

WALTER RIED, WOLFGANG DONNER¹⁾
und WOLFGANG SCHLEGELMILCH²⁾

Äthinierungsreaktionen, XVIII³⁾

**Mono- und Dianlagerungen von monosubstituierten Acetylen-
derivaten an unsubstituiertes und substituiertes Anthrachinon**

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1960)

In Dioxan werden bei höherer Temperatur symmetrische und unsymmetrische Dianlagerungsprodukte an Anthrachinone erhalten, deren Reduktion zu symmetrischen und unsymmetrischen Dialkinylanthracenen führt.

W. RIED und H.-J. SCHMIDT⁴⁾ erhielten bei der Umsetzung von Anthrachinon mit Acetylenlithium in flüssigem Ammoniak Dianlagerung zum 9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen. Jedoch erhielten W. RIED und H. LUKAS⁵⁾ beim analogen Umsetzen von substituierten Anthrachinonen mit Acetylen und seinen monosubstituierten Derivaten in flüssigem Ammoniak und W. RIED und A. URSCHEL⁶⁾ beim Umsetzen von Anthrachinon mit monosubstituierten Acetylderivaten in flüssigem Ammoniak nur Monoanlagerungsprodukte. Die ausschließliche Bildung von Monoaddukten bei den substituierten Anthrachinonen wird durch Mesomerieeffekte, bei den substituierten Acetylderivaten durch die schlechte Löslichkeit der sich bildenden Alkalisalze erklärt.

Es gelang uns, durch Veränderung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch Arbeiten in absol. Dioxan bei 100°, Dianlagerungsprodukte monosubstituierter Acetylderivate an Anthrachinon zu erhalten.

Die Dianlagerungen von Phenylacetylen, Hexin-(1), Äthinyl-cyclohexen-(1) und Methoxybutenin an Anthrachinon führten zu den in Tab. 1 aufgeführten symmetrischen Verbindungen. Diese wurden nach der Methode b direkt und zu Kontrollzwecken auch nach der Methode c über das jeweilige Monoanlagerungsprodukt hergestellt.

Nach der Methode c ist es auch gelungen, unsymmetrische Dianlagerungsprodukte darzustellen (s. Tab. 2). Die hierzu verwendeten Monoanlagerungsverbindungen wurden früher⁶⁾ beschrieben. Die Verbindungen 9-Hexin-(1)-yl-9-hydroxy-anthron-(10), 9-[Δ^1 -Cyclohexenyl-äthinyl]-9-hydroxy-anthron-(10) und 9-Vinyläthinyl-9-hydroxy-anthron-(10) wurden nach der dort beschriebenen Methode hergestellt.

¹⁾ W. DONNER, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt a. M., 1960.

²⁾ W. SCHLEGELMILCH, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt a. M., 1960.

³⁾ XVII. Mitteil.: W. RIED und H. MÜLLER, Chem. Ber. **94**, 1046 [1961], vorstehend.

⁴⁾ Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

⁵⁾ Chem. Ber. **93**, 589 [1960].

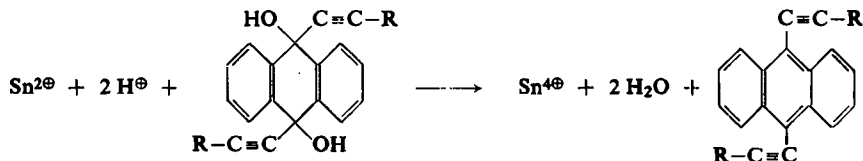
⁶⁾ Chem. Ber. **91**, 2459 [1958].

Bei der Umsetzung substituierter Anthrachinone mit Acetylen⁵⁾ und monosubstituierten Acetylderivaten in flüssigem Ammoniak erhält man in jedem Fall Monoaddukte. Hierbei treten monosubstituierte Alkine in die beim Acetylen beobachtete Position in die Anthrachinonmolekel ein, und zwar bei 1-substituierten Anthrachinonen in die 10-Stellung, bei in 2-Stellung substituierten Anthrachinonen in die 9-Stellung. Diese Verbindungen sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt.

