

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 CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4470 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1586 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 767 mm).

C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .	Ber. C	73.38,	H	4.32,	N	5.04.
C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> .	»	» 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 C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 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.

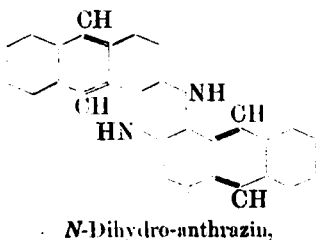
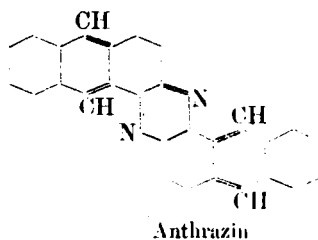
[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

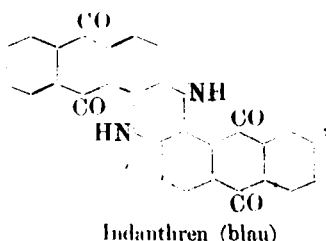
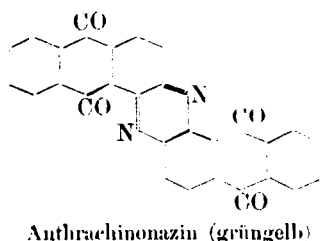
Indanthren wird bekanntlich bei der Zinkstaubdestillation oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 210—220° in ein sauerstofffreies Reduktionsprodukt, das in Pulverform gelbe Anthrazin, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, verwandelt<sup>1)</sup>. Ein gleichfalls sauerstofffreies, aber von Anthrazin verschiedenes, um 2 Wasserstoffatome reicheres Produkt, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, 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

<sup>1)</sup> Scholl und Berblinger, diese Berichte **36**, 3442 [1903].

in Frage stehende (rotbraune) Dihydroanthrazin dunklere Farbe hat als das (gelbe) Anthrazin. Anthrazin und N-Dihydro-anthrazin:



würden nämlich in einem ähnlichen Verhältnis zu einander stehen, wie das grüngelbe Anthrachinonazin zum blauen N-Dihydro-anthra-chinonazin oder Indanthren:



und der bei Betrachtungen über Konstitution und Farbe des Indanthrens und Anthrachinonazins von mir ausgesprochene Satz<sup>1)</sup>: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert — oder verändert<sup>2)</sup> — werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein« sollte demnach auch auf Anthrazin und N-Dihydro-anthrazin an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3426 [1903]. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bezüglich des Übergangs von »Chinonazin« durch Reduktion in das viel hellere Azophenol, der sich nach Willstätter (diese Berichte **39**, 3485 [1906]) dem obigen Satze nicht fügen soll, bemerkt, daß dieser Übergang die Voraussetzungen des Satzes nicht erfüllt, indem von den beiden Chromophoren des Chinonazins bei der Reduktion zum Azophenol keiner erhalten bleibt, vielmehr ein neuer, der Azochromophor an deren Stelle tritt.



Also kann auch die Schlußfolgerung nicht anwendbar sein. Etwas anderes hat Hr. Willstätter nach einer brieflichen Mitteilung auch nicht sagen wollen.

<sup>2)</sup> Willstätter und Kalb, diese Berichte **37**, 3763 [1904].

wendbar sein. Ein solches Farbverhältnis besteht nun in der Tat zwischen Anthrazin und dem aus Indanthren mittels Zinkstaub und Natronlauge entstehenden rotbraunen Dihydroanthrazin ein wohl beachtenswerter Hinweis darauf, daß dieses Reduktionsprodukt *N*-Dihydro-anthrazin sei. Wir haben hier ein neues Beispiel vor uns für die chromophore Natur der orthochinoiden Bindungen des Anthracens, die durch auxochrome Gruppen, z. B. in den Anthrolen und Anthraminen, besonders deutlich in Erscheinung tritt.

*N*-Dihydro-anthrazin und *N*-Dihydro-anthrachinonazin (Indanthren), sowie die zahlreichen früher<sup>1)</sup> angeführten, als Belege für den genannten Satz benutzten Beispiele farbiger Hydroverbindungen wollen wir unter der Bezeichnung der *Chromohydroverbindungen* zusammenfassen und den farblosen, bisher Leukoverbindungen genannten Reduktionsprodukten gegenüberstellen, deren Bezeichnung durch die genauere der *Leukohydroverbindungen* ersetzt zu werden verdient.

Es sind nunmehr folgende Reduktionsprodukte des 1.2.2'.1'-Anthrachinonazins<sup>2)</sup>,  $C_{22}H_{12}O_4N_2$ , bekannt:

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte **36**, 3426 [1903].

