

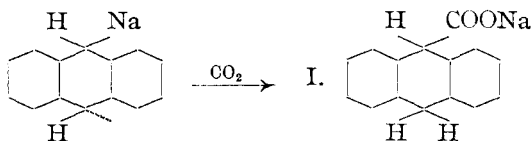
**161. Hans Meerwein und Armin Migge:  
Über die Hydrierung der Anthrooesäure und die Frage nach der  
Existenz von zwei isomeren 9.10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 4. März 1929.)

In einer ausführlichen und groß angelegten Arbeit berichten W. Schlenk und E. Bergmann<sup>1)</sup> über eine Reihe überraschender Isomerie-Fälle bei Derivaten des Indens, Fluorens und Anthracens, die sich mit unseren bisherigen Anschauungen über die Stereochemie der mehrkernigen aromatischen Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen nicht vereinigen lassen. Während man bisher annahm, daß im Inden, Fluoren und Anthracen und in den anderen mehrkernigen aromatischen Verbindungen sämtliche Ringe in einer einzigen Ebene liegen, vertreten Schlenk und Bergmann zur Erklärung der von ihnen beobachteten „überzähligen“ Isomerie-Fälle die kühne und, wie sie selbst betonen, revolutionäre Auffassung, daß die Ringebenen in diesen Verbindungen gegeneinander geneigt sind. Zu den von ihnen angeführten „überzähligen“ Isomerie-Fällen gehört auch die Beobachtung von zwei isomeren 9.10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren (I)<sup>2)</sup>; bei der bisher angenommenen Anordnung der drei Ringsysteme des Anthracens in einer Ebene war nur das Auftreten einer einzigen Säure zu erwarten.

Die eine dieser beiden 9.10-Dihydro-anthrooesäuren (9.10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren), die sog.  $\alpha$ -Säure, erhielten Schlenk und Blum durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Mononatrium-Additionsprodukt des Anthracens:



Die Säure kristallisiert aus wäßrigem Methylalkohol (2 : 3) in lanzettförmigen Nadeln vom Schmp.  $207^{\circ}$ ; unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen zeigt sie ein grünstichig gelbes Licht und bläuliches Nachleuchten. Der aus der Säure mit Diazo-methan in üblicher Weise erhaltene Methylester hat den Schmp.  $94-96^{\circ}$ .

Eine zweite 9.10-Dihydro-anthrooesäure, die sog.  $\beta$ -Säure, erhielten Schlenk und Blum bei der Hydrierung der Anthrooesäure (Anthracen-9-carbonsäure) mit Wasserstoff in siedender propylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat. Sie bildet, aus einem Benzin-Benzol-Gemisch oder aus 50-proz. Essigsäure kristallisiert, zu Rispen vereinigte, wollige, farblose Nadeln, die bei  $182^{\circ}$  sintern und bei  $197^{\circ}$  schmelzen. Ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure sinterte von  $160-170^{\circ}$  und schmolz bei  $175^{\circ}$ . Bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen fluoresciert und phosphoresciert sie intensiv grün. Überraschenderweise war der aus der  $\beta$ -Säure mit Diazo-methan erhaltene Methylester mit dem der  $\alpha$ -Säure identisch. Der

<sup>1)</sup> A. 463, 125 [1928].

<sup>2)</sup> Dieser Teil der Arbeit von Schlenk und Bergmann wurde experimentell mitbearbeitet von Otilie Blum.

gleiche Ester entstand ferner bei der Hydrierung des Anthrooesäure-methyl-esters. Diese auffallende und völlig unerklärliche Bildung des gleichen Methyl-esters aus den beiden sonst nicht ineinander überführbaren Säuren veranlaßte uns, die Versuche von Schlenk und Blum nachzuprüfen.

