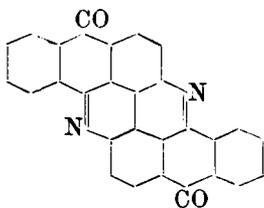


392. Roland Scholl: Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. X¹⁾. Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens und die Beziehungen zwischen ihrer Farbe und Konstitution.

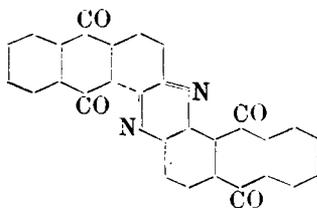
[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingeg. am 12. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Das Verhalten des Flavanthrens bei der Reduktion wurde in erster Linie in der Absicht untersucht, die Ursache der dabei zu beobachtenden Farbenveränderungen kennen zu lernen, deren merkwürdigste in dem Übergang des gelben Farbstoffs in seine tiefblaue Kùpe zu Tage tritt. Die Versuche haben aber auch einige Ergebnisse gezeitigt, die in anderer Hinsicht bemerkenswert sind, indem sie nicht nur zur Vertiefung unserer Kenntnisse von der Natur des kompakten Ringgebildes des Flavanthrens, sondern auch unserer Kenntnisse des Anthrachinons bzw. Anthrachinonimids selbst geeignet erscheinen.

Flavanthren zeigt bei der Reduktion infolge seiner eigentümlichen Konstitution das nicht ganz einfache Verhalten des Anthrachinons in erhöhtem Maße. Immerhin liegen die Verhältnisse einfacher als beim Anthrachinonazin, dem sauerstoffreichsten Gliede in der Reihe des Indanthrens,



Flavanthren²⁾,



Anthrachinonazin,

weil Flavanthren an Stelle der im Anthrachinonazin vorhandenen 3 Angriffspunkte für die Reduktion, den beiden Anthrachinonchromophoren und dem Azinchromophor, deren nur 2 aufweist, die beiden Chinonimidchromophore. Dementsprechend wurden gegenüber den 11 bekannten Reduktionsprodukten des Anthrachinonazins³⁾ beim Flavanthren deren bisher nur 7 beobachtet, ein Dihydroflavanthren, zwei Tetrahydroflavanthrene (α - und β -), zwei Hexahydroflavanthrene (α - und β -) und zwei Desoxyderivate des α -Tetrahydroflavanthrens,

¹⁾ IX. Mitteilung. Diese Berichte **40**, 1691 [1907]: VIII. Mitteilung. Diese Berichte **40**, 933 [1907].

²⁾ R. Scholl, diese Berichte **40**, 1691 [1907].

³⁾ Zusammenstellung R. Scholl, diese Berichte **40**, 935 [1907].

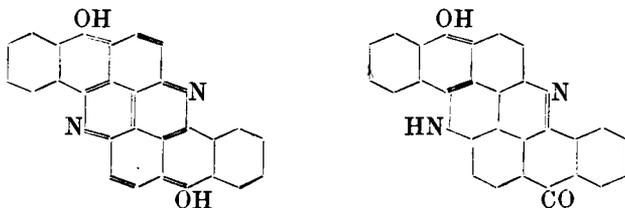
nämlich die sauerstofffreie Stammbase des Farbstoffs, Flavanthrin und ein Flavanthrinol. Dihydro-, α -Tetrahydro-, α -Hexahydroflavanthren, Flavanthrin und Flavanthrinol existieren außerdem in einer hydratisierten Form, worin die Bestandteile des Wassers in sehr fester, atomistischer Bindung enthalten sind. In charakteristischer Weise unterscheiden sich diese Reduktionsprodukte, also auch die sauerstoffhaltigen, vom Flavanthren durch ihre stärker basischen Eigenschaften, die z. B. beim β -Tetrahydroflavanthren noch gegenüber Essigsäure betätigt werden, während Flavanthren selbst von konzentrierter Salzsäure nur in minimalem Betrage angegriffen wird.

α -Hexahydroflavanthren und Flavanthrinol sollen in einer besonderen Mitteilung demnächst behandelt werden.

Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens.

Beim Behandeln von Flavanthren, $C_{28}H_{12}O_2N_2$, mit alkalischem Natriumhydrosulfit bei $60-70^\circ$ entsteht eine luftempfindliche, blaue Küpe. Sie enthält ein Dihydroflavanthren-hydrat, $C_{28}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2O$, von amidphenolartigem Charakter und scheidet es bei Zutritt von Essigsäure als blaugrünen Niederschlag aus. Oberhalb 150° verliert das Hydrat 1 Mol. Wasser und wird in ein grünes Dihydroflavanthren, $C_{28}H_{14}O_2N_2$, verwandelt.

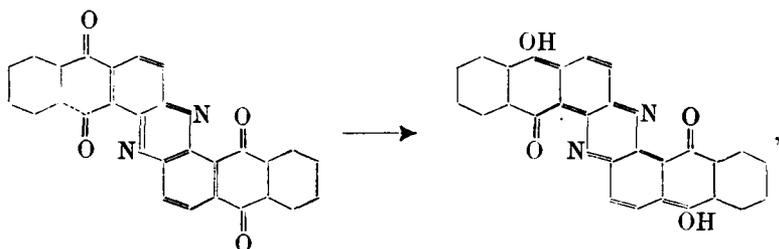
Die Bildung des Dihydroflavanthrenhydrats der blauen Küpe erfolgt offenbar durch Hydratisierung eines entsprechenden Vorläufers, der als erstes Produkt der alkalischen Reduktion zu betrachten ist, des *aci*-Dihydroflavanthrens. Für dieses kommen, wenn man eine Tautomerie der Enamingruppe $C:C, NH$ außer Betracht läßt, folgende Formeln in Frage:



Beide entsprechen dem Phenolcharakter des Dihydroflavanthrenhydrats.

Die symmetrische Formel wäre gleichbedeutend mit der aus Thieles Theorie hergeleiteten Annahme, daß sich die Addition der Wasserstoffe an den Enden eines zwischen den beiden Carbonylen des Flavanthrens konstruierbaren Systems zusammenhängender Doppelbindungen vollzieht. Gegen eine solche Annahme sprechen aber sowohl Gründe allgemeiner als auch besonderer Art.

Da ist zunächst die Analogie des gelben Flavanthrens mit dem grüngelben Anthrachinonazin. Beide enthalten zwei durch 2 Stickstoffatome mit einander verbundene Anthrachinonkomplexe. Beide geben blaue Dihydroverbindungen, Flavanthren das Dihydroflavanthren(hydrat) der blauen Küpe, Anthrachinonazin das Indanthren. In beiden lassen sich Systeme konjugierter Doppelbindungen zwischen den endständigen Carbonylen konstruieren. Angenommen, die Reduktion setze an den Enden eines solchen Systems an, so müßte die Reduktion des Anthrachinonazins zu einem symmetrischen Dienole mit zwei endständigen Hydroxylen führen, z. B.:



d. h. zu einer Formel, die für Indanthren wegen des Fehlens saurer Eigenschaften nicht in Frage kommen kann. Dadurch wird auch für *aci*-Dihydroflavanthren die Dienolformel unwahrscheinlich gemacht.

Gegen diese Formel sprechen aber auch noch Gründe besonderer Art. Dihydroflavanthrenhydrat scheidet sich aus der blauen Küpe als Dinatriumverbindung aus. Diese Verbindung ist indessen kein Hydrat eines Dinatriumdihydroflavanthrens, sie hat vielmehr die Zusammensetzung $C_{23}H_{13}O_2N_2Na \cdot NaOH$, enthält also nur ein Natriumatom in Enolsalz-artiger Bindung, das andere dagegen in Form von angelagertem Natronhydrat, etwa wie der Indigo¹⁾ oder das Anthrachinonazin²⁾ in ihren Additionsverbindungen mit Natronhydrat. In der Lösung der blauen Küpe ist sie in Bezug auf dieses zweite Natrium jedenfalls so gut wie vollkommen hydrolytisch gespalten. Denn sie liefert mit Benzoylchlorid kein Dibenzoylderivat, sondern ein alkaliunlösliches Monobenzoyl-dihydroflavanthren. Auch aus diesem Grunde kann somit die Dienolformel nicht richtig sein.

Damit werden auch die Vermutungen H. Deckers³⁾ hinfällig, falls dieser Autor Indanthren und Flavanthren im Auge gehabt haben sollte.

