

WALTER RIED und HELMUT LUKAS¹⁾Äthinierungsreaktionen²⁾, XII³⁾

Äthinierung substituierter Anthrachinone

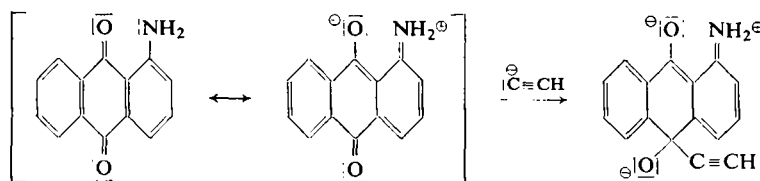
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 19. Oktober 1959)

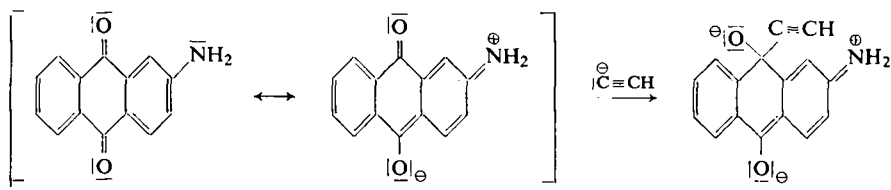
Die Äthinierungsreaktion wird an einer Reihe substituierter Anthrachinone untersucht, die Ergebnisse werden unter Zuhilfenahme der IR-Spektren diskutiert und interpretiert.

Nach W. RIED und H. J. SCHMIDT⁴⁾ erhält man bei der Umsetzung von Anthrachinon mit Lithiumacetylid in fl. Ammoniak das 9.10-Diäthynyl-9.10-dihydro-anthracen, d.h. ein Dianlagerungsprodukt. Grundsätzlich anders verhalten sich substituierte Anthrachinone, wie Tab. 1 zeigt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie die Äthinylzahlen zeigen, daß hierbei Monoanlagerungsprodukte vorliegen. — Unter der Äthinylzahl verstehen wir die mg KOH, die nötig sind, um die Salpetersäure zu neutralisieren, die bei der Umsetzung von Silbernitrat mit 1 g einer monosubstituierten Äthinylverbindung frei wird.

Das Verhalten der Anthrachinone mit elektronenliefernden Substituenten läßt sich auf der Grundlage des Vinylogieprinzips verstehen. Wie die Grenzformeln zeigen, bildet die 1-Amino-Gruppe mit dem Chinoncarbonyl in 9-Stellung ein vinyloges Carbonamid.



Infolge Verminderung der elektrophilen Aktivität dieser Carbonylgruppe beschränkt sich der nucleophile Angriff des Lithiumacetylids auf das Carbonyl in 10-Stellung.



¹⁾ H. LUKAS, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt a. M. 1959.

²⁾ Bei der Neufassung des Begriffes „Äthinierung“, Chem. Ber. **91**, 2459 [1958], Fußnote²⁾, unterlief ein Druckfehler. Es muß dort lauten: ... benutzen wir den Terminus „Äthinierung“ nunmehr als allgemeinen Begriff für die Anlagerung von Acetylen an Doppelbindungen.

³⁾ XI. Mittel.: W. RIED und G. DANKERT, Chem. Ber. **92**, 1223 [1959].

⁴⁾ Chem. Ber. **90**, 2499 [1957].

