

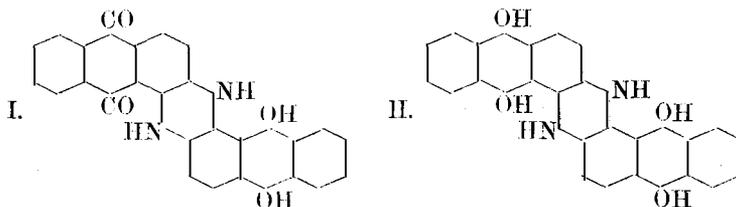
58. R. Scholl, W. Steinkopf und A. Kabaczniak: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.

V. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens¹⁾.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

Indanthren gibt, wie früher mitgeteilt worden ist²⁾, mit alkalischem Hydrosulfit bei 60–70° eine blaue, bei Zuhilfenahme von Zinkstaub eine braune Küpe, die beide bei Luftzutritt nach dem Verschwinden des überschüssigen Hydrosulfits sofort wieder Indanthren abscheiden. Aus dem sprunghaften Farbenwechsel von blau in braun wurde der Schluß gezogen, daß die blaue Küpe durch einseitige, die braune durch beiderseitige, mit dem Verschwinden auch des zweiten Chinonchromophors verbundene Reduktion entstanden, das erste Produkt dementsprechend als *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonanthrahydrochinonazin (I), das zweite als *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrahydrochinonazin (II) aufzufassen sei.



Diese Annahmen sind durch die weitere Untersuchung bestätigt worden. Das in der blauen Küpe enthaltene, aus der kalten Lösung ankrystallisierende Natriumsalz, welches als »Indanthren S« in Form einer wäßrigen Paste im Handel ist, hat sich als Dinatriumsalz erwiesen und sich in ein Dibenzoylderivat überführen lassen, während sich aus dem Natriumsalze der gelben Küpe, welches wir seiner Unbeständigkeit wegen nicht isoliert haben, eine Tetrabenzoylverbindung gewinnen ließ.

Natriumsalz der blauen Küpe

(Dinatriumsalz des *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonanthrahydrochinonazins oder Dihydro-indanthrens).

1½ g amorphes Indanthren wurden mit 3 g Ätznatron, 165 g Wasser und 70-ccm einer Natriumhydrosulfitlösung³⁾ vom spez. Gew.

1) 4. Mitteilung, diese Berichte **40**, 326 [1907].

2) Diese Berichte **36**, 3416 ff. [1903].

3) Aus dem wasserfreien, etwa 86-prozentigen Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

1.075 in einer Wasserstoffatmosphäre $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umschütteln auf 65—70° erhitzt, die blaue, heiße Küpplösung von nicht reduzierten Indanthren abgesaugt und die aus dem kalten Filtrate auskristallisierende Natriumverbindung auf dem Filter gesammelt. Diese Operationen wurden in einem von W. Steinkopf konstruierten, in der übernächsten Mitteilung beschriebenen Apparate (S. 400—403) vorgenommen, der sie ohne Unterbrechung im Wasserstoffströme auszuführen erlaubte.

Da es sich bei der Analyse des Natriumsalzes nicht um absolute Genauigkeit, sondern nur um Bestimmung der Zahl der eingetretenen Natriumatome handelte, wurde in Anbetracht der Schwierigkeit, das noch anhaftende Reduktionsmittel aus dem so wenig wasser- und luftbeständigen Salze ganz zu entfernen, auf gänzliche Reinheit und Trockenheit verzichtet, das Salz nicht ausgewaschen, sondern nur gut abgesaugt, auf einer Tonplatte etwa 5 Minuten abgepreßt und nun in einer aliquoten Menge das Verhältnis zwischen zurückgewinnbarem Indanthren und Natrium bestimmt. Bei diesem Verfahren mußte die Menge des gefundenen Natriums naturgemäß etwas zu hoch ausfallen. Ein Grammbruchteil des Salzes wurde mit 20 ccm destilliertem Wasser aufgeköcht, dann mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, das ausgeschiedene Indanthren auf einem gewogenen Filter gesammelt, gründlich mit Wasser nachgewaschen und im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt.

Bei 4 Bestimmungen mit Substanzen von verschiedener Darstellung wurden folgende Werte erhalten, die Prozente Natrium auf das gefundene Indanthren berechnet.

| | | | | | |
|----|----------------------|-------------------------------------|--------------|------------|---------|
| 1. | 0.2151 g Indanthren, | 0.0717 g Na_2SO_4 , | entsprechend | 10.78 % Na | |
| 2. | 0.4665 » | » | 0.1806 » | » | 12.54 » |
| 3. | 0.6170 » | » | 0.2265 » | » | 11.89 » |
| 4. | 0.6958 » | » | 0.2625 » | » | 12.22 » |

Im Mittel der 4 Bestimmungen wurden erhalten 11.85 % Na, während die Theorie für eine Dinatriumverbindung des *N*-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazins, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$, auf das daraus erhaltliche Indanthren berechnet, 10.41 % Na erfordert. Ob die Zusammensetzung der Natriumverbindung der angeführten oder etwa einer um Wasser reicheren Formel entspricht, ist durch diese Versuche natürlich nicht zu entscheiden.

