

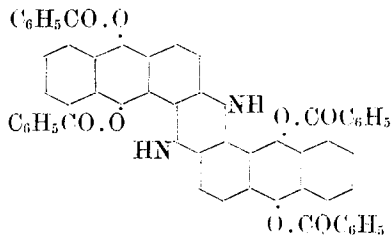
59. R. Scholl und H. Berblinger: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. VI. Einwirkung von Chinolin und Säurechloriden auf Indanthren.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

Indanthren wird wegen seiner Indifferenz und außerordentlich geringen Löslichkeit unter den üblichen Bedingungen der Acylierung kaum angegriffen. Benzoessäureanhydrid wirkt zwischen 250° und 300° langsam ein, aus der Reaktionsmasse war aber kein Benzoylderivat isolierbar. Mit Benzoylchlorid allein lassen sich auch bei Siedehitze keine faßbaren Produkte erhalten, wohl aber bei Mitverwendung von siedendem Chinolin. Der so entstehende Körper ist indessen kein Substitutionsprodukt des Indanthrens, sondern merkwürdigerweise eines hydrierten Indanthrens und anscheinend identisch mit dem aus der braunen Ktüpe dargestellten, in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen

Tetrabenzoyl-*N*-dihydro-1.2.2'.1'-anthrahydrochinonazin
(Tetrabenzoyl-tetrahydroindanthren).



Zur Darstellung der Verbindung wurden 10 g Indanthren mit 500 g Chinolin und 40 g Benzoylchlorid 1 Stunde zum Sieden erhitzt, die dunkelrote Flüssigkeit nach dem Erkalten zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt, nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 10 Minuten lang auf 160° erwärmt und bei dieser Temperatur an der Saugpumpe filtriert. Auf diese Weise wird das unveränderte Indanthren fast vollständig auf dem Filter, das Reaktionsprodukt dagegen im Filtrate erhalten und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen, gelben Krystallnadeln aus (bis 0.5 g), die nach dem mikroskopischen Befunde noch mit sehr geringen Mengen von Indanthrenkrystallen vermengt sind. Die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen noch mehr von diesem, aber nun von Indanthren völlig freien Produkte aus (wieder bis 0.5 g). Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedenden

dem Pseudocumöl gereinigt; aus Nitrobenzol krystallisiert er außerordentlich langsam in etwas derberen und schwach gelbrot gefärbten, vielleicht durch Anthranonazin verunreinigten (vgl. unten) Krystallen. Das Chinolinfiltrat, welches noch beträchtliche Mengen gelöst enthält, wurde in 3 L 15-prozentige Schwefelsäure eingetragen, die abgeschiedene, braunschwarze, mit Äthylbenzoat vermengte und daher halb feste, oben aufschwimmende Masse abgehoben, mit wenig Alkohol verrieben, wodurch sie pulvrig wird, nach dem Filtrieren mit Alkohol aufgeköcht, dann ausgewaschen und getrocknet. Diese zunächst ein braunes Pulver darstellende Portion konnte durch Umkrystallisieren aus 400 Teilen siedenden Pseudocumols — zur fast völligen Lösung bedurfte es einstündigen Siedens — gleichfalls in Form von gelben, mit den oben erwähnten identischen, mikroskopischen Nadeln erhalten werden. Nur bei wesentlicher Überschreitung der Reaktionsdauer von einer Stunde behalten diese Krystalle eine gelbrote Farbe.

Die reine Verbindung ist schwer löslich in siedendem Pseudocumöl, leicht in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Trocken erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung eines starken Sublimats von Benzoesäure. Für die Analyse wurde sie bei 160° getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.0954 g Sbst.: 0.2727 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 5.3 ccm N (25°, 757 mm). — 0.1205 g Sbst.: 3.2 ccm N (14°, 756 mm).

C₅₆H₃₄O₈N₂. Ber. C 77.96, H 3.94, N 3.25.
Gef. » 77.53, 77.96, » 4.14, 4.29, » 3.56, 3.09.