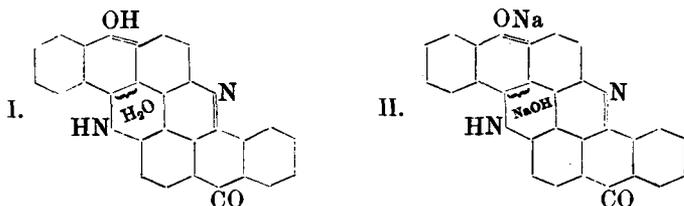
¹⁾ A. Binz, *Ztschr. für angew. Chem.* **29**, 1415 [1906].

²⁾ Scholl, *diese Berichte* **40**, 935, Fußnote 2 [1907].

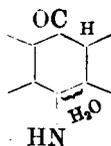
³⁾ *diese Berichte* **39**, 3071 [1906].

Von den beiden für *aci*-Dihydroflavanthren in Betracht gezogenen Formeln bleibt somit nur die Formel mit einseitigem Amidophenolkern bestehen.

Die nächste Frage betrifft die Bindung der Bestandteile des Wassers im *aci*-Dihydroflavanthrenhydrat. Da Flavanthren selbst kein Hydrat bildet, muß die Hydratisierung an dem durch die Reduktion entstandenen Amidophenolkern erfolgt sein. Und zwar kann hierfür, da die Enolgruppe unberührt geblieben sein muß, nur die Enamin-Doppelbindung $C:C.NH$ in Frage kommen. *aci*-Dihydroflavanthrenhydrat und sein Dinatriumderivat sind demnach wie folgt zu formulieren:



Ob auch der freien Verbindung die abgeleitete Formel zukommt, oder ob die Ausscheidung aus der Kuppe mit einer Umlagerung in die Ketoform



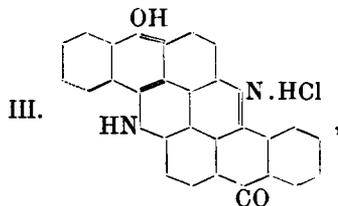
verbunden ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Freies Dihydroflavanthrenhydrat wird von wäßrigem Alkali erst bei gelindem Erwärmen gelöst. Das kann aber durch die Schwerlöslichkeit des Salzes bedingt sein, darf also nicht ohne weiteres zugunsten der Ketoform gedeutet werden. Auch die nur geringe Verschiedenheit in der Farbe der freien (blaugrün) und der alkalisch gelösten Verbindung (blau) läßt keinen sicheren Schluß in dieser Richtung zu. Und das nämliche gilt für das freie nichthydratische Dihydroflavanthren. Immerhin sprechen die Erscheinungen, welche beim β -Tetrahydroflavanthren beobachtet wurden, zugunsten der Annahme, daß auch in der Dihydratreihe die freien Verbindungen der Ketoform entsprechen.

Wie schon eingangs erwähnt, zeigen die reduzierten Flavanthrene wesentlich stärkere basische Eigenschaften als Flavanthren selbst. So wird Dihydroflavanthrenhydrat durch Übergießen mit Salzsäure in ein Chlorhydrat verwandelt, während Flavanthren hierbei so gut wie unberührt bleibt. An welchen der beiden Stickstoffe in diesem Chlor-

hydrat der Chlorwasserstoff gebunden ist, läßt sich unschwer entscheiden. Die Schwäche der basischen Eigenschaften des Flavanthrens ist nicht durch die Zugehörigkeit seiner Stickstoffatome zur Chinonimidgruppe, sondern zur β -Amidoanthrachinongruppe bedingt. Denn während z. B. 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid ¹⁾ in verdünnter Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur leicht in Lösung geht, wird β -Amidoanthrachinon davon so gut wie gar nicht angegriffen.



Also kann die Verstärkung der basischen Natur durch Reduktion des Flavanthrens zum Dihydroflavanthren nur darauf beruhen, daß das eine der beiden Stickstoffatome seinen Charakter als β -Amidoanthrachinon-Stickstoff verloren hat. Es ist dies der Stickstoff, der bei der Reduktion nicht direkt in Mitleidenschaft gezogen worden ist. Dem Chlorhydrat ist demnach folgende Formel zuzuschreiben:



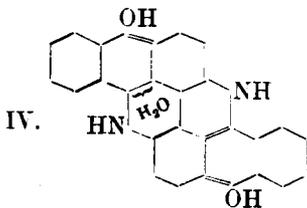
wobei hinsichtlich der Frage, ob Enol- oder Ketostruktur auf das beim freien Dihydroflavanthrenhydrat Gesagte und hinsichtlich der Frage, ob Hydrat oder nicht, auf die Bemerkungen im experimentellen Teile verwiesen wird.

Von den eingangs erwähnten Tetrahydroflavanthrenen entsteht das eine, die nur als Hydrat nachgewiesene α -Verbindung, aus Flavanthren mit Zinkstaub und Natronlauge im wasserstoffgefüllten Raum über die Vorstufe der blauen Küpe in Form einer braunen Küpe, das andere, die kein Hydrat bildende β -Verbindung, aus Flavanthren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei etwa 170°. Während die α -Verbindung der braunen Küpe äußerst luftempfindlich ist, viel luftempfindlicher als das Dihydroflavanthrenhydrat der blauen

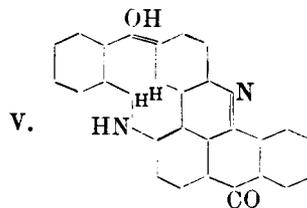
¹⁾ Scholl und Parthey, diese Berichte 39, 1201 [1906].

Küpe, und in freier Form wegen ihrer hohen Wasserstoffspannung überhaupt nicht festgehalten werden konnte, da sie sofort in Dihydroflavanthrenhydrat übergeht, wird die β -Verbindung in der roten — gleich den Küpen stark tingierenden — Lösung, die sie mit Alkalilauge gibt, an der Luft nur langsam — im Verlaufe von Stunden und Tagen — oxydiert, und ist in freier Form jahrelang luftbeständig.

Aus der Tatsache, daß α -Tetrahydroflavanthrenhydrat, sobald man seine alkalische Lösung ansäuert, in Dihydroflavanthrenhydrat übergeht und als solches ausgeschieden wird, muß man schließen, daß der reduzierte und zugleich »hydratisierte« Kern des letzteren unverändert darin enthalten ist. Wäre dem nicht so, wäre das zweite Wasserstoffatompaar an diesen selben Kern addiert worden, wofür ja nur die Äthylenbindung der Enolgruppe in Frage kommen könnte, dann könnte α -Tetrahydroflavanthrenhydrat keine Säure mehr sein. Die Reduktion von der Di- zur Tetrahydroverbindung muß daher an dem zweiten Anthrachinonimidkerne angesetzt haben. Dadurch wird eine neue orthochinoide Gruppe erzeugt, welche die Luftempfindlichkeit bedeutend erhöht. Anders bei dem kein Hydrat bildenden β -Tetrahydroflavanthren. Die Addition des zweiten Wasserstoffatompaares hat hier die Eigenschaft, ein Hydrat zu bilden, zum Verschwinden gebracht. Das nötigt zu der Annahme, daß diese Addition an derselben Stelle erfolgt, an die im Dihydroflavanthrenhydrat die Bestandteile des Wassers gebunden sind. Durch diese Gruppierung offenbar wird der Sättigungsgrad und damit die Widerstandsfähigkeit gegen Luftsauerstoff im Vergleich mit Dihydroflavanthrenhydrat erhöht.



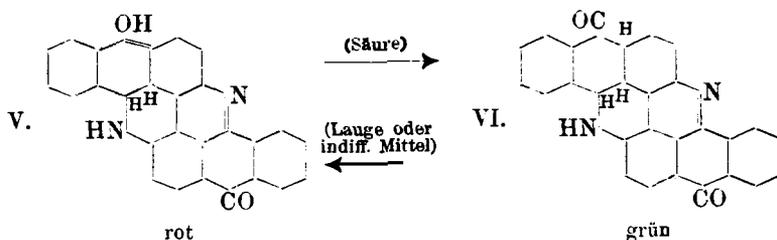
α -Tetrahydroflavanthrenhydrat



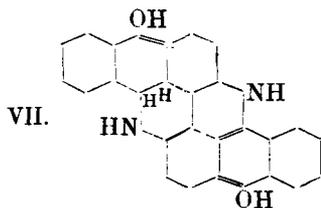
β -Tetrahydroflavanthren.

