

Angewandt g Sbst. <sup>18)</sup>	0.4567	0.607	0.1739	0.1753	0.2199
Gef. g Anthrachinon	0.3695	0.493	0.1404	0.1410	0.1776
Ber. für $[2C_{14}H_8O_2, C_{14}H_8O_2Na_2,$ $C_2H_5.ONa, C_2H_5.OH]$	0.3635	0.483	0.1384	0.1395	0.1750

Bestimmung des Anthrachinons ausschließlich der dem Anthrahydrochinon entsprechenden Menge: Zersetzen des Chinhydronsalzes durch luft-freie Natronlauge unter Wasserstoff, Sammeln des ausgeschiedenen Anthrachinons und Auswaschen desselben unter Wasserstoff.

0.518 g Sbst. gaben 0.304 g Anthrachinon statt ber. für  $[2C_{14}H_8O_2, C_{14}H_8O_2Na_2,$   
 $C_2H_5.ONa, C_2H_5.OH]$ : 0.275 g.

Titration mit Ferricyankalium: Die Substanz wurde in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen, der einen 4-fach durchbohrten Gummistopfen mit Gas-Zu- und -ableitungsrohr, Bürette und Tropftrichter trug, die Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt, danach ungefähr 35 ccm luft-freie, etwa 5-proz. Natronlauge zufließen gelassen, wodurch das Chinhydronsalz in Anthrachinon und eine rote alkalische Anthrahydrochinon-Lösung zerlegt wird, und mit  $n_{25}$ -Ferricyankalium-Lösung auf Farblosigkeit titriert (Hypochlorit gibt nicht gut übereinstimmende Werte).

0.3407, 0.3147, 0.3089 g Sbst.<sup>18)</sup> verbrauchten 21.02, 19.45, 19.02 ccm  $n_{25}$ -Ferricyankalium-Lösung; d. s. auf 1 Mol. (= 784) 1.93, 1.94, 1.93 Äquivalente Sauerstoff statt ber. 2 Äquiv. Oder: 2 g-Äquiv. Sauerstoff werden verbraucht von 810, 809, 812 g Sbst. statt berechnet 784 g (= 1 Mol.) Sbst.

Natrium-Bestimmung: Das Chinhydronsalz wurde mit möglichst wenig Wasser zersetzt, das Anthrahydrochinon-Natrium durch Lufteinblasen als Anthrachinon gefällt, vom Anthrachinon durch ein kleines Filter abfiltriert, gründlich nachgewaschen und das Filtrat mit  $n_{10}$ - $H_2SO_4$  titriert.

0.1235, 0.1280, 0.1677, 0.3272, 0.1935, 0.2188 g Sbst.<sup>18)</sup> verbrauchten 4.71, 4.87, 6.50, 12.70, 7.40, 8.54 ccm  $n_{10}$ - $H_2SO_4$ . Diese entsprechen 8.77, 8.75, 8.91, 8.93, 8.80, 8.98 % Natrium statt ber. 8.80 % Natrium.

### 324. Roland Scholl und Herbert Lamprecht: Über Anthrachinon-azin und Anthrachinon-azhydrin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 25. Juni 1930.)

Scholl und Berblinger<sup>1)</sup> haben seinerzeit aus Indanthren in konz. Schwefelsäure mit  $CrO_3$  zwei Produkte erhalten, deren eines (grünlichgelb) als Anthrachinon-azin erkannt, deren anderes (grün) für eine zwischen diesem und Indanthren liegende Oxydationszwischenstufe gehalten und als Anthrachinon-azhydrin bezeichnet worden ist. Die Ähnlichkeit der beiden Oxydationsprodukte und der Weg, auf dem man geglaubt hatte, einen Beweis für die Azhydrin-Natur des grünen Produktes erbracht zu haben, hatten indessen Zweifel erweckt, ob das Anthrachinon-azhydrin eine einheitliche Verbindung oder nicht vielmehr ein Gemisch von Anthrachinon-azin mit wechselnden Mengen unverändertem Indanthren sei. Wir haben daher (schon vor dem Kriege) einige diesbezügliche Versuche ausgeführt, über die wir im Anschluß an vorstehende Mitteilung über Anthrachinhydrone berichten, weil Chinhydrone und Azhydrin verwandte Typen sind.