Benzoylderivat aus der blauen Küpe.

Das Indanthren wurde wiederum in dem für die Darstellung der blauen Küpe benutzten Apparate mit alkalischem Hydrosulfit reduziert, jedoch zur Vermeidung von Überreduktion und der Entstehung störender Nebenprodukte in der Weise, daß 2 g Indanthren mit 250 g Wasser, 20 ccm 25-prozentiger Natronlauge und 70 ccm Natriumhydro-

sulfittlösung vom spez. Gew. 1.075 nur 10 Minuten lang bei 60° geküpt wurden. Nach dem Filtrieren in der Hitze wurde das dunkelblaue Filtrat sofort nach dem Erkalten, immer bei andauerndem Ausschlusse der Luft, solange mit wechselweise zugesetztem Benzoylchlorid und 25-prozentiger Natronlauge unter Vermeidung von Temperaturerhöhung durchgeschüttelt, bis die blaue Lösungsfarbe auch bei Überschuß von Natron verschwunden war. Es hatte sich ein fester, violettbrauner Körper abgeschieden, der nach dem Filtrieren mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 1.6 g.

Zur Entfernung eines leichter löslichen Nebenproduktes wird der Benzoylkörper solange mit siedendem Äthylbenzoat extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr rot oder rotviolett, sondern blau gefärbt ist. Der unlösliche Rückstand, nach dem Waschen mit Alkohol und Äther ein blaues, krystallinisches Pulver darstellend, wurde nach Entfernung von etwas hartnäckig anhaftender anorganischer Substanz durch wiederholtes längeres Auskochen mit Wasser für die Analyse bei 150° getrocknet.

0.1779 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₉H₂₁O₆N₂ (Dibenzoyldihydroindanthren). Ber. C 77.30, H 3.68.

Gef. » 75.89, » 4.21.

In Anbetracht des Umstandes, daß die Werte für die verschieden hoch benzoilylierten Derivate nahe beieinander liegen, die Elementaranalyse allein also nicht ausreicht zur Bestimmung der Zahl der Benzoylgruppen, wurde diese durch quantitative Verseifung ermittelt. Sowohl durch heißes, alkoholisches Kali als auch durch konzentrierte Schwefelsäure (durch diese langsam schon in der Kälte) wird das Benzoylderivat verseift; bei darauffolgendem Wasserzusatz und Luftzutritt scheidet sich Indanthren aus.

Für die quantitative Verseifung wurde die Verbindung mit 20-prozentigem, methylalkoholischem Kali 24 Stunden im Einschmelzrohr auf 135–140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser herausgespült, filtriert, der gründlich ausgewaschene Filtrerrückstand, enthaltend Indanthren, vermengt mit kleinen Mengen des in einer demnächst folgenden Mitteilung zu beschreibenden Anthrachinonanthranolazins und anorganischen Bestandteilen, in eine Platinschale gebracht, zuerst nach dem Trocknen bei 200°, dann nach dem Waschen gewogen, und auf diese Weise die Menge des Indanthrens annähernd ermittelt. Die Benzoesäure im alkalischen Filtrate wurde durch Ansäuern, erschöpfendes Ausäthern und Eindunsten der Ätherlösung bestimmt.

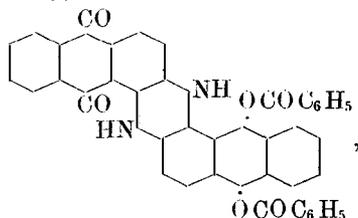
0.1705 g Sbst.: 0.1245 g Indanthren, 0.0630 g Benzoesäure.

C₁₂H₂₁O₆N₂ (Dibenzoyldihydroindanthren).

Ber. Indanthren 67.8, Benzoesäure 37.4.

Gef. » 73.0, » 36.9.

Es liegt somit ein Dibenzoylderivat vor, und zwar ist aus der Darstellung mittels des Dinatriumsalzes und aus dem Umstande, daß im Indanthren selbst die Imidwasserstoffe sich bisher nicht durch Säurereste haben ersetzen lassen, zu schließen, daß die Benzoylgruppen an die Sauerstoffe des Anthrahydrochinonkomplexes gebunden sind, dem Körper somit die Konstitution eines *O*-Dibenzoyl-*N*-dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonanthrahydrochinonazins (*O*-Dibenzoyl-dihydroindanthrens),



zuzuschreiben ist.

Benzoylderivat aus der braunen Küpe.

Tetrabenzoylderivat des Tetrahydroindanthrens oder
N-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrahydrochinonazins.

