

Actinorhodinacetat: 20 ccm Acetanhydrid (einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthaltend) wurden auf dem Wasserbad erwärmt und anteilweise mit insgesamt 200 mg Actinorhodin versetzt, wobei unter Umschütteln jeweils die Auflösung des Farbstoffes abgewartet wurde. Zum Schluß wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und die gelbbraune Lösung dann in die gleiche Menge Wasser gegeben. Nach Zersetzung des Anhydrides verdünnte man mit dem achtfachen Volumen heißen Wassers, worauf sich beim Abkühlen das Acetat krystallin abschied. Zur Reinigung wurde aus verd. Eisessig umkrystallisiert. Blaßgelbe, büschlig vereinte Nadelchen, die sich beim Erhitzen von 260° ab ohne Schmelzpunkt zersetzen. Löslich in Pyridin und Eisessig, wenig löslich in Aceton, Essigester und Alkohol.



30. Hans Waldmann und Rudolf Stengl: Cyananthracene, II. Mitteilung*).

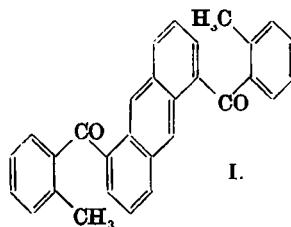
[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 17. November 1949.)

Durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid oder mit seinen höher-siedenden Chlor-Derivaten wurden aus verschiedenen Anthracencarbonsäureamiden glatt die entsprechenden Nitrile gewonnen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß man Nitrile aus den Säureamiden durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid gewinnen kann. In Fortsetzung dieser Arbeit wurden noch weitere Anthracennitrile dargestellt. Der Weg führte von den entsprechenden Anthracencarbonsäuren über die Säurechloride zu den Säureamiden, die dann beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid die Nitrile lieferten. Die Anthracen-carbonsäurechloride wurden aus den Anthracencarbonsäuren mit Thionylchlorid in Chlorbenzol besonders glatt und sehr rein erhalten.

Durch Umsetzung des 1,5-Dicyan-anthracens und des Anthracen-dicarbon-säure-(1,5)-dichlorids mit *o*-Tolylmagnesium-bromid wurde das 1,5-Di-*o*-tolyl-anthracen (I) erhalten.



Nach der Elbs'schen Synthese ließ sich dieses zum *trans-bisang.*-Dinaphtho-anthracen kondensieren, das von R. Scholl²⁾ bereits auf andere Weise dargestellt worden war.

*) Auszug aus der Dissertat. von R. Stengl, Prag 1939. Die Anthracen-dicarbon-säuredichloride oder Anthracendinitrile bildeten das Ausgangsmaterial für weitere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe analog der beschriebenen Synthese des *trans-bisang.*-Dinaphtho-anthracens. Durch äußere Umstände gingen alle Unterlagen in Prag 1945 verloren. ¹⁾ H. Waldmann u. A. Oblath, B. 71, 366 [1938]. ²⁾ B. 65, 1396 [1932].

Beim Anthracen-dicarbonsäure-(1.8)-diamid genügte die Temperatur des siedenden Phthalsäureanhydrids nicht, um aus den Säureamidgruppen Wasser abzuspalten. Das 1.8-Dicyan-anthracen wurde jedoch erhalten, als man an Stelle des Phthalsäureanhydrids das höher siedende 3.6-Dichlor-phthalsäureanhydrid verwendete.

Ferner wurde in glatter Reaktionfolge 2.3-Dimethyl-1.4-dicyan-anthracen ausgehend vom 1.4-Dichlor-2.3-dimethyl-anthrachinon³⁾ gewonnen. Nach dem Ersatz eines Chloratoms im 1.8-Dichlor-anthrachinon durch die CN-Gruppe konnte aus dem erhaltenen 1-Chlor-8-cyan-anthrachinon in gleicher Reaktionsfolge 1-Chlor-8-cyan-anthracen erhalten werden.

