

des Körpers mit Heptasulfid nicht der geringste Zweifel herrschen kann. Aus dem an der Luft rauchenden Filtrate konnte bis jetzt nichts Homogenes herausgearbeitet werden.

b) In Naphthalin.

6 g Phosphor, 4,5 g Schwefel und 20 g Naphthalin wurden wie sonst verarbeitet. Bei 190° schossen die schönsten Individuen von P_4S_7 an. (Gef. $P = 35.7$, ber. für P_4S_7 35.7.) Gewicht der direkt ausgeschiedenen Krystalle 4 g. Aus dem Filtrate konnte neben Heptasulfid nur ein flüssiges Phosphorsulfid erhalten werden, das an der Luft raucht. Das gesuchte Sesquisulfid war einstweilen noch nicht zu fassen.

Es wäre immerhin von Interesse, den Nachweis zu erbringen, ob hier der Bildung des höheren Sulfides diejenige des P_4S_3 vorangeht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

So erhielt ich in der Selenreihe als erstes Einwirkungsprodukt ziemlich sicher das Phosphoresquiselenid, P_4Se_3 , das in analoger Weise wie P_4S_3 zum Aufbau der höheren Selenide dienen soll.

Bern, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

281. Roland Scholl und Siegfried Edlbacher: Der Abbau des Indanthrens zum Dioxy-pyrazino-anthrachinon und sein Verhalten gegen Benzoylchlorid und Natriumalkoholat.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

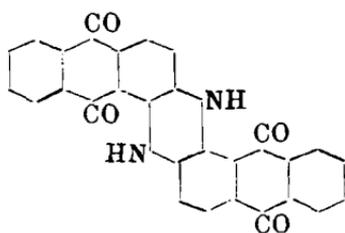
1. Abbau des Indanthrens.

Die große Widerstandsfähigkeit, welche hochkondensierte Ringgebilde der Anthrachinonreihe, wie z. B. Indanthren und Flavanthren, in ihrem Ringskelette gegenüber Oxydationsmitteln zeigen, ist eine der Ursachen, warum die Konstitution dieser Verbindungen bisher allein auf dem Wege der Synthese festgestellt worden ist. Wenn auch dieser Weg der Konstitutionsbestimmung zu Schlüssen führt, die bei ihrer großen Sicherheit keiner Nachprüfung durch Abbaueversuche bedürfen, so ist letztere zur Ergänzung des Bildes einer Verbindung doch nicht ganz unwillkommen. Über einen solchen Fall wollen wir im Folgenden berichten.

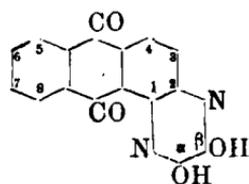
Indanthren (*trans-bisong.*¹⁾ *N*-Dihydro-anthrachinonazin) wird bekanntlich durch Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in kon-

¹⁾ Betr. diese Bezeichnung s. Scholl und Seer, B. 44, 1235, Fußnote 1 [1911].

zentrierter Schwefelsäure, über *trans-bisang.* Anthrachinon-azhydrin in *trans-bisang.* Anthrachinon-azin verwandelt¹⁾. Wir haben nun, z. T. in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Walter Tritsch, festgestellt, daß Indanthren bezw. Anthrachinonazin bei andauernder, etwa 40-stündiger Einwirkung von Chromsäure in siedendem Eisessig wenigstens zum Teil weiter oxydiert wird und in eine Verbindung übergeht, die nach ihrem Verhalten gegen alkalisches Natriumhydro-sulfit zwar noch ein Anthrachinonderivat darstellt, in ihren sonstigen Eigenschaften aber vom Anthrachinonazin wesentlich verschieden ist und sich namentlich durch das Fehlen jeder Verwandtschaft ihrer Küpe zur ungebeizten Pflanzenfaser von diesem unterscheidet. Die darauf gegründete Vermutung, daß von den beiden Anthrachinonkomplexen des Anthrachinonazins der eine bei der Oxydation zerstört worden sei, fand ihre Bestätigung in dem Ergebnis von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, wonach die Verbindung die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4N_2$ aufweist gegen $C_{22}H_{12}O_4N_2$ des Anthrachinonazins. Dies und der Umstand, daß die Verbindung ein Di-natrium-Salz bildet, führt zu der nächstliegenden Annahme, daß das Oxydationsprodukt ein Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang.* Dioxy-anthrachinoxalinchinon) sei und zwar auf Grund der weiteren Überlegung, daß die Hydroxyle die Stellen des abgespaltenen Anthrachinonkomplexes markieren, ein *Pz*-(oder α, β -) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon²⁾, also ein *ang.* Phthaloylderivat des zuerst von Kühling³⁾ dargestellten *Pz*-Dioxy-naphthazins. Die Reaktion würde demnach durch die Formulierung:



Indanthren



Pz-(oder α, β -) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang.* *Pz*-[od. α, β -] Dioxy-anthrachinoxalinchinon)

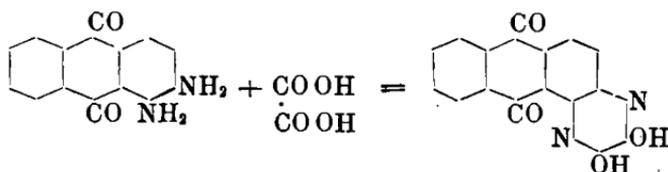
wiedezugeben sein.

¹⁾ Scholl und Berblinger, B. **36**, 3431 [1903]; Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. **40**, 320 [1907]; Scholl und Mansfeld, B. **40**, 326 [1907].

²⁾ Betr. Nomenklatur s. Bally und Scholl, B. **44**, 1662 [1911].

³⁾ B. **24**, 3032 [1891].

Diese Annahme war der experimentellen Prüfung auf synthetischem Wege zugänglich. Wir haben das Dioxy-pyrazino-anthrachinon der angegebenen Konstitution nach dem Verfahren von Hinsberg¹⁾ zur Darstellung von Chinoxalinderivaten aus 1.2-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure synthetisiert:



und festgestellt, daß diese Verbindung mit dem Abbauprodukte des Indanthrens identisch ist.

Der Abbau des Indanthrens über Anthrachinonazin zum Dioxy-pyrazino-anthrachinon ist ein neues Beispiel für das von O. Fischer und E. Schindler²⁾ bearbeitete Gebiet der Übergänge aus der Reihe des Phenazins in die des Chinoxalins und ein neuer Beleg für die große Beständigkeit des Chinoxalinkernes gegenüber Oxydationsmitteln. Als letzte Vorläufer der den aboxydierten Anthrachinonkomplex andeutenden Hydroxyle dürften vielleicht Carboxyle anzunehmen sein, wie es z. B. der Fall ist beim oxydativen Abbau der Cinchoninsäure zum Kynurin (γ -Oxy-chinolin)³⁾.

Pz- (oder α, β -) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang. Pz-* [oder α, β -] Dioxy-anthrachinoxalinchinon) aus Indanthren.

10 g mit konzentrierter Salzsäure und Eisessig ausgekochtes Indanthren-Pulver des Handels werden mit 1 l Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und 40 g Chromsäure in $\frac{1}{2}$ l Eisessig in 5 Anteilen in Zeitspannen von je 8 Stunden dazugefügt. Nach im ganzen 40-stündigem Sieden wird vom Ungelösten, das im wesentlichen aus Anthrachinonazin besteht, im Dampftrichter abfiltriert. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten das Dioxy-pyrazino-anthrachinon in goldbronzefarbenen, kleinen Nadeln aus (etwa 2 g) und wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol (Löslichkeit etwa 1:400, also ähnlich wie für Anthrachinonazin) mit geringem Verluste

¹⁾ A. 237, 348 [1887]; B. 36, 4044 [1903].

