

Es ergeben sich für diese Verbindungen folgende Gleichgewichtskonstanten nach der Formel:

$$\frac{C_{\text{Aethylen}} \cdot C_{\text{Brom}}}{C_{\text{Dibromid}} \cdot v} = K$$

α -Phenylzimtsäurenitril

I. Addition $v = 200$ $K = 0.02112$

$v = 400$ $K = 0.02300$

II. Dissoziation $v = 200$ $K = 0.02567$

α -Phenyl-*o*-nitrozimtsäurenitril

Addition $v = 200$ $K = 0.01152$

Umfassende Untersuchungen in dieser Richtung sind zurzeit noch in Arbeit.

Stuttgart, Februar 1907.

Laboratorium für allgemeine Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

180. R. Scholl und Ph. Stegmüller:

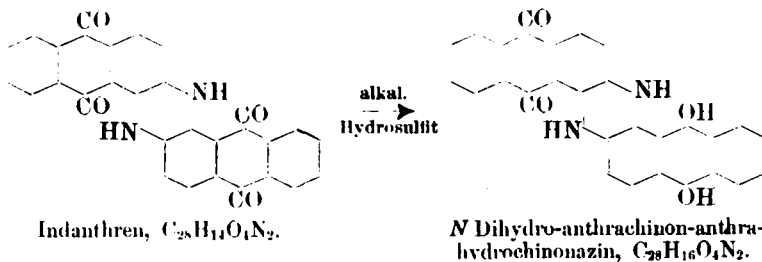
Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.

VII. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens¹⁾.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Die durch Reduktion von Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit bei 70° entstehende blaue Küpe enthält, wie vor kurzem²⁾ mitgeteilt, das Dinatriumsalz des *N*-Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinonazins:



Dieses Reduktionsprodukt wird durch Luftsauerstoff außerordentlich leicht wieder zu Indanthren oxydiert. Dieselbe Oxydation erfolgt nun auch bei Abwesenheit eines fremden Oxydationsmittels, wenn

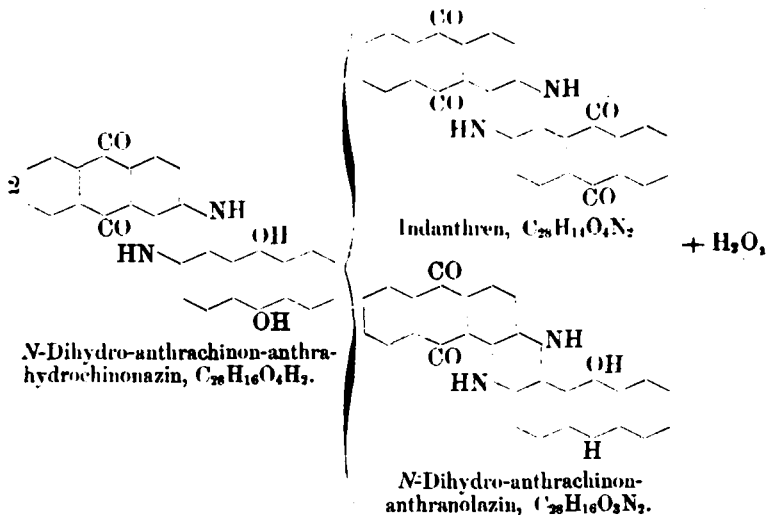
¹⁾ 6. Mitteilung, diese Berichte 40, 395 [1907].

²⁾ Scholl, Steinkopff und Kabacznik, diese Berichte 40, 390 [1907].

man das Dinatriumsalz mit starkem Ätznatron auf 220—230° oder die freie Kùpensäure im mit Kohlensäure gefüllten Baune auf 250° erhitzt. Die Verbindung ist in diesem Falle ihr eigenes Oxydationsmittel, indem von 2 Molekeln die eine zu Indanthren oxydiert, die andere in ein sauerstoffärmeres Reduktionsprodukt $C_{28}H_{16}O_2N_2$ verwandelt wird:



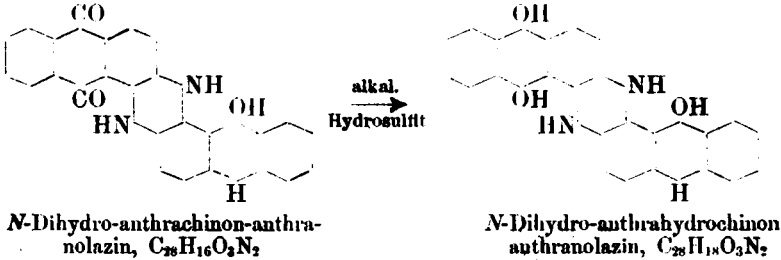
Das neue Produkt $C_{28}H_{16}O_2N_2$ wird durch gelinde Oxydation unter Verlust zweier Wasserstoffatome, ähnlich dem auf Baumwolle gefärbten Indanthren¹⁾, zu einem Azin oxydiert, enthält also noch den Dihydroazinkern. Seine Leichtreduzierbarkeit durch alkalisches Hydro-sulfit deutet auf das Vorhandensein eines noch unversehrten Anthra-chinonkomplexes hin, durch die Fähigkeit zur Bildung eines Natrium-salzes gibt es sich als Anthranolderivat zu erkennen. Es ist dem-nach aufzufassen als *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin; seine Entstehung wird durch folgende Formulierung zum Ausdruck gebracht:



wobei in der letzten Formel die relative Lage des Anthranolkomplexes zum hydrierten Azinkern willkürlich angenommen ist.

¹⁾ Auf Baumwolle gefärbtes Indanthren wird bei Gegenwart von Natron-lauge an der Luft durch Oxydation nach wenigen Minuten säurebeständig grün. Bei wochenlangem Liegen am Lichte werden die getrockneten Zeuge, offenbar durch die Reduktionswirkung der Faser wieder blau (vergl. Scholl und Berblinger, diese Berichte **36**, 3436 [1903]). Indanthren in Substanz zeigt die Erscheinung nicht.

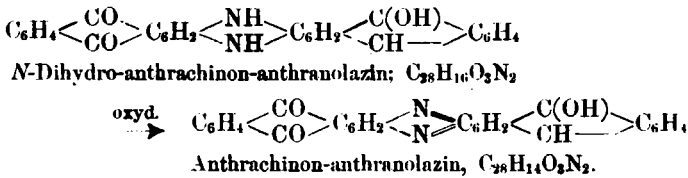
Beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit wird *N*-Dihydroanthrachinon-anthranolazin, wie erwähnt, in ein neues Reduktionsprodukt, $C_{28}H_{18}O_3N_2$, verwandelt, das durch Luftsauerstoff außerordentlich leicht wieder zum Ausgangskörper oxydierbare *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin:



Dieselbe Verbindung läßt sich auch, neben Anthranonazin, durch direkte alkalische Reduktion von Indanthren gewinnen, z. B. mit alkalischem Hydrosulfit auf dem siedenden Wasserbad. Die Reduktion nimmt dabei, wie im experimentellen Teile näher auszuführen sein wird, folgenden Verlauf:

Indanthren \rightarrow blaue Küpe (*N*-Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinonazin) \rightarrow *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin \rightarrow *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin \rightarrow Anthranonazin.

Durch gelinde Oxydation, z. B. durch Luftsauerstoff bei Anwesenheit von Alkali, rascher durch Hypochloritlösung, wird *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin unter Verlust der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in ein Azin, Anthrachinon-anthranolazin verwandelt:



Die Haftenergie der Wasserstoffatome im *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin ist somit, ebenso wie in dem früher beschriebenen *N*-Dihydro-anthranonazin, welches durch siedendes Nitrobenzol zu dem entsprechenden nicht hydrierten Azin oxydiert werden kann¹⁾, geringer als im Indanthren. Indanthren wird in Substanz durch Luftsauerstoff und Alkali²⁾ ebenso wenig angegriffen, wie durch siedendes Nitrobenzol, durch welches letzteres es ja im Gegenteil unter Wasserstoffaufnahme aus Anthrachinonazin entsteht¹⁾. Diese geringere Haftfestig-

¹⁾ Scholl, diese Berichte **36**, 3421 [1903].