Auch diese Formeln gelten nur für die in den alkalischen Lösungen enthaltenen Enole. Das freie α -Tetrahydroflavanthrenhydrat ist, wie schon erwähnt, wegen seiner Unbeständigkeit nicht bekannt, wohl aber das freie, recht beständige β -Tetrahydroflavanthren. Es scheidet sich, wenn man seine rote, alkalische Lösung ansäuert, als grüner Niederschlag aus. Der Farbenwechsel ist vermutlich bedingt durch Umlagerung der Enolform in die Ketoform, die sich beim Lösen in

Alkalien und vielleicht auch in indifferenten organischen Mitteln¹⁾ wieder enolisiert:



Wird die rote alkalische Lösung des β -Tetrahydroflavanthrens mit Zinkstaub behandelt, so entsteht eine gelbe Küpe von so großer Luftempfindlichkeit, daß sie fast ebenso leicht und rasch wieder in die rote Lösung des β -Tetrahydroflavanthrens übergeht, wie die braune Küpe des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats in die blaue des Dihydroflavanthrenhydrats. Die neue Küpe enthält also offenbar ein — von uns nicht isoliertes — als β -Hexahydroflavanthren bezeichnetes²⁾ Produkt $C_{26}H_{16}O_2N_2$, dessen Konstitution aus der des β -Tetrahydroflavanthrens in derselben Weise abgeleitet werden muß, wie die des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats aus der des Dihydroflavanthrenhydrats oder des Tetrahydroindanthrens aus der des Dihydroindanthrens, also durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht wird:



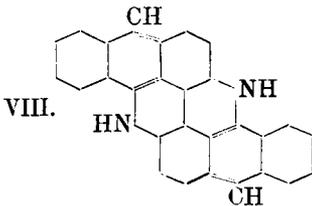
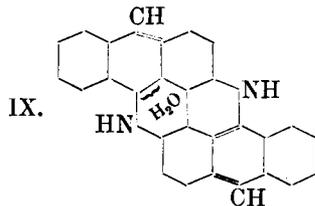
In freiem Zustande ist dieses Reduktionsprodukt wahrscheinlich ebenso wenig beständig wie α -Tetrahydroflavanthrenhydrat oder Tetra-

¹⁾ Es ist bemerkenswert, daß die Lösungen in organischen Mitteln, die in dickerer Schicht durchgängig rot sind, in dünnerer Schicht bisweilen, z. B. in Anilin und Chinolin, grün erscheinen. Diese Erscheinung ist wohlbekannt, man denke z. B. an Chlorophyll oder Chromalaun. Vergl. auch W. Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chemie 14 [1904].

²⁾ Im Gegensatz zu dem später zu beschreibenden α -Isomeren.

hydroindanthren¹⁾ und wird vermutlich wie diese aus seiner alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt, sofort in das um 2 Wasserstoffe ärmere Reduktionsprodukt, hier β -Tetrahydroflavanthren, verwandelt.

Als letztes Reduktionsprodukt des Flavanthrens erhält man mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 210° eine Verbindung $C_{28}H_{18}ON_2$, die beim Erhitzen für sich über 200° 1 Mol. Wasser verliert und in die dem *meso*-Anthramin entsprechende Muttersubstanz des Farbstoffs, die als Flavanthrin bezeichnete braune Stammbase $C_{28}H_{16}N_2$ übergeht. Von den für diese Base in Betracht kommenden Formeln nehme ich aus Analogiegründen die dem *meso*-Anthramin entsprechende an, die sie als ein Desoxyderivat des α -Tetrahydroflavanthrens darstellt. Mit diesem und dem *aci*-Dihydroflavanthren teilt sie die Eigenschaft, ein Hydrat zu bilden. Und da anzunehmen ist, daß die Hydratbildung bei allen drei Verbindungen auf dieselbe Ursache zurückzuführen sei, dürften auch im Flavanthrinhydrat die Bestandteile des Wassers an das Äthylen einer Enamingruppe des Flavanthrins gebunden sein.

Flavanthrin²⁾

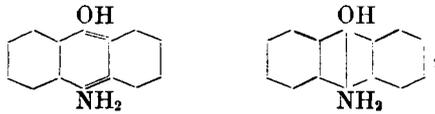
Flavanthrinhydrat

Die Konstitutionsformeln der Reduktionsprodukte des Flavanthrens wurden entwickelt unter Zugrundelegung der Annahme von der orthochinoiden Struktur des Anthracens. Bildungsweise und Eigenschaften der Reduktionsprodukte mit Säurecharakter lassen sich überhaupt nur von diesem Standpunkte aus in ungezwungener Weise erklären.

¹⁾ Scholl, Steinkopf und Kabacznik, diese Berichte **40**, 393 [1907]. Als Ursache für das dort erwähnte Verhalten der braunen Indanthrenküpe beim Versetzen mit Essigsäure kommt nach meiner jetzigen Überzeugung nur in Frage, daß Tetrahydroindanthren, aus der braunen Küpe in Freiheit gesetzt, sofort in Dihydroindanthren übergeht.

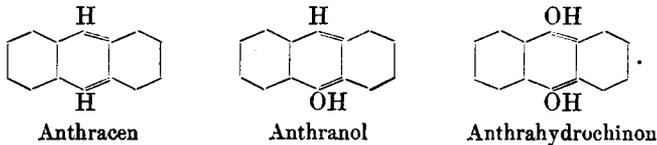
²⁾ Der Farbstoff selbst könnte danach bezeichnet werden als Diketoflavanthrin oder Flavanthrindion. Der seiner Keton- bzw. Chinonimidnatur nicht entsprechende Name Flavanthren ist aus der Technik übernommen.

Von den beiden möglichen Formulierungen des dem *aci*-Dihydroflavanthren zugrunde liegenden, unbekanntem *meso*-Anthramidophenols,



läßt nur die orthochinoide asymmetrische Additionen von H_2O und $2H$ an Nachbarkohlenstoffatomen des mittelständigen Ringes zu. Nur mit dieser Formulierung läßt sich also verstehen, daß bei solchen Additionen der Säurecharakter des *aci*-Dihydroflavanthrens erhalten bleiben kann, wie es der Fall ist bei der Bildung des Dihydroflavanthrenhydrats, α -Tetrahydroflavanthrenhydrats und β -Tetrahydroflavanthrens.

Dieser Umstand ist ein neues starkes Argument zugunsten der oben erwähnten auch von anderer Seite wiederholt befürworteten¹⁾ Annahme orthochinoider Formeln für Anthracen und seine Substitutionsprodukte, z. B. Anthranol und Anthrahydrochinon,

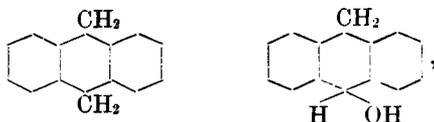


Diese Formeln sind auch in anderer Hinsicht ein besserer Ausdruck für das Verhalten der Verbindungen als die üblichen Formeln mit *meso-p*-Bindung. Das gilt insbesondere im Hinblick auf die farbige Natur vieler einfacher Anthracenderivate, die z. B. bei den halogenierten Anthracenen und den Anthracensulfosäuren, bei den Phenyl- und Nitroanthracenen, bei den Anthrolen und Anthraminen²⁾, den Anthranolen und Anthrahydrochinonen, bei den letzteren besonders deutlich in der intensiv roten Farbe ihrer alkalischen Lösungen zutage tritt. Es gilt auch im Hinblick auf den Säurecharakter der Anthranole und Anthrahydrochinone, der in den chinoiden Formeln unzweideutig durch die Enolgruppe, in den Formeln mit *p*-Bindung aber überhaupt nicht zum Ausdruck gebracht wird.

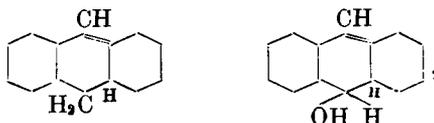
¹⁾ Armstrong, Proc. Chem. Soc. **1890**, 101; Kehrman, diese Berichte **27**, 3348 [1894]; Hinsberg, Ann. d. Chem. **319**, 282 [1901]; diese Berichte **38**, 2800 [1905].

²⁾ Vergl. Scholl diese Berichte **40**, 935 [1907].

