

**352. Ed. Johannes Müller:**  
**Über ein *N*-Dihydro-benzanthron-azin.**

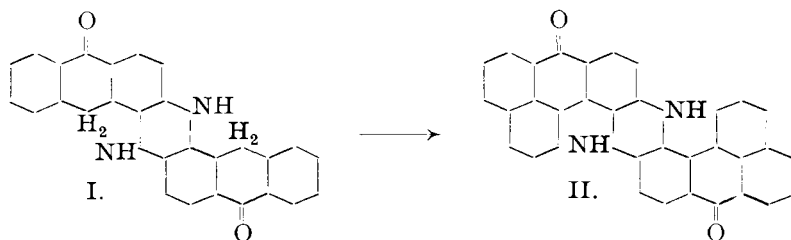
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Die Benzanthron-Synthese aus Anthrachinon bzw. seinen Reduktionsprodukten mit Glycerin und Schwefelsäure hat sich seit ihrer Entdeckung durch Bally<sup>1)</sup> außerordentlich fruchtbar erwiesen, da ihr die verschiedensten Anthrachinon-Derivate zugänglich sind<sup>2)</sup>. Die technische Bedeutung der Benzanthrone liegt in erster Linie in ihrer Fähigkeit, sich in der Alkali-Schmelze zu wertvollen Küpenfarbstoffen (Violanthron) weiter zu kondensieren, während ihnen selbst nur in ganz bestimmten Fällen färberische Eigenschaften zukommen, die von Küpenfarbstoffen nur dann, wenn Anthrachinonyl-amin-Reste im Molekül enthalten sind. Dies legte den Gedanken nahe, ein Benzanthron-Derivat der Indanthren-Reihe herzustellen und auf seine färberischen Eigenschaften zu untersuchen. Gleichzeitig sollte die Brauchbarkeit der Glycerin-Schwefelsäure-Methode, die bisher kaum für höherkondensierte stickstoff-haltige Verbindungen angewendet worden ist, auf ihre Brauchbarkeit unter diesen erschwerten Bedingungen untersucht werden.

Ein *N*-Dihydro-benzanthron-azin ist in der Literatur schon beschrieben<sup>3)</sup>. Allerdings ist die Konstitution so unsicher, daß darüber in dem Patent nur eine Vermutung ausgesprochen wird. Es soll sich aus einem Amino-benzanthron, dessen Konstitution auch nicht feststeht, durch Behandeln mit Metallsalzen oder Oxyden bei höherer Temperatur bilden. Seine Eigenschaften weichen vollständig von dem von mir durch Benzanthron-Synthese erhaltenen Produkt ab.

Da Anthron sich besser zur Benzanthron-Synthese eignet als Anthrachinon, das erst in der Reaktion reduziert werden muß, schien es das Gegebene zu sein, vom Anthron-dihydro-azin (I) auszugehen. Diesen Körper erhält man leicht nach Scholl und Berblinger<sup>4)</sup> aus Indanthren durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 150–160°:



<sup>1)</sup> B. 38, 194 [1905].

<sup>2)</sup> s. Houben, Anthracen und Anthrachinone, S. 560.

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 198507, Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 831), nebst Zusatz-Patenten: Dtsch. Reichs-Pat. 204905 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 832), Dtsch. Reichs-Pat. 210565 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 832).

<sup>4)</sup> B. 36, 3436 [1903]. Die Konstitution dieses Anthron-Derivates ist nicht vollständig bewiesen. Die Carbonyl- und Methylengruppen könnten auch vertauscht sein. Doch ist dies nach den bisherigen Erfahrungen der Reduktion substituierter Anthrachinone zu Anthronen wenig wahrscheinlich.

Die Kondensation zum *N*-Dihydro-benzanthron-azin (II) gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, führt aber dann in 50-proz. Ausbeute zum Ziele. Die Verbindung krystallisiert aus Chinolin in dunkelgrünen Nadeln, ist nicht verküppbar und liefert auch in der Alkali-Schmelze keine verküppbaren Produkte.

### Beschreibung der Versuche.

2 g amorphes *N*-Dihydro-anthron-azin<sup>4)</sup> werden in einer Mischung von 150 g Schwefelsäure (62° Bé) und 8 g Glycerin auf 120° erhitzt. Bei 110° wird die Flüssigkeit viscos und färbt sich blau, indem das olivgrüne Azin-Sulfat verschwindet und ein sehr feiner, blauer Niederschlag entsteht. Gleichzeitig beginnt Gasentwicklung, die bei weiterem Erhitzen auf 120° ziemlich stark ist. Nach Beendigung der Hauptreaktion, wo die äußere Wärme-Zufuhr zeitweilig abgestellt werden kann, wird  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und mit verd. Natronlauge ausgezogen. 1.6 g Rohprodukt, das aus 750 ccm Chinolin in dunkelgrünen Nadeln (1 g) krystallisiert.

3.462 mg Sbst.: 10.615 mg CO<sub>2</sub>, 1.215 mg H<sub>2</sub>O. — 2.766 mg Sbst.: 0.136 ccm N (23.8°, 751 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (486.1). Ber. C 83.93, H 3.73, N 5.76.

Gef. „ 83.62, „ 3.93, „ 5.58.

Der Körper ist mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Natronlauge nicht verküppbar und verändert sich durch Kochen mit alkohol. Kali nicht.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure tritt offenbar eine Oxydation zum Azin ein. Denn die anfangs dunkelgrüne Lösung geht rasch in rotviolett über, wobei der Geruch nach SO<sub>2</sub> auftritt. Beim Gießen in Wasser entsteht zunächst ein blaues Sulfat, das beim Alkalisich-machen zu einem dunkelbraunen Niederschlag hydrolysiert wird. Dieser färbt sich beim Kochen mit Hydrosulfit, ohne dabei auch nur spurenweise in Lösung zu gehen, blaugrün, offenbar unter Rück-reduktion zum Dihydro-azin. Der blaugrüne Niederschlag ist gegen Luft und Wasserstoffsperoxyd beständig. Der nicht mit Hydrosulfit behandelte braune Niederschlag löst sich nicht in siedendem Nitro-benzol, in siedendem Chinolin zunächst olivgrün und nach kurzem Kochen dunkelgrün. Aus dieser Lösung kommen die charakteristischen Nadeln des Dihydro-azins wieder heraus. Somit wirkt das Chinolin reduzierend.

Versuche, ein Benzanthron-azin aus dem nicht *N*-hydrierten Anthron-azin — leicht herstellbar aus dem *N*-Dihydro-azin nach Scholl und Berblinger<sup>5)</sup> — zu gewinnen, führten nicht zum Ziele. Ebenso wenig gelang es, direkt vom Indanthren ausgehend, unter Zusatz von Anilin als Reduktionsmittel ein krystallisierendes Produkt zu erhalten, wenn auch die Bildung des Dihydro-azins hier nachgewiesen werden konnte.

Gegen die Alkali-Schmelze ist das *N*-Dihydro-benzanthron-azin außerordentlich beständig: bei 300° bleibt es größtenteils unverändert, bei 400° ist es zersetzt. In keinem Stadium konnte ein mit Hydrosulfit verküppbares Produkt von violanthron-artiger Natur nachgewiesen werden.

Hm. Prof. Dr. Scholl, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich hiermit für die wertvolle Unterstützung meinen besonderen Dank aus.

<sup>5)</sup> B. 36, 3440 [1903].