<sup>2)</sup> Scholl, Berblinger, diese Berichte **36**, 3427 [1903]. An dieser Stelle mögen einige kurze Bemerkungen über Anthrachinonazin Platz greifen. Anthrachinonazin wird durch konzentriertes alkoholisches Kali bei Zimmertemperatur oder zweiständiges Erhitzen mit siedender 25-prozentiger Kalilauge in eine braun- bis schwarzgrüne, in der heißen Lauge etwas lösliche Kalihydrat-Verbindung verwandelt, die gegen kaltes Wasser verhältnismäßig beständig ist, und das Kalihydrat, angesichts der Indifferenz des Indanthrens, offenbar an eine Azindoppelbildung angelagert hat.

Phenylhydrazin wirkt nach Versuchen von W. Tritsch nicht wie Anilin (Scholl, Berblinger, diese Berichte **36**, 3438 [1903]) substituierend, sondern lediglich reduzierend auf Anthrachinonazin; es entsteht schon nach halbstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade reines Indanthren (Analyse I). Dasselbe ist der Fall bei 40-stündigem Erhitzen von Anthrachinonazin mit Wasser auf 200°, das also hierbei reduzierend wirkt wie siedendes Nitrobenzol, Phenol oder Chinolin (Scholl, Berblinger, diese Berichte **36**, 3436 [1903]) (Analyse II).

I. 0.2124 g Sbst.: 0.5925 g  $CO_2$ , 0.0666 g  $H_2O$ . — II. 0.1518 g Sbst.: 0.4195 g  $CO_2$ , 0.0456 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{12}O_4N_2$ . Ber. C 76.02, H 3.17.

Gef. » 76.07, 75.62, » 3.48, 3.86.

In derselben Weise wie Wasser, lediglich reduzierend, scheint auch konzentriertes, z. B. 26-prozentiges, Kali bei andauerndem Erhitzen auf 200–220° zu wirken, im Gegensatz zu einer früheren Angabe (diese Berichte **36**, 3415 [1903]), wonach hierbei Oxyindanthren entstehen sollte.

1. Anthrachinon-azhydrin,  $C_{26}N_2O_8N_4$  <sup>1)</sup>,
2. *N*-Dihydro-anthrachinonazin, Indanthren,  $C_{28}H_{14}O_4N_2$  <sup>2)</sup>,
3. *N*-Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinonazin, Dihydro-indanthren,  $C_{28}H_{16}O_4N_2$  <sup>3)</sup>,
4. *N*-Dihydro-anthrahydrochinonazin, Tetrahydro-indanthren,  $C_{28}H_{18}O_4N_2$  <sup>4)</sup>,
5. Anthrachinon-anthranolazin,  $C_{28}H_{14}O_3N_2$  <sup>5)</sup>,
6. *N*-Dihydro-anthrachinon-anthranolazin,  $C_{28}H_{16}O_3N_2$  <sup>6)</sup>,
7. *N*-Dihydro-anthrahydrochinon-anthranolazin,  $C_{28}H_{18}O_3N_2$  <sup>7)</sup>,
8. Anthranonazin,  $C_{28}H_{16}O_2N_2$  <sup>8)</sup>,
9. *N*-Dihydro-anthranonazin,  $C_{28}H_{18}O_2N_2$  <sup>9)</sup>
10. Anthrazin,  $C_{28}H_{16}N_2$  <sup>10)</sup>,
11. *N*-Dihydro-anthrazin.  $C_{28}H_{18}N_2$  <sup>11)</sup>.

### Experimentelles.

#### I. (Mit H. Berblinger).

Die früheren Angaben über 1.2.2'.1'-Anthrazin <sup>12)</sup> seien durch folgende weitere Beobachtungen ergänzt.

#### *Anthrazin-sulfat*, $C_{28}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$ .

0.25 g Anthrazin wurden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, das Sulfat durch Zusatz von 150 ccm Eisessig ausgefällt und auf dem Filter mit Eisessig, dann mit Äther ausgewaschen. Durch den Eisessig wird das Sulfat, wie an der bleibenden Schwefelsäure-Reaktion des Filtrats zu erkennen, in geringem Betrage dissoziiert, was sich auch bei der Analyse des über Kali getrockneten Produktes bemerklich machte.

0.1373 g Sbst.: 0.0574 g  $BaSO_4$ .

$C_{28}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$ . Ber. S 6.69. Gef. S 5.74.

Anthrazinsulfat bildet braunrote, mikroskopische, prismatische Nadeln. Durch siedendes Wasser wird es unter Abscheidung der gelben Base zersetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3427 [1903].

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Scholl, Kabacznik und Steinkopf, diese Berichte **40**, 390 [1907].