<sup>18)</sup> Die Substanzen entstammten verschiedenen Darstellungsversuchen.

<sup>1)</sup> B. 36, 3431 [1903]; vergl. auch B. 40, 321 [1907].

## 1. Anthrachinon-azin und Benzoylchlorid.

Wenn man reines, durch Fällen aus konz. Schwefelsäure durch Wasser amorph gemachtes Anthrachinon-azin<sup>2)</sup> mit 20 Teilen frisch dest. Benzoylchlorid kocht, so wird die anfangs grüne Flüssigkeit über Blaugrün und Schmutzviolett nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn. rotbraun, ohne die Farbe nun weiter zu verändern. Da es sich um einen Reduktionsvorgang handelt, sieht es in der Tat so aus, als ob das Azin über eine Zwischenstufe (Azhydrin) in das Endprodukt verwandelt werde. Nach 1-stdg. Kochen besteht aber der Bodensatz aus einem Gemenge von krystallin gewordenem, unverändertem Anthrachinon-azin (Hauptmenge) mit roten Nadeln von Dibenzoyl-indanthren<sup>3)</sup>. Nach 4-stdg. Kochen bildet letzteres weitaus das Hauptprodukt.

Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste auf dem Filter gesammelt, der Filterrückstand mit siedendem Benzoylchlorid erschöpfend ausgezogen, wobei wenig unverändertes Azin zurückbleibt, das Dibenzoyl-indanthren aus den vereinigten Filtraten durch Alkohol gefällt und durch Umkrystallisieren aus 120 Tln. siedendem Xylol gereinigt.

4.907 mg Subst.: 13.94 mg CO<sub>2</sub>, 1.52 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.51, H 3.41, N 4.31. Gef. C 77.40, H 3.47, N 4.51.

Anthrachinon-azin wird also durch siedendes Benzoylchlorid reduziert (wie durch siedendes Nitrobenzol) und benzoiliert, ein bei chinoiden Stoffen häufig beobachteter Vorgang<sup>4)</sup>.

Dibenzoyl-indanthren löst sich in reinem, salzsäure-freiem Benzoylchlorid rot. Die früheren<sup>5)</sup> Angaben sind dementsprechend zu berichtigen. Mit geringen Mengen starker Mineralsäure wird die rote Lösung blau, daher auch beim Stehen an feuchter Luft. Durch Einführung der Benzoyl- in die NH-Gruppen des Indanthrens wird also die dem Indanthren selbst fehlende Erscheinung der Halochromie in sehr starker Weise hervorgerufen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen und Darlegungen von Hugo Kauffmann und Burckhardt<sup>6)</sup> über den Einfluß von Säureradikalen auf Halochromie-Erscheinungen.

Ein Anhaltspunkt für die Existenz eines Azhydrins konnte bei diesen Versuchen nicht gewonnen werden.

## 2. Anthrachinon-azhydrin.

Anthrachinon-azin wird durch heiße konz. Salzsäure nur unter bestimmten Bedingungen — durch längeres Erhitzen des amorphen Azins im Einschmelzrohr auf 150° — quantitativ in Monochlor-indanthren verwandelt<sup>2)</sup>. Diese Bedingungen waren noch nicht ermittelt, als von Scholl und Berblinger aus dem Chlorgehalte des blauen Produktes, das beim Erhitzen des grünen „Anthrachinon-azhydrins“ mit konz. Salzsäure erhalten war, auf die Azhydrin-Natur geschlossen wurde<sup>7)</sup>. Sie kochten das grüne

<sup>2)</sup> Die Reinheit war durch Erhitzen des amorphen Azins mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° (B. 40, 321 [1907]) und Bestimmung des Chlorgehalts des gebildeten Monochlor-indanthrens bestätigt. Krystallisiertes Azin (z. B. aus Nitrobenzol nach B. 36, 3434 [1903]) wird von konz. Salzsäure auch bei 8-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150° kaum angegriffen.

<sup>3)</sup> Scholl, Edlbacher, B. 44, 1727 [1911].

