auf 600 Theile Chinolin) krystallisirt es in dunkelblauen Nadeln, die für die Analyse bei 235⁰ getrocknet wurden. Die Reinheit des Rohproductes steht hinter der des umkrystallisirten nicht zurück.

0.3972 g Sbst.¹⁾: 0.1169 g AgCl. — 0.1685 g Sbst.²⁾: 0.0491 g AgCl.

$C_{28}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. Cl 7.45. Gef. Cl 7.28, 7.24.

Wenn man für die Einwirkung von Salzsäure auf Anthrachinonazin einen analogen Verlauf annimmt, wie für die von Alkalien und Ammoniak auf Phenylazoniumsalze³⁾, wo Amido- und Hydroxyl-Gruppen stets in Meta- und Para-Stellung zu den Azinstickstoffen treten, dann ergibt sich für das Monochlorindanthren die Formel mit Ortho-Stellung des Chlors zum Carbonyl.

Monochlorindanthren lässt sich von neuem durch Oxydation in eine Azinbase verwandeln und diese durch siedende Salzsäure in ein Dichlorindanthren. Die Untersuchung dieser und der bei Wiederholung dieses Vorganges entstehenden Producte ist noch nicht abgeschlossen. Dasselbe gilt für die bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure an Stelle von Salzsäure entstehenden Derivate.

Halogenderivate können auch durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf Indanthren gewonnen werden. Ein solches Product ist z. B. das von R. Bohn und H. Wolff dargestellte und von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebrachte

Indanthren C⁴⁾.

Dieses Product, das u. a. durch längeres Erhitzen einer Lösung von Indanthren in concentrirter Schwefelsäure mit Brom auf 60—80⁰ gewonnen wird, ist⁵⁾ keine einheitliche Verbindung, sondern, selbst nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chinolin, eine Mischung von Dibrom- mit Tribrom-Indanthren.

0.1896 g Sbst.: 0.1353 g AgBr. — 0.1925 g Sbst.: 0.1363 g AgBr.

$C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$. Ber. Br 26.66.

$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$. Ber. Br 35.35. Gef. Br 30.36, 30.13.

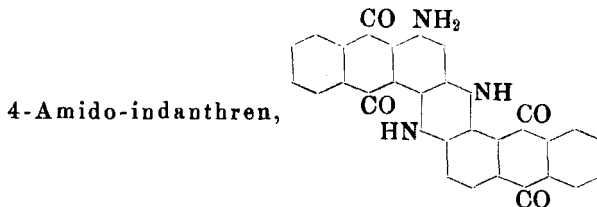
1) Rohproduct.

2) Aus Chinolin krystallisirt.

3) Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 30, 2620 [1898].

4) D. R.-P. 138167.

5) Im Gegensatze zu der Angabe von Kaufler (diese Berichte 36, 930 [1903]).



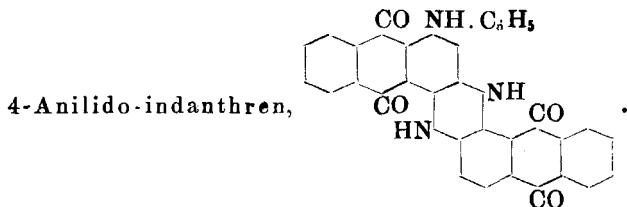
2 g Anthrachinonazin wurden mit 20 cem concentrirtem, wässrigem Ammoniak 12 Stunden auf 200° erhitzt. Das schmutzigblaue Rohproduct wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

0.2122 g Sbst.: 0.5729 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 12.3 cem N (17°, 751 mm).

C₂₈H₁₅O₄N₃. Ber. C 73.52, H 3.28, N 9.19.
Gef. » 73.63, » 3.33, » 9.22.

Die Stellung der Amidogruppe im Amidoindanthren ergibt sich aus der Analogie seiner Bildung mit der des Dihydroaposafranins bzw. des Aposafranins selbst aus Phenylphenazoniumchlorid und Ammoniak.

Amidoindanthren giebt mit alkalischer Hydrosulfidlösung eine von der des Indanthrens äusserlich nicht zu unterscheidende dunkelblaue Küpe. Die damit erhaltenen Färbungen auf Baumwolle sind grünblau und vergürnen durch Chlorkalk rascher als Indanthrenfärbungen.