Die Analysenwerte stimmen auf die Formel C₅₆H₃₄O₈N₂ eines Tetrabenzoyltetrahydroindanthrens, die durch Verseifungsversuche bestätigt werden konnte. Mit alkoholischem Kali entsteht beim Erwärmen alsbald eine blaue Lösung (wahrscheinlich die blaue Indanthrenküpe infolge des Verlustes von Wasserstoff)¹⁾, die bei Wasserzusatz und Luftzutritt Indanthren ausscheidet, — ein vor dem Erhitzen in die Flüssigkeit eingeführter Baumwollstreifen wird im Augenblicke der Verseifung substantiv blau gefärbt. Unter Verseifungsbedingungen, die eine sofortige Oxydation des Verseifungsproduktes ausschließen, z. B. durch Erhitzen mit alkalischer Hydrosulfidlösung wird das Benzoylderivat, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser allerdings sehr langsam, in gelbbraune Lösung gebracht, die identisch ist mit der braunen Indanthrenküpe, denn es wird aus dieser ein vorher eingeführter Baumwollstreifen mit brauner Farbe angefärbt, die an der Luft in blau übergeht.

Der Benzoylkörper muß sich demnach vom Tetrahydroindanthren ableiten.

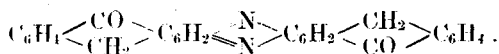
¹⁾ Siehe die vorangehende Mitteilung.

Der Benzoylierungsgrad wurde indirekt, durch Feststellung der Menge des bei der Verseifung mittels konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Indanthrens bestimmt.

0.5276 g Benzoylkörper wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, in 250 ccm Wasser eingegossen, wobei sich das Indanthren als blaue Hydroverbindung ausschied, die Flüssigkeit zur Oxydation des Farbstoffs kurz zum Sieden erhitzt und dann durch ein gewogenes Filter filtriert. Die Benzoesäure wurde durch heiße Sodalösung entfernt, Alkohol und Äther konnten nicht verwendet werden, da die anscheinend nur unvollkommen zu Indanthren oxydierte Hydroverbindung darin mit blauer Farbe in Lösung ging. Es wurden erhalten 0.2820 g blauer Farbstoff oder 53.4 % von der angewandten Substanzmenge, während die Theorie für Tetrabenzoyltetrahydroindanthren 51.3 %, für Dibenzoyldihydroindanthren dagegen 67.8 % Indanthren verlangt. Danach muß die Verbindung 4 Benzoylreste enthalten.

In feingepulvertem Zustande wird sie sowohl durch Kaliumpermanganat in Aceton, als auch durch Eisessig und Chromsäure schon bei Zimmertemperatur oxydiert, die Reaktion geht aber, wie die Titration der verbrauchten Chromsäure zeigte, leicht über die erste Oxydationsstufe, das an Stickstoff nicht mehr hydrierte Azinderivat, hinaus. Durch konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 wird sie zunächst in ein grünes, durch heißes Wasser leicht dissoziierbares, Nitrat verwandelt, bei mehrstündigem Stehen jedoch oder Erwärmen offenbar zu dem entsprechenden Azin, Tetrabenzoyl-anthrahydrochinonazin, oxydiert und geht als solches, bzw. als dessen Nitrat, mit indigoblauer Farbe in Lösung. Bei stärkerem Erhitzen tritt außerdem Verseifung ein zum braun löslichen Anthrachinonazin. Letzteres entsteht sofort schon in der Kälte bei Verwendung von konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52. Bei Wasserzusatz fällt aus der blauen Oxydationslösung das Azin in gelbroten Flocken aus und löst sich im Gegensatze zum Hydroazin in organischen Mitteln mit gelbroter Farbe ohne Fluorescenz.

Durch siedendes Chinolin erleidet Tetrabenzoyltetrahydroindanthren langsam eine merkwürdige Umwandlung, äußerlich an dem Farbenwechsel der Lösung von gelb über gelbroten in fuchsinrot zu erkennen. Es wird dabei gleichzeitig verseift und zu dem früher ¹⁾ beschriebenen Anthranonazin reduziert,



¹⁾ Scholl, Berblinger, diese Berichte **36**, 3440 [1903]. Indanthren selbst wird auch durch dreitägiges Behandeln mit siedendem Chinolin nicht verändert.

welches daher auch dem rohen Benzoylderivate von der Darstellung her stets beigemengt sein muß und offenbar mitbedingend für die Schwierigkeit der Reinigung ist. Die Umwandlung vollzieht sich sehr langsam und ist nach einstündigem Sieden erst zum kleinsten Teil vollendet. Auf die Isolierung des Anthranonazins wurde hier verzichtet, da der analoge Vorgang bei dem entsprechenden Acetylkörper, an dem er sich leichter vollzieht, untersucht worden ist.