²⁾ vergl. die Fußnote zu S. 925.

keit des Wasserstoffs ist, entsprechend den früher angestellten Betrachtungen über die Beständigkeit des Indanthrens (l. c.) offenbar durch die geringere Anhäufung sauerstoffhaltiger Gruppen in der Nachbarschaft des Azinringes bedingt.

Experimentelles.

1.2.2'.1'-*N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zuerst unter Benutzung einer Mitteilung der HHrn. René Bohn und Max A. Kunz von der Badischen Anilin- und Sodafabrik folgendermaßen verfahren: Das aus 10 g Indanthren durch Reduktion mit alkalischem Natriumhydro-sulfit erhaltliche, beim Abkühlen der Küpe auskrystallisierende Natriumsalz des Dihydroindanthrens oder *N*-Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinonazins¹⁾ wurde mit 33 g Ätznatron und 120 g Wasser 10 Stunden auf 220—230° erhitzt. Wir benutzten den verschraubbaren Eisenmantel des Ullmannschen Bombenofens. Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült und kalt ausgewaschen, wobei ein rotbraunes Pulver zurückbleibt, bestehend aus einer Mischung von Indanthren mit dem deutlich krystallinen Natriumsalze des in der Überschrift genannten *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazins. Man bringt letzteres durch wiederholtes Behandeln mit heißer verdünnter Natronlauge möglichst rasch in Lösung, filtriert vom unlöslichen Indanthren und läßt das grünblaue Filtrat seiner Luftempfindlichkeit wegen direkt in verdünnte Essigsäure einfließen, wodurch das freie *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin als amorpher, braunroter Niederschlag ausgeschieden wird. Ansbeute 3—4 g.

Ein weit bequemerer und ausgiebigerer Verfahren ist das folgende, welches auf der Reduktion des Indanthrens mit alkalischem Hydro-sulfit über die blaue Küpe und die grünblaue alkalische Lösung des *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazins hinweg zum unten beschriebenen *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin und der Rückoxydation des letzteren an der Luft beruht. 2 g Indanthren wurden in einem wasserstoffgefüllten Kolben mit 400 g Wasser, 20 g 25-prozentiger Natronlauge und 10 g wasserfreiem Natriumhydro-sulfit²⁾ auf

¹⁾ Scholl, Steinkopf und Kabacznik, diese Berichte **40**, 390 [1907].

²⁾ Benutzt wurde das wasserfreie, etwa 86-prozentige Natriumhydro-sulfit der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

dem siedenden Wasserbade erhitzt, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde weitere 3 g Hydrosulfit¹⁾ hinzugefügt. Es entsteht zunächst die blaue Indanthrenküpe, welche sich aber alsbald mit der grünlichblauen Lösung des *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazins vermischt. Nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages, bestehend aus dem Natriumsalze des erwähnten *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazins. Sobald die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden und einer schwach gelben gewichen und der Niederschlag dunkelbraun geworden ist, was nach 1—2 Stunden eintritt, unterbricht man die Reaktion, da längeres Erhitzen nur die Menge des nebenher durch weitere Reduktion entstehenden Anthranonazins²⁾ vermehren würde. Es wird heiß filtriert und der Niederschlag zuerst mit sehr verdünnter, mit etwas Hydrosulfit versetzter Natronlauge, dann mit Wasser ausgewaschen, alles mit möglichst geringem Zeitaufwande, da sich das Natriumsalz bei längerem Verweilen an der Luft bis zum (unten beschriebenen) Anthrachinon-anthranolazin oxydieren würde. Der Niederschlag wird nun mit verdünnter Essigsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt, wodurch das Natriumsalz in die freie Säure übergeht. Es wird von neuem filtriert, der sehr voluminöse Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, auf Filtrierpapier oder Ton gebracht und an der Luft liegen gelassen. Dabei wird im Verlaufe von 1—2 Tagen das *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin bis zum *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin oxydiert — weiter geht die Oxydation an der Luft bei Abwesenheit von Alkali nicht —, während das beigemengte Anthranonazin unverändert bleibt. Man kocht hierauf das gepulverte schwarzbraun-violette Produkt möglichst rasch mit Natronlauge aus, filtriert und läßt das grünblaue Filtrat direkt in verdünnte Essigsäure einfließen, wodurch das freie *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin als braunroter Niederschlag abgeschieden wird. Die Ausbeute ist gut. Auf dem Filter zurück bleibt das in wäßrigem Natron unlösliche Anthranonazin, löslich mit der bekannten fuchsinroten Farbe in siedendem Nitrobenzol.