Die Überlegenheit der chinoiden Formeln gibt sich aber selbst auf dem Gebiete des Dihydroanthracens und Dihydroanthranols,



zu erkennen, für welches beide Anthracenformeln a priori gleichwertig erscheinen. Es liegen nämlich in der farbigen Natur von Hydroxyl- und Aminoderivaten des Dihydroanthracens und Dihydroanthranols¹⁾ Anzeichen vor, daß solche Verbindungen auch in »äthenoiden« Formen, zurückführbar auf die Grundformen,



auftreten können, mit anderen Worten, daß die Addition von Wasserstoff auch an einfache Anthracen- und Anthranolderivate unter Umständen asymmetrisch an ein Paar benachbarter Kohlenstoffatome des mittelständigen Ringes muß erfolgen können. Solche Derivate des Dihydroanthranols, das bekanntlich leicht unter Abgabe einer Molekel Wasser in Anthracen übergeht, würden hierdurch in direkte Analogie treten zum Flavanthrinhydrat.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens.

Flavanthren bildet lauter farbige Reduktionsprodukte, erstens eine Reihe von zum Teil unter Vertiefung²⁾ der Farbe entstehenden

¹⁾ Zu den gefärbten Dihydroanthracenen gehören z. B. Dihydro- α -anthrol und sein Acetylderivat (Pleus, diese Berichte **35**, 2926 [1902]), Acetyl- und Benzoyldihydro- β -anthrol (Bamberger, Hoffmann, diese Berichte **26**, 3069 [1893]), Amidomethylantracenbihydrür (Römer, diese Berichte **16**, 1633 [1883]), sämtlich gelb; zu den gefärbten Dihydroanthranolen 1-Oxydihydroanthranol und seine Acetylderivate (Liebermann, Giesel, Ann. d. Chem. **212**, 15 [1882], Pleus, diese Berichte **35**, 2925 [1902]), 1,5-Dioxydihydroanthranol und sein Acetylderivat (Pleus, diese Berichte **35**, 2927 [1902]), sämtlich gelb, sowie das in Substanz rotgelbe, in alkalischer Lösung gelbe Hydrochinizarol (Liebermann, Giesel a. a. O.; Pleus, diese Berichte **35**, 2923 [1902]) und sein gelbes Triacetylderivat.

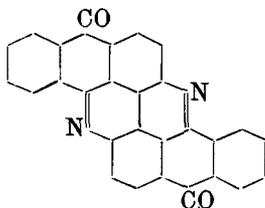
²⁾ Vergl. M. Schütze, Ztschr. für phys. Chem. **9**, 114 (1892).

*Chromohydroverbindungen*¹⁾, zweitens das Flavanthrin bzw. dessen Hydrat. Diese Produkte und ihre Farbe sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

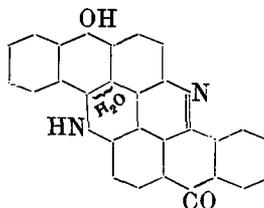
	Eigenfarbe	Farbe der alkalischen Lösung
Flavanthren	gelb ²⁾	—
Dihydroflavanthrenhydrat	blaugrün	blau
Dihydroflavanthren	grün	—
α -Tetrahydroflavanthrenhydrat	—	braun
β -Tetrahydroflavanthren	grün	rot
β -Hexahydroflavanthren	—	gelb
Flavanthrinhydrat	olivbraun	—
Flavanthrin	braun	—

Für den Vergleich der Farben des Flavanthrens mit denen seiner Reduktionsprodukte eignen sich letztere am besten in Form ihrer alkalischen Lösungen, weil man es in diesem Falle mit Verbindungen zu tun hat, deren Konstitution wegen ihrer Enolnatur mit größerer Sicherheit bestimmt ist als die der freien, vielleicht zum Teil pseudoaziden Formen, — und weil außerdem das in freier Form unbekanntes α -Tetrahydroflavanthrenhydrat und β -Hexahydroflavanthren in diesem Falle mit zum Vergleich herangezogen werden können.

Betrachtet man zunächst den Farbenwechsel beim Übergang des Flavanthrens in die das Dihydroflavanthrenhydrat enthaltende blaue Kuppe, so erhebt sich die Frage, ob diese Vertiefung derselben Ursache



Flavanthren (gelb).



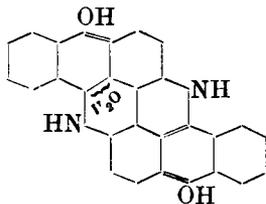
Dihydroflavanthrenhydrat
(in Natronlauge blau).

zuzuschreiben sei, wie beim Übergang des Anthrachinons in die rote alkalische Lösung des Anthrahydrochinons. Die Frage ist zu ver-

¹⁾ Scholl, diese Berichte **40**, 935 [1907].

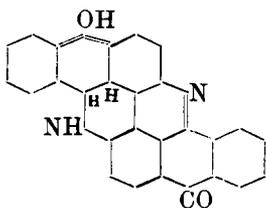
²⁾ Die Färbungen der Pflanzenfaser sind gelb, die freie Substanz ist braungelb.

neinen. Denn wenn man den Vorgang der Reduktion des Flavanthrens zum Dihydroflavanthrenhydrat an dem unberührt gebliebenen Anthrachinonimidkern des letzteren wiederholt, was zur Bildung des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats führt, so tritt keine erneute Vertiefung

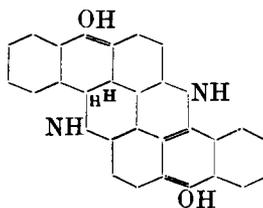


α -Tetrahydroflavanthrenhydrat (in Natronlauge braun).

der Farbe ein, sondern im Gegenteil eine Erhöhung von blau nach braun. Dieser Farbenwechsel von gelb über blau nach braun und ebenso jener beim Übergang des Flavanthrens über die rote, alkalische Lösung des β -Tetrahydroflavanthrens in die gelbe Küpe des β -Hexa-



β -Tetrahydroflavanthren
(in Natronlauge rot).



β -Hexahydroflavanthren
(in Natronlauge gelb).

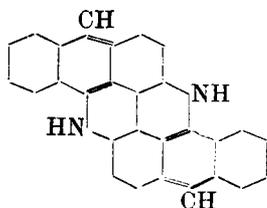
hydroflavanthrens erinnert dagegen an die Farbenveränderungen bei der Reduktion des grüngelben Anthrachinonazins. Dieses geht bei der Reduktion über das blaue Indanthren und die blaue Küpe des Dihydroindanthrens in die braune Küpe des Tetrahydroindanthrens über. Diese Farbenwandlung und viele andere namhaft gemachte analoge Erscheinungen wurden seinerzeit in dem Satze zusammengefaßt¹⁾: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert oder — nach der zweckmäßigen allgemeineren Fassung von Willstätter und Kalb²⁾ — verändert 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.« Flavanthren und seine Hydrover-

¹⁾ R. Scholl, diese Berichte **36**, 3426 [1903]; **40**, 933 [1907].

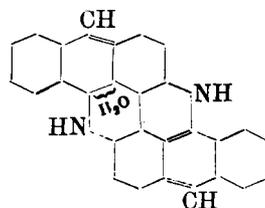
²⁾ Diese Berichte **37**, 3763 [1904].

bindungen bilden eines der prägnantesten Beispiele für diesen Satz¹⁾. Flavanthren weist zwei Anthrachinonimidchromophore auf. Durch die Addition zweier Wasserstoffe und einer Molekel Wasser an den einen dieser Kerne und die damit verbundene Herstellung der auxochromen Amidogruppe wird sein Gelbbraun zu blau vertieft. Durch die Ersetzung des addierten Wassers durch zwei weitere Wasserstoffe an demselben Kerne — Bildung der roten Lösung des β -Tetrahydroflavanthrens — tritt zwar dem Dihydroflavanthrenhydrat gegenüber eine Erhöhung der Farbe ein, eine Vertiefung gegenüber dem Flavanthren bleibt aber mit ihren Ursachen bestehen. Wird dagegen auch der zweite Anthrachinonimidkern hydriert unter Bildung des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats und β -Hexahydroflavanthrens, dann springt die Farbe wieder zu der des Flavanthrens hinauf.

Was schließlich die Farben des Flavanthrin (braun) und Flavanthrinhydrats (olivbraun) betrifft,



Flavanthrin.



Flavanthrinhydrat.

so entsprechen diese durchaus dem Umstande, daß beide Verbindungen gewissermaßen hochsubstituierte Kombinationen von β -Anthramin (gelb) mit *meso*-Anthramin (goldgelb) darstellen. Beide Verbindungen sind neue Belege für die chromophore, daher orthochinoide Natur des Anthracens.

Experimentelles.

(Von R. Scholl und Karl Holdermann.)

Dihydro-flavanthren-hydrat (Formel I).

