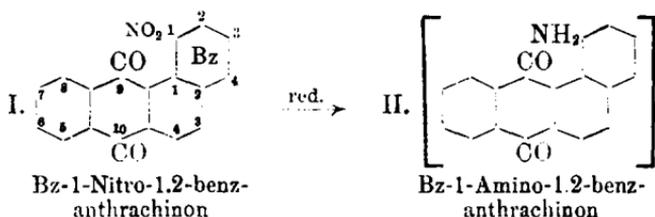


### 305. R. Scholl: Über das Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthrachinon-Derivaten.

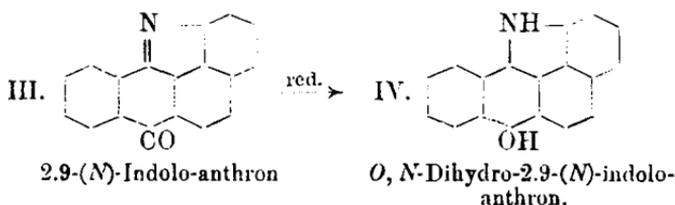
(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

1.2-Benz-anthrachinon<sup>1)</sup> (Naphthanthrachinon nach Graebe) gibt, mit einer Mischung von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid nitriert, ein Gemisch zweier gelber Mononitroderivate  $C_{18}H_9O_4N$  von den Schmp. 277—278° und 250—251°. Wird das höher schmelzende Isomere reduziert, zweckmäßig mittels Phenylhydrazins, so erhält man nicht das entsprechende Amin  $C_{18}H_{11}O_2N$ , sondern eine grüne Verbindung  $C_{18}H_{11}ON$ , die sich in Natronlauge zu einer braunen Küpe löst, aus welcher Luft eine um 2 Wasserstoffatome ärmere braune Verbindung  $C_{18}H_9ON$  ausscheidet.

Diese Vorgänge finden ihre Erklärung in der Annahme, daß das Nitro-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 277—278° nach Formel I konstituiert ist, daß das entsprechende Amin der Formel II nicht beständig ist,



sondern sofort infolge Wasseraustritts zwischen Amido- und benachbarter Carbonylgruppe in die Anhydroverbindung III verwandelt wird, und diese, durch weitere Reduktion in die Dihydroverbindung IV.



Die Dihydroverbindung ist als Amidophenol alkalilöslich und wird in dieser Lösung wie Anthrahydrochinon durch Luftsauerstoff oxydiert unter Rückbildung der Verbindung von Formel III. Diese, welche eine Kombination von Anthrachinon- und Indol-Kern darstellt und welche ich deshalb nach dem neulich mitgeteilten Nomenklaturprinzip<sup>2)</sup> als 2.9-(N)-Indolo-anthron bezeichne, verdient ein be-

<sup>1)</sup> Nomenklatur nach Scholl, B. 44, 1662 [1911]. <sup>2)</sup> a. a. O.

sonderes Interesse, weil sie, im Gegensatz zum Anthrachinon und meines Wissens allen bisher bekannten Anthrachinonderivaten, ausgesprochen chinoiden Eigenschaften zeigt<sup>1)</sup>.

Einen guten Maßstab für den chinoiden Charakter einer Verbindung bietet u. a. ihr Verhalten gegenüber Phenylhydrazin<sup>2)</sup>. *p*-Benzochinon wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig angegriffen und unter zischender Stickstoffentwicklung reduziert. Dasselbe Verhalten zeigen *o*- und in schwächerem Maße *p*-Naphthochinon. Anthrachinon dagegen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und wird erst beim Erhitzen — von etwa 100° an erkennbar, aber erst bei 160° in nennenswertem Maße — in gleichmäßig verlaufender Reaktion zu Anthrahydrochinon reduziert. Wie diese Stammkörper verhalten sich ihre näheren und vielfach auch entfernteren Abkömmlinge. Chinondiimid zeigt typisch chinoiden Eigenschaften<sup>3)</sup>, Chinonazin reagiert mit unverdünntem Phenylhydrazin unter Verpuffung<sup>4)</sup>; andererseits erweisen sich die Derivate des Anthrachinons und 1.2-Benz-anthrachinons (*o*-Naphthanthrachinons<sup>5)</sup>), auch jene von chinonimidartiger Struktur, wie 1-Oxy-2-amino-anthrachinon-imid<sup>6)</sup> und Flavanthren, bei gewöhnlicher Temperatur völlig wirkungslos gegen Phenylhydrazin.

