

63. Hans Beyer und Harry Fritsch: Über die Synthese der Anthracen-dicarbonsäure-(9.10).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1941.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Friedel-Craftssche Reaktion des δ -Chlor- γ -valerolactons in Benzol hatte der eine von uns (H.B.) neben zwei anderen Säuren die Anthracen-dibuttersäure-(9.10) isoliert. Sie ist die bisher einzige bekannte „mesosubstituierte“ Dicarbonsäure des Anthracens. Wir haben uns nun bemüht, auch die Anthracen-dicarbonsäure-(9.10) selbst sowie ihre Homologen darzustellen. Hierbei gingen wir zunächst vom 9.10-Dibrom-anthracen²⁾ aus, das beim Kochen mit Cuprocyanid in Chinolin in das noch unbekannte gelbe 9.10-Dicyan-anthracen, $C_{16}H_8N_2$, vom Schmp. 328—330° überging. Die Verseifung dieses äußerst beständigen Dinitrils zur Dicarbonsäure ließ sich jedoch mit den üblichen Mitteln nicht erreichen. Es blieb meist unverändert, allein mit konz. Schwefelsäure erhielten wir das entsprechende Säurediamid, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, dessen weitere Verseifung mit Salpetriger Säure nach Bouveault³⁾ bisher zu keiner einheitlichen Säure geführt hat. Wir sahen uns somit gezwungen, einen andern Weg einzuschlagen, um zur gesuchten Dicarbonsäure zu gelangen.

Nach der Literatur⁴⁾ sollten die Bromatome in der 9.10-Stellung des Anthracens auf Grund besonderer Haftfestigkeit bzw. sterischer Behinderung nicht befähigt sein, mit Magnesium Grignard-Verbindungen einzugehen. Da erschien eine Arbeit von W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel⁵⁾, in der die Darstellung und die Reaktionen des 9-Anthryl-magnesiumbromids vorgenommen wurden, indem man Magnesiumpulver auf 9-Brom-anthracen in Benzol und Butyläther einwirken ließ. Offenbar wird die Reaktion durch die höhere Temperatur bzw. Löslichkeit sowie durch die feinste Verteilung des Magnesiums besonders aktiviert. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Grignard-Lösung kamen die amerikanischen Forscher zur bereits früher auf anderem Wege erhaltenen Anthracen-carbonsäure-(9)⁶⁾. Die analoge Umsetzung versuchten wir nun mit Erfolg beim 9.10-Dibrom-anthracen und leiteten gleichfalls einen trocknen CO_2 -Strom in die braune Grignard-Lösung ein. Aus dem Reaktionsgemisch konnten wir jedoch als einzigen reinen Stoff nur die 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10), $C_{15}H_9O_2Br$, isolieren, d. h. es reagiert offenbar vorwiegend nur ein Br-Atom im 9.10-Dibrom-anthracen mit Magnesium. Diese Beobachtung wurde noch dadurch erhärtet, daß eine weitere Grignardierung der neuen 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) in obiger Weise nicht möglich war, es wurde bisher stets die Ausgangssäure zurückgewonnen.

Die 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) schmilzt, gereinigt über ihren Methylester, bei 273°. Während beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure keine Veresterung der Säure eintrat, führte die Einwirkung von Diazomethan

¹⁾ H. Beyer, B. **70**, 1104 [1937].

²⁾ K. H. Meyer u. K. Zahn, A. **396**, 166 [1913]; vergl. auch Org. Syntheses **3**, 41 [1923].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 370 [1893].

⁴⁾ H. F. Miller u. G. B. Bachman, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 766 [1935].

⁵⁾ Journ. org. Chem. **8**, 55 [1938] (vergl. C. **1938** II, 2929).

⁶⁾ P. Karrer u. E. Zeller, Helv. chim. Acta **2**, 482 [1919].

bzw. -äthan glatt zu dem gut krystallisierenden Methyl- bzw. Äthylester. Durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platindioxyd ging die Säure in die 1.2.3.4 - Tetrahydro-9-brom-anthracen-carbonsäure-(10), $C_{15}H_{13}O_2Br^2$) über, wobei der orthochinoide Seitenring im Anthracen-Skelett von Armstrong-Hinsberg⁸⁾ hydriert wurde. In Analogie zu unseren früheren Beobachtungen⁹⁾ gab auch die 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) als typisches Dien beim Schmelzen mit Maleinsäureanhydrid ein gut krystallisiertes, farbloses Additionsprodukt, $C_{19}H_{11}O_5Br$.

