

# Zur Kenntnis des Dianthryls.

## Dritte Mitteilung über Zweikernchinone<sup>1</sup>

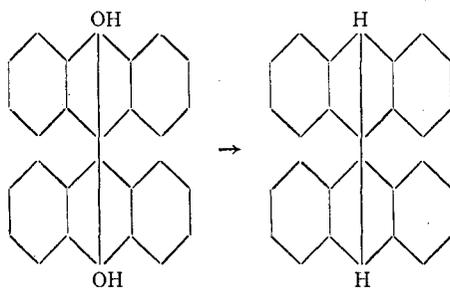
von

Alfred Eckert und Alice Hofmann.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

Der dem Dianthranol:



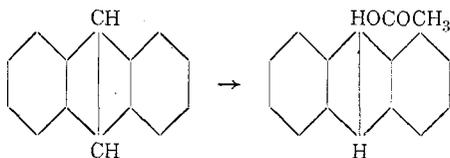
entsprechende Kohlenwasserstoff, das Dianthryl, wurde von Liebermann und Gimbl<sup>2</sup> durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung dargestellt. In vorliegender Arbeit wurde versucht, einerseits das Dianthryl zu Dianthranol zu oxydieren, andererseits durch Reduktion vom Dianthranol zum Dianthryl zu gelangen. K. H. Meyer<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Erste Mitteilung: Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 30, 165 (1909). — Zweite Mitteilung: Hans Meyer, R. Bondy und A. Eckert, Monatshefte für Chemie, 33, 1447 (1912).

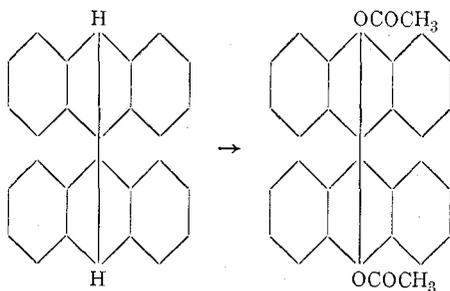
<sup>2</sup> Berl. Ber., 20, 1854 (1887).

<sup>3</sup> Annalen, 379, 75 (1911).

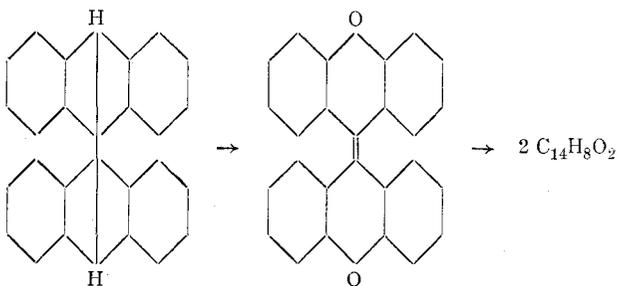
hat durch oxydierende Acetylierung Anthracen zu Anthranolacetat oxydiert:



Nach derselben Methode gelang auch die Überführung des Dianthryls in Dianthranolacetat:

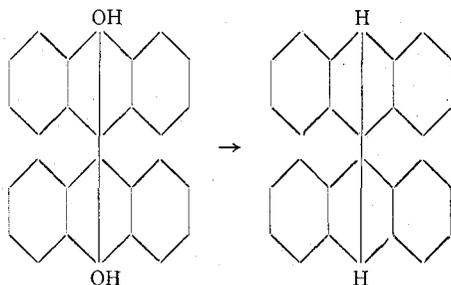


Der Versuch, Dianthryl mit Chromsäure in Eisessiglösung:

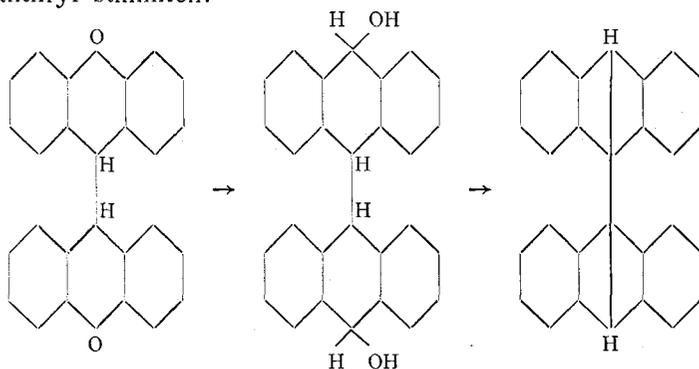


zu Bianthron zu oxydieren, gelang nicht. Als einziges Reaktionsprodukt konnte Anthrachinon isoliert werden.