2 g Anthrachinonazin wurden mit 400 g frisch destillirtem Anilin 24 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Aus der siedenden, ohne Rückstand filtrirenden Lösung scheidet sich beim Erkalten das Anilidoindanthren in dunkelviolettblauen, an den Enden häufig eingekerbten, langen Prismen aus.

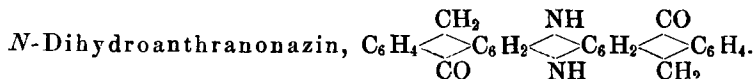
0.1683 g Sbst.: 0.4692 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 11.3 cem N (16°, 748 mm).

C₃₄H₁₉O₄N₃. Ber. C 76.55, H 3.57, N 7.88.
Gef. » 76.04, » 3.73, » 8.25.

Anilidoindanthren wird durch alkalische Hydrosulfidlösung in Folge der Schwerlöslichkeit des entstehenden Alkalisalzes nur langsam in eine dunkelblaue Küpe verwandelt, die Baumwolle in schwach grün-

stichig blauen Tönen anfärbt. Die Färbung wird durch Chlorkalklösung leichter angegrünt, als die mit Indanthren.

3. Reduction des Indanthrens.



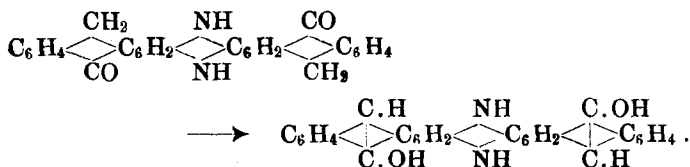
2 g Indanthren werden mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und 0.43 g rothem Phosphor 10 Stunden auf 150–160° erhitzt. Das aus einem leicht hydrolysirbaren, jodwasserstoffsäuren Salz bestehende Reactionsproduct wird zur Entfernung beigemengten Jods auf dem Filter mit heissem Alkohol ausgewaschen, zum Freimachen der Base mit verdünntem, wässrigem Ammoniak digerirt und getrocknet.

N-Dihydroanthranonazin bildet so ein gelbbraunes Pulver, ist ohne Fluorescenz schwer löslich in den tiefsiedenden, verhältnissmässig leicht mit rothbrauner Farbe in den hochsiedenden Mitteln, wie Chinolin und Nitrobenzol. Für die Analyse wurde es aus Anilin oder Cumol umkrystallisirt, aus welchen es in braunen Nadelchen anschießt.

0.1792 g Sbst.: 0.5343 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.2858 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.1141 g H₂O. — 0.2339 g Sbst.: 14.3 ccm N (27°, 755 mm). — 0.2316 g Sbst.: 14.4 ccm N (24.5°, 750 mm).

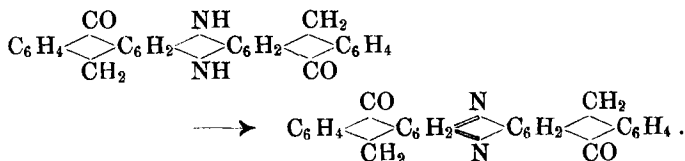
C₂₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 81.16, H 4.35, N 6.76.
Gef. » 81.32, 81.21, » 4.53, 4.44, » 6.71, 6.89.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich *N*-Dihydroanthranonazin bei gewöhnlicher Temperatur mit schwarzer, beim Erwärmen mit grüner Farbe. Die kalte Lösung wird bei Wasserzusatz zuerst grün, dann fällt ein violettes Sulfat aus, das bei mehr Wasser über roth in die braunen Flocken der freien Base übergeht. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist smaragdgrün, wird beim Erwärmen dunkler und kurz vor Eintritt des Siedens braun. In wässrigen Alkalien ist die Base auch in der Hitze unlöslich, durch alkoholische Alkalien dagegen wird sie zu braun löslichen, wasserbeständigen Salzen des *N*-Dihydroanthranolazins enolisirt:



Diese braunen Alkalilösungen zeigen bei alkoholischer Verdünnung keine, bei Wasserverdünnung dagegen gelbgrüne Fluorescenz.