Um dennoch zur Anthracen-dicarbonsäure-(9.10) zu gelangen, versuchten wir ihre Darstellung durch Dehydrierung der 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10). Letztere wurde bereits im Jahre 1914 neben der 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) von W. Schlenk¹⁰⁾ durch Schütteln von Anthracen mit Natriumpulver in Äther unter Stickstoff und Behandeln der entstandenen 9.10-Dinatrium-Verbindung des 9.10-Dihydro-antracens mit Kohlendioxyd dargestellt. Später ist auf Grund der Annahme einer vermeintlichen „Ringneigung“ im Anthracen-Skelett¹¹⁾ behauptet worden, daß bei dieser Reaktion mehrere stereoisomere 9.10-Dihydro-anthracen-mono- bzw. -dicarbonsäuren entstehen. Diese irrite Auffassung, die für andere Ringsysteme, wie z. B. Inden, Fluoren u. z. Tl. auch Dihydroanthracen¹²⁾, von mehreren Autoren weitgehend widerlegt wurde, trifft auch für obige 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäuren nicht zu. Die Unterschiede der angeblich stereoisomeren Säuren und ihrer Ester im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit sowie Fluorescenz sind offenbar stets auf beigemengte Verunreinigungen zurückzuführen. Auch uns gelang die Trennung der 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) und der 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) erst durch mehrfache fraktionierte Krystallisation. Wir sicherten ihre Reinheit durch Sublimation des Methyl- bzw. Äthylesters im Hochvakuum und anschließender Verseifung zur Säure. Ferner wurden aus den Estern die gut krystallisierenden Hydratide dargestellt. Die 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) schmilzt bei 206—207°, die 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) bei 306—307° unter Zersetzung. Beide Säuren nehmen bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platindioxyd erwartungsgemäß keinen Wasserstoff im Molekül auf.

Bemerkenswert ist noch, daß N. D. Scott und Mitarbeiter¹³⁾ im Jahre 1936 eine Verbesserung des Schlenkschen Verfahrens zur Darstellung der

⁷⁾ Vergl. H. Beyer, B. **70**, 1111 [1937]; Anm. In der amerik. Literatur werden die tetrahydrierten Produkte des Anthracens und Benzantracens als 5.6.7.8-Tetrahydro-Derivate bezeichnet.

⁸⁾ Proceed. Roy. Soc. London **1890**, 101 u. A. **319**, 284 [1902].

⁹⁾ H. Beyer, B. **70**, 1105 u. 1486 [1937].

¹⁰⁾ B. **47**, 473 [1914].

¹¹⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 125—187 [1928].

¹²⁾ J. Meisenheimer u. W. Theilacker, A. **469**, 26 [1929]; H. Meerwein u. A. Migge, B. **62**, 1046 [1929]; A. Kliegl, B. **62**, 1327 [1929]; K. Ziegler u. F. Crösmann, B. **62**, 1768 [1929]; E. Haack, B. **62**, 1771 [1929]; R. Schmidt, B. Stein u. C. Bamberger, B. **62**, 1890 [1929]; A. Kliegl, F. Weng u. G. Wiest, B. **63**, 1262 [1930]; A. Kliegl, B. **63**, 1631 [1930]; P. Pfeiffer u. E. Lübbe, B. **63**, 763 [1930]; A. Kliegl, B. **64**, 2420 [1931].

¹³⁾ N. D. Scott, J. F. Walker u. V. L. Hansley, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 [1936]; vergl. auch Amer. Pat. 2027000 (C. **1936** I, 3407).