Flavanthren²⁾ wird durch Erwärmen sowohl mit alkalischer Hydrosulfidlösung als auch mit Natronlauge und wenig Zinkstaub in eine blaue Küpe verwandelt, die an der Luft alsbald wieder Flavanthren ausscheidet. Bei dieser Rückoxydation tritt bei der Zinkstaubküpe

¹⁾ Schöne Bestätigungen finden sich auch in der Arbeit von Willstätter und Moore über Anilinschwarz. Diese Berichte 40, 2665 [1907].

²⁾ Benutzt wurde wie überall im Folgenden das krystallinische, aus β -Amidoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol erhaltene Produkt.

eine violettrote Zwischenfarbe auf, bedingt durch kleine Mengen des später zu beschreibenden α -Hexahydroflavanthrenhydrats, das viel langsamer zu Flavanthren zurückoxydiert wird als Dihydroflavanthrenhydrat.

5 g Flavanthren wurden in 330 g Wasser suspendiert, mit 50 g 25-prozentiger Natronlauge und 170 g¹⁾ Natriumhydrosulfitlösung vom spez. Gewicht 1.074 $\frac{1}{2}$ Stunde bei 60—65° geküpt und die Küpe in einen geschlossenen, von Wasserstoff durchströmten Kolben filtriert. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert nach einigen Stunden die Dinatriumverbindung des Dihydroflavanthrenhydrats. Diese wurde durch rasches Absaugen von der Mutterlauge getrennt, dann sofort wieder in dem wasserstoffgefüllten Kolben mit 300 g Wasser und 50 g 2-n. Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen Natriumhydrosulfit bei 50—60° in Lösung gebracht, und nun durch Einfließenlassen von Eisessig das Dihydroflavanthrenhydrat ausgefällt. Der blaugrüne, flockige Niederschlag wurde durch Abnutschen rasch von der Mutterlauge befreit und gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, wobei er krystallinische Beschaffenheit und zugleich dunklere Farbe mit Kupferglanz annahm. Für die Analyse wurde er in einem von trockenem Wasserstoff durchströmten Schwefelsäure-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur auf konstantes Gewicht gebracht, wozu 8 Tage erforderlich waren.

0.1719 g Sbst.: 0.4916 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 756 mm).

C₂₈H₁₆O₃N₂. Ber. C 78.51, H 3.74, N 6.54.

Gef. » 78.00, » 3.77, » 5.95.

Trocknes Dihydroflavanthrenhydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig luftbeständig, bei 100° wird es dagegen alsbald zu Flavanthren oxydiert, desgleichen in feuchtem Zustande schon im Verlauf weniger Stunden. Besonders luftempfindlich ist es in gelöster Form, insbesondere bei Gegenwart alkalischer Mittel. In kaltem Cumol löst es sich schwer mit grüner Farbe und scheidet sich bei 50—60° als Flavanthren wieder aus. Viel oxydabler ist die Lösung in Pyridin, von dem es auch in der Hitze schwer mit blauer Farbe aufgenommen wird. Etwas leichter löslich ist es, gleichfalls blau, in Chinolin. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei gelindem Erwärmen wieder zu der blauen Küpe, die an der Luft sofort Flavanthren abscheidet. In siedendem alkoholischem Kali ist es dagegen luftbeständig, da dieses Mittel der Oxydation entgegenwirkt und selbst Flavanthren langsam zu der blauen Küpe reduziert. Recht

¹⁾ Dieser große Überschuß wurde angewandt, um die oxydierende Wirkung der Luft unschädlich zu machen.

luftbeständig ist es ferner bei Gegenwart starker Mineralsäuren, durch die es leicht in Salze verwandelt wird. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit grasgrüner Farbe gelöst.

Dinatrium-Dihydro-flavanthren-hydrat (Formel II).

Das in dem vorangehenden Versuche aus der erkalteten Küpenlösung im wasserstoffgefüllten Kolben auskrystallisierte Natriumsalz bildet ein voluminöses Haufwerk verfilzter, bronzeglänzender, kleiner Nadeln. Es wurde auf einem Saugtrichter unter Abhaltung der Luft durch übergeleitete Kohlensäure¹⁾ von der Mutterlauge möglichst rasch befreit, kurz auf Ton abgepreßt, und das Verhältnis von Natrium zu Dihydroflavanthrenhydrat bzw. dem dieser Säure entsprechenden Flavanthren bestimmt

Ein beliebiger Teil des nur noch schwach feuchten Niederschlages wurde zu diesem Zweck mit Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kurz zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Dihydroflavanthrenhydrat abfiltriert, dieses gründlich mit heißem Wasser nachgewaschen und der Filtrückstand durch Trocknen an der Luft bei 100° als Flavanthren, das Natrium im Filtrate als Sulfat bestimmt. Bei Verwendung zweier verschiedener Küpen für die Analyse wurden übereinstimmende Werte erhalten, bei der ersten 0.1882 g Flavanthren und 0.0738 g Na₂SO₄, bei der zweiten 0.1499 g Flavanthren und 0.0586 g Na₂SO₄, d. i. in Prozenten auf Dinatriumdihydroflavanthrenhydrat bezogen:

C₇₈H₁₃O₂N₂Na. NaOH. Ber. Na 9.74. Gef. Na 10.97, 10.95.

Das Zuviel an gefundenem Natrium ist darauf zurückzuführen, daß das Salz nicht ausgewaschen werden durfte und deshalb etwas Natrium in Form von Natriumhydroxyd und in Salzform aus dem Hydrosulfit zurückhielt.

Die in trockenem Zustand verhältnismäßig luftbeständige Dinatriumverbindung bildet mit Wasser oder Alkohol an der Luft sofort Flavanthren, nicht dagegen in siedendem alkoholischem Kali aus oben angeführtem Grunde.

Dihydro-flavanthren, C₇₈H₁₄O₂N₂.

Dihydroflavanthrenhydrat beginnt bei 110—120° im Kohlensäurestrom Wasser abzuspalten. Die Reaktion ist aber selbst nach mehrtägigem Erhitzen auf diese Temperatur noch nicht beendet, wohl dagegen binnen weniger Stunden bei 150—170°.

0.4458 g Subst. verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 170° 0.0175 g H₂O.

C₇₈H₁₄O₂N₂.H₂O. Ber. H₂O 4.20. Gef. H₂O 3.93.

¹⁾ Das Salz konnte hierbei infolge des großen Überschusses an Natronlauge nicht zersetzt werden.

Der Rückstand besteht aus dem nichthydratischen Dihydroflavanthren.

0.1760 g Subst.: 0.5249 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1892 g Subst.: 10 ccm N (16°, 756 mm).

C₂₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 81.95, H 3.41, N 6.83.
Gef. » 81.33, » 3.36, » 6.09.

Dies bildet ein grünes Pulver, das, viel luftbeständiger als Dihydroflavanthrenhydrat, erst nach mehrtägigem Liegen an der Luft ganz in Flavanthren zurückverwandelt ist. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei gelindem Erwärmen wieder zu der blauen Küpe des Dihydroflavanthrenhydrats; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit grasgrüner Farbe auf, die bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure sofort in orangegelb umschlägt.

Im wesentlichen auch aus Dihydroflavanthren besteht das Produkt, welches man aus Flavanthren durch 9-stündiges Erhitzen mit 15 Teilen Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 0.25 Teilen rotem Phosphor auf 125°, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser, Aufkochen mit verdünntem Natriumcarbonat und Nachwaschen mit Essigsäure, Alkohol und Äther erhält. Als Beimengung enthält dieses Produkt anscheinend kleine Mengen von β -Tetrahydroflavanthren.

Offenbar auf der Bildung von Dihydroflavanthren durch die Reduktionswirkung der Faser beruht ferner der Farbenumschlag von gelb in grün, den mit Flavanthren gefärbte Baumwolle bei stärkster Sonnenstrahlung — mit Flavanthren gefärbter Luftballon in einigen Tausend Metern Höhe¹⁾ — erleidet. Im Dunkeln wird die ursprüngliche Farbe durch den Luftsauerstoff alsbald wieder hergestellt.

Salzsaures Salz (Formel III).

Dihydroflavanthrenhydrat wird durch starke Mineralsäuren in Salze übergeführt, in denen man die Säure, angesichts der sehr schwach basischen Eigenschaften des Flavanthrens selbst, am β -Stickstoff des hydrierten Amidoanthrachinonkerns anzunehmen hat (siehe im theoretischen Teil).

Das salzsaure Salz wurde durch kurzes Erwärmen des Dihydroflavanthrenhydrats mit konzentrierter Salzsäure — Übergang der blaugrünen Farbe in grün —, Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 100° im Kohlensäurestrom hergestellt, und entspricht so zubereitet anscheinend der nichthydratischen Form.