Zu demselben Körper, aber mit sehr geringer Ausbeute, gelangt man, wenn man das aus seinem Natriumsalze durch Essigsäure in Freiheit gesetzte Dihydroindanthren im Kohlensäurestrome bis zu konstantem Gewichte auf 250° erhitzt. Auch 10-stündiges Erhitzen von Indanthren (1 Teil) mit einer kalt gesättigten Lösung (16 Teile) von

¹⁾ Wahrscheinlich gelangt man mit viel weniger als den hier benutzten 13 g Natriumhydrosulfit ebenso gut zum Ziele.

²⁾ Scholl und Berblinger, diese Berichte 36, 3440 [1903].

Ätznatron in Äthylalkohol auf 200—250^o) oder besser Erhitzen mit einer alkalischen Zinnoxidullösung (1.5 Teile Zinnchlorür, 4 Teile Ätznatron, 15 Teile Wasser) führt, im letzten Falle mit guter Ausbeute, wahrscheinlich gleichfalls über das leicht oxydierbare *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin, zu demselben Ziele.

Für die Analyse wurde das *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin aus 35—40 Teilen siedendem Methylnaphthalin (Gemisch von α - und β -) umgelöst, aus dem es sich beim Erkalten als rotbraunes Pulver abscheidet, mit Äther nachgewaschen und im Kohlendioxidstrom bei 120—130^o getrocknet.

0.1400 g Sbst.: 0.4013 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1292 g Sbst.: 0.3714 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 8.6 ccm N (26.5^o, 758 mm).

C₂₈H₁₆O₃N₂. Ber. C 78.51, H 3.74, N 6.54.
Gef. » 78.18²⁾, 78.39³⁾, » 4.21²⁾, 3.79³⁾, » 6.18.

N-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin ist bei 360^o noch ungeschmolzen, bei höherer Temperatur sintert es wenig, bläht sich alsbald auf und verkohlt unter Bildung eines schwachen, rötlichgelben Sublimates. In den tief-siedenden organischen Mitteln ist es auch bei Siedehitze nur wenig und zwar hellrot löslich und zeigt z. B. in Äther grüne Fluorescenz. In Nitrobenzol und Chinolin löst es sich bei Zimmertemperatur ziemlich leicht, recht leicht beim Sieden lebhaft rot, in Anilin und Phenylhydrazin heiß ziemlich leicht — in Pyridin schwieriger — braunrot. Seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braungrün und schlägt bei etwa 150^o in blaugrün um, in konzentrierter Salpetersäure blaugrün und geht beim Erhitzen in braunrot über. Konzentrierte Salzsäure verwandelt es in ein unlösliches, blaues Chlorhydrat. Alkoholische Alkalilauge löst es schon bei Zimmertemperatur leicht mit blauer Farbe, wäßrige Natronlauge nimmt es in erheblicherem Betrage erst beim Erhitzen mit grünblauer Farbe als Natriumsalz auf, das sich beim Erkalten als braunrotes Pulver abscheidet. Die blaugrüne, heiße Lösung ist nur in Wasserstoffatmosphäre beständig; beim Stehen an