9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) eingeführt haben, indem sie Natrium nicht in Äthyläther, sondern in Dimethyläther auf Anthracen in ziemlich heftiger Reaktion einwirken ließen und anschließend Kohlendioxyd einleiteten. Die Dicarbonsäure soll hierbei in einer Ausbeute von 61% entstehen, also in einer wesentlich höheren als beim alten Schüttelverfahren in der Schlenk-Röhre. Wie Scott auch an anderen Beispielen zeigte, ist die Auswahl des geeigneten Äthers für die Reaktionsfähigkeit des Natriums mit dem betreffenden Kohlenwasserstoff von entscheidender Bedeutung. Leider war uns die Anwendung des Scottschen Verfahrens bisher praktisch nicht möglich.

Bei der Dehydrierung der 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) durch Erhitzen mit Selen auf 300° wurde nicht nur Wasserstoff, sondern auch Kohlendioxyd abgespalten, so daß nur Anthracen entstand. Dagegen ließ sich der Dimethylester der Säure planmäßig mit Selen zum Anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4$, dehydrieren. Letzterer konnte anschließend durch energische Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge in die gewünschte Anthracen-dicarbonsäure-(9.10), $C_{16}H_{10}O_4$, übergeführt werden. Sie bildet gelbe Krystalle, ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und schmilzt unscharf bei etwa 341°.

Weiterhin haben wir versucht, die nächst höhere homologe Säure, die Anthracen-diessigsäure-(9.10) herzustellen, indem wir, ausgehend von der 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10), diese zunächst mittels Phosphorpentachlorids in Benzol in das gut krystallisierende Säuredichlorid verwandelten. Durch Behandlung desselben mit wasserfreier Blausäure und Pyridin nach der Methode von Claisen¹⁴⁾ kamen wir zum entsprechenden Dicyanid, das durch Verseifung und anschließende Clemmensen-Reduktion in die 9.10-Dihydro-anthracen-diessigsäure-(9.10) übergeführt werden sollte. Durch nachfolgende Selendehydrierung mußte man zur Anthracen-diessigsäure-(9.10) kommen, die nun andererseits zur Synthese neuer carcinogener Kohlenwasserstoffe dienen sollte. Da jedoch kürzlich auch der zweite Autor (H.F.) zum Wehrdienst eingezogen wurde, mußten wir unsere Untersuchungen an obiger Stelle abbrechen. Wir hoffen, darüber später berichten zu können.

Für die Gewährung einer Sachbeihilfe sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

9.10-Dicyan-anthracen.

3.36 g 9.10-Dibrom-anthracen ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden mit 2 g Cuprocyanid in 50 ccm frisch destilliertem Chinolin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung eigelbe Prismenbüschel ab, die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie ließen sich aus viel siedendem Eisessig, Ligroin oder besser aus Benzol umkrystallisieren. Die Lösungen zeigten stark blauviolette Fluorescenz. Nach der Sublimation bei 220—250°/0.1 mm lag der Schmelzpunkt bei 328—330°.

$C_{16}H_8N_2$ (228). Ber. C 84.21, H 3.51, N 12.28. Gef. C 84.23, H 3.73, N 12.46 (M).

¹⁴⁾ B. 31, 1023 (1898).

Anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-diamid.

1 g 9.10-Dicyan-anthracen erhitzt man 2 Stdn. mit 30 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Beim Eingießen der kalten Lösung in viel Wasser fiel ein bräunlicher, flockiger Niederschlag aus, der in 2-n.NaOH unlöslich war. Ausb. 1.2 g. Das so erhaltene gelbbraune Pulver wurde aus Eisessig umgelöst. Es schmolz unscharf bei etwa 342—345° unter Zersetzung. Eine Verseifung des Diamids mit Salpetriger Säure verlief negativ.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ (264). Ber. C 72.73, H 4.54, N 10.61. Gef. C 72.34, H 4.75, N 10.19 (M).

9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10).