¹⁾ Vergl. Scholl, diese Berichte 40, 1692 [1907].

0.1034 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 0.0322 g AgCl.

C₂₃H₁₅O₂N₂Cl. Ber. C 75.25, H 3.36, Cl 7.95.
Gef. » 75.51, » 3.62, » 6.10.

Bei dem auffallend niedrigen Werte des gefundenen Chlors ist es aber nicht ausgeschlossen, daß das Salz aus dem Chlorid des Dihydroflavanthrenhydrats mit einer Beimengung von Flavanthren bestand.

O-Benzoyl-dihydroflavanthren.

Die filtrierte blaue Flavanthrenküpe (aus 10 g Flavanthren, 300 g Wasser, 50 g 25-prozentiger Natronlauge und 130 ccm Natriumhydro-sulfidlösung vom spez. Gew. 1.085) wurde im geschlossenen Kolben im Wasserstoffstrom bei 30° abwechselnd mit Benzoylchlorid und 25-prozentiger Natronlauge behandelt, bis auch bei überschüssigem Natron die blaue Lösungsfarbe verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Rückstand zur Entfernung braunrot löslicher Verunreinigungen mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Das Rohprodukt (12.5 g) stellt ein schwarzbraunes Pulver dar. Es wurde in siedendem Benzol oder Toluol gelöst und durch Zusatz von viel Ligroin zu diesen vorher konzentrierten Lösungen als rotbraunes Pulver in reinerer Form wieder ausgefällt, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden.

0.1280 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 756 mm).

C₃₅H₁₉O₃N₂ Ber. C 81.71, H 3.50, N 5.44.
Gef. » 80.92, » 3.75, » 5.23.

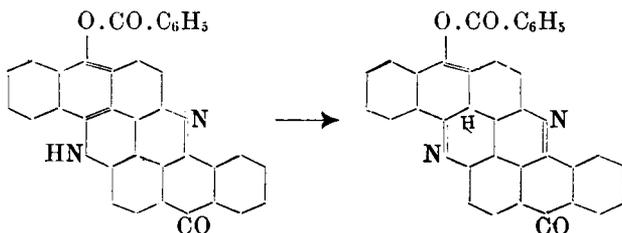
Bei etwa 205° färbt sich die Verbindung dunkler und schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Sie ist unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, verhältnismäßig leicht in Benzolkohlenwasserstoffen mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit grüner Farbe auf, die durch konzentrierte Salpetersäure sofort orangerot wird. Sie ist unlöslich in wäßrigem und alkoholischem Alkali, wird aber durch siedendes, alkoholisches Kali langsam unter Rückbildung der blauen Küpe verseift.

Zur Bestimmung der Zahl der Benzoylreste wurden 0.0936 g Substanz mit einer Lösung von 1.5 g Ätzkali in 10 ccm Methylalkohol durch 24-stündiges Erhitzen auf 150° verseift. Der Rohrinhalt, eine tiefblaue Lösung, wurde mit Wasser herausgespült, worauf alsbald Entfärbung unter Abscheidung von Flavanthren eintrat. Es wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet: 0.0704 g Flavanthren. Das Filtrat mit dem benzoesauren Kalium wurde nach starkem Eindampfen ange-

säuert, erschöpfend ausgeäthert und die getrocknete, ätherische Lösung über Schwefelsäure eingedunstet: 0.0194 g Benzoesäure.

$C_{35}H_{18}O_3N_2$. Ber. Flavanthren 79.3, Benzoesäure 23.7.
Gef. » 75.2, » 20.7.

Wegen ihrer Unlöslichkeit in wäßriger und alkoholischer Natronlauge muß die Verbindung das Benzoyl am Sauerstoff enthalten. Der mit der Benzoylierung verbundene Farbenwechsel von blau nach rotbraun erinnert an ähnliche Erscheinungen, z. B. auf dem Indigogebiet. Diacetylintigo¹⁾ ist carminrot, Dibenzoylintigo²⁾ braun. Ob diese chromotropen Acylierungen mit tautomeren Umlagerungen, im vorliegenden Falle etwa durch Übergang der Enamin- in die Ketiminform,



verbunden sind, läßt sich auf Grund der vorhandenen Beobachtungen nicht feststellen.

α -Tetrahydro-flavanthren-hydrat (Formel IV).

Läßt man Flavanthren (1 g) mit Zinkstaub (15 g) und verdünnter Natronlauge (300 g 5-proz.) im wasserstoffgefüllten Kolben bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschwenken auf einander wirken, so wird die Flüssigkeit rasch blau, dann grün (Mischfarbe), nach etwa 5 Stunden olivgrün, nach 24 Stunden braun und enthält nun das Natriumsalz des α -Tetrahydroflavanthrenhydrats. Diese Verbindung hat sich nicht in freier Form gewinnen lassen.

Im Hauptversuch wurden 10 g Flavanthren mit 400 ccm 7.5-prozentiger Natronlauge und 30 g Zinkstaub an der Luft etwa 5 Minuten unter Turbinieren auf 70—80° erhitzt, wodurch der größte Teil des Farbstoffs in Lösung ging, die grüne Flüssigkeit dann von Flavanthren und Zinkstaub in einen wasserstoffdurchströmten Kolben filtriert, wenige Gramm Zinkstaub, sowie 500 g Wasser und 50 g 25-prozentige Natronlauge nachgefüllt und der Kolbeninhalt ohne weitere Wärmezufuhr geschüttelt. Die beim Filtrieren wieder blau gewordene Flüssig-

¹⁾ Liebermann und Dieckhuth, diese Berichte **24**, 4130 [1891].

²⁾ Schwarz, Jahresber. über die Fortschr. d. Chem **1863**, 557.

keit nahm nun alsbald über grünblau, grün und gelbgrün eine braune Farbe an.

Diese braune Küpe enthält der Hauptsache nach α -Tetrahydroflavanthrenhydrat, daneben etwas des später zu beschreibenden α -Hexahydroflavanthrenhydrats. Dem entspricht das Verhalten der Küpe bei der Oxydation. Sie ist außerordentlich luftempfindlich, viel empfindlicher als die blaue Küpe, in die sie bei Luftzutritt unter Auftreten der grünen Zwischenfarbe sofort übergeht. Die so erhaltene blaue Küpe hat aber im Gegensatz zu der blauen Hydrosulfitküpe einen violetten Stich und wird, wenn man sie mit Luft weiter behandelt, nicht entfärbt. Die vom ausgeschiedenen Flavanthren abfiltrierte Flüssigkeit ist vielmehr fuchsinrot und enthält nun das recht luftbeständige α -Hexahydroflavanthrenhydrat.

Läßt man in die braune Küpe im wasserstoffgefüllten Kolben Eisessig einfließen, so entsteht ein grünblauer, sehr voluminöser Niederschlag, der aber kein α -Tetrahydroflavanthrenhydrat mehr enthält, sondern sich bei der Untersuchung als eine Mischung von viel Dihydroflavanthrenhydrat mit wenig α -Hexahydroflavanthrenhydrat erwiesen hat. α -Tetrahydroflavanthrenhydrat ist demnach in freier Form ebenso wenig beständig wie Tetrahydroindanthren, wird vielmehr analog diesem aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt, sofort in das um 2 Wasserstoffe ärmere Dihydroflavanthrenhydrat verwandelt. Um den dem grünblauen Niederschlag beigemengten überschüssigen Zinkstaub in Lösung zu bringen, wurde — ohne daß Vorsichtsmaßregeln zur Abhaltung der Luft weiter nötig waren — der Kolbeninhalt mit einigen Tropfen Platinchloridlösung versetzt, nach beendeter Wasserstoffentwicklung an der Saugpumpe filtriert und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Da er immer noch etwas zinkhaltig war, wurde er zweimal je 20 Minuten lang mit einer siedenden Lösung von 5 g Ätzkali in 370 g Alkohol extrahiert und die vereinigten blauvioletten Lösungen heiß in verdünnte Essigsäure filtriert. Der erhaltene Niederschlag war nun zinkfrei. Er wurde gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und trocknete im Vakuum über Schwefelsäure unter starker Volumenverminderung zu dunklen, metallisch glänzenden Brocken ein, die noch dasselbe Verhalten zeigten wie das zinkhaltige Rohprodukt.