<sup>4)</sup> Scholl, Berblinger, B. 40, 399 [1907]; vergl. auch Scholl, B. 36, 3421 ff. [1903].

<sup>5)</sup> B. 44, 1734 [1911].

<sup>6)</sup> B. 46, 3808 [1913].

<sup>7)</sup> Scholl, Berblinger, B. 36, 3433 [1903].

Produkt 1 Stde. mit konz. Salzsäure und fanden in dem blauen Reaktionsprodukte einen Chlorgehalt (4.4%), der zufälligerweise annähernd einem molekularen Gemische von Indanthren und Monochlor-indanthren (3.86%) entsprach. Es kommt dazu, daß die von Scholl und Berblinger für die Oxydation des in konz. Schwefelsäure gelösten Indanthrens (50 g) zum „Azhydrin“ verwendete Menge Kaliumbichromat (12.5 g) größer war, als selbst für die Oxydation zum Azin berechnet (für Azhydrin ber. 5.5 g, für Azin 11.1 g), und es somit, wie wir feststellen konnten, nicht unerheblich von der Zeitdauer des Turbinierens abhängt, ob man ein mehr oder weniger weit oxydiertes, mehr bläustichig oder gelbstichig grünes Oxydationsprodukt erhält. Als wir nach der Vorschrift von Scholl und Berblinger  $\frac{1}{2}$  Stde. turbinierten und das „Azhydrin“ hierauf mit konz. Salzsäure 3 Stdn. auf 150° erhitzten, erhielten wir ein Indanthren-Chlorindanthren-Gemisch mit 4.87% Chlor (Scholl und Berblinger 4.4%), bei  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Turbinieren mit 5.73% Chlor, bei einer dazwischenliegenden Zeitdauer mit 5.29% Chlor.

Wir haben daher zurzeit keinen sicheren Anhaltspunkt für die Existenz des Anthrachinon-azhydrins, halten es vielmehr für wahrscheinlich, daß das bisher dafür gehaltene Produkt mit mehr oder weniger Indanthren vermengtes Anthrachinon-azin war.

### 325. Roland Scholl und Oskar Böttger: Über carboxylierte blaue Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone (I.).

[Aus dem Inst. f. Organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. Juli 1930.)

Die folgenden Mitteilungen bilden einen Beitrag zur Chemie der von dem einen von uns beschriebenen freien Radikale der Anthracen-Reihe — sog. Aroyl-oxanthronyle<sup>1)</sup>, Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle<sup>2)</sup> — insofern, als sie Anthracen-Derivate betreffen, die durch blaue Farbe, Luftempfindlichkeit und andere Eigenschaften zunächst den Eindruck freier Radikale erwecken, bei genauer Untersuchung aber einen ebenso großen Abstand von diesen erkennen lassen wie die von uns beschriebenen violetten Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäuren<sup>3)</sup> oder die blauen echten Salze der roten Anthrahydrochinon- $\alpha$ -carbonsäure-lactone<sup>4)</sup>.

Wenn man Anthrachinon-1.4-dicarbonensäure mit alkalischem Hydrosulfit kalt verküpt und die Küpe salzsauer macht, so fällt die Anthrahydrochinon-1.4-dicarbonensäure (I) als roter bis braunroter Niederschlag. Erhitzt man ihn mit der stark salzsauren Flüssigkeit einige Minuten zum Sieden, dann wird er dunkelviolettblau und zeigt nun äußerlich größte Ähnlichkeit mit der violetten Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure<sup>3)</sup>. Seiner Natur nach ist er aber von dieser grundverschieden. Über sein auch bei 100° im Vakuum beständiges primäres Pyridiniumsalz und durch Umkrystallisieren aus Aceton, mit dem er eine lose Molekülverbindung (1:1) bildet, gereinigt, hat der Körper die Bestandteile von 1H<sub>2</sub>O weniger als

<sup>1)</sup> B. 54, 2376 [1921], 56 918, 1065, 1633 [1923]; Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 792 ff.

<sup>2)</sup> B. 60, 1236, 1685 [1927], 61, 968 [1928].

<sup>3)</sup> B. 62, 616 [1929].

<sup>4)</sup> B. 62, 1282, 1425, 1426 [1929].