Beim Anthrachinon und seinen Derivaten sind also die typischen Chinonmerkmale verschwunden, diese Körper verhalten sich im wesentlichen wie gewöhnliche Diketone.

Höchst bemerkenswert ist daher das abweichende Verhalten des 2.9-(*N*)-Indolo anthrons. Es reagiert mit Phenylhydrazin wie Benzochinon und wird bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Stickstoffentwicklung zu *O*, *N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron (IV) reduziert. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur in benzolischer oder ätherischer Lösung rasch oxydierend auf Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure, färbt Hämatoxylin in Alkohol langsam schwach rot, bläut aber Guajac-Harz-Lösung nicht, steht also hinsichtlich seiner chinoiden Natur etwa neben *o*-Naphthochinon<sup>6)</sup>. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten steht eine verhältnismäßig große Beständigkeit der Dihydroverbindung im Vergleiche mit Anthrahydrochinon.

<sup>1)</sup> Das chinoiden Verhalten des 1.2-Anthrachinons und der Anthradichinone (vgl. Gnehm, die Anthracenfarbstoffe, S. 70 [1897]) kommt hier nicht in Frage, da es sich nicht auf den mittleren Kern bezieht.

<sup>2)</sup> Man vgl. auch Willstätter und Cramer, B. 43, 2976 [1910].

<sup>3)</sup> Willstätter und Mayer, B. 37, 1505 [1904].

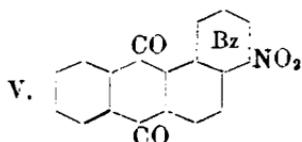
<sup>4)</sup> Willstätter und Benz, B. 39, 3489 [1906].

<sup>5)</sup> Scholl und Parthey, B. 39, 1201 [1906].

<sup>6)</sup> Vgl. Willstätter und Parnas, B. 40, 1408 [1907].

Willstätter und Parnas<sup>1)</sup> haben den Abfall in der Stärke der chinoiden Eigenschaften vom Benzochinon und *amphi*-Naphthochinon über *o*- und *p*-Naphthochinon zum Anthrachinon darauf zurückgeführt, daß bei *o*- und *p*-Naphthochinon die eine, bei Anthrachinon beide Äthylengruppen Bestandteile von Benzolkernen geworden sind, also ihre äthenoide Natur eingebüßt haben. Die Übertragung dieser Auffassung auf das 2.9-(*N*)-Indolo-anthron führt zu der Annahme, daß hier wenigstens eine der beiden fraglichen benzoiden Bindungen wieder äthenoid geworden ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß durch die Angliederung des pyrrol-artigen Kernes mit einer von der im Pyrrol stark abweichenden Verteilung der Valenzen ein Stickstoffatom bzw. eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung von höchst ungesättigtem Charakter entsteht, was die Umwandlung einer benachbarten benzoiden in eine äthenoide Bindung und damit zugleich das Erwachen der im Anthrachinon schlummernden chinoiden Eigenschaften zur Folge hat.

Was das zweite isomere Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Schmp. 250—251°) betrifft, so ergibt sich seine Konstitution aus folgenden Überlegungen. Es wird durch Reduktion in ein rotes Amino-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 215° verwandelt, das in der Kalischmelze oder mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol keinen Küpenfarbstoff gibt. Da sowohl 1- und 2-Amino-anthrachinon, als auch das Amino-1.2-benz-anthrachinon des D. R. P. 230 455 [1910] — gemäß seiner Darstellung aus  $\alpha$ -Chlor-naphthalin wahrscheinlich 3-Amino-1.2-benz-anthrachinon — mit schmelzendem Kali bzw. Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol Küpenfarbstoffe geben, so ist anzunehmen, daß in fraglichem Amino-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 215° die Amidogruppe nicht im Anthrachinonkerne, sondern in dem angegliederten Benzolkerne steht<sup>2)</sup>. Da ferner die Nitrogruppe bei der direkten Nitrierung des Naphthalins ausschließlich die  $\alpha$ -Stellungen aufsucht (1-Nitro-, 1.5- und 1.8-Dinitro-naphthalin), muß man schließen, daß sich die Nitrogruppe im Nitro-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 250—251° in der allein noch in Betracht kommenden  $\alpha$ -Stellung, d. i. der Bz-4-Stellung befindet, der Verbindung also die Konstitutionsformel