Daß in ihnen ein mit wenig α -Hexahydroflavanthrenhydrat vermengtes Dihydroflavanthrenhydrat vorlag, ging sowohl aus ihrem Verhalten, als auch aus der Analyse hervor. Mit wäßriger Natronlauge gibt das Produkt zuerst eine violette Lösung (Mischfarbe von Blau und Rot), die aber an der Luft, wie die blaue Küpe des Dihydroflavanthrenhydrats, sofort Flavanthren abzuschcheiden beginnt und

nach beendeter Abscheidung ein rotes Filtrat von α -Hexahydroflavanthrenhydrat liefert. In siedendem, alkoholischem Kali löst sich das Produkt mit gleichfalls blauvioletter Mischfarbe. Diese siedende Lösung ist aber einerseits, wie die entsprechende des Dihydroflavanthrenhydrats und aus den dort angeführten Gründen luftbeständig und läßt andererseits in starker, alkoholischer Verdünnung die fuchsinrote Farbe und gelbbraune, bei Wasserzusatz verschwindende Fluoreszenz des α -Hexahydroflavanthrenhydrats sehr deutlich hervortreten.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit grüner Farbe, die bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in orangegebläunt unschlägt.

Dem aus diesem Verhalten des Mischprodukts gezogenen Schluß auf seine Zusammensetzung entsprechen auch die Analysenwerte. Bei zweistündigem Erhitzen der zuvor über Schwefelsäure getrockneten Substanz auf 170° im Kohlensäurestrom entweicht 1 Mol. Wasser.

0.9750 g Sbst.: 0.0428 g H_2O .

$C_{28}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2O$ (Dihydroflavanthrenhydrat).	Ber. H_2O	4.20.
$C_{28}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$ (α -Hexahydroflavanthrenhydrat).	»	» 4.17.
	Gef.	» 4.39.

Die Werte der wasserfreien Substanz liegen nunmehr zwischen denen des Dihydroflavanthrens und α -Hexahydroflavanthrens, aber näher der Dihydroverbindung:

0.1537 g Sbst.: 0.4614 g CO_2 , 0.0525 g H_2O .

$C_{28}H_{14}O_2N_2$.	Ber. C	81.95,	H	3.41.
$C_{28}H_{18}O_2N_2$.	»	» 81.16,	»	4.35.
	Gef.	» 81.87,	»	3.79.

β -Tetrahydro-flavanthren (Formel V resp. VI).

Flavanthren wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter den unten mitgeteilten Bedingungen innerhalb der Temperaturgrenzen 140° und 190° in β -Tetrahydroflavanthren verwandelt. α -Tetrahydroflavanthren(hydrat) kann dabei nicht entstehen, da es, wie schon angegeben, nur bei Gegenwart von Alkalien beständig ist, mit überschüssiger Säure aber sofort in die Dihydroverbindung übergeht. Das Temperatur-Optimum liegt bei 170° . 5 g Flavanthren wurden mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 1 g rotem Phosphor 24 Stdn. auf 170° erhitzt, der feste, braunschwarze Rückstand, bestehend aus einem jodwasserstoffsäuren Salz, von der Mutterlauge befreit und mit Wasser ausgewaschen. Durch Aufkochen mit fünfprozentiger Sodalösung wurde daraus die Base als grüner Niederschlag in Freiheit gesetzt, wieder mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther

ausgewaschen. Die Verbindung enthält kein gebundenes Wasser; für die Analyse wurde sie bei 125° im Kohlensäurestrom getrocknet.

0.1343 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 0.4043 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 9.8 ccm N (14°, 757 mm).

C₂₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 81.55, H 3.88, N 6.80.
Gef. » 81.57, 81.61, » 4.18, 4.08, » 6.60.

Freies β -Tetrahydroflavanthren (Ketoform) ist ein grünes Pulver von grünem Strich, so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur und nur in sehr geringer Menge mit roter Farbe (Enolisierung?) in Anilin und Chinolin. In dünner Schicht erscheinen diese Lösungen grün. In der Hitze löst sich β -Tetrahydroflavanthren in hochsiedenden Mitteln rot und vielfach, z. B. in Naphthalin und namentlich Benzoesäureester, mit leuchtender, fleischfarbener Fluorescenz, wird aber in diesen siedenden Lösungen durch Luftzutritt langsam über Dihydroflavanthren zu Flavanthren oxydiert. Besonders rasch verläuft diese Oxydation, offenbar unter Mitbeteiligung des Lösungsmittels, in siedendem Nitrobenzol. Auch durch Erhitzen für sich über 100° an der Luft wird β -Tetrahydroflavanthren langsam zu Flavanthren oxydiert, bei gewöhnlicher Temperatur ist es dagegen jahrelang luftbeständig.

β -Tetrahydroflavanthren zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter und bildet sowohl mit Säuren, selbst Essigsäure, als auch mit Alkalien — in diesem Falle unter Umlagerung in die Enolform — leicht dissoziierende bzw. hydrolysierbare Salze. Chlorid und Sulfat entstehen mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure als schwarze Niederschläge. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich β -Tetrahydroflavanthren mit violetter, in konzentrierter Salpetersäure mit gelbstichig roter Farbe. Die Existenz des Acetats haben wir nicht an der freien Verbindung, sondern nur an ihren Ausfärbungen nachweisen können.

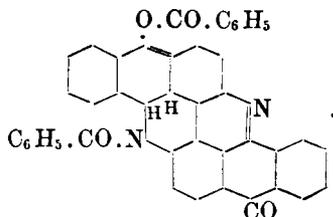
Durch Übergießen mit Kalilauge (1 : 1) wird β -Tetrahydroflavanthren in ein beinahe schwarzes Salz verwandelt. In verdünnten wäßrigen Alkalien geht es dagegen, und zwar mit gelbstichig roter Farbe, in Lösung, leichter in alkoholischen Alkalien mit derselben Farbe, und außerdem rotbrauner Fluorescenz. Säuert man die roten Lösungen mit Essigsäure an, so fällt wieder das grüne β -Tetrahydroflavanthren. Diese Eigenschaft benutzt man, um die Verbindung von alkaliunlöslichen Beimengungen, z. B. Flavanthren oder auch Flavanthrin, zu trennen, falls solche von der Darstellung her beigemischt sein sollten, indem man das Rohprodukt in siedende, verdünnte Natronlauge einträgt und nach wenigen Minuten in verdünnte Essigsäure filtriert. Die alkoholisch-alkalischen Lösungen sind, infolge der

oxydationshemmenden Wirkung des Lösungsmittels, namentlich in der Hitze recht luftbeständig. Bei gewöhnlicher Temperatur färben sie sich bei ein- bis zweitägigem Stehen carmoisinrot infolge von partieller Oxydation und Beimengung von Dihydroflavanthrenhydrat. Die wäßrig-alkalischen Lösungen sind luftempfindlicher und scheiden schon bei gewöhnlicher Temperatur alsbald langsam Flavanthren aus. Dabei tritt keine carmoisinrote Zwischenfarbe auf, da Dihydroflavanthrenhydrat in wäßriger Alkalilauge durch Luftsauerstoff sofort oxydiert wird. Diese Eigenschaft kann zur Trennung des β -Tetrahydroflavanthrens von Dihydroflavanthren bzw. Dihydroflavanthrenhydrat verwendet werden.

Durch alkalisches Ferricyankalium wird β -Tetrahydroflavanthren sofort zu Flavanthren oxydiert.

Der amphotere Charakter des β -Tetrahydroflavanthrens läßt sich besonders deutlich an seinen Färbungen auf Baumwolle erkennen. Die rote alkalische Lösung färbt ungebeizte Baumwolle leicht mit roter Farbe an. Beim Wässern geht das Rot rasch in Grün über (Hydrolyse unter Bildung der Ketoform), das Grün durch verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, in schmutzig violettbraun (Salzbildung), dieses beim Wässern wieder in Grün (Dissoziation).

Dibenzoyl- β -tetrahydroflavanthren,



Dieses Benzoylderivat scheidet sich als citronengelber Niederschlag aus, wenn man eine filtrierte, heiße Lösung von 10 g β -Tetrahydroflavanthren in 250 g Pyridin tropfenweise mit 20 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde filtriert und der aus mikroskopischen, zum Teil gebogenen und büschelartig zusammengelegten Prismen bestehende Rückstand mit Alkohol und Äther gewaschen. Für die Analyse wurde er bei 100° getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.4677 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 7.7 ccm N (21°, 756 mm).

C₄₂H₂₄O₄N₂. Ber. C 81.29, H 3.87, N 4.51.