²⁾ B. 39, 2238 [1906]; 41, 390 [1908].

³⁾ Skraup, M. 10, 726 [1889].

in analysenreiner Form erhalten¹⁾. Je nach Konzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösungen erhält man es dabei in wechselnder Krystallform. Für die Analyse wurde es bei 200° getrocknet.

0.1471 g Stst.: 0.3534 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1189 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 732 mm).

C₁₆H₈O₄N₂. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.

Gef. » 65.52, » 2.99, » 9.77.

0.0452 g Sbst.: 14.04 g Nitrobenzol: Erhöhung 0.060°.

C₁₆H₈O₄N₂. Ber. M 292. Gef. M 270²⁾.

Das Dioxy-pyrazino-anthrachinon beginnt bei etwa 300° zu sublimieren und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei etwa 370°. Es ist fast unlöslich in den gebräuchlichen, tiefer siedenden Mitteln, schwer in Eisessig und Nitrobenzol, leicht in Phenol und Chinolin mit braungelber Farbe. Unlöslich in konzentrierter Salzsäure, geht es in Vitriolöl mit rötlicher Farbe in Lösung, fällt aber bei Zusatz von Wasser in gelben Flocken wieder aus, hat also jedenfalls nur sehr schwach basische Eigenschaften. Es wird selbst durch siedendes Vitriolöl nicht verändert, ebensowenig durch 10-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100°.

Natriumsalz. Natronlauge verwandelt das Dioxy pyrazino-anthrachinon in ein rotes, in Wasser sehr schwer lösliches Dinatriumsalz. Will man dieses in reiner Form erhalten, so bedarf es der Anwendung von wasserfreiem, alkoholischem Natriumäthylat. Die Substanz wurde mit einer Lösung von Natrium in absolutem Äthylalkohol 1 Stunde unter Abhaltung von Feuchtigkeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dann haben wir durch die Suspension des in Alkohol unlöslichen roten Niederschlags, um eine durch das Äthylat etwa eingetretene Reduktion der Anthrachinoncarbonyle wieder rückgängig zu machen, 1 Stunde einen trocknen Luftstrom geleitet, von dem Salze abfiltriert, dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen und für die Analyse bei 105° getrocknet. Ziegelrotes Pulver.

0.1140 g Sbst.: 0.0486 g Na₂SO₄.

C₁₆H₆O₄N₂Na₂. Ber. Na 13.69. Gef. Na 13.80.

Die primäre Bildung dieses Natriumsalzes ist auch die Ursache, daß alkalische Natriumbydrosulfidlösung mit Dioxy-pyrazino-anthrachinon schon bei Zimmertemperatur leicht eine braunrote Küpe erzeugt, die aber nur geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. Luft scheidet aus dieser Lösung das eben beschriebene rote Di-natriumsalz und dieses mit Säuren unverändertes Dioxy-

¹⁾ Aus Mischungen mit viel Anthrachinonazin kann man Dioxy-pyrazino-anthrachinon rein gewinnen durch 4—6-stündiges Kochen mit etwa 100 Teilen Nitrobenzol. Das Anthrachinonazin geht dabei in fast unlösliches Indanthren über (B. 36, 3436 [1903]).

²⁾ Unter Benutzung des Wertes 50.4 von H. Biltz, B. 36, 1110 [1903].

pyrazino-anthrachinon aus. (Gef. C 65.57, H 3.15.) Der Pyrazinkern des letzteren wird also durch alkalisches Hydrosulfit nicht verändert oder eine etwa eingetretene Reduktion durch Luftsauerstoff leicht wieder rückgängig gemacht, was in Übereinstimmung steht mit der Tatsache, daß Hydrochinoxaline nur ausnahmsweise und schwer durch direkte Hydrierung der Chinoxaline entstehen.

