

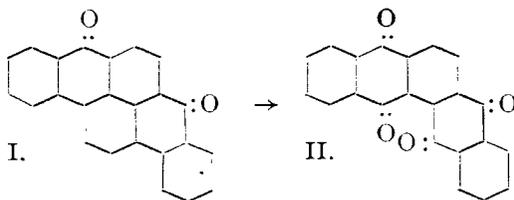
403. Roland Scholl und H. Kurt Meyer: Indochinonanthren (*trans-bisang.*- oder 1,2, 5,6-Diphthalyl-anthrachinon).

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

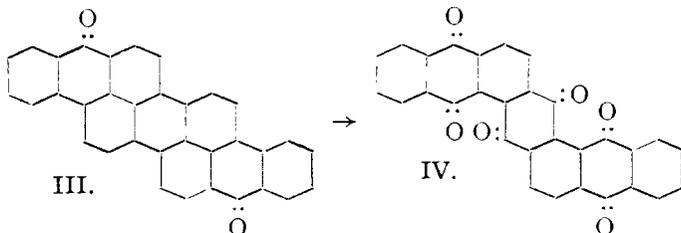
(Eingegangen am 12. November 1928.)

Man darf annehmen, daß sich die Chemiker alsbald nach der Entdeckung des Anthraflavons durch Isler in der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik im Jahre 1905 mit dem Problem der Darstellung des indanthren-artig anelierten *trans-bisang.*-Diphthalyl-anthrachinons (IV) beschäftigt haben¹⁾, das unter den Oxydationsprodukten des Anthraflavons zu erwarten war, wenn diesem die von seinem Entdecker angenommene Struktur des *trans-bisang.*-Diphthalyl-anthracens zukam. Auch der eine von uns hat solche Oxydationsversuche angestellt, dabei aber nur das Auftreten von Anthrachinon-2-carbonsäure beobachtet, schon zu einer Zeit, als die wahre Natur des Farbstoffes als eines Diphthalyl-stilbens noch nicht erkannt worden war²⁾.

Es mußte nun versucht werden, das Ziel auf anderem Wege zu erreichen. Beim oxydativen Abbau des 4,5,8,9-Dibenz-pyrenchinons-(3,10) (I) entsteht, analog wie Anthrachinon-1-carbonsäure aus Benzanthron, durch Aufbruch des einen Ringes das *angulare* Phthalyl-anthrachinon³⁾ (II):



Es war zu erwarten, daß Isoviolanthron (III) in analoger Weise bei der oxydativen Aufspaltung unter Aufbruch der beiden entsprechend anelierten Ringe in *trans-bisang.*-Diphthalyl-anthrachinon (IV) übergehen werde:



Wir haben diesen Übergang in der Tat bewerkstelligen können, indem wir Isoviolanthron in siedendem Eisessig mit CrO_3 zur Reaktion brachten. Die Ausbeute an reinem Trichinon ist allerdings sehr gering und betrug

¹⁾ s. z. B. Ullmann, Klingenberg, B. **46**, 714, Fußn. 1 [1913].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 260662 (1911) der Farb. vorm. Meister Lucius und Brüning; Hepp, Uhlenhuth, Römer, B. **46**, 709 [1913]; Ullmann, Klingenberg, B. **46**, 712 [1913].

³⁾ Scholl, Neumann, B. **55**, 118 [1922].

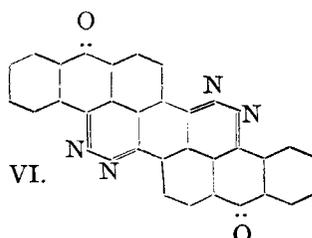
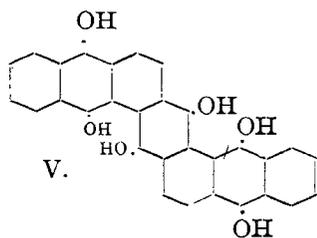
bei Verwendung des reinsten, uns zur Verfügung stehenden Isoviolanthrons nur etwa 6%.