Die Ausgangsmaterialien zu den Anthracennitriilen bildeten die entsprechenden Anthracencarbonsäuren, von denen die Anthracen-dicarbonsäure-(1.5) und -(1.8)¹⁾ bereits bekannt waren. Ging man von den Cyan-anthrachinonen aus, so wurden sie zu den Anthrachinoncarbonsäuren verseift und diese mit Zinkstaub und Ammoniak zu den Anthracencarbonsäuren reduziert.

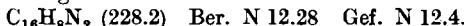
Beschreibung der Versuche.

Dichlorid der Anthracen-dicarbonsäure-(1.5): 10 g Anthracen-dicarbonsäure-(1.5) wurden mit 20 g Thionylchlorid und 200 ccm Chlorbenzol zum Sieden erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. war alles gelöst. Es wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann heiß filtriert. Aus dem Filtrat fielen grünlichgelbe Nadeln (9 g). Zur Analyse wurde aus Hexahydrotoluol umkristallisiert. Das Dichlorid zersetzt sich oberhalb 330°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngebl.

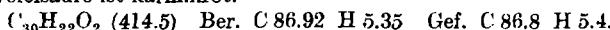


1.5-Dicyan-anthracen: Das Anthracen-dicarbonsäure-(1.5)-dichlorid (13.5 g) wurde mit konz. Ammoniak-Lösung 2-3 Stdn. auf dem Wasserbad digeriert. Das entstandene Anthracen-dicarbonsäure-(1.5)-diamid (11.5 g) ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure gelbgrüne Färbung; Zersp. oberhalb 320°.

42 g geschmolzenes Phthalsäureanhydrid wurden in einem Fraktionierkolben mit 11.5 g des I. amids solange gekocht, bis kein Wasser mehr überging ($1\frac{1}{2}$ Stdn.). Mit kochendem Wasser wurde die Phthalsäure und mit verd. Ammoniak-Lösung rückgebildete Dicarbonsäure herausgelöst (Rückstand 6.8 g). Nach der Sublimation i. Vak. kristallisierte das 1.5-Dicyan-anthracen aus Amylalkohol in gelben Nadeln. Die gelbe Lösung fluoresciert rotviolett. In konz. Schwefelsäure gelbgrüne Färbung; Schmp. 298°; aus Eisessig zentimeterlange Nadeln.



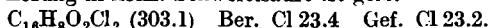
1.5-Di-o-tolyl-anthracen (I): Zu einer Grignard-Lösung aus 7.5 g o-Brom-toluol, 1.1 g Magnesium und 30 ccm Äther wurden 2 g 1.5-Dicyan-anthracen in 20 ccm Benzol zugegeben. Nach 4-stdg. Kochen wurde aufgearbeitet. Aus Eisessig goldgelbe Blättchen, aus Amylalkohol und Nitrobenzol lange Nadeln; Aush. 2.2 g. Schmp. 239.5°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karminrot.



3.4; 7.8-Dinaphtho-(2.3; 2'.3')-anthracen: 5 g 1.5-Di-o-tolyl-anthracen wurden mit 13 g Quarzsand verrieben und in einer Retorte 1 Stde. auf 300° erhitzt. Die Hauptmenge des Wassers ging über, als man langsam bis 400° anheizte. Dann wurde noch kurze Zeit über freier Flamme erwärmt. Der schwarze Rückstand wurde mit siedendem Benzol erschöpfend ausgezogen. Die beim Erkalten ausgeschiedene rötlichgelbe Substanz wurde im Stickstoff-Vak. bei 450° sublimiert. Gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen; die Lösungen fluorescieren blau. unlöslich in kalter konz. Schwefelsäure (analysiert).

³⁾ H. Waldmann u. E. Ulsperger, B. 83, 178 [1950].

Dichlorid der Anthracen-dicarbonsäure-(1.8): 15 g Anthracen-dicarbonsäure-(1.8) wurden mit 30 g Thionylchlorid und 300 ccm Chlorbenzol gekocht. Nach 1 Stde. ließ man erkalten; es schieden sich 15.6 g gelbe Stäbchen ab. Das Dichlorid ist in Hexahydrotoluol bedeutend schwerer löslich als die isomeren 1.4- und 1.5-Dicarbonsäure-dichloride. Die Lösung fluoresciert blau; daraus goldgelbe, glänzende Nadeln, die sich ab 220° zersetzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



1.8-Dicyan-anthracen: Das vorstehend beschriebene Dichlorid (10 g) gab mit konz. Ammoniak-Lösung auf dem Wasserbad das Anthracen-dicarbonsäure-(1.8)-diamid (8.4 g).

