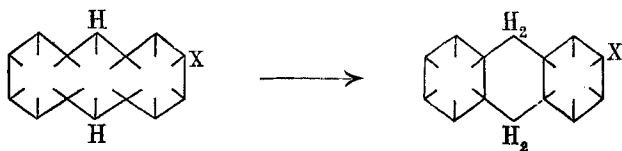


577. Eug. Bamberger und Felix Hoffmann: Ueber Dihydroanthrol und Dihydroanthramin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. Dezember).

Das Verhalten des Anthracens und seiner Derivate gegen Reductionsmittel ist bei Zugrundelegung centrischer Symbole im Voraus bestimmt. Anthrol und Anthramin dürften — im Gegensatz zu den entsprechenden Abkömmlingen des Naphtalins — nur zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sein:



denn nach Vollzug der Addition¹⁾ im »mittleren« Complex sind die »seitlichen« Systeme Benzolringe geworden und als solche nicht weiter hydrirbar. Dementsprechend sollten sich auch die Functionen der Hydroxylgruppe im Dihydroanthrol und der Amidgruppe im Dihydroanthramin phenol- resp. anilinähnlicher erweisen als im Anthrol resp. Anthramin.

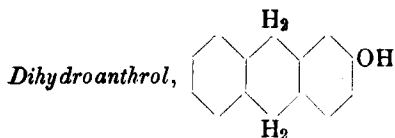
Diese Voraussagungen der centrischen Hypothese treffen, wie die folgenden Versuche zeigen, thatsächlich zu.

Unter denselben Bedingungen, unter welchen Naphtalin, Naphtol und Naphtylamin vier Wasserstoffatome aufnehmen, nehmen Anthracen, Anthrol und Anthramin deren nur zwei auf.

Anthrol — dem gewöhnlichen Phenol sehr unähnlich, noch viel unähnlicher als die Naphtole — zeigt nach der Hydrirung die typischen Eigenschaften eines (monocyclischen) Phenols.

Anthramin — gelb gefärbt, unlöslich in verdünnten Säuren, auf keine Weise diazotirbar — verhält sich nach Aufnahme zweier additioneller Wasserstoffatome in jeder Beziehung wie Anilin: seine Salze sind durch Wasser nicht zerlegbar, es lässt sich unter normalen Reactionserscheinungen diazotiren und diese Diazolösung zerlegt sich beim Kochen in Stickstoff und Dihydroanthrol — identisch mit dem durch directe Hydrirung von Anthrol erhaltenen.

¹⁾ Dass die Hydrirung in der Anthracenreihe an dieser Stelle erfolgt, ist eine oft beobachtete Thatsache.



10 g Anthrol werden, in 120 g absolutem kochendem Alkohol¹⁾ gelöst, mit 13 g Natrium reducirt. Wenn letzteres vollständig gelöst ist, zeigt die anfangs braune Flüssigkeit dunkelgrüne Fluorescenz. Ein dieselbe passirender Dampfstrom führt perlmutterglänzende, theilweis im Kühler sich festsetzende Blättchen fort, die anfangs in dem mitdestillirenden Alkohol gelöst bleiben. Sie charakterisiren sich durch den eigenthümlich süßlichen Geruch, durch den Schmelzpunkt von 107—108°, durch die Flüchtigkeit etc., als Anthracendihydrür.

Der Rückstand, mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser versetzt, scheidet eine pulvrige braune Masse ab, über welche man in der Dissertation des Hrn. Hoffmann nähere Angaben findet. Das Filtrat — eine gelbe, lauchgrün fluorescirende Lösung — lässt das Dihydroanthrol auf Zusatz von Säuren als weissen, voluminösen Niederschlag fallen, welcher durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die Form weisser, atlasglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 129.5° erhält. Beim Trocknen nehmen sie leicht eine gelbliche bis blassrothe Färbung an. In den üblichen organischen Solventien sind sie leicht, viel weniger in kochendem und schwer in kaltem Wasser löslich. Natronlauge nimmt sie mit gelber Farbe und lauchgrüner Fluorescenz auf. Die gelbe Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung geht beim Erwärmen durch Grüngelb in Violett über.

Mit Diazosulfanilsäure reagirt Dihydroanthrol sofort unter Bildung eines himbeerrothen Farbstoffs.

Es sublimirt, im Kohlensäurestrom auf etwa 200° erhitzt, und verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

Gemeinsam mit dem Anthrol ist ihm die blaue Fluorescenz der alkoholischen Lösung sowie die Rothfärbung, welche rauchende Salpetersäure in der eisessigsäuren Lösung hervorruft.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₂O.