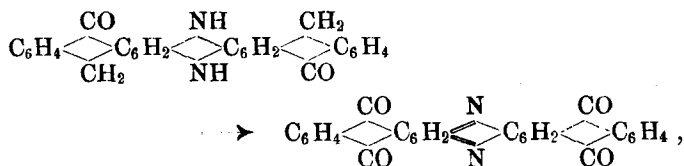
Zwischen 334° und 344° (corr.) wird *N*-Dihydroanthranonazin, ohne zu schmelzen, unter Wasserstoffverlust in Anthranonazin verwandelt. Derselbe Uebergang erfolgt, zwar langsamer, aber in glatter Weise, durch siedendes Nitrobenzol.



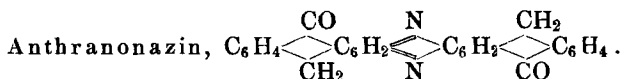
Durch siedendes Chinolin oder Anilin wird es dagegen selbst bei mehrstündigem Erhitzen nicht verändert.

Umwandelung des *N*-Dihydroanthranonazins in Indanthren.

Diese Rückverwandlung haben wir bewerkstelligt durch Oxydation des *N*-Dihydroanthranonazins mit Chromsäure zu Anthrachinonazin,



und Reduction des Letzteren durch siedendes Chinolin zu Indanthren. Sie erfolgt aber nicht in glatter Weise, da sich die Wirkung der Chromsäure nicht auf die Methylengruppen allein, sondern zum Theil auch auf die dem Azinkerne benachbarten Methine erstreckt. 1.5 g nicht krystallisirtes *N*-Dihydroanthranonazin wurden mit 250 g 10-procentiger Schwefelsäure und 5 g Kaliumbichromat 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Der anfangs braune Schaum war dann gelb geworden. Das auf dem Filter gesammelte Product wurde mit verdünnter Sodaauslösung, dann mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Chinolin ausgekocht. Dadurch wurde das darin enthaltene Anthrachinonazin zu Indanthren reducirt, welches sich aus dem Filtrate in den charakteristischen, blauen, wimperartigen Kryställchen ausschied.



Das beste Verfahren zur Darstellung reinen Anthranonazins ist die Oxydation des *N*-Dihydroanthranonazins durch siedendes Nitrobenzol. Die Dihydroverbindung wurde zu diesem Zwecke mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Nitrobenzol am Rückflusskühler

gekocht. Die gelbrothe Farbe der Lösung geht allmählich in fuchsinroth über, nach 4-stündigem Kochen ist keine Veränderung der Farbe mehr wahrzunehmen. Nach 24-stündigem Kochen wurde filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten das Anthranonazin in glänzenden, im durchfallenden Lichte braunroth, im reflectirten grün-metallich erscheinenden prismatischen Nadeln aus, die bei etwa 360° (corr.) unter Entwicklung eines violettrothen Dampfes zu sublimiren beginnen.

Anthranonazin kann auch, aber nur in unreiner Form, aus Indanthren direct erhalten werden, indem man 2 Th. des Letzteren mit 30 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und 0.43 Th. rothem Phosphor 10 Stunden auf 110 — 115° erhitzt, das gebildete jodwasserstoffsäure Salz mit verdünntem Ammoniak zersetzt und die Base aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt. Es bildet demnach eine Vorstufe der Reduction des Indanthrens zum *N*-Dihydroanthranonazin. Ferner entsteht es, wie uns Hr. Bohn freundlichst mittheilt, durch 6—7-stündiges Erhitzen von Indanthren mit einem gleichtheiligen Gemische von Zinnsalz und rauchender Salzsäure auf 200° .

Für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde es 2 Mal aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

0.2915 g Sbst.: 0.8706 g CO_2 , 0.1110 g H_2O . — 0.3407 g Sbst.: 1.0133 g CO_2 , 0.1281 g H_2O . — 0.3536 g Sbst.: 21.8 ccm N (25° , 756 mm). — 0.2851 g Sbst.: 17.2 ccm N (21° , 758 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 81.55, H 3.88, N 6.79.

Gef. » 81.46, 81.12, » 4.23, 4.18, » 6.83, 6.85.