¹⁾ Bei Verwendung von methylalkoholischem Kali scheint die Reaktion langsam schon bei 150^o zu verlaufen. Auch Anthrachinon wird übrigens sowohl durch äthyl- als methylalkoholisches Kali beim Erhitzen reduziert. Durch 8-stündiges Erhitzen mit siedender, konzentrierter, methylalkoholischer Kalilauge in Wasserstoff unter Rückfluß oder ebenso lange im Rohr auf 100^o wird es in ein dunkelbraunes, in der Lauge schwer lösliches Natriumsalz verwandelt, das, in Wasser rot löslich, an der Luft Anthrachinon zurückbildet, also aus Anthrahydrochinonkalium besteht. Die Angabe in Beilsteins Handbuch der organ. Chem. 3. Aufl., III, 407 [1896], daß Anthrachinon durch alkoholisches Kali bei 200^o nicht verändert werde, ist dementsprechend zu ändern.

²⁾ Analyse des Rohprodukts aus dem Kùpensalze und Natronlauge bei 220—230^o.

³⁾ Analyse des aus Methylnaphthalin ungelösten Produktes.

der Luft, rascher beim Durchleiten von Luft, fast augenblicklich bei vorsichtigem Zusatz von alkalischem Hypochlorit scheidet sich ein auch in der Hitze unlösliches grünes Oxydationsprodukt aus, das Natriumsalz des unten beschriebenen Anthrachinon-anthranolazins, das auch beim Erhitzen des freien *N*-Dihydro-anthraclinon-anthranolazins an der Luft entsteht.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt die Verbindung auch gegenüber der Faser. Die heiße, grünblaue, alkalische Lösung färbt Baumwolle direkt blaugrün an, die Färbung geht durch gründliches Auswaschen mit Wasser langsam infolge von Hydrolyse, sofort mit verdünnten Säuren, z. B. Essigsäure, in ein bräunliches Rot (Farbe des freien *N*-Dihydroazins) über, bei Gegenwart von Natron an der Luft dagegen zuerst in grün (Oxydation des *N*-Dihydroazins zum Azin), dann gleichfalls, aber sehr langsam — offenbar durch die Kohlensäure der Luft — in braunrot (Bildung des freien Azins). Auch hier erfolgt der Farbenumschlag, von grün in braunrot, sofort durch verdünnte Säuren.

Monacetylderivat des N-Dihydro-anthrachinon-anthranolazins.

1 Teil *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin wird mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid und 20 Teilen Chinolin 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der heiß filtrierte Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Acetylderivat in Laufe von etwa 12 Stunden als rotbraunes Pulver aus. Es wird auf dem Filter mit starker Essigsäure ausgewaschen.

0.1235 g Subst.: 0.3442 g CO₂, 0.0462 g H₂O¹⁾

C₃₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 76.59, H 3.83.

Geft. » 76.01, » 4.15.

Die Verbindung ist unlöslich in siedender Natronlauge, löslich dagegen in methylalkoholischem Kali schon bei gelindem Erwärmen mit blaugrüner Farbe, offenbar unter Verseifung. In indifferenten Mitteln, besonders leicht in Chloroform, geht sie rotbraun in Lösung.

1.2.2'.1'-Anthrachinon-anthranolazin,



Das auch in heißem Wasser oder Lauge unlösliche grüne Natriumsalz dieser Verbindung scheidet sich aus, wenn man in die heiße, blaugrüne, alkalische Lösung der vorstehend besprochenen *N*-Dihydroverbindung Luft einleitet. Bei Anwendung kleiner Mengen ist die Lösung nach wenigen Minuten farblos geworden. Sofort erfolgt die Ausscheidung bei vorsichtigem Zusatz von Natriumhypochlorit. Der

¹⁾ Die Analyse wurde mit einem durch 5-stündiges Einwirken von 100 Teilen siedendem Essigsäureanhydrid und 5 Teilen wasserfreiem Natriumacetat erhaltenen Produkte ausgeführt.

auf dem Filter gesammelte grüne Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure versetzt und so das freie Azin als violettbraune Verbindung ausgeschieden. Da sich ein brauchbares Mittel zum Umkrystallisieren nicht finden ließ, wurde die Verbindung nur mit Essigsäure gründlich ausgewaschen und nach dem Trocknen analysiert.