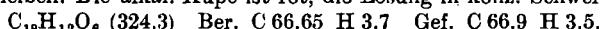
4 g rohes Diamid und 32 g 3.6-Dichlor-phthalsäureanhydrid wurden in einem Fraktionierkölbcchen gekocht, bis die Wasserabspaltung beendet war ($1\frac{1}{2}$ Stdn.). Dann wurde mit Wasser und verd. Ammoniak-Lösung ausgekocht; Rückstand 3.3 g. Nach der Sublimation i. Vak. aus Amylalkohol glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 300.5°. Aus Eisessig besonders lange Nadeln. Die amylalkohol. Lösung fluoresciert blauviolett; in konz. Schwefelsäure grüngelb.



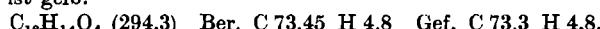
2.3-Dimethyl-1.4-dicyan-anthrachinon: 25 g 1.4-Dichlor-2.3-dimethyl-anthrachinon³⁾ und 20 g Kupfer(I)-cyanid wurden in Anlehnung an das Dtsch. Reichs-Pat. 484663⁴⁾ mit 100 g Benzylcyanid unter Rühren im Ölbad auf 230° erhitzt. Die Reaktion verlief ziemlich rasch und lebhaft. Nach $1\frac{1}{2}$ Stde. ließ man völlig erkalten. Es wurde scharf abgesaugt, der Rückstand mit Benzol und Alkohol gewaschen und mit verd. Salpetersäure ausgekocht; Ausb. 19.5 g. Aus Nitrobenzol gelbe Krystalle, die sich oberhalb 320° zersetzen. Die alkal. Küpe ist tiefgrün.



2.3-Dimethyl-anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4): 15 g 2.3-Dimethyl-1.4-dicyan-anthrachinon wurden mit einer Mischung von 800 ccm konz. Schwefelsäure und 370 ccm Wasser versetzt und durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 170° verseift. Dann wurde mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt und der Niederschlag aus Ammoniak-Lösung umgelöst. Aus der ammoniakal. Lösung wurde die Dicarbonsäure siedend heiß mit konz. Salpetersäure gefällt (13.8 g). Aus verd. Alkohol glänzende, bräunliche Krystalle, die bis 320° unverändert bleiben. Die alkal. Küpe ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure orange.



2.3-Dimethyl-anthracen-dicarbonsäure-(1.4): wurde durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g 2.3-Dimethyl-anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4) in 100 ccm verd. und 300 ccm konz. Ammoniak-Lösung mit 17 g Zinkstaub gewonnen; Ausb. 8.5 g. Aus verd. Alkohol gelbe Krystalle, die bis 320° unverändert bleiben. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



Dichlorid der 2.3-Dimethyl-anthracen-dicarbonsäure-(1.4): 10 g 2.3-Dimethyl-anthracen-dicarbonsäure-(1.4) wurden mit 20 g Thionylchlorid und 200 ccm Chlorbenzol zum Sieden erhitzt; innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. war alles gelöst. Wegen der leichten Löslichkeit des Säurechlorids wurden 125 ccm aus der Lösung abdestilliert. Es blieben glänzende, gelbbraune Blättchen zurück. Aus Hexahydrotoluol Krystalle, die bei 204° schmelzen und sich zersetzen.



Auch das Dichlorid der Anthracen-dicarbonsäure-(1.4)⁵⁾ gewinnt man leichter mit Thionylchlorid in Chlorbenzol als mit Phosphorpentachlorid. Die Lösung in Hexahydrotoluol ist orangegelb und fluoresciert schwach grün; daraus dunkelrote Nadeln, die bei 169° (Zers.) schmelzen (analysiert).