Ihre Beobachtungen über die 9.10-Dihydro-anthrooesäure, gewonnen durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf die Natrium-Additionsverbindung des Anthracens, fanden wir in jeder Beziehung bestätigt. Für die Säure fanden wir den Schmp.  $204-205^0$ , für den aus ihr entstehenden Methyl-ester den Schmp.  $97$  bis  $98^0$ . Wie wir feststellten, läßt sich die Säure am besten aus Perchlor-äthylen umkrystallisieren. Sie bildet aus diesem Lösungsmittel rosettenförmig angeordnete Prismen.

Hinsichtlich der Hydrierung der Anthrooesäure weichen unsere Versuchs-Ergebnisse dagegen sehr wesentlich von denen von Schlenk und Blum ab. Wir konnten feststellen, daß die Anthrooesäure bei der Hydrierung teilweise unter Abspaltung von Kohlendioxyd zerfällt. Auf diese Weise entstehen nebeneinander Hydrierungsprodukte des Anthracens und der Anthrooesäure, die sich durch Behandlung mit Soda-Lösung voneinander trennen lassen. Der in Soda-Lösung unlösliche Teil des Reduktionsproduktes (ca.  $20-30\%$ ) besteht zum weitaus größten Teil aus Tetracen (1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen), das durch seinen Schmelzpunkt ( $104-105^0$ ), den Schmelzpunkt seines Pikrates ( $115.5$  bis  $116.5^0$ ), sowie durch Analyse identifiziert wurde. Im Gemisch mit einem uns freundlichst von Hrn. Prof. Schroeter überlassenen Präparat von Tetracen ergab sich keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Neben dem Tetracen konnten wir in geringer Menge das Oktacen (1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen) isolieren, das durch seinen Schmelzpunkt ( $72-74^0$ ) und Misch-Schmelzpunkt ( $72-73^0$ ) mit einem uns ebenfalls von Hrn. Prof. Schroeter überlassenen Präparat identifiziert wurde<sup>3</sup>).

Der soda-lösliche Anteil des Hydrierungsproduktes erwies sich ebenfalls als ein Gemisch. Durch mehrfache Krystallisation aus Perchlor-äthylen, zum Teil auch durch Auslesen der Krystalle konnten wir eine Säure isolieren, welche sich in jeder Beziehung als identisch mit der durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf Mononatrium-anthracen entstehenden 9.10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure erwies. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt lagen bei  $204-205^0$ , Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt des entsprechenden Methyl-esters wurden wieder bei  $97-98^0$  gefunden. Als Hauptprodukt der Hydrierung erhielten wir eine Säure, die wir als Tetracen-9-carbonsäure (1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-9-carbonsäure) erkannten. Die Säure krystallisiert aus Perchlor-äthylen in Nadeln, die zu Büscheln zusammengelagert sind und hat den Schmp.  $205-206^0$ . Sie fluoresciert schwach bläulich und zeigt im Kathodenlicht intensiv hellblaues Leuchten. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht sie in das bereits von G. Schroeter<sup>4</sup>) beschriebene Tetracenchinon vom Schmp.  $157-158^0$  über. Der Methyl-ester der Tetracen-9-carbonsäure krystallisiert in kleinen Prismen vom Schmp.  $67-68^0$ .

Bei der Hydrierung der Anthrooesäure unter den von Schlenk und Blum angegebenen Bedingungen entstehen also nebeneinander Dihydro-

<sup>3</sup>) Wir möchten Hrn. Prof. Schroeter auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Präparate unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

<sup>4</sup>) B. 57, 2014 [1924].