Procente: C 85.71, H 6.12.

Gef. » » 85.44, 85.34, » 6.10, 6.09.

Charakteristisch für Anthrol, welches in dieser Beziehung das β-Naphtol noch wesentlich übertrifft, ist die leichte Aetherificirbarkeit

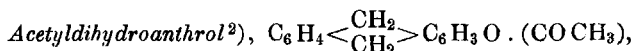
¹⁾ Für derartige Reductionen empfiehlt sich absoluter (käuflicher) Alkohol. Ich habe oft beobachtet (z. B. beim Naphtalin), dass die Hydrirung bei Anwendung von 96procentigem Alkohol eine sehr unvollständige ist. Auch zur Darstellung von Tetrahydrochinolin ist absoluter Alkohol zu benutzen; die Bemerkungen (diese Berichte 23, 1142) beziehen sich auf 96procentigen.

wenn man dasselbe in concentrirter alkoholischer Lösung mit dem halben Volum einer 20procentigen Salzsäure einige Stunden unter Rückfluss kocht, so geht es »fast quantitativ« in Anthroläthyläther über¹⁾.

Als wir aber Dihydroanthrol unter genau gleichen Bedingungen mit alkoholischer Salzsäure behandelten, konnte die Entstehung einer alkaliunlöslichen Substanz überhaupt nicht beobachtet werden. Es werden vielmehr 2.95 g aus 3 g Dihydroanthrol unverändert zurückgewonnen.

Ebenso deutlich verrieth sich die Phenolnatur des Dihydroanthrols gegenüber Ammoniak und Acetamid. Während Anthrol durch beide Agentien ziemlich leicht in Anthramin übergeführt werden kann, widerstand Dihydroanthrol unter den gleichen Reactionsbedingungen ihrer Wirkung vollständig. Wir führten die Versuche gleichzeitig mit je 0.5 g Anthrol und Dihydroanthrol aus. Erstere waren nach 6stündigem Erhitzen (200°) mit 30 g Ammoniak (D = 0.9) nahezu vollständig in Anthramin verwandelt, letztere erwiesen sich auch nach dieser Behandlung als stickstofffrei.

Das gleiche Resultat wurde constatirt, als je 1 g Anthrol resp. Dihydroanthrol mit 5 g Acetamid 5 Stunden unter Rückfluss gekocht wurden.

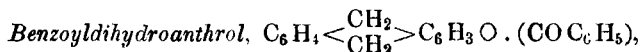


entsteht aus Dihydroanthrol (3 g) bei zweistündiger Behandlung mit kochendem Acetylchlorid (8.1 g). Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach vorherigem Erweichen bei 148° schmilzt und in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich ist. Seine alkoholische Lösung fluorescirt blau. An der Luft wird es allmählich braun. Concentrirte Schwefelsäure nimmt in Berührung mit der Substanz eine goldgelbe Farbe an, welche beim Erwärmen durch Oelgrün in Dunkelvioletroth übergeht. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge gelb.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.62, » 5.91.



scheidet sich sehr bald als gelbbraune Masse ab, wenn man eine verdünnte alkalische Dihydroanthrollösung mit Benzoylchlorid durchschüttelt. Aus Alkohol krystallisirt es in hellgelben Warzen vom

¹⁾ Liebermann und Hagen, diese Berichte 15, 1427.

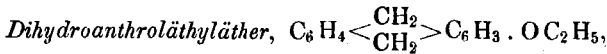
²⁾ Hr. Hofmann hat die Gelegenheit benutzt, das Anthroldihydrür durch Darstellung dieses und der folgenden Derivate etwas näher zu charakterisiren.

Schmelzpunkt 124°. Benzol und Chloroform nehmen es sehr leicht, weniger leicht Alkohol und Ligroin auf. Die concentrirte schwefelsaure Lösung, in der Kälte goldgelb, wird beim Erwärmen schmutzig grün, zuletzt braun.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{11}O_2$.

Procente: C 84.00, H 5.33.

Gef. » » 83.83, » 5.51.



durch dreistündiges Erwärmen von Dihydroanthrol (3 g), Jodäthyl (2.5 g), Aetzkali (1 g) und absolutem Alkohol (30 g) auf dem Wasserbad erhalten, stellt weisse, bei 107° schmelzende Schüppchen dar, welche von den gebräuchlichen organischen Solventien leicht gelöst werden. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

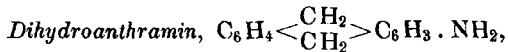
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O$.