0.1254 g Sbst. erhöhten den Sdp. von 25.0 g Chinolin um 0.070° , M^1) = 401.8
0.3031 » » » » » 25.0 » » » 0.167° , » = 407.1
0.0900 » » » » » 22.8 » » » 0.056° , » = 395.8
0.1948 » » » » » 22.8 » » » 0.123° , » = 389.9
0.2938 » » » » » 22.8 » » » 0.186° , » = 388.9
0.3796 » » » » » 22.8 » » » 0.228° , » = 409.9

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. M 412. Gef. Mittelwerth 398.9.

Anthranonazin löst sich in etwa 40 Theilen siedenden Chinolins und wird auch bei anhaltendem Kochen dieser Lösung nicht verändert. In siedendem Nitrobenzol ist es etwas schwerer löslich als sein *N*-Dihydroderivat. Seine Lösungen sind rein fuchsinroth und zeigen im Gegensatze zu der Angabe Kaufler's²⁾ nicht die geringste Fluorescenz. Fluorescenz findet sich bei Indanthrenderivaten, wie bei Anthracenderivaten, überhaupt³⁾ nur bei vor-

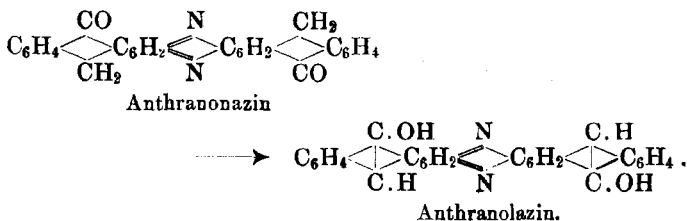
¹⁾ Für die Rechnung wurden von der angewandten Chinolinmenge 0.3 g in Abzug gebracht, die abgelesenen Temperaturerhöhungen sind mit 1.054 multiplicirt.

²⁾ Diese Berichte 36, 932 [1903].

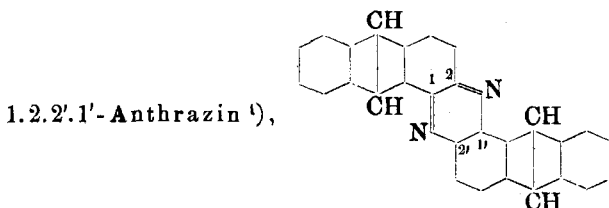
³⁾ Liebermann, diese Berichte 13, 913 [1880].

handener *p*-Bindung zwischen den *meso*-Kohlenstoffatomen. Kaufler hat also kein reines Anthranonazin in Händen gehabt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist, im Gegensatz zu der des *N*-Dihydroderivates, schon in der Kälte grün; die verdünnte Lösung wird bei Wasserzusatz erst blau, dann fällt ein blaues Sulfat aus, das beim Kochen oder weiterem Wasserzusatz die Base in violettrothen Flocken ausscheidet. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich blaugrün; beim Erwärmen wird diese Farbe durch Marineblau in Braun verwandelt.

In wässrigen Alkalien ist Anthranonazin ebenso wenig löslich wie seine Dihydroverbindung. Durch alkoholisches Kali dagegen wird es zu Anthranolazin enolisirt und in ein blau lösliches Kaliumsalz verwandelt.



Die blaue Lösung zeigt in alkoholischer Verdünnung ebenso wenig Fluorescenz wie die braune der entsprechenden *N*-Dihydroverbindung. Bei Wasserzusatz schlägt das Blau sofort in Roth um unter alsbaldiger Ausscheidung von Anthranonazin. Es ist also Hydrolyse unter gleichzeitiger Ketisirung eingetreten. Anthranolazin ist demnach eine schwächere Säure als das in seinen Salzen wasserbeständige *N*-Dihydroanthranolazin. Dieser Abfall in der Acidität ist ein neuer Beweis dafür, dass der Azinring stärker basischen Charakter besitzt als der Dihydroazinring.