Durch Zinkstaub-Destillation des Dioxy-pyrazino-anthrachinons erhielten wir ein stickstoffhaltiges braunes, in Benzol mit starker blauer Fluorescenz lösliches Produkt, wahrscheinlich 1.2-Pyrazino-anthracen (*an g.* Anthrachinoxalin); wir haben aber wegen der minimalen Ausbeute von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Nitro-Pz-dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.

Erhalten durch Eintragen von 1 Teil Dioxy-pyrazino-anthrachinon in 50 Teile Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52, 24-stündiges Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur und Eingießen in Wasser als hellgelbe Verbindung, die mit Natronlauge ein rotes, in Wasser schwer lösliches Salz bildet.

0.1417 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{16}H_7O_6N_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.74.

Amino-Pz-dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.

Die Nitroverbindung wird mit farblosem Ammoniumsulfid (aus konzentriertem Ammoniak frisch bereitet) $\frac{1}{3}$ Stunde zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, vom Niederschlage abfiltriert, dieser kurze Zeit mit verdünnter Essigsäure behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen. Aus Nitrobenzol erhält man violette, mikroskopische Nadeln, die bei etwa 365° schmelzen.

0.2100 g Sbst.: 0.4831 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{16}H_9O_4N_3$. Ber. C 62.54, H 2.93, N 13.68.

Gef. » 62.74, » 3.00, » 13.35.

Die Aminoverbindung löst sich rot bis violett ziemlich leicht in Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol, die Xylollösung färbt sich in der Hitze grün. Die Base ist schwer löslich in Natronlauge, leichter in Ammoniak mit violetter, in Vitriolöl mit gelber Farbe. Wasser scheidet sie aus der Lösung in Vitriolöl in Form von violetten Flocken wieder aus.

α, β -Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon aus 1.2-Diamino-anthrachinon.

1 Teil 1.2-Diamino-anthrachinon, nach dem D. R. P. 167410 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. aus dem Urethan des 1-Amino-anthrachinons dargestellt und uns von genannten Farbenfabriken in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wurde nach der von Hinsberg¹⁾ angegebenen allgemeinen Methode mit 20 Teilen

¹⁾ A. 237, 348 [1887].

wasserfreier Oxalsäure fein zerrieben und langsam auf 170° erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, das Ungelöste gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Es scheiden sich je nach den Krystallisationsbedingungen kleine, goldgelbe Nadeln oder Blätter aus, die sich in jeder Hinsicht mit dem aus Indanthren erhaltenen Produkte als identisch erwiesen.

0.1100 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.0301 g H₂O. -- 0.1132 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₆H₈O₄N₂. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.
Gef. » 65.70, » 3.04, » 9.78.

2. Verhalten des Indanthrens gegen Benzoylchlorid.

Es hat seinerzeit nicht an Versuchen gefehlt, die Imidwasserstoffe des Indanthrens durch Acyle zu ersetzen, um die mit der großen Beständigkeit des Farbstoffes zunächst im Widerspruch stehende Annahme zu erhärten, daß man es mit einem Derivate des Dihydrophenazins zu tun habe¹⁾. Die Versuche haben nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, was damit erklärt worden ist, daß die außergewöhnliche Haftenergie der Imidwasserstoffe bedingenden Carbonyle auch die Ursache bildeten, warum diese Wasserstoffe nicht durch Säurereste ersetzbar seien. Bei erzwungener Einführung von Acylen trat gleichzeitig Reduktion ein unter Bildung am Sauerstoff acylierter Reduktionsprodukte.

Obwohl nun das Vorhandensein der Imidwasserstoffe des Indanthrens auf anderen Wegen einwandfrei bewiesen worden ist, auch Stickstoff-alkylierte Indanthrene bekannt geworden sind²⁾, haben wir — lediglich in einem Anfluge von Argwohn gegenüber den oben erwähnten negativen Ergebnissen — die Einwirkung von Benzoylchlorid neuerdings untersucht und zu unserer Überraschung festgestellt, daß Indanthren unter gewissen Bedingungen leicht am Stickstoff acyliert und in reines *N*-Dibenzoyl-indanthren verwandelt werden kann³⁾.