Indanthren. Acetylchlorid und Chinolin.

Indanthren (2 g) wird von Acetylchlorid (20 g) und Chinolin (50 g) in siedendem Essigsäureanhydrid (500 g) äußerst langsam in ein gelbes Acetylderivat verwandelt. Nach 24-stündigem Sieden sind erst einige Zehntel Gramme der neuen Verbindung entstanden, die sich aus dem Filtrate beim Erkalten in braungelben, mikroskopischen Nadeln ausscheidet. Diese lösen sich in organischen Mitteln mit rötlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz; sie werden durch heißes, alkoholisches Kali zu einer blauen Lösung (Dihydroindanthren) verseift, die vorher eingeführte Baumwolle substantiv blau färbt und bei Wasserzusatz und Luftzutritt Indanthren abscheidet; durch konzentrierte, wäßrig-alkalische Hydrosulfitlösung entsteht beim Erwärmen langsam die braune Indanthrenküpe, die vorher eingeführte Baumwolle mit braunem, an der Luft in blau übergehendem Tone färbt. Der Acetylkörper entspricht somit im Verhalten durchaus dem oben beschriebenen Benzoylderivat und ist demnach aufzufassen als

Tetraacetyl-tetrahydroindanthren oder Tetracetyl-*N*-Dihydroanthrahydrochinonazin.

Seine Lösung in Chinolin wird bei andauerndem Sieden fuchsirot unter Bildung von Anthranonazin.

Läßt man die Einwirkung des Acetylchlorids auf Indanthren, ohne Gegenwart von Essigsäureanhydrid, in viel siedendem Chinolin verlaufen, dann entsteht über die Vorstufe des Tetracetylderivats rasch Anthranonazin. Aus 3 g Indanthren, 20 g Acetylchlorid und 500 g Chinolin erhält man nach 1-stündigem Sieden, aus dem erkaltenden Filtrate auskrystallisierend, nahezu 1 g reines Anthranonazin mit allen bezeichnenden Merkmalen dieses Körpers, so daß von einer Analyse Abstand genommen werden konnte.

Schlußbetrachtungen.

Durch vorstehende Versuche ist die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, daß die Imidwasserstoffe des Indanthrens nicht durch Säureradikale ersetzbar sind, und daß bei erzwungener Einführung

von Acylen gleichzeitig Reduktion einhergeht unter Bildung *O*-acylierter Reduktionsprodukte.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde ausgeführt, daß die außergewöhnliche Haftenergie der Imidwasserstoffe bedingenden Carbonyle des Indanthrens allem Anscheine nach auch die Ursache bilden, warum diese Wasserstoffatome nicht durch Säurereste ersetzbar sind. Analoge Erscheinungen sind bekanntlich auch an hydroxylhaltigen Verbindungen gemacht worden, die Hydroxyl in Nachbarschaft zu Carbonyl enthalten, z. B. dem Diacetyldol²⁾

Aber auch die reduzierende Wirkung von Säureanhydriden bzw. Säurechloriden auf chinoiden oder andere leicht reduzierbare Substanzen und Bildung von Acylderivaten der entsprechenden Leuko- bzw. Hydroverbindungen ist schon wiederholt beobachtet worden. So entsteht β -Hydrochinonacetat beim Kochen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat³⁾, desgleichen aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260°⁴⁾ oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid, in letzterem Falle neben Mono- und Dichlorhydrochinondiacetat⁵⁾; Tetrachlorhydrochinondiacetat entsteht aus Chloranil mit Acetylchlorid bei 160–180°⁶⁾.