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> Scholl und Stegmüller, vorangehende Abhandlung.

<sup>6)</sup> Ebenda.

<sup>7)</sup> Ebenda.

<sup>8)</sup> Diese Berichte **36**, 3427 [1903].

<sup>9)</sup> Ebenda.

<sup>10)</sup> Ebenda.

<sup>11)</sup> Vorliegende Arbeit.

<sup>12)</sup> Anthrazin ist durch das D. R. P. 172684 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld — Verschmelzen von  $\beta$ -Anthramin mit Ätzalkalien — eine leicht zugängliche Substanz geworden.

*Anthrazin-pikrat*,  $C_{28}H_{16}N_2 \cdot [C_6H_5(NO_2)_2(OH)]_2$ .

0.5 g Anthrazin wurden in 350 g bei 50° mit Pikrinsäure gesättigtem Nitrobenzol durch Erhitzen gelöst. Beim Erkalten scheiden sich rote, plättchenförmige, feine Nadeln des Pikrates ab, untermischt mit Pikrinsäurekrystallen. Letztere werden durch Erwärmen auf 50° wieder in Lösung gebracht, das Pikrat sofort abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen. Durch gelindes Erwärmen mit reinem Nitrobenzol oder Alkohol wird das Pikrat dissoziiert.

0.1562 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{40}H_{32}O_{11}N_8$ . Ber. N 13.36. Gef. N 13.61.

Wird Anthrazin mit 50 Teilen konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.40 10 Stunden, d. i. bis zum Anfhören der Entwicklung brauner Dämpfe, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so geht es, nach gelegentlichen Versuchen von E. Hesse, mit dunkelroter Farbe in Lösung und kann daraus, nach starkem Einengen, durch Wasser als orangegelbes Nitrat einer gelben Base von zugleich Nitrophenol-artigem Charakter ausgeschieden werden, aus dem man durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Wasser die freie Base selbst erhält. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel  $C_{28}H_{11}O_{14}N_7$  eines Pentanitro-tetraoxy-anthrazins (gef. C 50.57, H 1.98, N 14.46 %); das Produkt war aber wahrscheinlich noch nicht rein.

Durch konzentrierte Salzsäure bei 200° oder siedendes Anilin wird Anthrazin im Gegensatz zum Anthrachinonazin nicht verändert.

*Okto-brom-anthrazin.*

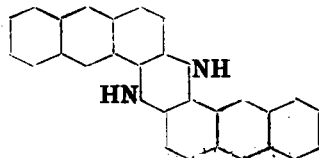
0.5 g Anthrazin wurden mit 4 g trockenem Brom 6 Stunden im Röhrenschmelzrohr auf 100° erhitzt. Das blauschwarze, anscheinend amorphe Reaktionsprodukt stellt das leicht hydrolysierbare, bromwasserstoffsäure Salz einer gelben Base dar, welche daraus durch Digestion mit verdünntem, wässrigem Ammoniak in Freiheit gesetzt wurde. Für die Analyse wurde sie aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bei 200° getrocknet.

0.1314 g Sbst.: 0.1932 g AgBr.

$C_{28}H_8N_2Br_8$ . Ber. Br 63.24. Gef. Br 62.57.

## II. (Mit A. Künzel.)

*N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrazin,



4 g aus der Küpe niedergeschlagenes Indanthren werden mit 1 l vierprozentiger Natronlauge und 40 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom am Rückflußkühler 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wird

abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand nach dem Trocknen mit siedendem Anilin ausgezogen. Aus der erkalteten Anilinlösung scheidet sich das Reduktionsprodukt nach mehreren Stunden in kleinen, roten, metallisch glänzenden, sternförmigen Kryställchen aus. (Ausbeute 2 g.) Sie werden zweimal aus Anilin umkrystallisiert, wodurch sie ein dunkelgrünes Ansehen bei metallischem Glanz erhalten, dann mit Äther ausgewaschen und bei 210° getrocknet. Die Anilinlösung ist rotbraun, desgleichen die gepulverte Substanz.

0.1500 g Subst.: 0.4806 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.1639 g Subst.: 0.5250 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O. — 0.1615 g Subst.: 10.8 ccm N (26°, 761 mm).

C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> .	Ber. C 88.42,	H 4.21,	N 7.37.	
C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> .	» » 87.96,	» 4.71,	» 7.33.	
	(Gef. » 87.38 <sup>1)</sup> ,	87.36 <sup>2)</sup> ,	» 4.92 <sup>1)</sup> , 4.73 <sup>2)</sup> ,	» 7.39.

