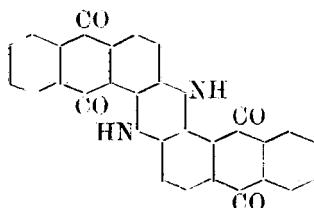


**47. R. Scholl, H. Berblinger und J. Mansfeld:
 Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. III.
 Über die Halogenderivate des Indanthrens.**

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingang am 4. Januar 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Seit den ersten Veröffentlichungen in diesen Berichten¹⁾ über den von R. Bohn entdeckten merkwürdigen und technisch wichtigen Küpenfarbstoff Indanthren sind nach der Patentliteratur eine Reihe neuer Herstellungsverfahren für Indanthren und seine Derivate aufgefunden worden, durch welche die aufgestellte Formel eines *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazins,



bestätigt worden ist. Über die Bildungsweise des Farbstoffs in der Kalischmelze des β -Amidoanthrachinons hat R. Nietzki²⁾ die von vornherein nicht unwahrscheinliche Vermutung ausgesprochen, daß durch eine gleichzeitig oxydierende und reduzierende Wirkung des Alkalis zuerst 1-Oxy-2-amidoanthrahydrochinon entstehe, und dieses durch Wasserabspaltung in *N*-Dihydroanthrahydrochinonazin (Tetrahydroindanthren) verwandelt werde. Diese Vermutung ist aber schon deshalb nicht aufrecht zu erhalten, da, wie wir uns überzeugt haben, weder 1-Oxy-2-amidoanthrahydrochinon noch 1-Oxy-2-amidoanthrachinon selbst in der Kalischmelze Indanthren gibt.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche betreffen die Darstellung gechlorter und gebromter Indanthrene, ausgehend vom Indanthren selbst.

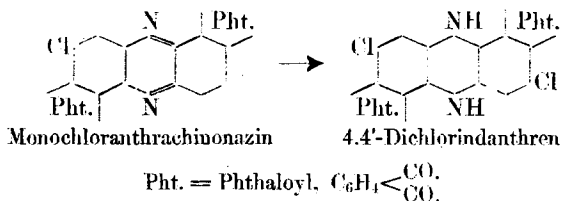
4-Monochlor-indanthren entsteht, wie früher mitgeteilt³⁾, durch Einwirkung siedender, konzentrierter Salzsäure auf Anthrachinonazin, indem der Chlorwasserstoff gleichzeitig chlorierend und reduzierend wirkt; der Vorgang entspricht der Bildung von Chlorhydrochinon aus Chinon und Salzsäure. Dieses Chlorindanthren läßt sich nun wie

¹⁾ Scholl, diese Berichte **36**, 3410 [1903]; Scholl und Berblinger, diese Berichte **36**, 3427 [1903].

²⁾ R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 121 [1906].

³⁾ Scholl und Berblinger, l. c.

Indanthren zu dem entsprechenden Azin oxydieren, wobei sich die Azindoppelbindungen gemäß den von Kehrman¹⁾ entwickelten Anschauungen nach dem weniger negativen, also nicht chlorierten Kerne einstellen werden, und es war anzunehmen, daß sich an dem neuen, monochlorierten Azine der Vorgang der Einwirkung von Salzsäure wiederholen lassen werde. Das hierbei entstehende Dichlorindanthren mußte dann symmetrische Konstitution besitzen:



Diese Vermutungen haben sich verwirklichen und auch auf die gebromte Reihe anwenden lassen.