3.4 g 9.10-Dibrom-anthracen wurden in einem Gemisch von 30 ccm Benzol und 10 ccm Butyläther mit 0.5 g Magnesiumpulver 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, wobei anfangs das Magnesium durch Zugabe von $\frac{1}{2}$ ccm Äthylbromid aktiviert wurde. Nach Beendigung der Reaktion zeigte die Lösung braune Farbe und schwach grüne Fluorescenz. Man leitete einen trocknen CO_2 -Strom ein, zerstörte das überschüssige Magnesium mit verd. Salzsäure und trieb das Benzol-Butyläther-Gemisch mit Wasserdampf über. Daraufhin wurde die restliche gummiartige Masse mehrmals mit 2-n.NaOH ausgezogen. Beim Erkalten schied sich z. Tl. das Natriumsalz der Säure in goldgelben, wasserlöslichen Blättchen ab. Die alkalische Lösung wurde bis zur kongosauren Reaktion mit 5-n.HCl versetzt, wobei ein gelber flockiger Niederschlag ausfiel. Er löste sich in siedendem Eisessig (Tierkohle) und kam in Form gut ausgebildeter gelber Krystalle heraus. Schmp. 259—260°. Ausb. 0.6 g.

Die Säure ist in Alkohol und Äther sehr wenig löslich. Da der Schmelzpunkt sich beim wiederholten Umlösen aus Eisessig noch änderte, wurde die Säure in ihren Methylester übergeführt und dieser anschließend wieder mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge verseift. Schmp. jetzt 273°.

$C_{16}H_{10}O_2Br$ (301). Ber. C 59.80, H 2.99. Gef. C 59.91, H 3.14 (M).

Methylester: 0.3 g ($\frac{1}{1000}$ Mol) 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) gingen beim Übergießen mit ätherischer Diazomethan-Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Den Rest aus Äther nahm man in heißem Methanol auf und erhielt daraus den Ester in Form gelber Nadeln. Schmp. 114—115°.

$C_{16}H_{11}O_2Br$ (315). Ber. C 60.95, H 3.49, Br 25.40, $(OCH_3)_2$ 9.84. Gef., „, 61.16, „, 3.65 (M), „, 25.41, „, 9.87.

Äthylester: Darstellung analog wie Methylester mit Diazoäthan. Gelbe Nadeln vom Schmp. 83°.

$C_{17}H_{13}O_2Br$ (329). Ber. C 62.01, H 3.95. Gef. C 62.18, H 4.13 (M).

1.2.3.4.-Tetrahydro-9-brom-anthracen-carbonsäure-(10).

0.212 g 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) wurden in 60 ccm heißem Eisessig gelöst und dann bei Zimmertemperatur unter Zugabe von 56.8 mg Platindioxyd in einer Schüttelente hydriert. Nach 3 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet, sie entsprach 4 H-Atomen. Die filtrierte Lösung engte man ein. Aus ihr schieden sich in der Kälte monokline Prismen ab.

$C_{15}H_{13}O_2Br$ (305). Ber. C 59.02, H 4.26. Gef. C 58.86, H 4.38 (M).

Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid und 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10).

0.3 g 9-Brom-anthracen-carbonsäure-(10) wurden mit 0.15 g Maleinsäureanhydrid innig vermischt und bei 220° im Metallbad 10 Min. geschmolzen. Nach dem Herauslösen des überschüssigen Maleinsäureanhydrids mit Äther krystallisierte das Anlagerungsprodukt aus Eisessig (Tierkohle) in farblosen Blättchen, die bei 265° unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist in 2-n.NaOH in der Kälte löslich und fällt mit verd. Salzsäure wieder aus.

$C_{19}H_{11}O_6Br$ (399). Ber. C 57.14, H 2.76. Gef. C 57.20, H 2.81.

Darstellung der 9,10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9,10) und der 9,10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9).

Die beiden Säuren wurden nach dem Verfahren von W. Schlenk¹⁵⁾ durch Schütteln von reinstem Anthracen mit gepulvertem Natrium in Äther unter Stickstoffatmosphäre und Einw. von CO_2 auf die entstandene 9,10-Dinatriumverbindung des 9,10-Dihydroanthracens dargestellt. Die Trennung und Reinigung der Säuren geschah durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln sowie z. Tl. durch Sublimation bei 190—210°/0.05 mm, wobei nur die Monocarbonsäure übergeht.

9,10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9).

Sie ist in den Alkoholen, Aceton und Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser. Aus währ. Methanol bildet sie Lanzetten und rhombische Blättchen, aus währ. Aceton prismatische Nadeln. Reaktion gegen Lackmus sauer. Schmp. 206—207°. Sublimiert bei 160° bis 170°/0.1 mm.