Die neue Verbindung zeigt indanthren-artige Anellierung, sie enthält an Stelle des Dihydro-pyrazin-Rings des Indanthrens einen aus dem Perylen-Komplex des Isoviolanthrons entstandenen *para*-Chinon-Ring. Mit Rücksicht auf ihre voraussichtliche Bedeutung für Synthesen legen wir ihr daher den Trivialnamen „Indochinonanthren“ bei, der das indanthren-artige Formelbild sofort vor die Augen stellt, was durch die der Bezeichnung „Diphthalyl-anthrachinon“ vorzusetzenden Zahlen 1.2,5.6 nicht unmittelbar, durch die Vorsilben „*trans-bisangular*“ in schleppender Weise zum Ausdruck käme.

Indochinonanthren ist eine in hellgelben Prismen krystallisierende, gegen 400° im CO₂-Vakuum sublimierende, in organischen Mitteln schwer (in siedendem Eisessig etwa im Verhältnis 1:10000) lösliche Verbindung. Es ist sehr leicht, schon in kalter Sodalösung, durch Natriumhydrosulfit verküperbar. Die rote Küpe enthält ein beim Ansäuern ausfallendes, hellgelbes Hexahydro-indochinonanthren der Formel V, denn sie gibt mit *p*-Brom-benzoylchlorid ein Hexa-*p*-brombenzoyl-Derivat.

Recht merkwürdig, wenn auch für uns nicht ganz unerwartet, ist die Erscheinung, daß das gelbe Hexahydro-indochinonanthren (V), sowohl in der alkalischen Küpe als auch in freier Form, an der Luft, in freier Form auch beim Erhitzen, z. B. durch Eintragen in siedendes Trichlor-benzol, in ein dunkles, recht luft-beständiges, in wäßriger Lauge unlösliches Chinhydron übergeht, das, auf zuletztgenannte Art bereitet, blauschwarze, in durchscheinendem Lichte blaugrüne Krystalle bildet und nach der Analyse eine Verbindung von 1 Mol. Indochinonanthren + 1 Mol. Hexahydro-indochinonanthren darstellt. Seine Bildung auf diesem Wege erfolgt offenbar durch teilweise Disproportionierung des durch hohe Wasserstoff-Spannung ausgezeichneten Hexahydro-indochinonanthrens, wobei der reduzierte Teil in Lösung bleibt. Die Erscheinung kam uns insofern nicht ganz unerwartet, als man, was bisher nicht bekannt ist, Chinhydrone, die sich vom 9.10-Anthrachinon ableiten, unter geeigneten Bedingungen unschwer beobachten kann, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Die nach den analytischen Daten nicht ganz ausgeschlossene Annahme, daß in dem dunkelblauen Produkte nicht ein Chinhydron, sondern ein Dihydro-indochinonanthren vorliege, ist wegen seiner Unlöslichkeit in wäßriger Lauge und Luft-Beständigkeit wenig einleuchtend, man müßte denn annehmen, daß ein solches Anthrahydrochinon-Derivat durch Valenz-Beziehungen der 2 Hydroxyl-Wasserstoffatome zu den benachbarten Carbonylen gegen wäßrige Lauge und gewöhnlichen Sauerstoff gefeit sei.



Indochinonanthren ist eine für Synthesen besonders geeignete Verbindung, da es als Überbleibsel der beiden aufoxydierten Ringe des Isoviolanthrens zwei 1,4-Diketongruppen enthält und infolge dieser Struktur durch Kondensation mit geeigneten Substanzen in neue Gebilde von isoviolanthron-artiger Anellierung verwandelt werden kann. Bringt man es z. B. in heißem Chinolin mit Hydrazin-Hydrat zusammen, so entsteht sofort eine dunkelblaue, recht luft-beständige Hydro-Verbindung des Di-*o*-diazins der Formel VI, die durch sonstige Oxydationsmittel jeder Art leicht in das rotbraune Di-*o*-diazin selbst übergeführt werden kann.

Ein ähnlich gebautes Kondensationsprodukt erhielten wir mit Methylamin, haben es aber noch nicht untersucht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Indochinonanthrens (*trans-bisang.*- oder 1,2, 5,6-Diphthalyl-anthrachinon).