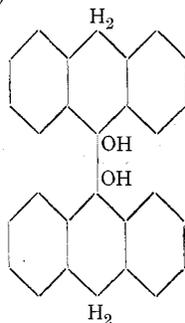
Behandelt man Dianthranol mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung, so erhält man leicht und in guter Ausbeute Dianthryl:



Verwendet man an Stelle des Dianthranols das isomere Dihydroanthron, so erhält man als primäres Reaktionsprodukt eine sehr labile Substanz, die durch Wasserabspaltung leicht in Dianthryl überführt werden konnte. Die Analyse dieser Substanz lieferte Werte, die auf ein 10, 10'-Dioxytetrahydrodianthryl stimmten:



Eine Substanz derselben Zusammensetzung, das sogenannte Anthrapinakon (nach der oben angewendeten Bezeichnung wäre diese Substanz als 9, 9'-Dioxytetrahydrodianthryl zu benennen):



hat Schulze<sup>1</sup> durch Reduktion von Anthrachinon mit Ammoniak und Zinkstaub dargestellt. Auch das Anthrapinakon liefert durch Wasserabspaltung Dianthryl. Während man aber bei Verwendung von Anthrapinakon ziemlich kräftige, wasserentziehende Mittel (Acetylchlorid) verwenden muß, um Dianthryl zu erhalten, spaltet unsere Substanz äußerst leicht Wasser ab. Wie wir gefunden haben, kann man Anthrapinakon bei Vermeidung allzu langen Kochens unverändert aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren. Unsere Substanz spaltet schon bei längerem Kochen mit Alkohol oder Eisessig oder beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid Wasser ab und geht in Dianthryl über.

Die angenommene Konstitution des Anthrapinakons und des 10, 10'-Dioxytetrahydrodianthryls, die schon aus ihrer Darstellung sehr wahrscheinlich wird, konnte durch die Oxydation sichergestellt werden. Hierbei lieferte das Schulze'sche Anthrapinakon Anthrachinon, das 10, 10'-Dioxytetrahydrodianthryl Dihydrobianthron.

## Experimenteller Teil.

### Zur Darstellung des Dianthryls.

Die Darstellung von Dianthryl nach den Angaben von Liebermann und Gimbl wollte uns ursprünglich nicht recht gelingen. Recht gute Ausbeuten erhält man, wenn man der Reduktionslösung eine Spur Platinchlorid zusetzt. Wir haben folgendermaßen gearbeitet: 40 g Anthrachinon, 200  $cm^3$  Eisessig, 80 g Zinn und 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung werden zum Sieden erhitzt und im Verlauf einer halben Stunde 100  $cm^3$  konzentrierter Salzsäure in Portionen zu 10  $cm^3$  eingetragen. Man erhitzt noch eine Stunde zum Sieden, filtriert ab und krystallisiert aus Toluol um.

### Oxydation von Dianthryl.

1. 7 g fein gepulvertes Dianthryl werden in 200  $cm^3$  Eisessig suspendiert. Man trägt nun in diese Suspension bei

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 18, 3034 (1885).