Die Analysenwerte stimmen mit der Formel C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> eines Dihydroanthrazins überein. Dem entspricht auch das Verhalten der Verbindung. Bei etwa 360° geht sie in Anthrazin über, welches, an seinen Eigenschaften leicht kenntlich, in braungelben Nadeln an die kalten Wandungen sublimiert. Gleichzeitig wird ein Gas entbunden, das, bei einem Versuche in größerem Maßstabe in einer Kohlensäureatmosphäre über Natronlauge aufgefangen, sich als Wasserstoff erwies. Gegen konzentrierte Salpetersäure verhält sich die neue Verbindung wie Anthrazin<sup>3)</sup>, indem sie auch hierbei offenbar sofort in dieses übergeht. Dagegen wird sie von konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte dunkelgrün gelöst, im Gegensatz zum Anthrazin, das unter gleichen Bedingungen eine schwarzbraune Lösung gibt, die erst beim Erhitzen grün wird.

Durch Oxydation mittels Chromsäure und darauf folgende Reduktion läßt sich Dihydroanthrazin in analoger Weise, wie seinerzeit für Anthrazin angegeben<sup>4)</sup>, über Anthrachinonazin in Indanthren zurückverwandeln.

Der dem oben angeführten Übergange des Dihydroanthrazins in Anthrazin entgegengesetzte Vorgang, die Reduktion des Anthrazins zu Dihydroanthrazin hat sich, offenbar wegen der geringen Haftenergie der Wasserstoffe im *N*-Dihydroderivat<sup>5)</sup>, nicht bewerkstelligen lassen.

<sup>1)</sup> Analyse des zweimal aus Anilin krystallisierten Produkts.

<sup>2)</sup> Analyse des dreimal aus Anilin krystallisierten Produkts.

<sup>3)</sup> Scholl, Berblinger, diese Berichte **36**, 3445 [1903].

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> Vergl. die Betrachtungen im theoretischen Teile der vorangehenden Abhandlung.

Auch das aus konzentrierter Schwefelsäure amorph gefällte Anthrazin wird durch Zinkstaub und Natronlauge nicht verändert, ein Hinweis darauf, daß die Umwandlung des Indanthrens in Dihydroanthrazin nicht über die Zwischenstufe des Anthrazins erfolgt.

### 132. Joseph Klein: Über die Bromierung des Santonins.

(Eingegangen am 25. Februar 1907.)

Im Jahrgang 1905 dieser Berichte (S. 429) findet sich eine Abhandlung von E. Wedekind und A. Koch, in welcher die Einwirkung des Broms auf eine eisessigsäure Santoninlösung beschrieben ist. Die Genannten waren bei dieser Reaktion zu einem Santoninhydroperbromid,  $(C_{15}H_{18}O_3)_2HBr.Br_2$  gelangt, welches ich zurzeit nicht hatte fassen können, obgleich es offenbar schon im Jahre 1873 Cannizzaro und Sestini vorgelegen hatte. Ich war vielmehr zu einem Dibromid gekommen, welches im Gegensatz zum Hydroperbromid bei der Behandlung mit Anilin in Monobromsantonin übergeht. Meine präzisen Angaben über die Reaktionserscheinungen und die Eigenschaften der von mir beschriebenen Verbindungen und meine in einer privaten Mitteilung an Hrn. Wedekind ausgesprochene Überzeugung, daß die von ihm und mir erhaltenen Bromverbindungen verschieden sind, hätten nun die HH. Wedekind und Koch veranlassen dürfen, nach dem nicht aufgeklärten Etwas zu suchen, das der Grund der verschiedenen Resultate war und das nur in einer vielleicht mir nicht weiter aufgefallenen Ungenauigkeit der Bereitungsvorschrift zu finden sein konnte. Wedekind und Koch zogen aber das einfachere Verfahren vor und stellten nicht nur die Richtigkeit meiner Beobachtungen in Zweifel, sondern waren auch der Meinung geworden, daß die Existenz eines Monobromsantonins überhaupt fraglich ist. Nachdem ich solche Auffassung im Heft 8 des Archivs d. Pharmazie 1906 nochmals gelesen, komme ich, um durch die von Hrn. Wedekind dort angestrebte Streichung der von mir beschriebenen Verbindungen aus der Literatur keine Verwirrung in die letztere bringen zu lassen, auf meine frühere Abhandlung zurück, und ich erkläre von vornherein, daß mit einer einzigen Einschränkung meine Angaben über die Darstellung der Bromide richtig und die entgegenstehenden Vermutungen des Hrn. Wedekind falsch sind.

Für die Bromierung des Santonins habe ich die Einschränkung zu machen, daß die Reaktion so, wie ich sie beschrieben habe, nur verläuft, wenn die Essigsäure 5—10 % Wasser enthält. Ich habe