

### 396. C. Liebermann und A. Gimbel: Ueber eine bequeme Darstellungsweise von Anthranol und Dianthryl.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Das Anthranol,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{array}$   $\text{C}_6\text{H}_4$ , ist vor längerer Zeit von

dem Einen von uns und Topf<sup>1)</sup> bei der Reduction des Anthrachinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor<sup>2)</sup> aufgefunden worden, das Dianthryl,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ , hat H. E. Schulze<sup>3)</sup> in ziemlich umständlicher Weise durch Wasserabspaltung aus dem Anthrapinakon zuerst erhalten.

Bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche fanden wir, dass die beiden oben genannten Verbindungen sich gleichzeitig auch bilden, wenn man Anthrachinon in Eisessig mit Zinn und Salzsäure reducirt. Je nach der Leitung des Processes kann man die eine oder die andere der beiden Verbindungen als fast ausschliessliches Reactionproduct mit leichter Mühe und in beliebiger Menge gewinnen.

Für die Darstellung des Anthranols muss selbstverständlich die mildere Reduction angewendet werden, die man durch stärkere Verdünnung erzielt. Beispielsweise werden 10 g Anthrachinon mit 4 bis 500 g Eisessig in's Sieden versetzt und 25 g Zinngranalien eingetragen. Hierbei und namentlich beim Zusatz von etwas rauchender Salzsäure (ca. 10 ccm) färbt sich die ursprünglich gelbe Flüssigkeit braun, um bald darauf wieder aufzuhellen. So lange sie sich von Neuem dunkel färbt, werden wiederholt kleine Mengen rauchender Salzsäure zur siedenden Flüssigkeit gegeben, so dass eine dauernde Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ist der Process beendet; das Ende der Reaction erkennt man leicht daran, dass eine Probe der Flüssigkeit beim Abkühlen keinen Niederschlag (von Anthrachinon) mehr abscheidet, sondern klar bleibt. Das Anthranol wird darauf durch Eingiessen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt, und ist meist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, wobei man es in schönen wasserklaren Nadelchen erhält, ganz rein. Ausser an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit mit gelber Farbe in warmem Alkali) wurde es durch die Analyse erkannt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1202.

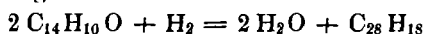
<sup>2)</sup> Ursprünglich benutzten wir weissen Phosphor, später habe ich wiederholt rothen Phosphor mit demselben Erfolge angewendet. L.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3035. Schulze nennt es Dianthranyl: uns scheint der kürzere Name Dianthryl zweckmässiger.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}O$
C	86.11	86.59 pCt.
H	5.21	5.10 »

Man erhält leicht über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Bei weitergehender Reduction geht das Anthranol in Dianthryl nach der Gleichung:



über.

Man stellt das Dianthryl aber am besten vom Anthrachinon aus dar, indem man Letzteres mit Eisessig zum dünnflüssigen Brei anschlämmt, den man zum Sieden erhitzt. Auf 10 g Anthrachinon setzt man in 2 — 3 Portionen circa 40 g Zinn und in 2 Antheilen im Ganzen etwa die Hälfte des angewendeten Eisessigs an rauchender Salzsäure hinzu. Die Masse wird eine Stunde im Sieden erhalten, wobei sie sich etwas grau färbt, hiernach vom rückständigen Zinn auf ein Filter decantirt, und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Man krystallisirt die Verbindung am besten aus Toluol um, welches schwach hellgelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt  $300^{\circ}$  ergibt, die bei der Analyse die erwarteten Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{18}$
C	94.49	94.92 pCt.
H	5.25	5.08 »

Man erhält ohne Weiteres circa 60 pCt. vom angewandten Anthrachinon an Dianthryl. In der Mutterlauge vom Dianthryl findet sich etwas Anthracen.

Dibromdianthryl,  $C_{28}H_{16}Br_2$ , entsteht beim Zusatz von zwei Molekülen Brom zur kalten Lösung von einem Molekül Dianthryl in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verjagen des Letzteren wird die Verbindung zuerst mit etwas Eisessig ausgekocht, welcher kleine Mengen gleichzeitig gebildeten Dibromanthracens löst, und der Rückstand aus Toluol umkrystallisirt. Dibromdianthryl bildet weit über  $300^{\circ}$  schmelzende honiggelbe Säulen.

	Gefunden	Berechnet
Br	31.35	31.25 pCt.

Die so leicht zugänglich gewordenen Verbindungen sollen demnächst etwas eingehender untersucht werden.

Organ. Laborator. d. Technischen Hochschule zu Berlin.