$C_{16}H_{12}O_2$ (224). Ber. C 80.36, H 5.35. Gef. C 80.25, H 5.39 (M).

Methylester: Die Säure wurde wie üblich mit Methanol-HCl (5-proz.) auf dem Wasserbade verestert. Der Ester kam aus Methanol in 4- und 6-seitigen Blättchen heraus, die bei 98—99° schmolzen. (Schlenk u. Bergmann: 94—95°.)

$C_{16}H_{14}O_2$ (238). Ber. $(OCH_3)_2$ 13.02. Gef. $(OCH_3)_2$ 13.21.

Äthylester: Darstellung analog Methylester. Aus Alkohol polyederartige Krystalle, die bei 54—55° schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252). Ber. C 80.95, H 6.35, $(OC_2H_5)_2$ 17.86. Gef. C 81.32, H 6.27, $(OC_2H_5)_2$ 17.88.

Hydrazid, dargestellt aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat, bildet Prismen und Nadeln. Schmp. 206—207°.

$C_{15}H_{14}ON_2$ (238). Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.76. Gef. C 75.46, H 5.83 (M), N 12.01 (M).

9,10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9,10).

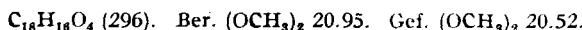
Sie bildet aus Eisessig Lanzettenbüschel. Außer in Methanol in fast allen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, leicht löslich in n-NaOH, unlöslich in Wasser. Schmilzt reinst bei 305—307° unter Zersetzung und Braunkärbung.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268). Ber. C 71.64, H 4.48. Gef. C 71.88, H 4.58 (M).

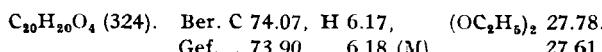
¹⁵⁾ B. 47, 473 [1914].

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platindioxyd in Eisessig wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet.

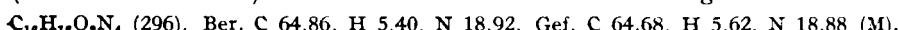
Dimethylester: Darstellung aus der Säure mit Methanol-HCl. Aus Methanol rhombische Tafeln und glänzende spitze Blättchen. Schmelzpunkt, nach Sublimation bei 120—140°/0.1 mm: 163—164°, klar bei 165°. (Schlenk u. Bergmann: 162.5—163°).



Diäthylester: Darstellung analog Dimethylester. Aus Äthanol glänzende schief abgeschnittene Blättchen, die bei 68—69° schmelzen, klar bei 70°.



Dihydrazid: Darstellung aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat. Es krystallisiert aus währ. Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 310—312° (Linström—Block) unter Aufschäumen und Rotfärbung schmelzen.



Dehydrierung der 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) mit Selen.

1 g Säure und 1 g Selen wurden innig vermischt und 5 Stdn. auf 300° erhitzt, wobei starkes Aufschäumen zu beobachten war. Man kochte den Rest mit Eisessig aus, filtrierte und erhielt schöne zugespitzte Prismen, die bei 215° schmolzen. Mischprobe mit Anthracen 214—215°. Reaktion neutral, leicht sublimierbar.

Anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-dimethylester.

1 g Dimethylester und 1 g Selen erwärmt man 5 Stdn. auf 220—230°, wobei starker Geruch nach Selenwasserstoff auftrat. Der Rest wurde mit heißem Methanol ausgezogen, in der Kälte fielen 4- und 6-seitige Blättchen aus. Schmp. 180—181°. Aus Eisessig kamen derbe 3-seitige Prismen. Reaktion neutral.



Anthracen-dicarbonsäure-(9.10).

0.1 g Anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-dimethylester wurde mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung allmählich dunkelgelb wurde und tiefviolette Fluorescenz zeigte. Beim Ansäuern fiel die freie Säure aus. In fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, auch in Eisessig und Benzol. Sie wurde zur Reinigung aus 2-n. NaOH umgefällt und anschließend bei 220°/0.8 mm sublimiert. Schmilzt unscharf bei etwa 341—342° unter Zersetzung.

