

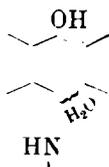
**426. R. Scholl und W. Neovius:**  
**Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.**  
**XI<sup>1)</sup>. Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Juni 1908.)

Bei gelinder Reduktion des Flavanthrens,  $C_{23}H_{12}O_2N_2$ , mit Natriumhydrosulfit bezw. Zinkstaub und Natronlauge entstehen, wie in der letzten Mitteilung u. a. gezeigt worden ist, zwei sehr luftempfindliche Reduktionsprodukte, Dihydro- und  $\alpha$ -Tetrahydroflavanthrenhydrat, von denen das erste in der blauen, das zweite in der braunen Flavanthrenküpe enthalten ist. Diese beiden Verbindungen sind aber nicht die letzten Produkte der alkalischen Reduktion des Flavanthrens, sondern die Vorläufer zweier neuer, bei energiereicherer Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge entstehender durch wundervolle Farben-(Fluoreszenz-)Erscheinungen ihrer Lösungen ausgezeichnete Reduktionsstufen.

Die neuen Verbindungen haben die Zusammensetzung  $C_{23}H_{20}O_3N_2$  und  $C_{23}H_{18}O_2N_2$ . Sie spalten beim Erhitzen gegen  $160^\circ$  1 Molekel Wasser ab, ihre Formeln können also aufgelöst werden in  $C_{23}H_{13}O_2N_2 \cdot H_2O$  und  $C_{23}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$ . In freier Form dunkelblau, sind sie sowohl in hydratischer als auch in nichthydratischer Form mit roter Farbe und prachtvoller Fluoreszenz, die erste schon in wäßrigem, die zweite nur in alkoholischem Alkali löslich. In der Fähigkeit zur Salz- und Hydratbildung entsprechen sie dem aus der blauen Flavanthrenküpe gewonnenen Dihydroflavanthren, enthalten daher aller Wahrscheinlichkeit nach wie dieses in der anhydri-schen Form im Anthrachinonkomplexe einen Amidophenolkern, an den in den hydratischen Formen — bei unberührt bleibender Enolgruppe — die Bestandteile des Wassers gebunden sind:

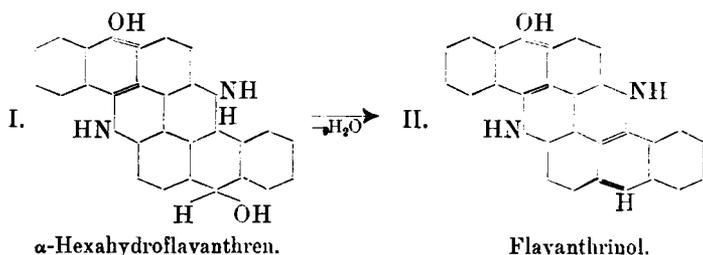


Für das zweite Produkt in der nichthydratischen Form,  $C_{23}H_{16}ON_2$  ergibt sich unter dieser Annahme ohne weiteres als Folge seiner empirischen Zusammensetzung die Strukturformel II, wonach es als Hy-

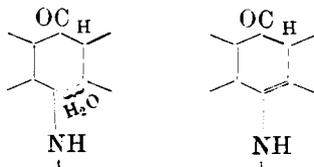
<sup>1)</sup> X. Mitteilung: Diese Berichte **41**, 2304 [1908].

droxylderivat der früher beschriebenen, sauerstofffreien Stammbase Flavanthrin (l. c.) zu betrachten und als *Flavanthrinol* zu bezeichnen ist.

Die Konstitution des ersten Produkts in der nichthydratischen Form,  $C_{28}H_{18}O_2N_2$ , kann dann aus folgenden Beobachtungen abgeleitet werden. Es geht bei der verhältnismäßig hohen Temperatur von  $300^\circ$  im Kohlensäurestrom, indem neuerdings eine Molekel Wasser entweicht, in Flavanthrinol über und läßt sich leichter als dieses zu Flavanthren oxydieren. Dem entspricht die Strukturformel I, wonach es ein Dihydroderivat des  $\alpha$ -Tetrahydroflavanthrens ist und dementsprechend zu bezeichnen als  $\alpha$ -Hexahydroflavanthren.