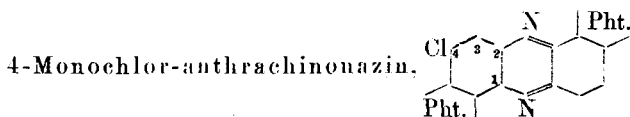
Das in diesen Berichten **36**, 3434 [1903] angegebene Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonazin — Oxydation des Indanthrens in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure bei 0°²⁾ — haben wir durch das folgende einfachere ersetzt, welches sich aus einer großen Reihe von Versuchen ergeben hat. 80 g Indanthren (»Indanthren A« D. R. P. 135407) werden im Verlaufe einer Viertelstunde in 800 ccm siedende Salpetersäure vom spez. Gew. 1.24 eingetragen, wobei sich reichlich Stickstoffdioxid entwickelt, und die Flüssigkeit noch eine weitere Viertelstunde im Sieden erhalten. Es wird abgekühlt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, einige Minuten bei 50° mit 5-proz. Sodalösung behandelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

Bei der Darstellung des Monochlor-indanthrens verfährt man, etwas abweichend von der früher gegebenen Vorschrift, zweckmäßig so, daß man das Azin mit 4—5 Teilen konzentrierter Salzsäure in geschlossenem Gefäße bei 150° und womöglich unter Schütteln

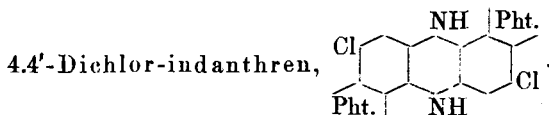
¹⁾ Diese Berichte **31**, 977 [1898]; **33**, 395 [1900].

²⁾ Dieses Verfahren liefert unter den früher mitgeteilten Bedingungen sehr ungleiche Produkte in bezug auf Reinheit. Gleichmäßige Produkte entstehen, wenn man 20 g Indanthren, in 150 ccm engl. Schwefelsäure gelöst, unter Eiskühlung und Turbinieren im Verlaufe von 15 Minuten mit 6.5 g Kaliumnitrat, mit 30 ccm engl. Schwefelsäure angerieben, versetzt, noch 15 Minuten weiter turbiniert, das Ganze langsam in eine auf 0° abgekühlte Mischung von 700 ccm Eisessig mit 50 ccm engl. Schwefelsäure eingießt und sofort filtriert.

oder Rühren zur Reaktion bringt. Anderenfalls geht die Reaktion, namentlich beim Verarbeiten von mehr als 10 g Substanz auf einmal, leicht nicht zu Ende, und man erhält — statt blauer — blaugrüne Produkte mit zu niedrigem Halogengehalte. Das unter Beobachtung dieser Vorsicht aus dem, wie oben angegeben, bereiteten Anthrachinonazin gewonnene Monochlorindanthren zeigte roh einen Chlorgehalt von 7.41 pCt. statt des theoretischen von 7.45 pCt.



Monochlorindanthren (*N*-Dihydromonochloranthrachinonazin) ist infolge seines schwächer basischen Charakters widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel als Indanthren, weshalb es zur Oxydation zum entsprechenden Azin einer etwas stärkeren Salpetersäure bedarf. Es wurde zur Vermeidung von Nebenwirkungen die geringste wirksame Konzentration der Säure eingehalten und demgemäß die Oxydation mit einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1.285 in der oben für Anthrachinonazin angegebenen Weise, aber auf dem siedenden Wasserbade, durchgeführt. Das so erhaltene Monochlorazin ist von grün-gelber Farbe, etwas dunkler als Anthrachinonazin.



Monochloranthrachinonazin wird durch 3-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° in Dichlorindanthren, ein blaues Pulver mit indanthrenähnlichen Eigenschaften, verwandelt.

0.1471 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

$C_{28}H_{12}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 13.89. Gef. Cl 13.25.

Bisweilen wurde das Dichlorindanthren auch mit niedrigerem Chlorgehalte erhalten, was auf Nebenwirkungen der Salpetersäure bei der Darstellung der Azine und dadurch bedingte Unreinheit der letzteren zurückzuführen ist. Es ist uns aber nicht gelungen, die Oxydationsbedingungen genauer, als oben angegeben, zu bestimmen.

4-Monobrom-indanthren.