Warum die früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuche ergebnislos verlaufen sind, vermögen wir nicht zu sagen. Das Indanthren teilt in dieser Hinsicht das Schicksal des Indigos. Auch beim Indigo wurde der Nachweis der Imidwasserstoffe von A. v. Baeyer im Jahre 1883 auf einem ziemlich umständlichen Wege geführt, da ihm die direkte Einführung von Säureresten nicht gelang⁴⁾,

¹⁾ Scholl, B. 36, 3423 [1903]; Scholl und Berblinger, B. 40, 395 [1907].

²⁾ D. R. P. 158287 [1905] und 234294 [1909] der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

³⁾ Es mag an dieser Stelle bemerkt werden, daß es uns nicht gelungen ist, Indanthren durch Behandeln des amorphen Farbstoffes unter absolutem Äther mit Diazomethan am Stickstoff zu methylieren.

⁴⁾ B. 16, 2201 [1833].

was in einwandfreier Weise erst Liebermann und Dickhuth acht Jahre später bewerkstelligt haben¹⁾.

Als besonders auffallendes Beispiel für die hypsochrome Wirkung von Acylen bemerkenswert ist der schroffe Farbenwechsel von blau in rot beim Eintritt der beiden Benzoyl in das Indanthren. Auch hier besteht Analogie mit dem Indigo, dessen *N*-Diacetylderivat carminrot²⁾ und dessen freilich noch nicht in reiner Form isoliertes *N*-Dibenzoylderivat³⁾ rot ist.

Nach dem Mitgeteilten muß es von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob das von Ullmann und Fodor⁴⁾ kürzlich beschriebene Acetylierungsprodukt aus *ang.* *N*-Dihydro-anthraphenazinchinon sich wirklich vom *N*-Dihydro-anthraphenazin-hydrochinon ableitet, wie diese Autoren aus der Fluorescenz der Verbindung schließen wollen. Denn die Liebermannsche Fluorescenzregel der Anthracenderivate⁵⁾ ist bekanntlich nicht ohne Ausnahmen, und dann stimmt die a. a. O. mitgeteilte Analyse weit besser mit dem normalen Diacetyl-*N*-dihydro-anthraphenazinchinon als mit dessen Reduktionsprodukte überein.

Zur Darstellung des

Dibenzoyl-indanthrens (*trans-bisang.*) Dibenzoyl-*N*-dihydro-anthrachinon-azins)

verfährt man folgendermaßen: 1 Teil amorphes oder kristallisiertes Indanthren wird mit 70 Teilen Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Die blaue Lösung färbt sich nach wenigen Minuten braunrot und läßt bei weiterem Sieden keine Farbänderung mehr wahrnehmen⁶⁾. Der Sicherheit halber wurde etwa 1 Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird in verdünnte Sodalösung eingetragen, diese mit Wasserdampf bearbeitet, bis das Benzoylchlorid zerstört und das Benzoylderivat in Pulverform abgeschieden ist — ein Hinweis auf die große Beständigkeit dieses Körpers. Es wird vom Niederschlage abfiltriert, dieser mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet, in 200 Teilen siedendem Xylol gelöst und die Hälfte des Lösungsmittels wieder abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in nahezu theoretischer Ausbeute in mikroskopischen, roten Nadeln aus. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

¹⁾ B. 24, 4130 [1891].

²⁾ Liebermann und Dickhuth, a. a. O.

³⁾ Dieselben, B. 24, 4133 [1891], woselbst noch weitere Beispiele angeführt sind.

⁴⁾ A. 380, 330 [1911].

⁵⁾ B. 13, 913 [1880].