Procente: C 85.71, H 7.12.

Gef. » » 85.66, » 7.23.

Um zu zeigen, dass Anthrol auch in siedend amyalkoholischer Lösung nicht befähigt ist, mehr als zwei Wasserstoffatome aufzunehmen, wurden 4.5 g reines Dihydroanthrol in 40 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 4.5 g Natrium weiter zu reduciren versucht. Aus der in üblicher Weise verarbeiteten Reaktionsmasse konnte (abgesehen von Anthracendihydrür) nichts als unverändertes Anthrol-dihydrür gewonnen werden.

Dass auch Anthracen unter gleichen Bedingungen lediglich ein Dihydrür liefert, ist schon früher gezeigt worden.



ist schon von Liebermann und Bollert¹⁾ aus Anthramin mittels Natriumamalgam erhalten worden. Wir stellten es durch Einwirkung von Natrium auf die kochend alkoholische Lösung der Base dar. (5 g Anthramin, 150 g Alkohol, 20 g Natrium.)

Die Wirkung der Hydrirung ist in diesem Falle besonders augenfällig. Im Gegensatz zu dem intensiv gelben und schwach basischen, selbst in concentrirten Mineralsäuren äusserst schwerlöslichen²⁾ Anthramin ist sein Dihydrür farblos und spielend auch in den verdünntesten Säuren löslich. Und während Anthramin durch salpetrige Säure — in welcher Weise man dieselbe auch zur Einwirkung bringt — stets nur in ein rothes Isonitrosoderivat³⁾ verwandelt

¹⁾ Diese Berichte 15, 853. ²⁾ Liebermann, diese Berichte 15, 227.

³⁾ Bollert, diese Berichte 16, 1638. Wir haben die salpetrige Säure auch noch unter anderen Bedingungen zur Einwirkung gebracht, aber es gelang uns ebensowenig wie Bollert, eine Diazotirung zu erzielen.

wird, gelingt es ohne Mühe, das Dihydrür in ein Diazoderivat überzuführen, dessen Lösung die typischen Eigenschaften aromatischer Diazoverbindungen zeigt.

0.5 g Dihydroanthramin wurden mit 10 g Salzsäure und 0.35 g Natriumnitrit diazotirt. Die Lösung, von unverändertem Chlorhydrat durch Filtration und von salpetriger Säure durch einen kräftigen Luftstrom befreit, gab mit den verschiedensten aromatischen Basen und Phenolen intensive Färbungen, entwickelte beim Erwärmen Stickstoff u. s. w. Zur Ueberführung in Dihydroanthrol wurde sie mit Wasserdampf behandelt. Das Dampfdestillat gab an Aether eine alkalilösliche, in weissen Blättchen krystallisirende Substanz ab, welche sich mit dem oben beschriebenen Hydrirungsproduct des Anthrols identisch zeigte.

578. O. Wallach: Ueber Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

(Eingegangen am 22. December.)

In seiner letzterschienenen¹⁾ höchst interessanten Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe spricht Hr. von Baeyer die Ansicht aus, dass eine geometrische Isomerie innerhalb der Terpenreihe noch nie beobachtet worden sei, obgleich sie sich ohne Weiteres nachweisen lasse. Es werden sodann aus dem Terpin ableitbare isomere Dipenten-dihydrochloride und -dihydrobromide besprochen.

Ich möchte mir im Anschluss daran zunächst erlauben, auf einige, seit längerer Zeit bekannte Thatsachen aufmerksam zu machen, die nicht unerwähnt zu lassen, wie mir scheinen will, im Interesse der Sache liegt.

In der elften Abhandlung über Terpene²⁾ habe ich eine sorgfältige Darlegung complicirter Isomerieverhältnisse, die man in der Limonenreihe findet, zu geben versucht und den Beweis »für die Existenz von zwei verschiedenen inactiven Modificationen von Dipenten-Verbindungen« geführt. In dieser Abhandlung heisst es nun³⁾:

»Nachdem die Existenz zweier Arten von Dipenten-Verbindungen bei den Nitrolaminen ausser Zweifel gesetzt ist, kann man die Frage aufwerfen, ob alle Dipenten-Verbindungen in zwei Modificationen existenzfähig sind, also etwa auch die Additionsproducte des Kohlenwasserstoffes zu den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren?

Die Erwägung dieser Frage bringt eine auffallende Beobachtung in die Erinnerung. Als ich die Darstellung von Dipentendi-hydro-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2861.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 106.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 128.