Bei Versuchen, Dianlagerungsprodukte von substituierten Anthrachinonen herzustellen, gingen wir von der Annahme aus, daß durch Einführung von Substituenten, die einen nur verhältnismäßig schwachen Mesomerieeffekt ausüben (Cl-positivierend, CH₃-negativierend), die zur Abwandlung der mesomerieblockierten Carbonylgruppe aufzuwendende Aktivierungsenergie herabzusetzen sei.

Die Bildung von Dianlagerungsprodukten gelang uns hierbei auf zwei verschiedenen Wegen. Einmal konnten durch Einführung von zwei schwach beeinflussenden Substituenten in 1.5-Stellung in die Anthrachinonmolekel Dianlagerungen in flüssigem Ammoniak erhalten werden, zum anderen gelang es durch Arbeiten in absol. Dioxan bei 80–100° auch Dianlagerungsprodukte von monosubstituierten Anthrachinonen zu erhalten (Tab. 5).

Diäthynylchindiole lassen sich mit Zinn(II)-chlorid zu aromatischen Diäthynylkohlenwasserstoffen reduzieren⁷⁾. Auf diese Weise erhielten wir dabei gemäß der Reaktionsgleichung:



die in Tab. 6 aufgeführten symmetrischen und unsymmetrischen 9.10-Dialkynyl-anthracene.

Die 9.10-Dialkynyl-anthracene fluoreszieren schon in sehr geringer Konzentration in zahlreichen organischen Lösungsmitteln intensiv grün oder blau.

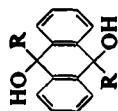
Die 9.10-Dialkynyl-anthracene können entweder mit Raney-Nickel vollständig zu den 9.10-Dialkyl- oder mit Lindlar-Katalysator⁸⁾ partiell zu den 9.10-Dialkenyl-anthracenen hydriert werden. Die in Tab. 7 aufgeführten Hydrierungsprodukte wurden von uns dargestellt.

Für die Förderung der Arbeit haben wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, für die Überlassung von Chemikalien den FARBWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG herzlich zu danken.

Der eine von uns (W. Schlegelmilch) dankt den FARBWERKEN HOECHST, insbesondere Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. EHRHART und Herrn Direktor Dr. O. HORN, für ein gewährtes Stipendium.

⁷⁾ W. RIED und G. DANKERT, Angew. Chem. 69, 614 [1957]; W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. 91, 2472 [1958].

⁸⁾ H. LINDLAR, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].



Tab. 1. Reaktionsprodukte des Anthrachinons vom Typ

Verb.	R	-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-anthracen	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.) [1]*)	Analysen Ber. Gef.
I	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	9,10-Bis-phenyl-äthynyl-	farblose mikrokristall. Blättchen (aus Dioxan mit Ligroin gefällt)	206—207	47	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (412.5) [b und c]	C 87.35 87.10 H 4.88 4.90
II	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9$	9,10-Di-hexin-(1)-yl-	gelbliche Blättchen (aus Aceton mit Wasser in der Siedehitze gefällt)	85—86	40	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (372.5) [b]	C 83.83 83.81 H 7.58 7.56
III	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9$	9,10-Bis- $[\Delta^1\text{-cyclohexenyl-äthynyl}]$ -	farblose Kristalle (aus Aceton mit Wasser in der Siedehitze gefällt)	175—176	52	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (420.5) [b und c]	C 85.68 85.85 H 6.71 6.58
IV	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$	9,10-Bis-[4-methoxybuten-(3)-in-(1)-yl]-	feine hellbraune Kristalle (aus Benzol)	155—156	25	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) [b]	C 77.40 78.09 H 5.41 5.06

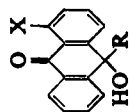
*) [1] = Darstellungsmethode



Tab. 2. Nach Methode c dargestellte Reaktionsprodukte des Anthrachinons vom Typ

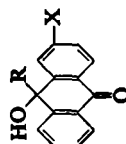
Verb.	R	-10-phenyläthynyl-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-anthracen	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
V	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9$	9-Hexin-(1)-yl-	gelbige Blättchen (aus Aceton mit Wasser in der Siedehitze gefällt)	172—173	63	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (392.4)	C 85.68 86.34 H 6.16 6.08
VI	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	9-Vinyläthynyl-	feine, farblose Kristalle (aus Benzol mit Petrol-äther gefällt)	189—190	40	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (362.4)	C 86.16 86.60 H 5.01 4.98
VII	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9$	9-[Δ^1 -Cyclohexenyl-äthynyl]-	feine, hellgelbe Kristalle (aus Benzol mit Petrol-äther gefällt)	187—188	70	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (416.5)	C 86.51 86.57 H 5.81 5.77