Tab. 1. Übersicht über die Äthinierungsprodukte von Anthrachinonen

Nr.	Anthra- chinon:	Addukt: 9-äthynyl- 9-hydroxy- anthron-(10)	Lösungs- mittel	Ausb. % d. Th.	Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		Äthinylzahl	
							Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	1-Chlor-	4-Chlor-	Toluol	38	gelbstiche Prismen (aus Benzol), Schmp. 162--163°	$C_{16}H_9ClO_2$ (268.7)	C 71.52 H 3.37	71.70 3.70	209	216
2	2-Chlor-	2-Chlor-	Toluol	46	Stäbchen (aus Äthanol:Wasser = 1:1), Schmp. 208--209°	$C_{16}H_9ClO_2$ (268.7)	C 71.52 H 3.37	71.77 3.29	209	201
3	1-Amino-	4-Amino-	Dioxan	30	goldgelbe, lichtempfindliche Schuppen, Schmp. 192--193°. Verliert bei 100° i. Vak. 1/2 Mol. Kristall-Dioxan	$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3)	C 77.09 H 4.45 N 5.62	77.20 4.51 5.80	225	217
4	2-Amino-	2-Amino-	Dioxan	22	orange gelbe Blättchen, Schmp. 277°, aus Dioxan mit Lignoïn gefällt	$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3)	C 77.09 H 4.45 N 5.62	77.05 4.74 4.66	225	235
5	1-Fluor-	4-Fluor-	Essig- ester	48	gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), Schmp. 193--194°; wirkt allergisch!	$C_{16}H_9FO_2$ (252.2)	C 76.56 H 3.59	76.63 3.71	222	231
6	2-Fluor-	2-Fluor-	Essig- ester	59	braune Prismen (aus Lignoïn), Schmp. 185° (Zers.)	$C_{16}H_9FO_2$ (252.2)	C 76.56 H 3.59	75.62 3.78	222	214
7	1-Nitro-	1-Nitro-	Essig- ester	75	gelbe, schwertförmige Kristalle (aus n-Butanol), Schmp. 220--221° (Zers.)	$C_{16}H_9NO_4$ (279.4)	C 68.83 H 3.25 N 5.01	68.77 3.31 5.26	201	200
8	2-Nitro-	3-Nitro-	Tetra- hydro- furan	71	gelbliche Prismen (aus n-Butanol), Schmp. 224° (Zers.)	$C_{16}H_9NO_4$ (279.4)	C 68.83 H 3.25 N 5.01	69.20 3.31 5.22	201	196
9	2-Acet- amino-	2-Acet- amino-	Essig- ester	43	hellgelbe, sechskantige Prismen (aus n-Butanol), Schmp. 228--230° (Zers.)	$C_{18}H_{13}NO_3$ (291.3)	C 74.22 H 4.49 N 4.81	74.15 4.66 5.00	193	179

Bemerkungen: Zu Nr. 3: Die auf $^{3/10}$ eingeeengte Dioxan-Lösung wurde mit etwa dem dreifachen Vol. Lignoïn versetzt und das auskristallisierte Addukt aus Essigester/Lignoïn umkristallisiert.

Zu Nr. 4: Die Dioxan-Lösung wurde auf einer Al_2O_3 -Säule mit Dioxan/Lignoïn (1:2) entwickelt. Die dabei gebildete Zone enthielt das Anthronderivat, die rote Zone das Ausgangsmaterial. Die Elution erfolgte mit Dioxan.

Zu Nr. 7: Auch hierbei wurde chromatographisch gereinigt. Die Entwicklung erfolgte mit Essigester/Lignoïn (1:1).

Das 2-Amino-anthrachinon wird durch die entsprechende Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe in 10-Stellung stabilisiert, so daß der nucleophile Angriff in 9-Stellung erfolgt.

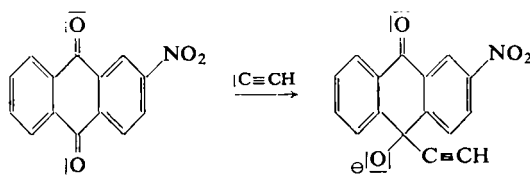
Um die Interpretation zu untermauern, zogen wir die IR-Spektren heran. Vergleicht man die --C=O - und die --NH- bzw. --NH_2 -Frequenzen (Tab. 2) des Anthrachinons und des 1-Amino-anthrachinons, so ersieht man, daß die Carbonylfrequenz im 1-Amino-anthrachinon nach kürzeren Frequenzen verschoben und aufgespalten ist. Diesen Befund könnte man zunächst dahingehend deuten, daß man eine kräftige Wasserstoffbrücke annimmt, was insofern naheliegt, als M. FLETT⁵⁾ beim 1-Hydroxy-anthrachinon eine Wasserstoffbrücke nachweisen konnte. Auch die polarographischen Befunde von HOLLECK und Mitarbb.⁶⁾ sprechen dafür. Vergleicht man aber weiterhin die --NH- bzw. --NH_2 -Frequenzen des 1-Amino-anthrachinons mit denen des α -Naphthylamins, so stellt man nur einen unwesentlichen Unterschied in der Lage fest. Das gleiche gilt für das 1-Dimethylamino-anthrachinon. Wenngleich in der Literatur noch keine letzte Klarheit über die Ursache der Frequenzverdoppelung bei den Amino-anthrachinonen herrscht (vgl. LECOMTE⁷⁾), so kann man wohl annehmen, daß neben der Wasserstoffbrücke die Resonanz einen beachtlichen Beitrag zum Verständnis dieser Erscheinungen leistet.