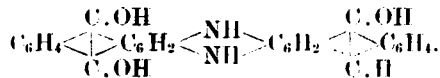
0.1238 g Sbst.: 0.3551 g CO₂, 0.0396 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₃N₂. Ber. C 78.87, H 3.28.

Gef. » 78.23, » 3.55.

Beim Erhitzen mit 25-prozentigem, methylalkoholischem Kali löst sich die Verbindung mit blauer Farbe. Das Azin wird wieder zum *N*-Dihydroazin reduziert, denn aus dieser Lösung wird durch verdünnte Essigsäure ein rotbrauner Niederschlag erzeugt, der sich in verdünnter, heißer Natronlauge blaugrün löst, wie das *N*-Dihydroazin.

1.2.2'.1'-*N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin,



Wird *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin oder sein vorstehend beschriebenes Oxydationsprodukt Anthrachinon-anthranolazin mit alkalischem Hydrosulfit auf 70—80° erhitzt, so entsteht zuerst die grünblaue Alkalilösung der erstgenannten Verbindung, welche alsbald unter Farbloswerden der Flüssigkeit das braune Natriumsalz des *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazins abscheidet. Dieses wurde unter Überleiten von Kohlendioxyd möglichst rasch auf dem Filter gesammelt, durch Nachwaschen mit verdünnter, heißer Essigsäure die Säure in Freiheit gesetzt, diese mit heißem Wasser ausgewaschen und für die Analyse bei 120° im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Am einfachsten erhält man die Verbindung, wie beim *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin angegeben, durch Erhitzen von Indanthren mit alkalischem Natriumhydrosulfit auf dem siedenden Wasserbade. Sie entsteht aber hierbei in Mischung mit Anthranonazin und muß daher über das *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin gereinigt werden.

0.1727 g Sbst.: 0.4968 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 0.3578 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₃N₂. Ber. C 78.14, H 4.19.

C₂₈H₁₆O₃N₂. » » 78.51, » 3.74.

Gef. » 78.46, 78.29, » 3.95, 3.99.

Die Stickstoffwerte wurden nicht zum Vergleich herangezogen, da sie für die 3 Verbindungen C₂₈H₁₄O₃N₂ (N 6.57), C₂₈H₁₆O₃N₂ (N 6.54) und C₂₈H₁₈O₃N₂ (N 6.51) fast gleich sind. Die Analysenwerte stimmen besser auf die Formel C₂₈H₁₆O₃N₂ und es zeigte sich

in der Tat, daß die analysierte Verbindung im wesentlichen mit *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin identisch war (sofortige Löslichkeit in heißer Natronlauge mit blaugrüner Farbe). Also hatte sich das *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin bei den Handhabungen zu seiner Abscheidung für die Analyse bereits wieder oxydiert.

Um einen wenn auch nicht scharfen, so doch für die Bestimmung der Natur der Verbindung ausreichenden gewichtsanalytischen Beleg in Händen zu haben, haben wir eine Natriumbestimmung des Salzes ausgeführt. Die beiden Dihydroazine $C_{28}H_{16}O_3N_2$ und $C_{28}H_{18}O_3N_2$ müssen sich durch ihre Basizität von einander unterscheiden. Das *N*-Dihydroanthrachinon-anthranolazin, $C_{28}H_{16}O_3N_2$, kann durch die Anthranolgruppe nur eine einbasische, das *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin durch das Hinzutreten der Anthrahydrochinongruppe eine zwei- oder dreibasische Säure sein. Für die Bestimmung wurde das, wie angeführt, mit Hydrosulfit erhaltene braune Salz unter möglichstem Luftabschluß kurz zuerst mit 2-prozentiger, dann mit ein-prozentiger Natronlauge gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das trocknende Salz färbte sich durch Oxydation blaugrün, wobei ein Teil des Natriums in die Form von Natriumhydrat bezw. Natriumcarbonat verwandelt wurde. Der dadurch bedingte Fehler in der Bestimmung des Gesamtnatriums konnte aber im Hinblick auf die zu beantwortende Frage nicht von wesentlicher Bedeutung sein.