Tab. 3. Nach Methode a dargestellte Reaktionsprodukte substituierter Anthrachinone vom Typ

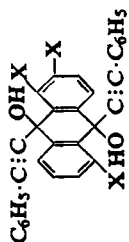


Verb.	X	R	-anthron-(9)	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
VIII	-Cl	-C≡C-C ₆ H ₅	1-Chlor-10-hydroxy- 10-phenyläthynyl-	farblose Kristalle (aus Benzol)	163—164	39	C ₂₂ H ₁₃ ClO ₂ (344.8)	C 76.6 76.9 H 3.8 3.7
IX	-Cl	-C≡C-C ₄ H ₉	1-Chlor-10-hydroxy- 10-hexin-(1)-yl-	farblose Nadeln (aus Petroläther) lichtempfindlich	91—92	30	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₂ (324.8)	C 73.95 73.8 H 5.28 5.6
X	-NH ₂	-C≡C-C ₆ H ₅	1-Amino-10-hydroxy- 10-phenyläthynyl-	rotbraune Nadeln (aus Toluol)	173—174	57	C ₂₂ H ₁₅ NO ₂ (325.3)	C 81.2 81.3 H 4.6 5.0 N 4.3 4.0
XI	-NH ₂	-C≡C-C ₄ H ₉	1-Amino-10-hydroxy- 10-hexin-(1)-yl-	orangefarbene Nadeln (aus Petroläther) lichtempfindlich	130—131	7	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ (305.3)	C 78.66 78.8 H 6.27 6.5 N 4.59 4.6

Tab. 4. Nach Methode a dargestellte Reaktionsprodukte substituierter Anthrachinone vom Typ



Verb.	X	R	-anthron-(10)	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
XII	-Cl	-C≡C-C ₆ H ₅	2-Chlor-9-hydroxy- 9-phenyläthynyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	186—187	62	C ₂₂ H ₁₃ ClO ₂ (344.8)	C 76.6 76.5 H 3.8 3.6 Cl 10.2 9.7
XIII	-Cl	-C≡C-C ₄ H ₉	2-Chlor-9-hydroxy- 9-hexin-(1)-yl-	farblose Kristalle (aus Petroläther) lichtempfindlich	105—106	34	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₂ (324.8)	C 73.95 73.2 H 5.28 5.2
XIV	-NH ₂	-C≡C-C ₆ H ₅	2-Amino-9-hydroxy- 9-phenyläthynyl-	gelbbraune Nadeln (aus Toluol)	205—206 (Zers.)	48	C ₂₂ H ₁₅ NO ₂ (325.3)	C 81.2 80.5 H 4.6 4.7 N 4.3 4.2



Tab. 5. Nach Methode b *) dargestellte Reaktionsprodukte substituierter Anthrachinone vom Typ

Verb.	X	-9,10-bis-phenyläthynyl- 9,10-dihydroxy-9,10- dihydro-anthracen	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
XV	Cl- in 1- und 5-Stellung	1,5-Dichlor-	farblose Kristalle (aus Benzol)	243 (Zers.)	14 u. 96	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ O ₂ (481.3)	C 74.85 74.8 H 3.77 3.9 Cl 14.73 14.6
XVI	Cl- in 1-Stellung	1-Chlor-	farblose Kristalle (aus Benzol)	186—187	84	C ₃₀ H ₁₉ ClO ₂ (446.9)	C 80.62 80.7 H 4.28 4.4
XVII	Cl- in 2-Stellung	2-Chlor-	gelbliche Kristalle (aus Benzol mit Ligroin gefällt)	170—171	90	C ₃₀ H ₁₉ ClO ₂ (446.9)	C 80.62 80.1 H 4.28 4.3
XVIII	CH ₃ - in 2-Stellung	2-Methyl-	Kristalle (aus Benzol)	180—181	31	C ₃₁ H ₂₂ O ₂ (426.5)	C 87.30 86.9 H 5.20 5.2

*) XV wurde auch nach Methode a erhalten.