Zu einer Aufschlämmung von 100 g amorphem Isoviolanthron⁴⁾ in 8 l siedendem Eisessig⁵⁾ fügt man nach und nach 400 g CrO₃, kocht dann zur Beendigung der unter lebhafter CO₂-Entwicklung verlaufenden Reaktion einige Stunden am Rückflußkühler und filtriert nach dem Erkalten. Das auf dem Filter verbleibende, in der Hauptsache noch aus Isoviolanthron bestehende Rohprodukt (etwa 15 g) wird zunächst durch Umkrystallisieren aus etwa 50 Tln. siedendem Nitro-benzol, worin das Isoviolanthron äußerst schwer löslich ist, vorgereinigt, und das Indochinonanthren dann auf Grund seiner leichten Verküparkeit von dem noch beigemengten Farbstoff getrennt. Man erhitzt das Produkt zu dem Zwecke in 25 Tln. 10-proz. Soda-lösung mit etwa 1 Tl. Natriumhydrosulfit $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60°, filtriert und bläst das Indochinonanthren aus dem Filtrate durch Luft in Form eines fast schwarzen Chinhydrons (s. u.) wieder aus, sammelt dieses auf dem Filter und kocht es, noch feucht in Eisessig aufgeschlämmt, solange mit etwas CrO₃, bis es in hellgelbes Indochinonanthren übergegangen ist. Ausbeute je nach der Reinheit des angewandten Isoviolanthrons 1,5–6 g. Für die Analyse wurde dieses Produkt nochmals aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert: Hellgelbe, kurze, mikroskopische Prismen.

0,1625 g Sbst.: 0,4587 g CO₂, 0,0395 g H₂O.

C₃₀H₁₂O₆. Ber. C 76,91, H 2,59. Gef. C 76,99, H 2,72.

Indochinonanthren ist bei 345° noch nicht geschmolzen. Es sublimiert im CO₂-Vakuum (20 mm) bei 380–400° in orangegelben, derben, gefiederten Nadeln, wird aber dabei zu beträchtlichem Teile zersetzt. Es löst sich in etwa 150 Tln. siedendem und in etwa 1500 Teilen kaltem Nitro-benzol, in siedendem Eisessig im Verhältnis etwa 1:10000. Konz. Schwefelsäure löst es sehr leicht, die gelbe Lösung wird bei längerem Stehen rot. Die heißen Lösungen in Nitro-benzol, Pyridin und Chinolin reagieren mit Hydrazin-Hydrat sofort unter Bildung eines dunkelblauen Niederschlags (s. u.).

In Alkalilauge, Sodalösung oder Ammoniak gibt Indochinonanthren auch in krystalliner Form mit Natriumhydrosulfit, schwerer mit Zinkstaub,

⁴⁾ Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 5ff., 774ff.

⁵⁾ Bei Verwendung einer Aufschlämmung von Isoviolanthron in verd. H₂SO₄ erhielten wir kein oder nur spurenweise Indochinonanthren.

schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rote Küpe, die eine wenn auch geringe Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zeigt. Die alkalischen Küpenlösungen scheiden, mit Luft geschüttelt, kein gelbes Indochinonanthren aus, sondern einen manchmal blauen, manchmal grünen Niederschlag, wahrscheinlich das unten beschriebene Chinhydron mit mehr oder weniger Indochinonanthren vermenget, das (nämlich das Chinhydron) mit Natriumhydrosulfit sofort wieder die rote Küpe gibt. Beim Ansäuern bleibt die Farbe des Chinhydrons erhalten, an Luft und Licht geht es erst nach Monaten in das gelbe Indochinonanthren über, eine Umwandlung, die durch Kochen mit wenig CrO_3 in Eisessig rasch zu erreichen ist.

Säuert man die rote Hydrosulfit-Küpe mit Essigsäure an, so fällt die darin enthaltene Küpensäure

Hexahydro-indochinonanthren (V)

als hellgelber Niederschlag. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so entsteht, wahrscheinlich durch teilweise Disproportionierung, ein grüner Niederschlag. Dasselbe grüne Produkt entsteht, wenn man die hellgelbe Küpensäure in der Flüssigkeit oder rascher auf dem Filter an der Luft stehen läßt. Es ist in Alkalien unlöslich, bildet aber mit alkalischem Hydrosulfit sofort die rote Küpe zurück. Auch dieses Produkt dürfte in der Hauptsache mit dem unten beschriebenen Chinhydron identisch sein.

Kocht man Indochinonanthren mit 20-proz. methylalkoholischem Kali oder mit 5-proz. propylalkoholischem Kali, so entsteht ein blaues Reduktionsprodukt, vielleicht ein dem Natriumsalz des „Phenochinons“⁶⁾ entsprechendes Salz des Chinhydrons.

O-Hexa-*p*-brombenzoyl-hexahydro-indochinonanthren (entspr. V).