(mitbearbeitet von F. Kačer)

Kaufler hat sich vergeblich bemüht, durch Zinkstaubdestillation des Indanthrens zur Muttersubstanz des Farbstoffs zu gelangen. In

¹⁾ Vergl. Bohn, diese Berichte 36, 1259 [1903]; Kaufler, diese Berichte 36, 1722 [1903].

welcher Weise er diesen Versuch angestellt hat, ist uns nicht bekannt. Benutzt man aber die allgemein übliche Anordnung, wie sie sich z. B. in Gattermann's »Praxis« beschrieben findet, so erhält man sowohl aus Indanthren, als auch aus Anthrachinonazin leicht die gesuchte, von uns als Anthrazin bezeichnete Verbindung in wohlausgebildeten Krystallnadeln in einer Ausbeute von 5—10 pCt.

Das vordere Ende des jeweilen mit 5—10 g Farbstoff beschickten Verbrennungsrohres liessen wir etwa 10 cm über den Ofen herausragen und verschlossen es, um kleine Mengen durch den Wasserstoffstrom (3—4 Blasen in der Sec.) mitgeführter staubförmiger Producte zurückzuhalten, durch einen Asbestpfropfen. Die Destillation wurde bei dunkler Rothgluth im luftverdünnten Raume vorgenommen, wobei sich die Ausbeuten etwas erhöhten. Die Reductionsproducte setzen sich in dem herausragenden Rohrende in abgegrenzten Zonen an und sind leicht mechanisch von einander zu trennen. Dem Ofen zunächst bildet sich ein kaum 1 cm breiter Sublimationsring, bestehend aus Anthrazin, das nach dem Rohrinnern zu einem aus glänzenden, rothgelben Nadeln gebildeten, kleine Zinktröpfchen einschliessenden Krystallnetze zusammenwächst. Es folgt eine etwa 2 cm breite Zone von in Tröpfchen abgeschiedenem Zink, hierauf eine etwa 3 cm breite Zone fluorescirender Blättchen von Anthracen.

Schmp. roh 208°, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig 212°.

0.0635 g Sbst.: 0.2195 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber. C 93.67, H 6.33.

Gef. » 94.27, » 5.74.

Die Menge war gering und betrug nur etwa 1 pCt. von der des Anthrazins. Mit alkoholischer Pikrinsäure gab es das charakteristische, in rothen Nadeln vom Schmp. 138° krystallisirende Anthracenpikrat.

Der Asbestpfropfen am Ende des Rohres war mit einem gelben Mehle bedeckt, das mit wenig, durch Benzol herauslösbarem, Anthracen vermengtes Anthrazin darstellte.

Bei Verwendung von Eisenpulver oder Eisenhobelspähnen, sowie bei der Destillation des Indanthrens oder Anthrachinonazins allein im Wasserstoffstromen wurden dieselben Producte wie mit Zinkstaub, aber anscheinend von geringerer Reinheit erhalten. Dagegen hat Hr. Bohn, dem wir für die Herstellung einer grösseren Menge Anthrazins zu grossem Danke verpflichtet sind, später gefunden, dass man die Destillation viel einfacher und rascher als im Verbrennungsrohre und ohne Wasserstoff in kleinen Retorten vornimmt, die man mit einer Mischung von 1 Th. Farbstoff mit 8 Th. Zinkstaub beschickt.

Anthrazin entsteht auch durch 10-stündiges Erhitzen von 2 Th. Indanthren mit 30 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und

0.43 Th. rothem Phosphor auf 210—220°. In dem mit kohligem Massen durchsetzten Reactionsproducte ist es als jodwasserstoffsaurer Salz enthalten und löst sich als solches verhältnissmässig leicht schon in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe. Der Rohrinhalt wird nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, durch Digestion des Filterrückstandes mit verdünntem wässrigem Ammoniak das Anthrazin in Freiheit gesetzt und der wieder filtrirten und getrockneten Masse durch siedendes Nitrobenzol entzogen. Lässt man die Reductionstemperatur über 220° steigen, so tritt in stark zunehmendem Maasse Verkohlung ein. Auch im günstigsten Falle ist die Ausbeute gering, das Anthrazin durch Nebenproducte verunreinigt und selbst durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Nitrobenzol oder Sublimiren von röthlich gefärbten Beimengungen nicht zu befreien und nicht so rein zu erhalten wie durch Zinkstaubdestillation¹⁾.