Tab. 6. 9,10-Dialkynyl-anthracene

Nr.	-anthracen	Eigenschaften *)	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
1	9,10-Bis-phenyläthynyl-	orange Nadeln (aus Benzol mit Petroläther gefällt)	249—250	82	C ₃₀ H ₁₈ (378.4)	C 95.21 95.3 H 4.79 4.9
2	9,10-Di-hexin-(1)-yl-	gelbe Kristalle (aus Aceton mit Wasser gefällt)	91—92	79	C ₂₈ H ₂₆ (338.5)	C 92.26 91.54 H 7.74 7.84
3	9,10-Bis-[Δ ¹ -cyclo- hexenyl-äthynyl]-	gelborange Kristalle (aus Benzol mit Petroläther gefällt)	216—217	81	C ₃₀ H ₂₆ (386.5)	C 93.22 93.25 H 6.78 7.00
4	9-Hexin-(1)-yl- 10-phenyläthynyl-	goldgelbe Blättchen (aus Aceton mit Wasser gefällt)	230—232	74	C ₂₈ H ₂₂ (358.5)	C 93.81 94.1 H 6.19 6.0
5	9-Vinyläthynyl- 10-phenyläthynyl-	goldgelbe Blättchen (aus Dioxan mit Wasser: Aceton = 1:1 gefällt)	265 (Zers.)	62	C ₂₆ H ₁₆ (328.4)	C 95.09 94.3 H 4.91 5.0
6	9-[Δ ¹ -Cyclohexenyl- äthynyl]-10-phenyl- äthynyl-	goldgelbe Nadeln (aus Benzol mit Petroläther gefällt)	226—228	75	C ₃₀ H ₂₂ (382.5)	C 94.20 94.4 H 5.80 5.6
7	1-Chlor-9,10-bis- phenyläthynyl-	orange gelbe Nadeln (aus Benzol)	205—206	95	C ₃₀ H ₁₇ Cl (412.9)	C 87.26 87.5 H 4.15 4.1 Cl 8.59 9.0
8	2-Chlor-9,10-bis- phenyläthynyl-	orange gelbe Nadeln (aus Benzol)	226—227	95	C ₃₀ H ₁₇ Cl (412.9)	C 87.26 87.3 H 4.15 4.4 Cl 8.59 8.8
9	1,5-Dichlor-9,10-bis- phenyläthynyl-	rote, leuchtende Nadeln (aus Benzol)	231 (Zers.)	90	C ₃₀ H ₁₆ Cl ₂ (447.3)	C 80.54 79.9 H 3.61 3.9 Cl 15.85 16.4
10	2-Methyl-9,10-bis- phenyläthynyl-	gelbe Nadeln (aus Benzol)	224	76	C ₃₁ H ₂₀ (392.5)	C 94.86 94.8 H 5.14 5.4

*) Verb. Nr. 2 zeigt in Lösung blaue, alle übrigen Stoffe grüne Fluoreszenz.

Tab. 7. 9.10-Dialkyl- und 9.10-Dialkyl-anthracene

Bei der Darstellung der Verbindungen 8–11 wurde mit Lindlar-Katalysator, bei den übrigen mit Raney-Nickel gearbeitet.