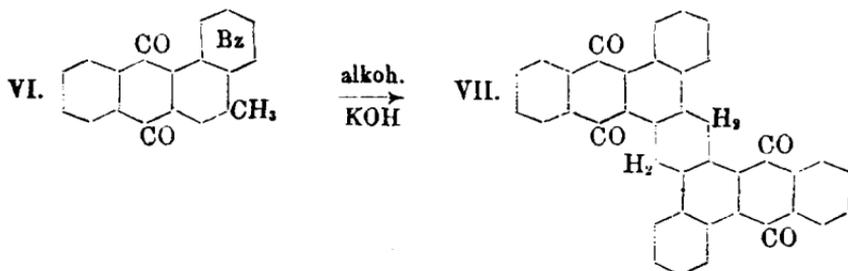


zukommt.

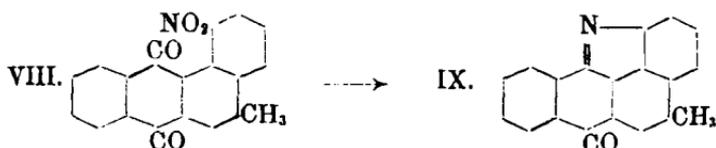
<sup>1)</sup> B. 40, 1408 [1907].

<sup>2)</sup> Über weitere isomere Amino-1.2-benz-anthrachinone siehe das D. R. P. 234 917 der B. A. S. F.

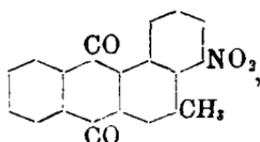
Die Feststellung dieser Tatsache hat im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen zu einer Erkenntnis geführt, der vielleicht eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Es wurde auch das bisher unbekannte, aus  $\alpha$ -Methyl-naphthalin erhaltliche Methyl-1.2-benz-anthrachinon in den Kreis der Untersuchung gezogen. Da diese Verbindung, nach dem Verfahren der Darstellung von Anthraflavon<sup>1)</sup> aus 2-Methyl-anthrachinon, mit alkoholischem Kali verschmolzen ein Dibenz-anthraflavon der Formel VII<sup>2)</sup> gibt, muß es 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon (Formel VI) sein.



Dieses 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon liefert bei der Nitrierung im Gegensatz zur nicht methylierten Verbindung nur ein einziges Mononitroderivat, das durch Reduktion in ein 3-Methyl-2.9-(N)-indolo-anthron der Formel IX von wiederum typisch chinoiden Eigenschaften verwandelt werden kann, selbst also die Konstitution VIII eines 3-Methyl-Bz-1-nitro-1.2-benz-anthrachinons haben muß.



Ein isomeres Bz-4-Nitro-derivat wie in der nicht methylierten Reihe, von der Formel



konnte hier nicht beobachtet werden, entsteht also, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge. Das in  $\alpha$ -Stellung des Naphtha-

<sup>1)</sup> B. A. S. F., D. R. P. 199 756 (M. H. Isler); R. Bohn, B. 43, 1001 [1910].

<sup>2)</sup> Über die Konstitution des Anthraflavons und dieses Dibenz-anthraflavons soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

linkernes befindliche Methyl verhindert bzw. erschwert also, offenbar aus sterischen Gründen, den Eintritt der Nitrogruppe in die benachbarte *peri*-Stellung. Es erinnert das an die von Kehrmann und anderen festgestellten sterischen Einflüsse von Substituenten auf die Substitution von Kernwasserstoff im Benzol<sup>1)</sup> und andere ähnliche Erscheinungen. Die Untersuchung  $\alpha$ -substituierter, im besonderen  $\alpha$ -alkylierter Naphthaline in dieser Richtung wäre für die weitere Kenntnis und Abgrenzung des Gebietes dieser Erscheinung nicht unerwünscht.