Anthrachinonazin geht durch siedende konzentrierte Bromwasserstoffsäure nur langsam und unvollkommen in Monobromindanthren über, da der Bromwasserstoff, dem auftretenden freien Brom nach zu schließen, z. T. einfach reduzierend und nicht gleichzeitig bromierend wirkt; nach einstündigem Erhitzen erhält das Reaktionsprodukt nur

etwa 50 pCt. Monobromindanthren. Vollkommen wird dagegen die Umwandlung bei 160°¹⁾. 10 g Anthrachinonazin wurden mit 50 g Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.47 zwei Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Mehr als 10 g auf einmal zu verarbeiten, ist — ohne Verwendung einer Rühr- oder Schüttelvorrichtung — nicht anzuraten. Das Bromindanthren wurde mit Wasser ausgewaschen, mit 5-proz. Sodalösung aufgeköcht, wieder mit Wasser gewaschen und für die Analyse bei 100° getrocknet (Analyse a). Ein Teil wurde aus 500 Teilen siedendem Chinolin, worin es auch bei einstündigem Erhitzen nicht ganz in Lösung ging, umkrystallisiert und dabei in feinen blauen Nadeln mit kupferrotem Glanze erhalten. Diese wurden mit Alkohol gewaschen, bei 250° getrocknet und gleichfalls analysiert (Analyse b).

a) 0.1440 g Sbst.: 0.0515 g AgBr. — b) 0.1895 g Sbst.: 0.0679 g AgBr.
 $C_{28}H_{13}O_4N_2Br$. Ber. Br 15.35. Gef. Br 15.22, 15.25.

Das Rohprodukt steht somit, was die Reinheit anbetrifft, nicht hinter dem umkrystallisierten zurück.

4-Monobrom-anthrachinonazin.

Auch für die Oxydation des Monobromindanthrens zum Monobromanthrachinonazin bedurfte es einer stärkeren Salpetersäure als für die Darstellung des Anthrachinonazins aus Indanthren. Es wurde auch hier eine Säure vom spec. Gew. 1.285 verwendet und im übrigen ebenso verfahren wie bei der Darstellung des Monochloranthrachinonazins. Das grüngelbe Reaktionsprodukt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure leichter als Anthrachinonazin. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.2481 g Sbst.: 0.0881 g AgBr.
 $C_{28}H_{11}O_4N_2Br$. Ber. Br 15.41. Gef. Br 15.11.

4.4'-Dibrom-indanthren.

Monobromanthrachinonazin wurde im Rohre mit 5 Teilen Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.47 drei Stunden auf 180° erhitzt, die dem Produkte anhaftende Säure mit heißer Sodalösung entfernt und der blaue Farbstoff nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet.

0.2148 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1536 g Sbst.: 0.0913 g AgBr. — 0.1483 g Sbst.: 0.0883 g AgBr.
 $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_2$. Ber. N 4.66, Br 26.66.
 Gef. » 4.28, « 25.29, 25.34

¹⁾ Indanthren wird bei dieser Temperatur von konzentrierter Bromwasserstoffsäure, abgesehen von der Salzbildung, nicht angegriffen. Erst bei 230—240° nimmt es sehr langsam etwas Brom auf, innerhalb 16 Stunden 1.7 pCt.

Wie der zu niedrige Bromgehalt zeigt, liegt keine ganz reine Verbindung vor. Ein bromreicheres Produkt zu erhalten, ist uns aber nicht gelungen, weder durch nochmaliges Erhitzen der Verbindung mit Bromwasserstoffsäure, noch durch Abänderung der Darstellungsbedingungen des Monobromanthrachinonazins, z. B. durch Verwendung von Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure zur Oxydation. Auch durch fraktioniertes Krystallisieren aus einer stufenweise erkaltenden Auflösung in siedendem Chinolin war kein bromreicheres Produkt zu erhalten. Als Grund dieser Mißerfolge ist anzunehmen, daß bei der Oxydation des Indanthrens und Bromindanthrens zu den entsprechenden Azinen neben der Aboxydation der Imidwasserstoffe in kleinem Betrage eine Substitution (durch Hydroxylierung oder dergl.) jener Methingruppen erfolgt, in die bei normalem Verlaufe bei der folgenden Bromwasserstoffbehandlung der Eintritt des Broms erfolgt. Es mischen sich dann den Halogenindanthrenen Verbindungen bei, die an Stelle der Halogenatome z. B. Hydroxyle enthalten.