Gef. » 81.24, » 4.46, » 4.05.

Der Benzoylkörper färbt sich am Lichte oberflächlich bräunlich. Durch Reiben wird er stark elektrisch. Er löst sich ziemlich leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol, in letzterem mit grüner Fluorescenz, und krystallisiert beim Erkalten fast quantitativ wieder aus.

Durch längeres Erhitzen wird die nitrobenzolische Lösung rot, die Substanz dabei anscheinend unter Bildung von β -Tetrahydroflavanthren gespalten und zugleich über Dihydroflavanthren zu Flavanthren oxydiert.

Die Zahl der eingetretenen Benzoylgruppen wurde durch quantitative Verseifung mit alkoholischem Kali bestimmt. 0.3053 g Benzoylkörper $C_{12}H_{24}O_4N_2$ gaben durch 24-stündiges Erhitzen mit 10 ccm 25-prozentigem methylalkoholischem Kali auf 150° , Verdünnen des Rohrinhalts mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure und Trocknen des gut gewaschenen Niederschlags auf gewogenem Filter bei 110° 0.2053 g β -Tetrahydroflavanthren $C_{28}H_{16}O_3N_2$.

$C_{12}H_{24}O_4N_2$. Ber. $C_{28}H_{26}O_3N_2$ 66.4. Gef. 67.24.

β -Hexahydro-flavanthren (Formel VII).

β -Tetrahydroflavanthren wird durch alkalisches Hydrosulfit auch beim Erhitzen nicht verändert. Wird dagegen seine rote alkalische Lösung mit Zinkstaub versetzt, so schlägt die Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb um unter Entstehung einer äußerst luftempfindlichen Küpe, die beim Ausschalten der Zinkstaubwirkung an der Luft sofort wieder in die rote Lösung übergeht. Diese gelbe Küpe enthält, wie aus mehrfachen Analogien zu schließen ist (siehe im theoretischen Teil), ein von uns als β -Verbindung bezeichnetes Hexahydroflavanthren von der im theoretischen Teile angegebenen Konstitution. Versuche, es zu isolieren, haben wir, weil aussichtslos, nicht angestellt.

Flavanthrin-hydrat (Formel IX).

Diese Verbindung erhält man als jodwasserstoffsäures Salz bei zehnstündigem Erhitzen von 5 g Flavanthren mit 40 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 1 g rotem Phosphor auf $207-210^\circ$. Man wäscht den von der Flüssigkeit befreiten Niederschlag mit Wasser und Alkohol aus, kocht zum Freimachen der Base mit verdünnter Sodalösung auf, und wäscht von neuem mit Wasser, Alkohol und Äther. Die lufttrockne Base bildet ein grünlichbraunes Pulver, das siedendes alkoholisches Kali nur blaßrot färbt, β -Tetrahydroflavanthren also nur in Spuren enthalten kann. Die Base ist so gut wie unlöslich in den tiefsiedenden gebräuchlichen Mitteln, von den hochsiedenden wird sie, von Chinolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, von den meisten anderen erst beim Erhitzen mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz gelöst, aber im letzteren Falle zugleich mehr oder weniger rasch anhydriert. Das gilt schon für siedendes Cumol, welches die Substanz zunächst mit gelbroter Farbe und starker grüner Fluorescenz in Lösung nimmt und bei sofortigem Abkühlen im wesentlichen an-

scheinend unverändert als rotbraunes Krystallpulver wieder abscheidet, sie aber schon bei kurzem Kochen anhydriert und zugleich in Form der dunkleren und schwerer löslichen Nadeln des nichthydratischen Flavanthrins ausfallen läßt. Für die Analyse wird das Hydrat, nötigenfalls nach Entfernung beigemengten β -Tetrahydroflavanthrens durch heißes alkoholisches Kali, bei 115° getrocknet. Bei dieser Temperatur verliert es nur das mechanisch anhaftende Wasser.

0.1403 g Sbst.: 0.4336 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 0.4738 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 84.42, H 4.52.
Gef. » 84.28, 84.45, » 4.85, 4.76.

Konzentrierte Salzsäure verwandelt Flavanthrinhydrat sofort in ein unlösliches schwarzes Salz. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, wirkt aber erst nahe ihrem Siedepunkte wasserentziehend unter Bildung des nichthydratischen Flavanthrins, kenntlich am Übergang der Lösungsfarbe von rotviolett über blau in blaugrün. Konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 löst bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei 40 — 50° leicht mit purpurroter Farbe, die beim Kochen in gelbbraun übergeht unter Bildung eines braunen krystallinischen Niederschlages, wahrscheinlich von Flavanthren.

Flavanthrin (Formel VIII).

Flavanthrinhydrat verliert in hochsiedenden indifferenten Mitteln, z. B. Nitrobenzol, oder beim Erhitzen für sich über 200° eine Molekel Wasser und verwandelt sich dabei in das nichthydratische Flavanthrin. Die durch Erhitzen auf 240° gewonnene Substanz wurde durch Umkrystallisieren erst aus siedendem Nitrobenzol (etwa 100 Tle.), dann aus siedendem Anilin gereinigt und dadurch in großen braunen Krystallnadeln mit grün-metallischem Oberflächenglanze erhalten. Für die Analyse wurden diese bei 200° getrocknet.

0.1438 g Sbst.: 0.4650 g CO_2 , 0.0581 g H_2O . — 0.1819 g Sbst.: 11.6 ccm N (25° , 754 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.36.
Gef. » 88.19, » 4.49, » 7.05.

Ihre beträchtliche Löslichkeit und Beständigkeit in siedendem Nitrobenzol — 100 Teile davon lösen 2.5—3 Teile Flavanthrin — ermöglichten die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Zur Verwendung kam reinstes Kahlbaumsches, nochmals fraktioniertes Nitrobenzol aus krystallisiertem Benzol. Als Konstante diente der Biltzsche Wert $K = 50.4^1$).

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 36, 1110 [1903].

0.1575 g Sbst., 21.35 g¹⁾ Nitrobenzol, Erhöhung 0.094⁰²⁾: M = 394.

0.3423 » » 21.35 » » » 0.202⁰²⁾: M = 394.

0.5164 » » 21.35 » » » 0.296⁰²⁾: M = 402.

C₂₆H₁₆N₂. Ber. M = 380. Gef. M im Mittel = 396.

Flavanthrin entsteht ferner, wie nach einer freundlichen Privatmitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik die HHrn. Direktor R. Bohn und Max Kunz beobachtet haben, beim Erhitzen von Flavanthren mit der 8—10-fachen Menge Zinkstaub. Das Flavanthrin destilliert dabei nicht aus dem Zink heraus, sondern muß durch Weglösen des Zinks mit Salzsäure oder durch Auskochen des Pulvers mit organischen Mitteln isoliert werden. Die Ausbeuten an reinem Produkt sind hierbei naturgemäß nicht groß. In glatterer Reaktion erhält man es nach Mitteilung aus derselben Quelle nach Kunz, wenn man Flavanthren mit 1 Teil Zinkstaub in 10 Teilen Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden kocht. Das zinkhaltige Rohprodukt wird wiederholt mit Eisessig ausgekocht, und das Flavanthrin aus diesen Extrakten z. T. durch Auskrystallisierenlassen, z. T. durch Ausfällung mit Wasser isoliert.

Flavanthrin sintert bei etwa 380° und schmilzt bei etwa 390° zu einer dunkelbraunen, metallisch grün glänzenden Flüssigkeit. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau mit braunroter Fluorescenz, in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) bei gewöhnlicher Temperatur grün mit roter Fluorescenz, beim Erhitzen braun, wahrscheinlich unter Bildung von Flavanthren. Sind der Substanz noch kleine Mengen Flavanthrinhydrat beigemischt, so löst sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer, in konzentrierter Salpetersäure mit carmoisinroter Farbe, die bei schwachem Erwärmen in blaviolett übergeht.

Die Rückverwandlung des Flavanthrins in Flavanthren gelingt sehr leicht durch Behandeln der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumbichromat, ohne äußere Wärmezufuhr. Es tritt mäßige Selbsterwärmung ein und bei darauffolgendem Verdünnen mit Wasser fällt das Oxydationsprodukt mit den charakteristischen Eigenschaften des Flavanthrens in rostbraunen Flocken aus.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sind wir für die Überlassung des Ausgangsmaterials für diese Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Graz, Juni 1908.

1) Angewandt 21.55 g, in Rechnung gezogen 21.35 g.

2) Korrigiert nach dem Gradwert des Thermometers bei 200° = 1.053.