⁶⁾ Läßt man die braunrote Lösung 1—2 Tage stehen, so tritt langsam ein Farbumschlag in blau ein, indem das unten angeführte, beim Erwärmen leicht dissoziierende Anlagerungsprodukt von Benzoylchlorid an das Dibenzoyl-indanthren entsteht.

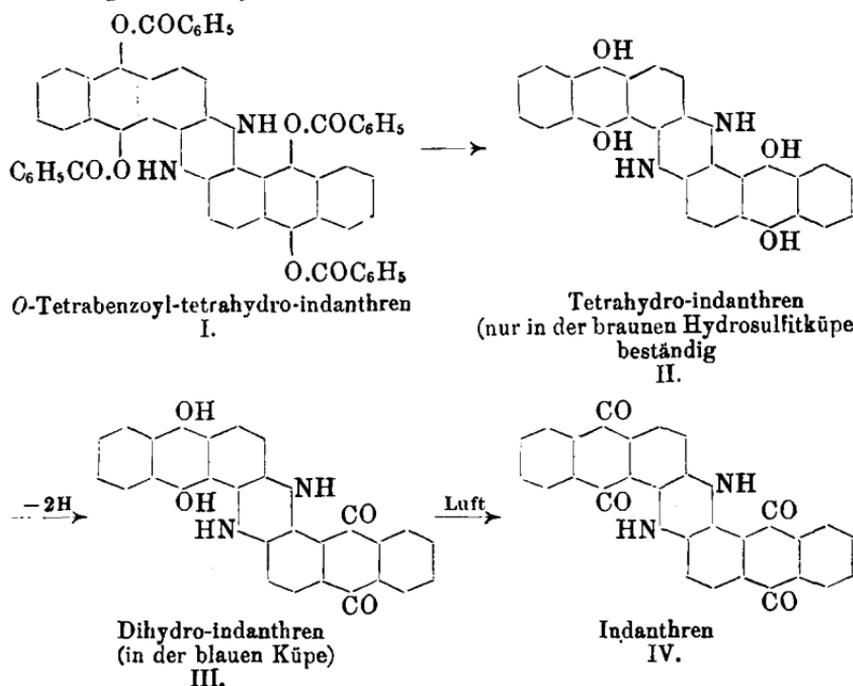
0.0834 g Sbst.: 0.2363 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 4 ccm N (16.5°, 716 mm).

C₄₂H₂₂O₆N₂. Ber. C 77.52, H 3.41, N 4.31.
Gef. » 77.27, » 3.82, » 4.22.

Die Verbindung kann auch aus Indanthren und siedendem Benzoesäure-anhydrid erhalten werden.

Dibenzoyl-indanthren löst sich schwer, gelb bis braunrot, in den üblichen Mitteln, ziemlich leicht in Nitrobenzol, leicht in Pyridin und Chinolin. Benzoylchlorid löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe unter Bildung eines lockeren Additionsprodukts, das schon bei geringer Temperatursteigerung wieder dissoziiert, indem die blaue Lösungsfarbe in ein grünliches Braun umschlägt, um sich beim Abkühlen sofort wieder herzustellen. Durch Vitriolöl wird Dibenzoyl-indanthren sofort verseift und mit der braungelben Farbe des Indanthrens gelöst.

Daß die Benzoyle am Stickstoff gebunden sind, geht aus folgenden Beobachtungen und dem Vergleiche seiner Eigenschaften mit denen des von Scholl und Berblinger (a. a. O.) dargestellten *O*-Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthrens (I) hervor. Während letzteres mit alkoholischem Kali beim Erwärmen alsbald eine blaue Lösung gibt, nämlich die blaue Indanthrenküpe (Dihydroindanthren III), indem das zunächst entstehende, nur in der braunen Hydrosulfit-Küpe beständige Tetrahydro-indanthren (II) sofort zwei Wasserstoffatome



verliert (a. a. O.), und während diese blaue Lösung erst mit Luftsauerstoff Indanthren abscheidet, wird unser Dibenzoyl-indanthren durch alkoholisches Kali sofort zu Indanthren selbst verseift, das in diesem Reagens unlöslich ist, weshalb auch keine gefärbte Lösung entsteht¹⁾. Es kann also hier kein Reduktionsprodukt vorliegen, sondern nur ein am Stickstoff benzoiliertes Indanthren, was durch die mitgeteilte Analyse bestätigt wird.

Gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, die beide zugleich verseifend und oxydierend wirken können, zeigt dagegen unser Dibenzoylindanthren vollkommene Übereinstimmung mit dem *O*-Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren. Es wird wie dieses durch Vitriolöl schon in der Kälte in Indanthren verwandelt, durch konzentrierte Salpetersäure in der Wärme in Anthrachinonazin und gibt mit einer Mischung von reiner konzentrierter Salpetersäure und Eisessig eine blaue Lösung.

Leitet man Chlor etwa 2 Stunden in die siedende rote Lösung von Dibenzoyl-indanthren in Benzoylchlorid, so tritt ein Farbumschlag in grün ein. Wie die vorläufige Untersuchung des in üblicher Weise aufgearbeiteten Produktes ergab, verläuft die Reaktion unter Abspaltung der Benzoyle und Bildung eines aus Nitrobenzol in dunkelgrünen Nadeln krystallisierenden Monochlor-anthrachinonazin-dichlorids, das durch siedendes Chinolin in blaues Monochlor-indanthren verwandelt wird. Diese Eigenschaften erinnern an das von Scholl, Berblinger und Mansfeld²⁾ beschriebene Dibrom-anthrachinonazin-dibromid.

3. Verhalten des Indanthrens gegen Natriumalkoholat.

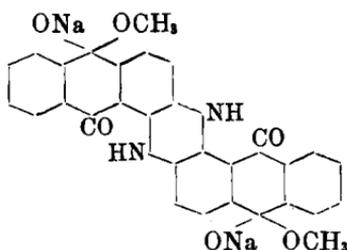
Wenn man amorphes Indanthren in Pulverform bei gewöhnlicher Temperatur, also Bedingungen, unter denen es durch wäßriges und alkoholisches Alkali nicht verändert wird, mit einer konzentrierten Lösung von Natrium in wasserfreiem Methylalkohol übergießt — mit Äthylalkohol ist die Erscheinung dieselbe —, so schlägt die Farbe sofort in ein dunkles Graugrün um, das sich auch im Verlaufe von 24 Stunden nicht weiter verändert. Wird nach dieser Zeit abgesaugt, der Niederschlag 4-mal mit absolutem Methylalkohol gedeckt, 2-mal mit einer Methylalkohol-Äther-Mischung und schließlich mit wasserfreiem Äther ausgewaschen, so bleibt ein schwarzblaues, stark natriumhaltiges Pulver zurück, das nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure folgende Analysenwerte gab:

0.1790 g Subst.: 0.0488 g Na_2SO_4 , das sind 8.83% Na.

¹⁾ Erst bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Indanthren zu Dihydro-indanthren reduziert und infolgedessen blau gelöst

²⁾ B. 40, 324 [1907].

Die Analyse zeigt, daß auf eine Molekel Indanthren zwei Atome Natrium eingetreten sind. Diese Tatsache kann dreierlei Ursachen haben. Entweder fungiert das Indanthren als schwache Säure, und es werden die beiden Imidwasserstoffe entweder direkt, wie im Carbazol und vielleicht auch im *lin.* Naphthofluoflavin¹⁾ und dem merkwürdigen Fluorubin²⁾, oder nach ihrer Umstellung und der früher schon erörterten Bildung der tautomeren Enolform³⁾ durch Natrium ersetzt, oder es handelt sich um die Anlagerung von Natriumalkoholat an die Carbonylgruppen. Die beiden ersten Möglichkeiten werden recht unwahrscheinlich durch unsere Beobachtung, daß das durch Aboxydation der beiden Imidwasserstoffatome aus Indanthren entstehende Anthrachinonazin, wie aus den folgenden Erörterungen ersichtlich, dasselbe Verhalten gegen Natriumalkoholat zeigt wie Indanthren. Es dürfte sich also in beiden Fällen um Additionsprodukte an die Carbonylgruppen handeln⁴⁾, beim Indanthren ein solches etwa von folgender Formel:



wobei die Wahl der Carbonyle eine willkürliche ist. Eine solche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6N_2Na_2$ müßte theoretisch 8.36% Natrium enthalten, womit der gefundene Wert von 8.83% in guter Übereinstimmung steht.

Durch Wasser wird die Verbindung sofort unter Bildung von Indanthren zersetzt.

Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Aufnahmefähigkeit von Indanthren und Anthrachinonazin für Natriumalkoholat nicht notwendigerweise die gleiche Ursache haben muß.

Anthrachinonazin und Natriummethylat.

Wird das gelbgrüne Anthrachinonazin mit methylalkoholischem Natriummethylat übergossen, so schlägt die Farbe in ein schwärz-

¹⁾ Hinsberg, A. **319**, 274 [1901].

²⁾ Hinsberg und Schwantes, B. **36**, 4039 [1903].

³⁾ Scholl, B. **36**, 3420 [1903].

⁴⁾ Die Angaben B. **40**, 935, Fußnote 2 [1907] wären dementsprechend zu korrigieren.

liches Braungrün um. Beim Auswaschen mit Methylalkohol wird der Niederschlag grün; nach dreimaligem Auswaschen wurde er analysiert.

0.3582 g Sbst.: 0.0975 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2\text{Na}_2$. Ber. Na 8.39. Gef. Na 8.82.

Auch diese Verbindung ist somit ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Natriummethylat. Sie ist aber, vielleicht infolge der stärker basischen Eigenschaften des Anthrachinonazins im Vergleiche mit Indanthren¹⁾, viel unbeständiger als das Additionsprodukt mit Indanthren und wird durch längeres Behandeln mit Methylalkohol vollkommen zersetzt. Dabei bildet sich aber kein reines Anthrachinonazin zurück, der natriumfreie Rückstand bleibt vielmehr grün und besteht aus Anthrachinonazhydrin²⁾, wenn man statt Natriummethylat Natriumäthylat verwendet hatte, sogar teilweise aus Indanthren. Anthrachinonazin wird also durch Natriumalkoholat in zweierlei Weise verändert, nämlich zugleich in ein Additionsprodukt verwandelt und reduziert.

Anthrachinon selbst wird unter den angegebenen Bedingungen durch Natriumalkoholat nicht verändert.

Das neue Beobachtungsmaterial erinnert an die von Meisenheimer³⁾ bei seinen schönen Untersuchungen über *meso*-Nitroanthracen erhaltenen Verbindungen vom Typus des Anthrachinon-dimethylacetals, $\text{OC} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, im besonderen aber an die von Binz erhaltenen Additionsprodukte von Natronhydrat bzw. Natriumäthylat an Indigcarmin⁴⁾ und Indigo⁵⁾, sowie das Additionsprodukt von Natronhydrat an Natriumdihydroflavanthren⁶⁾.

¹⁾ Scholl und Berblinger, B. **36**, 3435 [1903].

²⁾ Dieselben B. **36**, 3431 [1903].

³⁾ A. **323**, 205 [1902]. Vergl. auch die dort über die Ursache der Additionsfähigkeit angestellten Spekulationen.

⁴⁾ Bericht des 5. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903, Sektion IV B, Band II, S. 972.

⁵⁾ Z. Ang. **19**, 1415 [1906]; B. **44**, 1225 [1911].

⁶⁾ Scholl, B. **41**, 2306 [1908]. Den Angriffspunkt des Natronhydrats bildet vielleicht auch dort das Carbonyl.