Endlich dürfte auch der sterische Effekt bei den in 1-Stellung Substituierten eine Rolle spielen. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Tab. 2. Vergleich der IR-Spektren⁸⁾

Chinon	--C=O (cm^{-1})		--NH- bzw. --NH_2 - Frequenzen (cm^{-1})	
Anthrachinon	1678	—	—	—
1-Amino-anthrachinon	1665	1611	3420	3300
2-Amino-anthrachinon	1676	1625	3470	3220
1-Dimethylamino-anthrachinon	1650	1645	—	—
2-Dimethylamino-anthrachinon	1667	1650	—	—
α -Naphthylamin	—	—	3330	3230

Bei den elektronenanziehenden Substituenten, als Prototyp sei das Nitroanthrachinon angeführt, läßt sich der Reaktionsmechanismus zur Zeit noch nicht eindeutig überblicken. Elektronenanziehende Substituenten steigern die elektrophile Aktivität der Carbonylgruppe. Auch in vinylogenen Systemen ist das nicht anders, und man hat



daher den primären Angriff des Acetylen-Anions am 2-Nitro-anthrachinon in 10-Stellung zu erwarten.

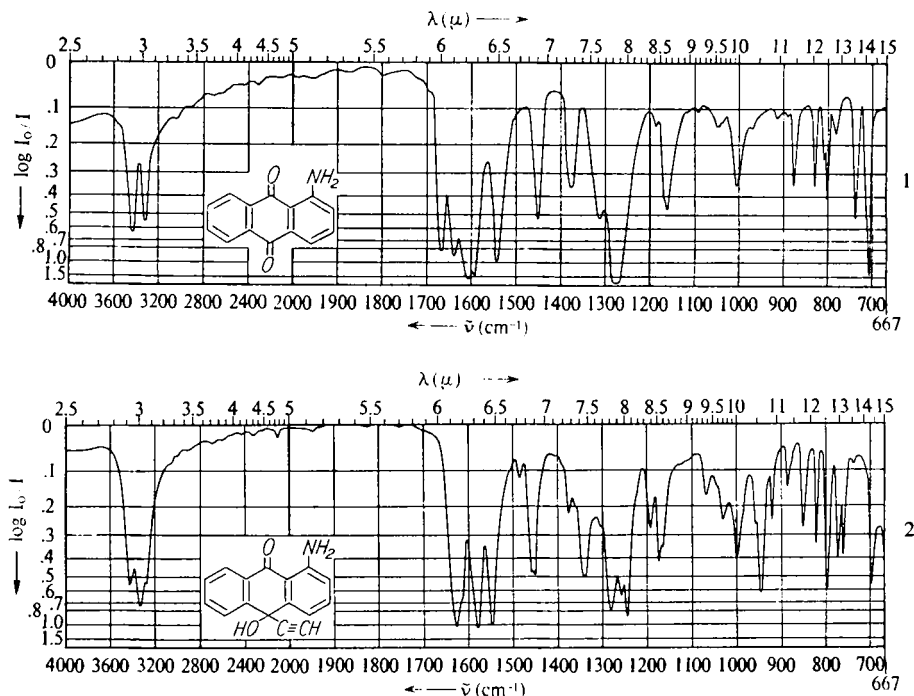
⁵⁾ M. FLETT, J. chem. Soc. [London] 1948, 1441.

⁶⁾ L. HOLLECK, H. MARSEN und H. J. EXNER, Z. Naturforsch. 9b, 90 [1954].

⁷⁾ P. J. LECOMTE, Handbuch der Physik XXVI, 508, Springer-Verlag, Heidelberg 1958.

⁸⁾ Einen Teil der angeführten Werte findet man bei M. FLETT⁵⁾.

Der Grund, warum nur ein Acetylenrest eintritt, ist wohl in der schweren Löslichkeit des Monoadduktes zu suchen. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von W. RIED und A. URSCHEL⁹⁾, die substituierte Acetylene nur einmal an Anthrachinon anlagern konnten, da die Monoaddukte zu schwer löslich sind. Aus den IR-Spektren ist kein Anhaltspunkt für den Reaktionsablauf zu entnehmen, da die $\text{—C}\equiv\text{O—}$ -Frequenzen nahezu unverändert wie im Anthrachinon auftreten.