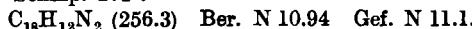
2.3-Dimethyl-1.4-dicyan-anthracen: 9 g des oben beschriebenen Säurechlorides in 120 ccm Benzol wurden auf dem Wasserbad erwärmt und zugleich trockenes Ammoniak-

⁴⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 16, 1252 [1927/1929].

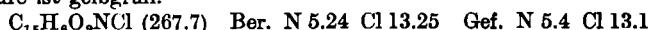
⁵⁾ Vergl. Amer. Pat. 1991688 (C. 1935 II, 125).

Gas eingeleitet. Nach 1 Stde. wurde der Niederschlag mit verd. Ammoniak-Lösung ausgekocht; Rückstand 7.8 g. Das Diamid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Beim Erhitzen bis 310° bleibt es unverändert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

7 g des rohen 2,3-Dimethyl-anthracen-dicarbonsäure-(1,4)-diamids wurden mit 26 g Phthalsäureanhydrid wie oben beschrieben gekocht. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde aufgearbeitet; Ausb. 3.5 g. Durch Sublimation erhielt man centimeterlange gelbe Nadeln. Krystallisiert leicht aus Amylalkohol; die gelbe Lösung fluoresciert grün. In konz. Schwefelsäure gelb; Schmp. 271°.



1-Chlor-8-cyan-anthrachinon: 100 g 1,8-Dichlor-anthrachinon wurden mit 48.5 g Kupfer(I)-cyanid verrieben und mit 300 g Benzylcyanid unter Röhren im Ölbad auf 230° (Aufentemperatur) erhitzt. Nach 3 Stdn. war aus dem dicken gelben Brei allmählich eine dünnflüssige, dunkelbraune Lösung geworden. Nach Aufarbeitung Ausb. 70 g. Aus Chlorbenzol lange, zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 310°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

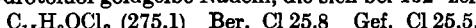


1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(8): 36 g des vorstehenden Nitrils wurden mit einer Mischung von 1920 ccm konz. Schwefelsäure und 880 ccm Wasser durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 170° verseift; Ausb. 34 g. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. In konz. Schwefelsäure tiefgelb. Aus Chlorbenzol und Essigester hellgelbe Nadeln vom Schmp. 240°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmp. auf 243 bis 244° (Lit. 228–232°, 249–250°, korrig.). Der Schmelzpunkt der 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(8), erhalten durch oxydativen Abbau des 8-Chlor-benzanthrons⁷⁾, lag bei 243–244°; Misch-Schmp. unverändert.

1-Chlor-anthracen-carbonsäure-(8): Die Darstellung erfolgte durch Reduktion der vorstehend beschriebenen Säure (25 g) mit Zinkstaub und Ammoniak; Ausb. 22 g. Aus Chlorbenzol oder verd. Alkohol gelbe Nadeln, die bei 264.5° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



1-Chlor-anthracen-carbonsäure-(8)-chlorid: Durch 1-stdg. Kochen von 18 g Säure, 36 g Thionylchlorid und 360 ccm Chlorbenzol wurden 14 g Säurechlorid gewonnen, nachdem man die grünblaue fluoreszierende Lösung ziemlich stark eingeengt hatte. Aus Hexahydrotoluol goldgelbe Nadeln, die sich bei 162° zersetzen.



1-Chlor-anthracen-carbonsäure-(8)-amid: 9 g Säurechlorid gaben beim Erwärmen mit konz. Ammoniak-Lösung auf dem Wasserbad 8.2 g Säureamid. Leicht löslich in Eisessig und Chlorbenzol; aus diesem kleine gelbliche Nadeln, die unter Zersetzung bei 273° schmelzen.



1-Chlor-8-cyan-anthracen: 8 g Säureamid wurden mit 30 g Phthalsäure-anhydrid wie oben beschrieben entwässert; Ausb. 6 g. Nach der Sublimation wurde aus Amylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert; centimeterlange, gelbe Nadeln vom Schmp. 210.5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün, die amylalkohol. Lösung fluoresciert blauviolett.



⁶⁾ R. S. Cahn, W. O. Jones u. J. S. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1933, 444; T. Maki u. Y. Nagai, C. 1936 I, 4905.

⁷⁾ H. Waldmann, s. nachstehende Mitteil., B. 83, 171 [1950].