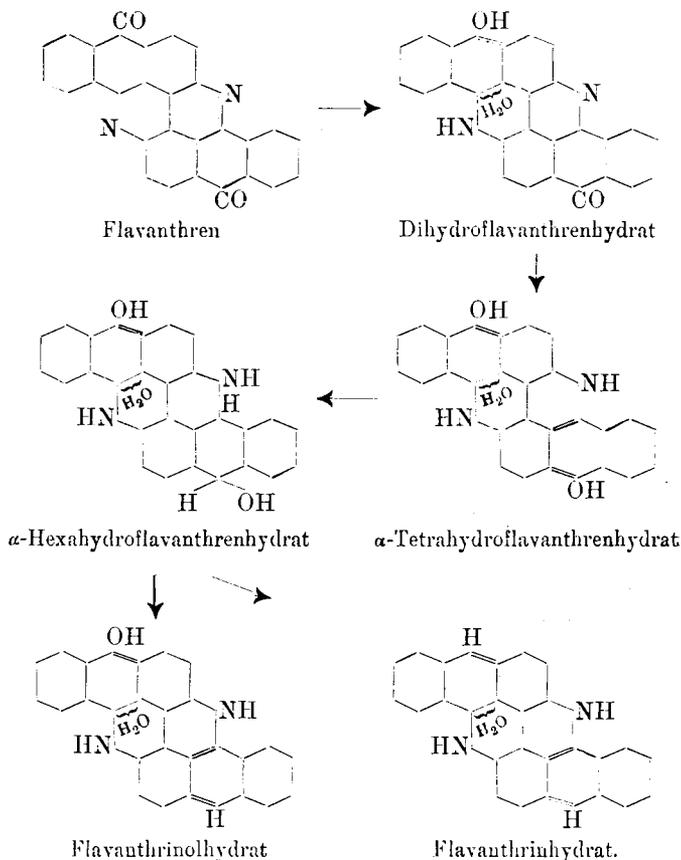
Diese Formeln gelten nur für die in den roten, alkalischen Lösungen vorliegenden aciden Formen des  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrens und Flavanthrinols bzw. ihrer Hydrate, nicht dagegen für die freien, blauen Verbindungen selbst. Aus dem Farbenwechsel bei der Salzbildung, für Flavanthrinol und sein Hydrat insbesondere auch aus dem Umstande, daß Salzbildung nur mittels *alkoholischen* Alkalis erfolgt, ist vielmehr der Schluß zu ziehen, daß die freien hydratischen und nichthydratischen Verbindungen der Ketoform entsprechen:



Wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, wird  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrat durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge im Wasserstoffstrom bei Wasserbadtemperatur in Flavanthrinolhydrat verwandelt, ist also auch im Hauptversuch als dessen Vorläufer zu betrachten. Daneben entsteht eine Mischung von Flavanthrinhydrat mit Flavanthrin und zwar, wie aus der vollkommenen Unlöslichkeit des Flavanthrinolhydrats in wäßrigen Alkalien auch bei

Wasserbadtemperatur zu schließen, nicht über die Versuche des Flavanthrinolhydrats, sondern unmittelbar aus  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrat.

Damit ist der Verlauf der Reduktion des Flavanthrens durch Zinkstaub und Natronlauge in den einzelnen Phasen festgelegt und durch folgende Darstellung wiederzugeben:



Das bei der Reduktion des Flavanthrens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehende früher beschriebene  $\beta$ -Tetrahydroflavanthren und das sich von diesem ableitende  $\beta$ -Hexahydroflavanthren konnten bei der alkalischen Zinkstaubreduktion des Farbstoffs nicht nachgewiesen werden.

## Experimentelles.

 *$\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat,  $C_{28}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$ .*

10 g Flavanthren werden im wasserstoffdurchströmten Kolben mit 400 ccm doppeltnormaler Natronlauge, 200 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub unter beständigem Schütteln im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wird sofort blau, dann grün, olivgrün, braun, nach etwa 15 Minuten rot, unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Da sich die Farbe nach dreiviertelstündigem Erhitzen nicht mehr verändert, wird nach erfolgtem Absitzen heiß durch mehrere große Faltenfilter in überschüssige, verdünnte Essigsäure filtriert, in der sofort eine blaue Fällung von  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrat entsteht. Der zinkhaltige Rückstand wird wiederholt und so lange mit siedend heißer, verdünnter Natronlauge ausgezogen, bis das Filtrat nicht mehr rot erscheint, und die erste Waschflüssigkeit gleichfalls in die verdünnte Essigsäure einlaufen gelassen. Der zinkhaltige Rückstand enthält das Flavanthrinolhydrat.

Der blaue Niederschlag von  $\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat wird auf dem Filter gesammelt, gründlich mit Wasser, Alkohol (löst sehr wenig) und Äther ausgewaschen und, falls er noch etwas Zink enthalten sollte, nochmals rasch in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst und durch Einfiltrieren in verdünnte Essigsäure wieder ausgefällt. Nach erneutem gründlichem Auswaschen wird er über Nacht auf Ton getrocknet. Hierbei schrumpft die sehr voluminöse Masse außerordentlich stark zu schwarzblauen, metallisch glänzenden Brocken zusammen. Ausbeute 2 g.

Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei  $50^\circ$ , dann bei  $160^\circ$  auf konstantes Gewicht gebracht, wobei sie 1 Mol. Wasser verliert:

1.0698 g Sbst.: 0.0485 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.16. Gef.  $H_2O$  4.53,

und ohne Farbenwechsel in das nicht hydratische  *$\alpha$ -Hexahydroflavanthren* übergeht.

0.1306 g Sbst.: 0.3860 g  $CO_2$ , 0.0510 g  $H_2O$ . — 0.1205 g Sbst.: 0.3577 g  $CO_2$ , 0.0513 g  $H_2O$ . — 0.1447 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $21^\circ$ , 758.5 mm).

$C_{28}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 81.16, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 80.61, 80.96, » 4.34, 4.73, » 6.72.

$\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat ist ein bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiges, schwarzblaues Pulver von blauvioletttem Striche. Es löst sich schwer in Alkohol blautichig-rot, bei starker Verdünnung violett, mit leuchtender, zinnoberröter Fluorescenz, in Eisessig etwas leichter ebenso, aber mit braunroter, in Nitrobenzol ohne

Fluoreszenz, in siedendem Xylol sehr schwer orangerot mit fleischfarbener Fluoreszenz. In alkoholischem und wäßrigem Kali löst es sich ziemlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur rein fuchsinrot (Vergleich mit Fuchsin), in ersterem mit außerordentlich starker, gelbbrauner, in letzterem ohne deutliche Fluoreszenz.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es leicht mit blauer Farbe und prachtvoller, blutroter Fluoreszenz. Bei 180—200° wird die Lösung olivgrün mit braunroter Fluoreszenz, in starker Verdünnung gelb, ein Verhalten ähnlich dem des Flavanthrinols. Von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wird  $\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat orangerot, ohne deutliche Fluoreszenz gelöst, beim Erhitzen entsteht ein brauner Niederschlag. Mit konzentrierter Salzsäure erhält man ein grünes, mit Wasser sofort dissoziierendes Salz.

$\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat zeigt große Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Seine alkalische Lösung färbt Baumwolle fuchsinrot. Die Färbung geht beim Auswaschen in violett über (Hydrolyse), durch Alkalilauge wird sie wieder rot. Schon verdünnte Salzsäure bewirkt Farbenumschlag nach Grünblau (Chlorhydrat), Wasser stellt fast sofort das Violett wieder her (Dissoziation). Essigsäure (auch Eisessig) ist ohne Wirkung, mit Bromwasser wird die Färbung gelb.

In alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur und im Wasserstoffstrom wird  $\alpha$ -Hexahydro-flavanthrenhydrat durch Zinkstaub im Verlaufe mehrerer Stunden in Flavanthrinolhydrat verwandelt. Andererseits liefert es bei zweistündigem Erhitzen im Kohlendioxidstrom auf 300° über das nichthydratische  $\alpha$ -Hexahydroflavanthren unter Verlust einer zweiten Molekel Wasser das nichthydratische Flavanthrinol.

*Oxydation zu Flavanthren.* Die alkalische Lösung des  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrats wird von molekularem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam (im Verlaufe mehrerer Tage) unter Entfärbung zu Flavanthren oxydiert. Um den Farbstoff auf diese Weise zu gewinnen, wurde in eine siedende Lösung von 0.5 g  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrat in verdünnter Natronlauge 12 Stunden lang Luft, dann 12 Stunden lang reiner Sauerstoff eingeleitet. Der gelbbraune Niederschlag wurde nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen aus siedendem Chinolin umkrystallisiert und für die Analyse bei 250° getrocknet.

0.1097 g Sbst.: 0.3295 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.35, H 2.94.

Gef. » 81.92, » 3.44.

Auch in seinen färberischen Eigenschaften gab er sich als Flavanthren zu erkennen.

Sofort erfolgt diese Oxydation durch Versetzen der roten alkalischen Lösung mit Ferricyankalium oder durch vorsichtiges Erhitzen des  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrens für sich an der Luft auf hohe Temperatur.

*Flavanthrinolhydrat*,  $C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$ .

Der zinkhaltige Rückstand von der Darstellung des  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrats wird wiederholt und so lange mit 10-prozentigem methylalkoholischem Kali ausgekocht, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach rot gefärbt wird, die erhaltenen Lösungen jeweils nach Absitzen des Ungelösten siedend heiß — da sich beim Abkühlen das Kaliumsalz sofort in schwer löslicher Form ausscheiden würde — durch große Faltenfilter rasch in verdünnte Essigsäure filtriert und, falls das ausfallende Flavanthrinolhydrat zinkhaltig sein sollte, der ganze Vorgang wiederholt.