Auch Farbstoffe können in derselben Weise verändert werden. Indigo gibt mit Benzoylchlorid Tetrabenzoylindigweiß⁷⁾. Ferner hat A. Bernthsen nach einer freundlichen Privatmitteilung beobachtet, daß Methylenblau beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in seine Acetylleukoverbindung verwandelt wird, und die badische Anilin- und Sodafabrik hat mir durch Vermittlung des gleichen Autors freundlichst mitgeteilt, daß die analoge Reaktion sich u. a. bei folgenden Thiazin- und Oxazinfarbstoffen beobachten läßt: Neumethylenblau G G (Schultz und Julius, tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe 4. Aufl. [1902] Nr. 579), Capriblau (ibid. Nr. 556), Nilblau A⁸⁾ (ibid. Nr. 580). Nach Mitteilung der gleichen Quelle gibt Nilblau 2 B (ibid. Nr. 581), das Benzylderivat von Nilblau A. — neben einem nicht näher untersuchten blauen Farbstoff — unter Abspaltung des Benzylrestes in Form von Benzaldehyd die Acetylleukoverbindung des Nilblau A. dagegen konnte bei Azinen (Toluylenrot, Dimethyldiamidotoluphenazin) und Azo-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3423 [1903].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte **28**, 1846 [1895].

³⁾ Buchka, diese Berichte **14**, 1327 [1881].

⁴⁾ Sarauw, Ann. d. Chem. **209**, 129.

⁵⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chem. III, 328 [1897].

⁶⁾ Gräbe, Ann. d. Chem. **146**, 12.

⁷⁾ Heller, diese Berichte **36**, 2762 [1903].

⁸⁾ Die Zahl der eintretenden Acetylgruppen wurde nicht festgestellt.

niumsalzen (Safranin B, Irisviolett, Indulincharlach) keine Reduktion zu entsprechenden Leukoverbindungen beobachtet werden.

Was die Ursache dieser Reduktionswirkungen betrifft, so dürfte dieselbe vielleicht — wenigstens bei Verwendung von Säurechloriden und Chinolin bei höherer Temperatur — im Auftreten von Aldehyden zu suchen sein. Beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid entsteht nach Japp und Graham¹⁾ ein Dichinolyl, und es ist wohl anzunehmen, daß die dabei freiwerdenden Wasserstoffe einen entsprechenden Teil des Benzoylchlorids zu Benzaldehyd und Chlorwasserstoff reduzieren.

60. Wilhelm Steinkopf: Apparat zum Krystallisieren und Filtrieren in indifferenten Gasen.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

In der Abhandlung von Scholl, Steinkopf und Kabacznik über die Reduktionsprodukte des Indanthrens (S. 390 ff. dieses Heftes) ist das im höchsten Maße luftempfindliche, bei der Reduktion von Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit entstehende Natriumsalz des *N*-Dihydroanthrahydrochinonanthrachinonazins beschrieben worden. Zu dessen Darstellung benötigten wir einen Apparat, der es uns ermöglichte, in ununterbrochener Reihenfolge im Wasserstoffstrom die Reduktion vorzunehmen, heiß von unverändertem Indanthren abzufiltrieren, das Salz auskrystallisieren zu lassen, eventuell auszuwaschen und zu trocknen. Ich habe dazu einen diesen vielseitigen Anforderungen entsprechend natürlich etwas komplizierten, aber zum Arbeiten trotzdem bequemen und sicheren Apparat hergestellt, der sich, in dieser oder jener Richtung etwas abgeändert, in vielen Fällen zum Arbeiten in indifferenten Gasen eignen wird²⁾. Es wird am besten sein, den Gebrauch desselben an dem damit ausgeführten Beispiele zu erläutern.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **39**, 174 [1881].

²⁾ In der Literatur habe ich nur einen von Beckmann (Ann. d. Chem. **266**, 4 [1892]) hergestellten Apparat gefunden, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem meinen hat, jedoch nur zum Filtrieren bei Abwesenheit von Luft dient. Sodann ist ein Filtrier- und Fällungsapparat von Faßbender und Engels (Chem.-Zeitung **1894**, 1616) beschrieben, der leicht oxydable Niederschläge, wie Schwefelkupfer, Schwefelzink etc., vor Oxydation schützen soll. Ein von Paul (Treadwell, Lehrb. der analyt. Chem. II, **1902**, 26) konstruierter Trockenschrank hat den Zweck, Tiegel und dergl.