Man versetzt die aus 1 g amorphem Indochinonanthren in 250 ccm 5-proz. NaOH mit 6 g Natriumhydrosulfit durch etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit Gummistopfen verschließbaren Kolben erhaltene rote Küpe mit einer ätherischen Lösung von 12 g *p*-Brom-benzoylchlorid und schüttelt verschlossen, bis die rote Lösungsfarbe verschwunden ist und einem gelben Niederschlage Platz gemacht hat (1–2 Stdn.). Wird die Flüssigkeit bei erneutem Zusatz von Natriumhydrosulfit nicht wieder rot, so ist die Umsetzung vollkommen. Anderenfalls behandelt man von neuem mit *p*-Brom-benzoylchlorid. Das auf dem Filter gesammelte, gewaschene und bei 105° getrocknete Reaktionsprodukt (3,6 g) wird aus 300 ccm siedendem Essigester umkrystallisiert. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist gering. Gelbe, rhombische Blättchen. Ausbeute 3,05 g = 85% d. Th.

o.2044 g Sbst.: o.1464 g AgBr. — $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Br}_6$ (1571.8). Ber. Br 30.50. Gef. Br 30.48.

Die Verbindung löst sich in organischen Mitteln verhältnismäßig leicht: gelb mit starker grüner Fluoreszenz. Sie ist unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure, wird durch 10-proz., siedende, wäßrige Natronlauge nicht verseift,

⁶⁾ Jackson, Oenslager, B. 28, 1616 [1895], Amer. chem. Journ. 18, 14 [1896]; Goldschmidt, Christmann, B. 57, 711 [1924]; Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen (Stuttgart 1927), S. 291.

wohl aber durch heißes alkohol. Kali, wobei eine blaue, vielleicht mit der oben erwähnten, aus Indochinonanthren und alkoholischem Kali identische Reduktionsstufe entsteht.

Chinhydron aus 1 Mol. Indochinonanthren + 1 Mol. Hexahydroindochinonanthren.

Man trägt die aus der roten alkalischen Hydrosulfit-Küpe von 0.5 g Indochinonanthren durch Eisessig kalt gefällte, unter Sauerstoff-Ausschluß auf dem Filter gesammelte und im Vakuum getrocknete, gelbe Küpensäure (Hexahydroindochinonanthren, s. o.) in 250 ccm siedendes Trichlorbenzol ein, hält 1 Min. im Sieden und filtriert rasch. Aus dem grünen Filtrate scheidet sich das Chinhydron in blauschwarzen, im durchfallenden Licht blaugrünen, völlig einheitlichen, nadelförmigen Krystallen ab. Eine weitere Reinigung der Verbindung ist wegen ihrer Hitze-Empfindlichkeit nicht möglich, aber auch nicht nötig.

0.1570 g Subst.: 0.4380 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 4.038 mg Subst.: 11.255 mg CO₂, 1.088 mg H₂O.



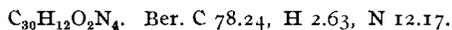
Ber. C 76.44, H 3.18. Gef. C 76.08, 76.02, H 3.04, 3.02.

Die Verbindung löst sich in heißem Nitrobenzol erst grün, wird aber rasch zu dem gelb löslichen Indochinonanthren oxydiert.

Di-o-diazin des Indochinonanthrens (VI).

Man versetzt eine siedend heiße Lösung von 0.5 g Indochinonanthren in 500 ccm frisch destilliertem Chinolin mit einer heißen Aufschlammung von 10 ccm Hydrazin-Hydrat in 150 ccm Chinolin. Die Reaktion erfolgt sofort. Nach kurzem Sieden (bei längerem Sieden genügen natürlich weniger Chinolin und Hydrazin) wird kalt filtriert. Das Reaktionsprodukt bildet völlig einheitliche, zu Büscheln vereinigte, dunkelblaue Nadeln einer Hydroverbindung des Azins. Ausbeute quantitativ. Durch Oxydationsmittel jeder Art wird sie glatt in das rotbraune Diazin übergeführt. Am einfachsten bewerkstelligt man dies durch konz. Schwefelsäure. Die erst olivbraune Lösung wird nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen, rot und läßt dann mit Wasser das rotbraune Diazin fallen. Für die Analyse wurde dieses im CO₂-Vakuum (20 mm) bei 460–480° sublimiert, wobei allerdings der größere Teil verkohlt. Das Sublimat besteht aus bis 1½ cm langen, z. T. gefiederten, roten Nadeln.