Verb.	-anthracen	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausbeute % d. Th.	Summenf. (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.
1	9.10-Bis- β -phenäthyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	160–161	73	C ₃₀ H ₂₆ (386.5)	C 93.22 92.70 H 6.78 7.10
2	9.10-Bis-[β -cyclohexyl-äthyl]-	gelbliche Kristalle (aus Äthanol)	123–124	42	C ₃₀ H ₃₈ (398.3)	C 90.39 89.95 H 9.61 9.50
3	9.10-Dihexyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	87–88	68	C ₂₆ H ₃₄ (346.5)	C 90.11 89.60 H 9.89 10.20
4	9-Hexyl- 10- β -phenäthyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	146–147	70	C ₂₈ H ₃₀ (366.5)	C 91.75 91.40 H 8.25 8.20
5	9-Butyl- 10- β -phenäthyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	155–157	75	C ₂₆ H ₂₆ (338.5)	C 92.26 92.20 H 7.74 7.90
6	9-[β -Cyclohexyl-äthyl]- 10- β -phenäthyl-	gelbliche Nadeln (aus Äthanol)	145–147	73	C ₃₀ H ₃₂ (392.6)	C 91.78 92.00 H 8.22 8.10
7	1-Chlor-9.10- bis- β -phenäthyl-	farblose Nadeln (aus Äthanol)	122–123	62	C ₃₀ H ₂₅ Cl (421.0)	C 85.59 85.90 H 5.99 6.0
8	9.10-Distyryl-	gelbe Kristalle (aus Äthanol)	200–201	69	C ₃₀ H ₂₂ (382.5)	C 94.20 94.29 H 5.80 5.94
9	9.10-Di-hexen-(1)-yl-	goldgelbe Kristalle (aus Äthanol)	82–83	60	C ₂₆ H ₃₀ (342.5)	C 91.17 91.41 H 8.83 8.75
10	9.10-Bis-[β - Δ^1 -cyclohexenyl- äthenyl]-	hellgelbe Kristalle (aus Äthanol)	180–182	69	C ₃₀ H ₃₀ (390.5)	C 92.26 92.05 H 7.74 8.04
11	9-Hexen-(1)-yl- 10-[β -phenyl-äthenyl]-	gelborange Nadeln (aus Äthanol)	167–169	60	C ₂₈ H ₂₆ (362.5)	C 92.77 93.08 H 7.23 6.83

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 9-Alkynyl-9-hydroxy-anthrone-(10)

Methode a: Unter Rühren wird aus 0.1 Mol Lithium in 500 ccm flüssigem Ammoniak bei -40° unter der katalyt. Wirkung von etwa 200 mg kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat das Lithiumamid hergestellt. Ist die Blaufärbung verschwunden, so läßt man 0.1 Mol eines monosubstituierten Alkins langsam zutropfen, rührt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. und gibt dann bei -40 bis -45° 0.05 Mol Anthrachinon portionsweise hinzu. Die erhaltene Suspension wird 18–20 Stdn. bei -40° gerührt. Im Anschluß daran neutralisiert man mit 0.15 Mol festem NH_4Cl und verdampft das Ammoniak. Der Rückstand wird mit einem geeigneten Lösungsmittel, in der Regel Essigester oder Dioxan, extrahiert. Das Lösungsmittel engt man i. Vak. stark ein, wobei das Rohprodukt beim Abkühlen ausfällt; dieses wird in einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Darstellung der 9.10-Dialkynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracene

Methode b: 0.04 Mol monosubstituiertes Alkin werden, in 50 ccm absol. Dioxan gelöst, mit 0.04 Mol Lithiumamid versetzt und 2 Stdn. unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler gekocht. Nach Zugabe von 0.02 Mol Anthrachinon erwärmt man 15 Stdn. auf 100° , zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 80–100 ccm Wasser, wobei sich das Di-Lithiumsalz zum Diol zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Abfiltrieren mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Methode c: Man versetzt 0.03 Mol monosubstituiertes Alkin in 30 ccm absol. Dioxan mit 0.03 Mol Lithiumamid. Zur Bildung des Lithiumsalzes kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß. Danach fügt man 0.02 Mol eines Monoanthrachinols (hergestellt nach Methode a), gelöst in 50 ccm absol. Dioxan, hinzu und erhitzt 5 bis 7 Stdn. unter Rühren und Rückfluß.

Das Dioxan wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 80–100 ccm Wasser versetzt, wobei das Dianlagerungsprodukt nach einiger Zeit erstarrt. Nach dem Abfiltrieren wird es neutral gewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Reduktion der Dirole mit SnCl_2 : Die Lösung von 2 g Diol in 25 ccm Aceton oder Dioxan wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.5 g Zinn(II)-chlorid $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Der ausfallende, gelbrote Niederschlag wird nach kurzer Zeit filtriert, gewaschen, getrocknet und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.