50 bis 70° unter häufigem Umschütteln im Verlauf einer Stunde 2·6 g fein gepulvertes Bleidioxid ein. Hierauf wird mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wird mit Aceton ausgekocht, wobei unverändertes Dianthryl und Bleidioxid zurückbleiben. Nach einigem Stehen krystallisiert aus der Acetonlauge die Substanz in feinen Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und Eisessig bei 284° schmelzen. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Dianthranolacetat ergab keine Depression. Die Ausbeuten an Dianthranolacetat waren sehr gut und das Produkt sehr rein. Zur näheren Charakterisierung des erhaltenen Dianthranolacetats wurde versucht, dasselbe durch Verseifen in Dianthrol zu überführen. Erwärmt man Dianthranolacetat kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbad, so schlägt die ursprünglich braungrüne Farbe der Lösung in Rotviolett um, gleichzeitig entweicht Schwefeldioxid. Es hatte also neben der Verseifung gleichzeitig Oxydation des Dianthranols zu Dianthron, das sich in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett löst, stattgefunden. Da diese Beobachtung immerhin etwas merkwürdig ist, wurde reines Dianthranol in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und am Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit tritt der Geruch nach Schwefeldioxid auf und die Lösung wird violett. Es gelingt jedoch nicht, auf diese Weise reines Dianthron darzustellen, da die Oxydation nicht bei dieser Stufe stehen bleibt, sondern weitergeht.

Da die saure Verseifung des Dianthranolacetats nicht gelang, wurde alkalisch verseift. 2 g Dianthranolacetat wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> 2normaler Kalilauge 3 Viertelstunden gekocht. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde mit Wasser verdünnt und sofort in Salzsäure einfiltriert. Man erhält auf diese Weise Dianthranol mit allen von Hans Meyer angegebenen Eigenschaften. Zur näheren Charakterisierung wurde es auch noch durch Belichtung in Mesonaphthodianthron überführt, das durch seine Schwerlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln und durch die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure leicht identifiziert werden konnte.

### Reduktion von Dianthranol.

2 g Dianthranol, 50  $cm^3$  Eisessig, 5 g Zinnspäne und eine Spur Platinchlorid wurden zum Sieden erhitzt und in die siedende Lösung nach und nach 25  $cm^3$  konzentrierte Salzsäure im Verlauf einer Stunde eingetragen. Man erhält kurze Zeit im Sieden und filtriert heiß ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure oder Toluol schmilzt die Substanz bei 300° und zeigt alle Reaktionen des Dianthryls von Liebermann. Ein Gemisch der so dargestellten Substanz mit reinem Dianthryl schmilzt ebenfalls bei 300°.

### Reduktion von Dihydrodianthron.

5 g Dihydrodianthron wurden in 50  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit etwas Platinchlorid versetzt. In die siedende Lösung trugen wir 10 g Zinnspäne und im Verlauf von 2 Stunden 25  $cm^3$  rauchende Salzsäure ein. Die ursprünglich helle Lösung färbte sich nach und nach dunkel, wurde aber nach einiger Zeit wieder fast vollkommen farblos. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrere Male mit Petroläther ausgekocht. Beim Erkalten krystallisierten aus dem Petroläther schöne gelbliche Nadeln, die bei 150 bis 153° schmelzen. Die Analyse ergibt:

6·328 mg geben 19·92 mg  $CO_2$ , 3·32 mg  $H_2O$ .

Gefunden: C.....85·81 $\frac{0}{0}$

H..... 5·86 $\frac{0}{0}$

Für  $C_{28}H_{22}O_2$  berechnet: C.....86·15 $\frac{0}{0}$

H..... 5·64 $\frac{0}{0}$

Das Dioxytetrahydrodianthryl ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisiert am besten aus Petroläther. Beim Sublimieren oder Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid tritt Wasserabspaltung ein unter Bildung von Dianthryl. Auch durch längeres Kochen mit Alkohol oder Eisessig kann man die Substanz in Dianthryl überführen.

**Oxydation**  
**von Anthrapinakon und Dioxytetrahydrodianthryl.**

Anthrapinakon wurde in Eisessig gelöst und zur siedenden Lösung eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat zugesetzt. Nach kurzem Kochen verdünnt man mit Wasser, filtriert ab und krystallisiert aus Eisessig um. Die Substanz erweist sich als reines Anthrachinon, was durch seinen Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Zink und Lauge leicht ermittelt werden kann. Behandelt man Dioxytetrahydrodianthryl in gleicher Weise (wobei man aber die Substanz nicht in heißem, sondern nur in kaltem Eisessig lösen darf), so erhält man Dihydrodianthron, das durch den Schmelzpunkt, seine leichte Enolisierbarkeit leicht als solches identifiziert werden kann.

---