Der folgende Abschnitt enthält die experimentellen Einzelheiten der Versuche mit 1.2-Benz-anthrachinon. Über die Versuche mit 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon soll in einer besonderen Mitteilung an anderem Orte berichtet werden.

Experimentelles. Bearbeitet mit G. von Wolodkowitsch.

Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Formel I).

Die Nitrierung des 1.2-Benz-anthrachinons<sup>2)</sup> wurde nach dem Orttonschen Verfahren<sup>3)</sup> mit einer Mischung von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid ausgeführt. 15 ccm nach Franchimont<sup>4)</sup> durch einen Luftstrom bei 80° entfärbter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 wurden unter Eiskühlung mit 12 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid vermischt und nach Zusatz von etwas Harnstoff bei 0° 1 g gepulvertes 1.2-Benz-anthrachinon eingetragen. Man bringt auf Zimmertemperatur, wobei im Verlaufe von etwa 15 Minuten alles in Lösung geht. Nach weiteren 15–20 Minuten beginnt die Ausscheidung gelber Krystalle, was man durch Zufügen von Eisessig beschleunigt. Man filtriert vom Niederschlage ab und wäscht ihn mit einer Mischung von 1 Tl. genannter Salpetersäure mit 2 Tln. Eisessig, dann mit Eisessig allein und schließlich mit Alkohol und Äther. Durch Eingießen des Filtrats in Wasser erhält man eine weitere Menge des Reaktionsproduktes in weniger reiner Form.

Dieses Produkt ist eine Mischung von Bz-1- und Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform von einander getrennt werden können. Ersteres ist sehr schwer, letzteres verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Chloroform. Man kocht das Produkt mehrmals je  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 20–30 Tln. Chloro-

<sup>1)</sup> Siehe A. Werners Lehrbuch der Stereochemie S. 438 [1904].

<sup>2)</sup> Über die Nitrierung des 1.2-Benz-anthrachinons findet sich in der Literatur nur eine kurze Bemerkung von Heller und Schülke (B. 41, 3634 [1908]), daß sie mit konzentrierter Salpetersäure nicht in einheitlicher Weise erfolgt.

<sup>3)</sup> B. 40, 370 [1907].

<sup>4)</sup> R. 2, 329 [1884].

form aus, bis nur noch sehr wenig in Lösung geht und krystallisiert das Ungelöste aus siedendem Benzol bis zum Schmp. 277—278°. Das ist reines Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon.

Für die Analyse wurde bei 160° gewichtsbeständig gemacht.

0.1125 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 71.26, H 2.97, N 4.63.

Gef. » 70.79, » 3.08, » 4.96.

Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon bildet gelbe Tafeln oder Prismen, ist in der Kälte so gut wie unlöslich in den meisten Mitteln, in der Siedehitze verhältnismaßig leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. In Vitriolöl löst es sich orangerot.

#### Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Formel V).

Die Chloroform-Extrakte des rohen Nitroproduktes werden zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst aus Nitrobenzol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält feine Krystallnadeln vom Schmp. 250—251°.

0.1550 g Sbst.: 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 71.26, H 2.97, N 4.63.

Gef. » 71.00, » 3.18, » 4.96.

Die Verbindung ist auch in der Siedehitze unlöslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist orangerot.

#### Bz-4-Amino-1.2-benz-anthrachinon.

Man erhitzt Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon entweder in üblicher Weise mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfid  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden oder einfacher mit 5 Tln. siedendem Phenylhydrazin einige wenige Minuten. In letzterem Falle gießt man die erkaltete Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure, filtriert vom Niederschlage und krystallisiert ihn aus siedendem Toluol oder Nitrobenzol. Man erhält rote Krystalle vom Schmp. 215°.

0.3060 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 743 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.14. Gef. N 5.43.

Bz-4-Amino-1.2-benz-anthrachinon ist unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Chloroform, Benzol und löst sich in Vitriolöl mit rotbrauner Farbe. Die alkalisch bereitete Hydrosulfitküpe ist gelbrot und zeigt keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Mit Ätzkali mit oder ohne Alkohol

bis 300° verschmolzen, gibt es keinen Küpenfarbstoff, desgleichen nicht mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol.