Anthrazin ist in den tiefsiedenden, gebräuchlichen Mitteln fast gar nicht, in den höher siedenden schwer, aber immerhin bedeutend leichter löslich als Indanthren und krystallisirt in braungelben bis gelbbraunen, in der Form wechselnden, bald spindelförmig, bald — namentlich aus verdünnten Lösungen — tafelförmig ausgebildeten, stumpfen oder spitzen, prismatischen Nadeln von vierseitigem, seltener sechsseitigem Querschnitt, die zur Zwillingsbildung neigen. Da die verschiedenen Formen beim Umkrystallisiren wechselseitig in einander übergehen, so ist an ihrer Einheitlichkeit nicht zu zweifeln. Das beste Mittel zum Umkrystallisiren ist siedendes Nitrobenzol. Für die Analyse wurde die Substanz bei 215° getrocknet.

0.1245 g Sbst.: 0.4035 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 0.6363 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 9.7 ccm N (17.5°, 747 mm). — 0.1348 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 753 mm).

C₂₈H₁₆N₂. Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.37.
Gef. » 88.39, 87.42¹⁾, » 4.64, 4.62²⁾, » 7.67, 7.55¹⁾.

Molekulargewicht in Chinolinlösung. K = 58.4.

¹⁾ Vielleicht enthält es, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bereitet, kleine Mengen hydrirter Derivate. Nach Lucas (diese Berichte 21, 2511 [1888]; Chem. Centralblatt 1890, I, 39) bleiben die Hydroverbindungen des Anthracens selbst bei schwacher Rothglut fast unverändert; leitet man aber ihren Dampf über glühenden Bimstein oder besser Zinkstaub, so zerfallen sie in Wasserstoff und Anthracen. Wo nichts anderes erwähnt, wurde für die folgenden Versuche das durch Zinkstaubdestillation erhaltene Anthrazin benutzt.

²⁾ Analyse des durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen Anthrazins.

0.2569 g	erhöhten den Sdp. von	22.78 g	Chinolin um	0.183 ⁰	M ¹⁾ =	345.9.
0.4651 g	»	»	»	22.78 g	»	» = 351.6.
0.6618 g	•	»	»	22.78 g	»	» = 351.5.
0.1642 g	»	»	»	24.62 g	»	» = 346.3.
0.2769 g	»	»	»	24.62 g	»	» = 350.0.
0.4055 g	»	»	»	24.62 g	»	» = 352.6.

$C_{28}H_{16}N_2$. Ber. M 380. Gef. Mittelwerth 349.6.

Anthrazin zeigt in verdünnten Lösungen gelbgrüne Fluorescenz. Durch Sublimation — gegen 340⁰ (corr.) beginnend — lässt es sich in mehrere Centimeter langen, gelbbraunen — das mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellte in braunrothen — Nadeln erhalten und schmilzt bei etwa 390⁰ (corr.). In concentrirter Schwefelsäure geht es beim Erwärmen in schwarzbraune Lösung, aus der wenig Wasser ein partiell hydrolysirtes Sulfat in grün-indigblau fluorescirenden Flocken abscheidet, die sich beim Kochen in gelbgrün fluorescirende Flocken der Base verwandeln. Stark concentrirte Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit grünlicher Farbe, die beim Erwärmen über Blau und Blauviolett in Weinroth übergeht.

Rückverwandlung des Anthrazins in Indanthren.

Diese Umwandlung haben wir wie beim *N*-Dihydroanthranonazin durchgeführt, nämlich durch Oxydation zu Anthrachinonazin und Reduction des Letzteren zu Indanthren. Sie erfolgt aus den dort schon erörterten Gründen, die hier in noch erhöhtem Maasse zur Geltung kommen, nur in geringfügigem Betrage. Eine Lösung von 0.5 g Anthrazin in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure wurde mit 100 g Wasser und 3.7 g Kaliumbichromat versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von viel Wasser wurde filtrirt und das getrocknete Reactionsproduct mit Chinolin ausgekocht. Aus dem erkaltenden Chinolinfiltrat schied sich das Indanthren in mikroskopischen Kryställchen mit den uns wohlbekannten gekrümmten Formen aus.

¹⁾ Für die Berechnung wurden von der angewandten Chinolinmenge 0.3 g in Abzug gebracht.