Versuche, mehr als 2 Bromatome auf dem eben beschrittenen Wege in das Indanthren einzuführen, haben zu keinen einheitlichen Verbindungen geführt. Das Dibromindanthren läßt sich zwar zu einem gelben Azine oxydieren und dieses sich durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wieder in einen blauen Farbstoff verwandeln, und diese Vorgänge lassen sich bei Verwendung immer stärkerer Salpetersäure zur Oxydation noch öfters wiederholen, der Bromgehalt nimmt aber nicht in einem der Bildung von Tri- und Tetrabromindanthren entsprechenden Maße zu, indem der Bromwasserstoff zwar noch reduzierend, aber nicht mehr im gleichen Schritte bromierend wirkt, offenbar, weil nur zwei leicht substituierbare Methinwasserstoffe in Indanthren vorhanden sind. Nach zweimaliger Wiederholung des genannten Vorganges am Dibromindanthren zeigte das blaue Farbprodukt nur einen Bromgehalt von 31.86 pCt., während Tribromindanthren 35.34, Tetrabromindanthren 42.21 pCt. verlangen würde.

Es ist uns aber auf folgendem Wege ohne Schwierigkeit gelungen, zu einem reinen Tribrom-indanthren zu gelangen.

4.4'-Dibrom-anthrachinonazin-3.4-dibromid.

Werden 4 g Indanthren mit 24 g Brom 6 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Eisessig angerieben und das Ungelöste auf dem Filter mit Eisessig und Äther gewaschen, so hinterbleibt ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver, welches das bromwasserstoffsäure Salz einer Base darstellt, die daraus durch Behandeln mit kalter verdünnter Sodalösung als dunkelgrünes, in organischen Mitteln sehr schwer lösliches Pulver in Freiheit gesetzt wird. Diese

Base offenbart sich durch ihre Zusammensetzung und die Leichtigkeit, womit sie durch siedendes Chinolin unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Tribromindanthren übergeht, als Dibrom-anthrachinonazin-dibromid.

0.1764 g Sbst.: 0.1776 g AgBr.

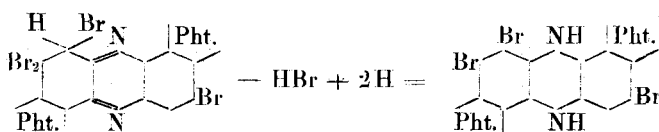
$C_{28}H_{10}O_4N_2Br_4$. Ber. Br 42.22. Gef. Br 42.84.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt offenbar in der Weise, daß das Indanthren zunächst zu Anthrachinonazin oxydiert, dieses durch direkte Substitution in das oben beschriebene 4,4'-Dibromanthrachinonazin und letzteres durch Addition zweier Bromatome an den σ -chinoiden Kern in Dibromanthrachinonazindibromid verwandelt wird, ein Vorgang, der in seiner letzten Phase der Bildung von Chinondibromid, $C_6H_4O_2Br_2$, entspricht.



3.4.4'-Tribrom-indanthren.

Durch siedendes Chinolin wird das Dibromanthrachinonazindibromid unter Abspaltung von Bromwasserstoff und reduktiver Wiederherstellung des Dihydroazinkernes — vergl. die reduzierende Wirkung siedenden Chinolins auf Anthrachinonazin¹⁾ — in das aus dem erkaltenden Chinolin in kleinen blauen Nadeln krystallisierende 3.4.4'-Tribrom-indanthren verwandelt.



Für die Analyse wurde es zweimal aus siedendem Chinolin umkrystallisiert.

0.1243 g Sbst.: 0.1046 g AgBr. — 0.1432 g Sbst.: 0.1203 g AgBr.

$C_{28}H_{11}O_4N_2Br_3$. Ber. Br 35.35. Gef. Br 35.81, 35.75.

¹⁾ Scholl und Berblinger, diese Berichte **36**, 3436 [1903].