Der ungelöst bleibende zinkhaltige Rückstand zeigt in konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure die früher (l. c.) beschriebenen charakteristischen Farbenreaktionen einer Mischung von Flavanthrinhydrat mit Flavanthrin ( $H_2SO_4$ : blau mit dunkelbraunroter Fluoreszenz;  $HNO_3$ : carmoisinrot mit braunroter Fluoreszenz).

Flavanthrinolhydrat bildet, wie oben dargestellt, einen blauen, voluminösen Niederschlag, der gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wird, und auf Ton gebracht, zu schwarzblauen, metallisch glänzenden Brocken von schwarzblauem Striche zusammenschumpft, eine Form, in der es bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang luftbeständig ist. Ausbeute 3 g.

Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom zuerst bei  $50^\circ$ , dann bei  $160^\circ$  auf konstantes Gewicht gebracht. Sie verliert dabei 1 Mol. Wasser:

0.7905 g Sbst.: 0.0330 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{16}ON_2 \cdot H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.35. Gef.  $H_2O$  4.17,

und geht über in das nichthydratische *Flavanthrinol*.

0.1296 g Sbst.: 0.4015 g  $CO_2$ , 0.0498 g  $H_2O$ . — 0.1731 g Sbst.: 11 ccm N ( $24^\circ$ , 757.5 mm).

$C_{28}H_{16}ON_2$ . Ber. C 84.84, H 4.04, N 7.07.

Gef. » 84.49, » 4.27, » 7.10.

Die Löslichkeit des Flavanthrinolhydrats ist durchgehend geringer als die des  $\alpha$ -Hexahydroflavanthrenhydrats. Es löst sich sehr schwer und nur in der Hitze, in Alkohol carmoisinrot mit fleischroter Fluoreszenz, in Xylol orangerot, in Eisessig malvenfarben und in beiden, namentlich Eisessig, mit starker, olivgrüner Fluoreszenz, in siedendem Nitrobenzol weinrot ohne Fluoreszenz. In wäßrigem Natron ist es auch bei längerem Kochen nicht einmal spurenweise löslich, in alkoholo-

lischem Alkali dagegen schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen carmoisinrot, in dünner Schicht blauviolett, mit leuchtend blutroter Fluoreszenz und scheidet sich beim Erkalten sofort als Kaliumsalz wieder aus. Durch Wasserzusatz wird diese Lösung violettrot mit olivgrüner Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün mit starker, rotbrauner Fluoreszenz; bei etwa 220° wird die Lösung olivgrün mit braunroter Fluoreszenz, in starker Verdünnung gelb. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) löst orangerot mit brauner Fluoreszenz; beim Erhitzen entsteht ein brauner Niederschlag, wahrscheinlich von Flavanthren. Konzentrierte Salzsäure gibt ein grünes, bei Wasserzusatz sofort dissoziierendes Salz.

Flavanthrinolhydrat färbt aus wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung ungebeizte Baumwolle violettrot. Beim Wässern wird die Färbung blau (Hydrolyse), mit verdünnter Salzsäure grün (Chlorhydrat), durch Wasser wieder blau (Dissoziation). Durch Essigsäure wird die blaue Farbe nicht verändert.

Flavanthrinolhydrat wird in wäßrig-alkalischer Suspension (Ketoform!) oder alkoholisch-alkalischer Lösung (hier wohl wegen der reduzierenden Wirkung des alkoholischen Kalis) auch durch 14-stündiges Einleiten von Luft oder Sauerstoff bei Wasserbadtemperatur nicht verändert. Dagegen entsteht bei vorsichtigem Behandeln der alkoholisch-alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferricyanalkalium Flavanthren (Gef. C 81.75, H 3.61), desgleichen bei vorsichtigem Erhitzen von Flavanthrinolhydrat für sich an der Luft auf höhere Temperatur in Form eines gelben Sublimatpelzes wie bei  $\alpha$ -Hexahydroflavanthren.

Graz, im Juni 1908.

---

#### 427. Wilhelm Steinkopf: Notiz über die Darstellung halogensubstituierter Acetonitrile.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. Juli 1908.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> beschreibt J. v. Braun zwei sehr interessante Darstellungsmethoden von Brom- und Jodacetonitril. Diese Mitteilung, sowie eine Bemerkung über die Schwierigkeit der Darstellung des Chloracetonitrils<sup>2)</sup> veranlassen mich, besonders da ich jahrelang mich mit halogensubstituierten Acetonitrilen

---

<sup>1)</sup> v. Braun, diese Berichte **41**, 2115 und 2134 [1908].

<sup>2)</sup> v. Braun, *ibid.*