*O,N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron (Formel IV).

Man erhitzt 1 Tl. Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon mit 5 Tln. Phenylhydrazin 5 Minuten zum Sieden, gießt nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure, filtriert von dem Niederschlage ab, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure und Wasser und trocknet im Vakuum neben konzentrierter Schwefelsäure.

0.1760 g Sbst.: 0.5375 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O. — 0.4150 g Sbst.: 21.2 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 84.01, H 4.31, N 5.45.  
Gef. > 83.29, > 4.48, > 5.76.

In reinerer Form erhält man die Verbindung durch Auflösen in heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz einer Prise Natriumhydrosulfit (wegen der Luftempfindlichkeit der alkalischen Lösung), Filtrieren von dem wenigen Unlöslichen und Wiederausfällen durch Eingießen des Filtrates in verdünnte Essigsäure. Zur Verhütung der Beimengung von Schwefel wird sofort filtriert<sup>1)</sup>. In kristalliner Form läßt sich die Verbindung nicht erhalten.

*O,N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron ist als trocknes Pulver grün, gibt aber braune bis braunrote Lösungen mit grüner Fluorescenz. Seine Löslichkeit ist im allgemeinen gering, ziemlich gut in siedendem Eisessig und Chloroform. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotbraun. An der Luft oxydiert es sich langsam zu 2.9-(*N*)-Indolo-anthron (siehe unten).

Als Amidophenol löst es sich Natronlauge und zwar zu einer luftempfindlichen, rot- bis braungelben Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach anfärbt. Beim Verhängen werden diese Färbungen langsam violettbraun.

2.9-(*N*)-Indolo-anthron (Formel III).

Man löst *O,N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron in heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz einer Prise Natriumhydrosulfit, filtriert sofort und schickt einen Luftstrom durch das braune Filtrat. Die Flüssigkeit wird bald farblos, und das 2.9-(*N*)-Indolo-anthron scheidet sich in violettbraunen Flocken aus. Man filtriert, wäscht

<sup>1)</sup> Wird amorphes Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfid zum Sieden erhitzt, so entsteht alsbald eine fast schwarze Lösung. Sie enthält vielleicht gleichfalls Dihydro-indolo-anthron, aber in weniger reiner Form.

den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn bei 130°. In krystallinischer Form läßt die Verbindung sich nicht erhalten. Sie sintert bei etwa 160° und wird dabei wahrscheinlich polymerisiert. Ein Schmelzen tritt bis 360° nicht ein.

0.5560 g Sbst.: 1.7260 g CO<sub>2</sub>, 0.1840 g H<sub>2</sub>O. — 0.2610 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 746 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 84.68, H 3.56, N 5.49.

Gef. » 84.66, » 3.70, » 5.59.

2.9-(*N*)-Indolo-anthron ist im allgemeinen schwerer löslich als seine Dihydroverbindung, unlöslich in Alkohol und Äther, verhältnismäßig leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol mit rotbrauner Farbe, mit derselben Farbe auch in Vitriolöl. Neigung, sich beim Erhitzen mit den genannten indifferenten Lösungsmitteln zu polymerisieren, scheint es im Gegensatz zum homologen 3-Methyl-2.9-(*N*)-indolo-anthron<sup>1)</sup> nicht zu haben.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des 2.9-(*N*)-Indolo-anthrone gegen Phenylhydrazin. Es reagiert damit bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und wird zu *O,N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron reduziert, das beim Aufnehmen der Reaktionsflüssigkeit in verdünnter Essigsäure in grünen Flocken zurückbleibt. Es wirkt ferner bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer oder benzolischer Lösung rasch oxydierend auf schweflige Säure und auf Jodwasserstoffsäure, in alkoholischer Lösung langsam schwach rötend auf Hämatoxylin, bläut aber Guajakharz-Lösung nicht. Mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine gelbrote bis braunrote Küpe, die identisch ist mit der Lösung des *O,N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthrone in verdünnter Natronlauge und auch die gleichen färberischen Eigenschaften zeigt.

<sup>1)</sup> Siehe in einem der nächsten Hefte der Wiener Monatshefte.