3.842 mg Subst.: 11.060 mg CO₂, 0.967 mg H₂O. — 3.800 mg Subst.: 0.395 ccm N (21°, 763 mm).



Gef. „ 78.51, „ 2.82, „ 12.12.

Die Verbindung ist in organischen Mitteln so gut wie unlöslich. Die gelbstichig rote Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt im ultravioletten Licht rote Fluorescenz. Durch alkalisches Natriumhydrosulfit wird sie sofort in die dunkelblaue Hydroverbindung übergeführt, die, obwohl ganz unlöslich, die in der heißen Suspension längere Zeit verweilende Faser in einem recht luftbeständigen Dunkelblau anfärbt, das mit Hypochlorit in ein schönes, beständiges Rotbraun übergeht.

Ein violettes Produkt, anscheinend von der Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_2N_2$ und gleichfalls von isoviolanthron-artiger Struktur entsteht aus Indochinonanthren mit methylalkoholischem Methylamin bei $220-230^{\circ}$, konnte aber noch nicht in für die nähere Untersuchung hinreichender Menge erhalten werden.

Die Mikro-Elementaranalysen dieser Arbeit wurden in dankenswerter Weise von Dr. Max Boetius ausgeführt.

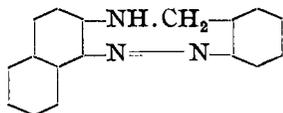
404. Arnold Reissert und Karl Crämer: Zur Kenntnis des *o*-Amino-benzylalkohols.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. zu Marburg.]

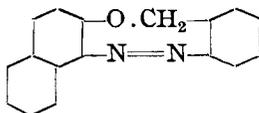
(Eingegangen am 5. November 1928.)

Zur Darstellung des *o*-Amino-benzylalkohols aus der entsprechenden Nitroverbindung sind alle gebräuchlichen Reduktions-Methoden verwendet worden¹⁾, ohne daß bisher befriedigende Resultate erzielt werden konnten. Auch die von Friedländer und Henriques angewandte Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure lieferte uns, entgegen der Angabe von Paal und Laudenheim, daß hierbei eine „sehr befriedigende“ Ausbeute erzielt werde, nicht ganz zufriedenstellende Resultate. Dagegen gelang es, den Amino-alkohol in einer Ausbeute von 91–92% an Rohprodukt und 88% vollkommen reinen Produkts zu erhalten, als wir die Reduktion mit Natriumhydrosulfid ausführten, ein Verfahren, welches überdies den Vorzug großer Einfachheit besitzt. Unter den von uns gewählten Bedingungen verläuft die Reaktion mithin in anderer Weise, als in den Patenten der Höchster Farbwerke²⁾ beschrieben ist, wonach *o*- und *p*-Nitro-benzylalkohol, sowie ihnen nahestehende Verbindungen, wie die entsprechenden Äther und Ester und die Nitro-benzylchloride und -anilide durch Schwefelalkali in die entsprechenden Amino-aldehyde und deren Derivate umgewandelt werden sollen. Nur das *o*-Nitro-benzylchlorid lieferte uns den Amino-benzaldehyd.

Die Diazotierung des *o*-Amino-benzylalkohols wurde zuerst von Paal und Senninger³⁾ ausgeführt. Sie erhielten beim Erwärmen der in schwefelsaurer Lösung hergestellten Diazoverbindung das normalerweise zu erwartende Saligenin, $C_6H_4(OH).CH_2.OH$. Bei der von uns wiederholten Diazotierung zeigte sich, daß die Diazoniumsalze eine außerordentliche Labilität besitzen. Die salzsaure Diazo-Lösung zersetzt sich schon bei 0° mit solcher Geschwindigkeit, daß bereits nach 3-stdg. Stehen quantitative Zerlegung in Stickstoff und Saligenin eingetreten ist.



I. Aus β -Naphthylamin-azo-benzylalkohol



II. Aus β -Naphthol-azo-benzylalkohol

¹⁾ Friedländer und Henriques, B. **15**, 2109 [1882]. — Paal und Laudenheim, B. **25**, 2968 [1892]. — Gabriel und Posner, B. **27**, 3512 [1894]. — Auwers, B. **37**, 2260 [1904]. — v. Auwers und Frese, A. **450**, 281 [1926].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 99542, 106505.

³⁾ B. **27**, 3512 [1894].