

48. R. Scholl und J. Mansfeld: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. IV. Die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Indanthren.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingeg. 4. Januar 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Siedende verdünnte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.24 oder konzentrierte Säure vom spez. Gewicht 1.4 und von Zimmertemperatur oxydieren Indanthren zu Anthrachinonazin¹⁾. Von siedender konzentrierter Säure wird aber auch Anthrachinonazin angegriffen und je nach der Stärke der Reaktionsbedingungen in Nitrodinitroso-trioxy- oder Tetranitrotetraoxy-Anthrachinonazin verwandelt. Diese oder ähnliche Produkte mischen sich wohl bisweilen auch den durch Oxydation von Halogenindanthrenen entstehenden Halogenanthrachinonazinen bei und können dann die Ursache werden für die in der vorangehenden Mitteilung angeführten Mißerfolge bei den Versuchen zur Darstellung reiner, höher halogener Indanthrene.

Nitro-dinitroso-trioxy-anthrachinonazin.

1 Teil Indanthren wird mit der 12—15-fachen Menge konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter starker Entwicklung nitroser Dämpfe tritt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde völlige Lösung ein, und bei weiterem Erhitzen scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus. Bei zwei Versuchen, davon einer 4, der andere 12 Stunden im Gange gehalten wurde, waren im wesentlichen dieselben Produkte entstanden, das im zweiten Falle schien einheitlicher zu sein und wurde daher für die weitere Untersuchung allein benutzt. Es wurde in 3 Anteilen gewonnen; der erste (a) hatte sich aus der siedenden Salpetersäure ausgeschieden, der zweite (b) krystallisierte beim Erkalten des Filtrats, der dritte (c) wurde aus dem Filtrate von b durch Wasser ausgefällt. Alle drei wurden zur Entfernung von hartnäckig anhaftender, wahrscheinlich salzartig gebundener Salpetersäure bei 150—180° getrocknet und gaben ziemlich übereinstimmende Werte für Stickstoff (a: 12.74 pCt., b: 12.39 pCt., c: 12.19 pCt.), weshalb nur die Fraktion b als größte untersucht wurde. Zur weiteren Reinigung wurde sie mehrmals aus konzentrierter Salpetersäure (1.4) umkrystallisiert und für die Analyse wiederum bei 150° getrocknet.

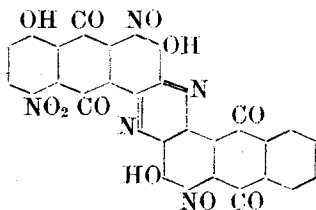
0.1427 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0297 g H₂O. — 0.1321 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0272 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 758 mm).

¹⁾ Scholl, Boeblinger und Mansfeld, vorhergehende Mitteilung.

$C_{28}H_9O_{11}N_5$. Ber. C 56.85, H 1.52, N 11.84.
Gef. » 56.74, 57.27, » 2.31, 2.28, » 11.69.

Nach der Analyse kann für die Verbindung nur die Formel $C_{28}H_9O_{11}N_5$ in Frage kommen, — das Zuviel an gefundenem Kohlenstoff und Wasserstoff rührt von kleinen Mengen trotz aller Vorsicht in die Absorptionsgefäße übergegangener Stickstoffoxyde her.

Die Löslichkeit der Verbindung in wässrigem Natriumcarbonat zeigt das Vorhandensein von Nitro- oder Nitrosophenolgruppen an; die Widerstandsfähigkeit gegen siedendes Phenol, selbst bei halbstündigem Erhitzen, beweist, daß keine der Nitro- oder Nitrosogruppen an die Azinstickstoffe gebunden ist¹⁾. Die Reduzierbarkeit zu einem Triamidotrioxindanthren läßt schließlich erkennen, daß die Formel $C_{28}H_9O_{11}N_5$ aufzulösen ist in die eines Nitrodinitrosotrioxyanthrachinonazins, $C_{28}H_9O_4N_2(OH)_3(NO)_2(NO_2)$. Über die Stellung der Substituenten läßt sich nichts bestimmtes aussagen, und es sei nur vermuthungsweise ausgesprochen, daß folgendes Symbol:



den Tatsachen am nächsten kommt.

Nitrodinitrosotrioxyanthrachinonazin ist so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen, tiefer siedenden Mitteln, ausgenommen siedenden Eisessig, der es langsam in kleinem Betrage aufnimmt. Ein gutes Lösungsmittel ist siedendes Nitrobenzol und nächst konzentrierter Salpetersäure zum Umkrystallisieren geeignet. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit rotgelber Farbe auf. Verdünntes Natron und Natriumcarbonat bilden rote, Wolle in ebensolchen Tönen anfärbende Lösungen, aus denen das Salz durch konzentriertes Natron als schwarzes Pulver ausgefällt wird. Mit heißer alkalischer Hydro-sulfitlösung erhält man eine rote Küpe, die Baumwolle substantiv weinrot färbt.

Triamido-trioxy-indanthren (Triamido-trioxy-N-Dihydro-anthrachinonazin).

5 g Nitrodinitrosotrioxyanthrachinonazin werden mit verdünnter Natriumsulfhydratlösung im Ueberschuß eine Stunde bei 70–80° tur-

¹⁾ Vergl. van Romburgh, Rec. trav. chim. 5, 240 [1886].

biniert, der Niederschlag von der blaugrünen Lösung durch Filtrieren getrennt, mit Wasser und verdünnter Essigsäure gewaschen und getrocknet. Für die Analyse wurde er aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, wodurch er in schwarzvioletten Nadeln erhalten wird, und bei 180° getrocknet.