Wird Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit und Zinkstaub erwärmt, so entsteht über die oben erwähnte blaue Küpe hinweg alsbald eine braune Küpe. Die Isolierung des in dieser enthaltenen Natriumsalzes mußte wegen experimenteller Schwierigkeiten, verursacht durch die außerordentliche Leichtoxydierbarkeit desselben, aufgegeben werden. Wird die braune Küpe in Wasserstoffatmosphäre vorsichtig mit Essigsäure versetzt, so färbt sich die Lösung zunächst tief blau; bei mehr Essigsäure scheidet sich die Küpensäure als rotvioletter Niederschlag aus, der in organischen Mitteln, namentlich heißem Pyridin, mit roter Farbe löslich ist und sich an der Luft rasch zu Indanthren oxydiert. Eine Erklärung für den Farbenumschlag von braun in blau bei Zusatz von Essigsäure vermögen wir vorläufig nicht zu geben. Vielleicht enthält die braune Küpe ein Additionsprodukt mit Natriumhydroxyd, entsprechend etwa den gelben Additionsprodukten von Natriumhydroxyd an neutrales indigodisulfosaures Natrium¹⁾, und wird erst durch Essigsäure in das eigentliche (blaue) Küpensalz verwandelt. Vielleicht beruht der Farbenumschlag aber auch auf einer Abspaltung von Wasserstoff und dadurch bedingtem teilweisen Übergang der braunen Küpe in die blaue.

Das Benzoylderivat konnte in derselben Weise wie jenes aus der blauen Küpe erhalten werden. 2 g Indanthren wurden in dem schon früher benutzten Apparate in Wasserstoffatmosphäre mit 3 g Zinkstaub,

¹⁾ Binz und Walther, Chem. Zentralbl. 1903, II, 122.

200 g Wasser, 50 cem 25-prozentiger Natronlauge und 100 cem Natriumhydrosulfidlösung vom spez. Gewicht 1.074 bei 50° digeriert. Die sofort entstehende blaue Küpe ist nach 9 Minuten in eine braune bis braunrote übergegangen. Es wurde zur Vermeidung von Überreduktion sofort filtriert und das erkaltete Filtrat unter Kühlung mit Brunnenwasser so lange mit wechselweise zugesetztem Benzoylchlorid und 25-prozentiger Natronlauge geschüttelt, bis der entstandene Niederschlag in überschüssiger Natronlauge nicht mehr in Lösung ging. Derselbe konnte infolge seiner Luftbeständigkeit auf gewöhnlichem Saugfilter gesammelt werden. Mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, zeigte er rotbraune Farbe, konnte aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Pseudocumol in Form eines braungelben mikrokristallinen Pulvers erhalten werden, löslich mit grüner Fluorescenz in Chloroform, Benzol, Pseudocumol, Äthylbenzoat. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Für die Analyse wurde es bei 150° getrocknet.

0.1953 g Sbst.: 5.6 cem N (25°, 761 mm).

$C_{56}H_{34}O_8N_2$. Ber. N 3.25. Gef. N 3.75.

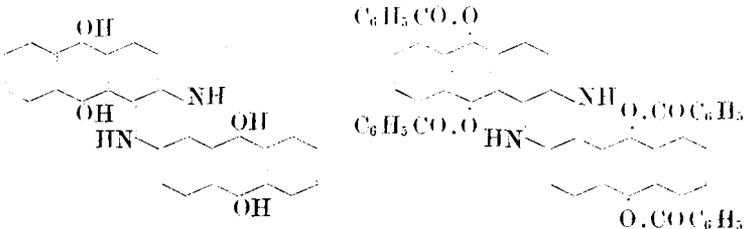
Auch hier konnte über die Zusammensetzung der Verbindung nur durch den Verseifungsversuch mit Sicherheit entschieden werden, der, nach dem beim Dibenzoyldihydroindanthren benutzten Verfahren ausgeführt, die in der Formel $C_{56}H_{34}O_8N_2$ ausgesprochene Annahme eines Tetrabenzoyltetrahydroindanthrens bestätigte.

0.2757 g Sbst.: 0.1397 g Indanthren.

Tetrabenzoyltetrahydroindanthren ($C_{56}H_{34}O_8N_2$).

Ber. Indanthren 51.3. Gef. Indanthren 50.7.

Auch in diesem Tetrabenzoylderivat ist aus denselben Gründen wie beim Dibenzoyldihydroindanthren anzunehmen, daß die Benzoylreste nicht z. T. an die Azinstickstoffe, sondern ausschließlich an Anthrahydrochinon-Sauerstoff gebunden sind. Daraus ergeben sich für die Stammsubstanz des Benzoylderivates, das in der braunen Küpe enthaltene Reduktionsprodukt, und für das Benzoylderivat selbst die Formeln:



wonach ersteres als *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrahydrochinonazin, letzteres als dessen *O*-Tetrabenzoylderivat zu bezeichnen ist.