0.2338 g Sbst.: 0.0620 g Na_2SO_4 .

$C_{28}H_{16}O_3N_2Na_2$. Ber. Na 9.7. Gef. Na 8.6.

Der gefundene Wert stimmt annähernd auf ein Dinatriumsalz. Das Reduktionsprodukt kann somit nicht der Formel $C_{28}H_{16}O_3N_2$, es muß der Formel $C_{28}H_{18}O_3N_2$ entsprechen, also *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin sein.

Das Natriumsalz löst sich, so lange es noch nicht mit Luft in Berührung gekommen ist, in methylalkoholischem Kali schon in der Kälte mit roter Farbe, in heißer, verdünnter Natronlauge ist es, im Gegensatz zum *N*-Dihydroanthrachinonanthranolazin, unlöslich, geht aber beim Erhitzen unter Luftzutritt allmählich in dieses über.

Triacetyl-N-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin (?).

Wenn man ein Gemisch von 25 g Indanthren mit 250 g Essigsäureanhydrid und 30 g Zinkstaub 3 Stunden zum Sieden erhitzt, so erhält man, wie Max A. Kuuz in der Badischen Anilin- und Sodafabrik fand, neben unverändertem Indanthren ein acetyliertes Reduktionsprodukt, das wir oberflächlich untersucht haben. Man filtriert, zieht den zum größten Teil aus Indanthren bestehenden Rückstand wiederholt mit siedendem Eisessig aus, vereinigt sämtliche Filtrate, konzentriert stark und fällt das Reaktionsprodukt durch Wasser.

aus. Ausbeute 4—5 g. Nach dem Umlösen aus siedendem Cumol stellt es ein braunes Pulver vom Schmp. 240—243° dar.

0.1496 g Sbst.: 0.4016 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 767 mm).

C ₃₄ H ₂₄ O ₆ N ₂ .	Ber. C	73.38,	H	4.32,	N	5.04.
C ₃₄ H ₂₆ O ₆ N ₂ .	»	» 73.12,	»	4.66,	»	5.02.
	Gef.	» 73.21,	72.99,	» 5.05,	4.77,	» 4.83.

Die Analysen ermöglichen keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln C₃₄H₂₄O₆N₂ und C₃₄H₂₆O₆N₂, vielleicht liegt auch ein Gemisch vor. Die erste Formel entspräche einem Triacetylderivate des *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranol-azins, die Eigenschaften der Verbindung stimmen aber damit nur teilweise überein. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Eisessig, Anilin, Chinolin, Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe; die schwach gefärbte Lösung in Äther zeigt grünliche Fluorescenz.

131. R. Scholl: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. VIII. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Indanthren wird bekanntlich bei der Zinkstaubdestillation oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 210—220° in ein sauerstofffreies Reduktionsprodukt, das in Pulverform gelbe Anthrazin, C₂₈H₁₈N₂, verwandelt¹⁾. Ein gleichfalls sauerstofffreies, aber von Anthrazin verschiedenes, um 2 Wasserstoffatome reicheres Produkt, C₂₈H₁₈N₂, von rotbrauner Farbe erhält man, wie in folgendem ausgeführt werden soll, bei Verwendung von Zinkstaub und Natronlauge im wasserstoffgefüllten Raume. Die neue Verbindung ist, weil beim Erhitzen für sich unter Wasserstoffverlust in Anthrazin übergehend, ein Dihydroanthrazin, und es ist die Frage zu beantworten, ob die beiden locker gebundenen Wasserstoffatome an die Stickstoffatome des Azinkerns oder die *meso*-Kohlenstoffatome eines Anthracenkerns gebunden sind. Es ist für diese Frage, die Erwägung ausschlaggebend, daß nur in der Annahme einer *N*-Dihydroverbindung eine Erklärung dafür gefunden werden kann, daß das

¹⁾ Scholl und Berblinger, diese Berichte **36**, 3442 [1903].