0.1048 g Sbst.: 0.2387 g CO₂, 0.0292 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 766 mm).

C₂₈H₁₇O₇N₅. Ber. C 62.80, H 3.17, N 13.08.
Gef. » 62.12, » 3.09. » 12.72.

Die Base ist schwer löslich mit violetter Farbe in heißem verdünntem Natron; durch heiße konzentrierte Salzsäure wird sie in ein gleichfalls schwerlösliches, krystallinisches, gelbes Chlorhydrat verwandelt. Mit alkalischer Hydrosulfidlösung von 60—70° gibt sie eine orangerote luftempfindliche Küpe, die keine nennenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. Das darin enthaltene Triamidotrioxy-*N*-dihydroanthrahydrochinonazin entsteht auch als rotgelbes Zinndoppelsalz durch mehrstündiges Behandeln der Base mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur und wird aus diesem Doppelsalze durch Natriumacetat als dunkelbraunes Pulver ausgeschieden, ist aber nach zwölfstündigem Verweilen an der Luft durch Oxydation wieder in das violette Triamidotrioxyindanthren verwandelt, viel rascher natürlich, schon nach wenigen Minuten, bei Anwesenheit von Alkalien.

Tetranitro-tetraoxy-anthrachinonazin.

Diese Verbindung entsteht, offenbar über die Vorstufe des Nitrodinitrosotrioxyanthrachinonazins, durch weitere Nitrierung und Oxydation, wenn man 20 g Indanthren mit einem Gemisch von 80 ccm englischer Schwefelsäure und 200 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, in einer Ausbeute von 50—60 pCt. des angewandten Indanthrens, dessen Rest wahrscheinlich in wasserlösliche Sulfosäuren verwandelt wird. Schon nach kurzem Kochen erhält man eine fast klare Lösung. Nach achtstündigem Kochen wurde diese in Wasser eingerührt, filtriert und der gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, wobei seine Farbe infolge der Abspaltung von in Salzform gebundener Salpetersäure nach rotgelb umschlägt.

In diesem Rohprodukte ist in kleinen Mengen ein von uns nicht isolierter Körper enthalten, der wahrscheinlich außer den Anthrachinoncarbonylen noch weitere Chinongruppen enthält; denn beim Kochen mit neutralem oder saurem Natriumsulfid oder mit wässriger schwefliger Säure geht es zum Teil in braune oder braunrote Lösung, die Wolle in braunen bis braunroten Tönen anfärbt. Beim Erwärmen mit alkalischer Hydrosulfidlösung entsteht eine

dunkelbraune Küpe. Diese zieht auf ungebeizte Baumwolle mit brauner Farbe, die sich an der Luft in einen malvenfarbenen Ton verwandelt.

Bei achtstündigem Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf 220° wird das Rohprodukt in wasserlösliche, Wolle mit hellem Rosa anfärbende Sulfosäuren verwandelt, bei einstündigem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 10 pCt. Anhydridgehalt auf 140—160° werden kastanienbraun färbende, bei 200° schwarzviolett färbende Sulfosäuren erhalten.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 wird das Hauptprodukt der Reaktion in reiner Form erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz zur Entfernung von in Salzform gebundener Salpetersäure bei 160—180° getrocknet.

0.1329 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 0.2489 g CO₂, 0.234 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 21.0 ccm N (25°, 763 mm). — 0.1941 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 757 mm).

C₂₅H₈O₁₆N₆. Ber. C 49.12, H 1.17, N 12.28.

Gef. » 49.39¹⁾, 49.44²⁾, » 1.89¹⁾, 1.89²⁾, » 12.26¹⁾, 12.32²⁾.

Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin wird schon durch kalte Natriumacetatlösung langsam angegriffen, beim Kochen entsteht ein zinnoberrotes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz, beim Digerieren mit alkoholischem Natron ein schwarzes, der Analyse nach (Gef. Na 10.04 pCt.) in der Hauptsache vierbasisches Salz.

Das reine Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin wird im Gegensatz zum Rohprodukte durch neutrales oder saures Natriumsulfit nicht verändert, durch siedendes Aulin werden die Nitrogruppen ganz (oder teilweise durch Anilidoreste ersetzt.

Tetraamido-tetraoxy-indanthren.

Tetraamidotetraoxyindanthren entsteht bei mehrstündigem Turbieren des feingepulverten Tetranitrotetraoxyanthrachinonazins mit verdünnter Natriumsulfitlösung bei 100°. Das Produkt wurde aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1056 g Sbst.: 0.2278 g CO₂, 0.0258 g H₂O. — 0.1387 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 771 mm).

C₂₈H₁₈O₈N₆. Ber. C 59.36, H 3.18, N 14.84.

Gef. » 58.83, » 2.71, » 14.42.

Es löst sich in heißer verdünnter Natronlauge schwer mit violetter Farbe und gibt, mit alkalischer Hydrosulfitlösung erwärmt, eine orangerote Küpe, die aber wie jene des Triamidotrioxyindanthrens keine nennenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

¹⁾ Analyse der zweimal aus Salpetersäure umkrystallisierten Substanz.

²⁾ Analyse der viermal aus Salpetersäure umkrystallisierten Substanz.