Abbild. 1 und 2. IR-Spektren des 1-Amino-anthrachinons (Abbild. 1) und seines Äthinierungsprodukts (Abbild. 2); fest, 2 mg in 300 mg KBr; Perkin-Elmer, Mod. 21

Tab. 3. Vergleich der $\text{—C}\equiv\text{O—}$ -Frequenzen

Anthrachinon	nicht substit.	1-Nitro	2-Nitro	1-Chlor	2-Chlor
$\text{C}\equiv\text{O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1678	1685	1687	1682	1680

Bei der Äthinierung substituierter Anthrachinone wird das Symmetriezentrum des Anthrachinons aufgehoben und die OH- bzw. die $\text{RC}\equiv\text{C—}$ -Gruppen können entweder vor oder hinter der Rumpfmolekülebene sitzen. Dadurch treten jeweils Isomerenmische auf. Die Trennung der Isomeren konnte bisher bei den einfachen Acetylenanlagerungsprodukten nicht durchgeführt werden. Getrennt wurden dagegen die Phenylacetylenaddukte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bleiben einer weiteren Mitteilung vorbehalten.

⁹⁾ W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2459 [1959].

Wir sind dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung unserer Arbeit, Herrn Dr. HARTMANN, Farbwerke Hoechst AG, für die Anfertigung der IR-Spektren und der HERMANN-SCHLOSSER-STIFTUNG für ein gewährtes Stipendium (H. L.) sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Äthinylzahl*: Die Äthinyilverbindung wird in 35 ccm Äthanol gelöst und mit 6 Tropfen Indikatorlösung versetzt (0.1 g Methylrot, 0.05 g Methylenblau in 100 ccm Äthanol). Zu dieser Lösung fügt man dann 12.5 ccm einer 10-proz. Silbernitratlösung und titriert die freiwerdende Salpetersäure mit $n/10$ NaOH. Als Endpunkt ist ein blaugrauer Farbton anzustreben. Die Einwaage der Äthinyilverbindung soll größenordnungsmäßig 0.01 bis 0.001 Mol betragen.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 9-Äthiny-9-hydroxy-anthrone-(10)*: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit NaOH-Rohr und KPG-Rührer werden 300 ccm fl. Ammoniak vorgelegt. Darin löst man dann 0.04 Grammatome Lithium auf, wobei die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt. Schließlich wird auf -45° abgekühlt und so lange Acetylen eingeleitet, bis alles Lithium als Salz vorliegt und die Lösung farblos geworden ist. Endlich werden 0.02 Mole eines Anthrachinonderivates in kleinen Portionen eingetragen und die erhaltene Suspension 18 Stdn. bei -40° gerührt. Dann wird mit 5 g Ammoniumchlorid neutralisiert und das Ammoniak verdampft. Den Rückstand behandelt man mit einem geeigneten Lösungsmittel, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und bestimmt die Ausbeute.

ULRICH HAUG *) und HANS FÜRST

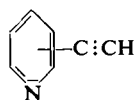
Pyridyl- und Chinolyl-acetylene, I

Darstellung und Eigenschaften der Pyridyl- und Chinolyl-acetylene¹⁾

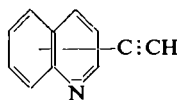
Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 24. Oktober 1959)

Darstellung und Eigenschaften der noch unbekannten Pyridyl-(2)- und -(4)- und Chinolyl-(3)-, -(4)-, -(5)-, -(6)-, -(7)- und -(8)-acetylene sowie der Chinolyl-(5)- und -(7)-methylketone werden beschrieben.

Die Pyridyl- und Chinolyl-acetylene der allgemeinen Formel $R \cdot C \equiv CH$ (I und II) sind mit Ausnahme von Ib noch unbekannt. Letzteres wurde 1935 von A. A. ALBERTS und G. B. BACHMAN²⁾ hergestellt.



Ia: Pyridyl-(2)-
b: Pyridyl-(3)-
c: Pyridyl-(4)-



IIa: Chinolyl-(3)-
b: Chinolyl-(4)-
c: Chinolyl-(5)-
d: Chinolyl-(6)-
e: Chinolyl-(7)-
f: Chinolyl-(8)-

*) Anschrift: Dresden A 41, Karl-Stein-Str. 13.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. U. HAUG, Techn. Hochschule Dresden 1959.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 1248 [1935].