

461. H. Sachse: Ueber Derivate des Dianthryls.

(Eingegangen am 1. August.)

In Fortsetzung meiner Versuche über das Dianthryl¹⁾ habe ich noch einige Derivate desselben dargestellt.

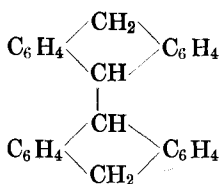
Dianthryltetrahydrür, $C_{28}H_{18} \cdot H_4$.

2 g Dianthryl und 150 g 4procentiges Natriumamalgam wurden mit Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus Benzol krystallisirt das Reactionsproduct in rein weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 248—249°.

| | Gefunden | Ber. für $C_{28}H_{22}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 93.72 | 93.86 pCt. |
| H | 6.52 | 6.15 » |

Die Verbindung zeigt beim Sublimiren den eigenthümlichen Geruch der Hydrüre des Anthracens. Sie ist ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol löslich.

Dieser Körper ist also wahrscheinlich analog dem Anthracenbihydrür constituirte, indem in beiden Anthracenkernen desselben die Bindungen der Mittelkohlenstoffgruppe aufgelöst sind:



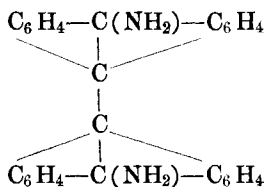
Beim Erhitzen von Dianthryl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° wurde nur Anthracenbihydrür (Schmp. 106°) erhalten. Dieses Resultat zeigt, dass die weitere Hydrirung des Dianthryltetrahydrürs so verläuft, dass noch zwei Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome der Mittelgruppe treten, wodurch die beiden Anthracenkerne von einander getrennt werden.

In derselben Richtung wirkt Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dianthryltetrahydrür. Letzteres wird dabei glatt und vollständig in Dibromanthracen verwandelt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_8Br_2$ |
|----|----------|--------------------------|
| Br | 47.27 | 47.62 pCt. |

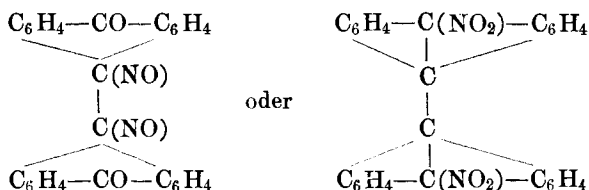
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1183.

Diese leichte Spaltung des Dianthrylcomplexes liess hoffen, vom Diamidodianthryl, dessen Constitution



Gimbel¹⁾ nachgewiesen hat, zu einem bisher unbekanntem Anthramin zu gelangen, dessen Amidogruppe sich am Mittelkohlenstoffatom befinden würde. Diese Absicht liess sich aber nicht erreichen, da bei allen Reduktionsversuchen, welche das Diamidodianthryl veränderten, der Stickstoff eliminirt und nur Anthracenbihydrür erhalten wurde.

Das Diamidodianthryl entsteht durch Reduction des sogenannten Dinitrodianthryls, für welches Gimbel die beiden folgenden Formeln aufgestellt hat:



Zur Prüfung derselben stellte ich noch einige Versuche an.

Auf die kalte Lösung von Dinitrodianthryl in Schwefelkohlenstoff wirkt Brom nur spurenweise ein, fügt man dagegen zu der siedenden Lösung dieser Verbindung in Eisessig langsam und tropfenweise mit Eisessig verdünntes Brom, so scheidet sich Dibromdianthryl aus, welches man durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält.

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ |
|----|----------|---|
| Br | 30.98 | 31.25 pCt. |

Aus Benzol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in lichtempfindlichen, citrongelben Blättchen, die weit über 300° schmelzen.

Diese Reaction spricht mehr für die zweite der oben angegebenen Formeln des Dinitrodianthryls.

Dichlordianthryl, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$

entsteht durch einstündiges Erhitzen von Dinitrodianthryl mit Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr auf 180°.

Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es goldglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2433.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{28}H_{16}Cl_2$ |
|----|----------|----------------------------------|
| C | 79.12 | 79.44 pCt. |
| H | 4.06 | 3.78 » |
| Cl | 17.04 | 16.78 » |

Die Verbindung ist lichtempfindlich. Sie löst sich ziemlich leicht in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz.

Dieses Verhalten des Dinitrodianthryls gegen Salzsäure stimmt wenig mit dem gewöhnlicher Nitroverbindungen überein.

Da indessen einer an einem Mittelkohlenstoffatom des Anthracens befindlichen Nitrogruppe sehr wohl eigenthümliche Reactionsverhältnisse vermöge dieser besonderen Stellung zukommen könnten, so wird man gut thun, die Formeln für das Dinitrodianthryl auch jetzt noch beizubehalten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

462. J. Ginsberg: Ueber Apiol.

(Eingegangen am 1. August.)

Vom Apiol und Isapiol habe ich seit meiner letzten Veröffentlichung¹⁾ noch einige weitere Verbindungen dargestellt.

Tribromapiol, $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. Zu 1 Theil in Schwefelkohlenstoff gelöstem Apiol lässt man langsam Brom (2 Theile), ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung zufließen, wobei sich Bromwasserstoffdämpfe entwickeln. Nachdem die ziemlich heftige Reaction beendet und der Schwefelkohlenstoff verjagt ist, wird die krystallinische Masse mit verdünntem Alkohol gewaschen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die neue Verbindung in farblosen flachen Nadeln, welche bei 88—89° schmelzen. Sie sind in Wasser und Alkali unlöslich, dagegen in den meisten nicht wässerigen Lösungsmitteln leichtlöslich. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit violetter Farbe.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_4$ |
|----|----------|-------------------------------------|
| C | 31.95 | 31.37 pCt. |
| H | 2.99 | 2.39 » |
| Br | 51.95 | 52.29 » |

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1192.