anthrooesäure und Tetracen-9-carbonsäure, sowie Tetracen und Okthracen. Die von Schlenk und Blum beobachtete isomere Dihydroanthrooesäure haben wir nicht aufgefunden. Wir nehmen an, daß die genannten Forscher ein Gemisch der oben erwähnten Hydrierungsprodukte in Händen hatten. Hierfür spricht der unscharfe Schmelzpunkt, die intensiv grüne Fluoreszenz und Phosphoreszenz, sowie eine der mitgeteilten Analysen, die weit besser auf eine Tetrahydro- als auf eine Dihydroanthracen-carbonsäure stimmt. Damit erklärt sich auch die von uns eingangs als besonders auffallend hervorgehobene Beobachtung von Schlenk und Blum, daß die beiden isomeren Dihydroanthrooesäuren bei der Methylierung mit Diazomethan in den gleichen Methylester übergehen. Wir müssen annehmen, daß die Autoren aus dem primär entstehenden Ester-Gemisch ihrer  $\beta$ -Säure durch Krystallisation nur den Ester der Dihydroanthrooesäure in reiner Form isoliert haben. Wir halten es auch nicht für unwahrscheinlich, daß das von ihnen erhaltene Säure-Gemisch reicher an Dihydroanthrooesäure gewesen ist als das unsrige, da naturgemäß das Verhältnis von Dihydro- zu Tetrahydro-säure mit der Dauer der Hydrierung, der Aktivität des Katalysators usw. wechselt.

Durch die vorstehende Untersuchung ist einer der von Schlenk und Bergmann beschriebenen „überzähligen“ Isomerie-Fälle, welche sie zur Annahme von gegeneinander geneigten Ringflächen in den mehrkernigen aromatischen Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen veranlaßt haben, beseitigt<sup>5)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Katalytische Hydrierung der Anthrooesäure.

Durch eine siedende Lösung von 10 g Anthrooesäure (Schmp. 217<sup>0</sup> unt. Zers.) in 180—200 ccm absol. Isopropylalkohol wurde in Gegenwart von 5 g Palladium-Bariumsulfat 4 Stdn. Wasserstoff hindurchgeleitet. In dem entweichenden Wasserstoff konnten durch Einleiten in Barytwasser reichliche Mengen von Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Nach dem Abfiltrieren vom Palladium-Bariumsulfat wurde der Isopropylalkohol bei einer Höchst-Temperatur von 100<sup>0</sup> abdestilliert und der weiße Rückstand mit kalter Soda-Lösung extrahiert. Von dem aus 30 g Anthrooesäure erhaltenen Reduktionsprodukt blieben 6.5 g ungelöst zurück.

Bei mehrfachem Umkrystallisieren des in Soda-Lösung unlöslichen Teils aus Alkohol erhält man Blättchen, die bei 104—105<sup>0</sup> schmelzen. Die Verbindung erwies sich als das von G. Schroeter beschriebene Tetracen. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem uns von Hrn. Prof. Schroeter überlassenen Präparat von Tetracen lag bei der gleichen Temperatur.

0.1760 g Sbst.: 0.5310 g CO<sub>2</sub>, 0.1243 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.28, H 7.93.

Das in üblicher Weise hergestellte Tetracen-Pikrat bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, rötlich gelbe Nadeln vom Schmp. 115.5—116.5<sup>0</sup> (nach G. Schroeter: 116—117<sup>0</sup>).

<sup>5)</sup> Durch Bestimmung der Dipolmomente von 2.6-Disubstitutionsprodukten des Naphthalins und Anthracens kann die Frage nach der Neigung der Ringflächen in diesen Verbindungen einwandfrei entschieden werden; ich beabsichtige, diese Untersuchung auszuführen.

Die vom Tetracen abfiltrierte alkoholische Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum bei 10 mm destilliert. Der bis 160° übergelende Anteil krystallisierte aus Eisessig in Blättchen vom Schmp. 72 bis 74°, der Misch-Schmp. mit einem uns von Hrn. Prof. Schroeter überlassenen Präparat von Okthracen (Schmp. 73—74°) lag bei 72—73°.

Die soda-löslichen Säuren des Hydrierungsproduktes wurden mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Erhalten wurden 21 g eines Säure-Gemisches, das bei 165—187° sinterte und schmolz. Beim Umkrystallisieren aus Perchlor-äthylen konnten bei langsamem Erkaltenlassen und bei Verwendung nicht zu konzentrierter Lösungen zweierlei Krystall-Individuen mit der Lupe erkannt werden: zu Büscheln vereinigte Nadeln und in geringerer Menge Krystalle, die wie die  $\alpha$ -Säure aus rosettenförmig zusammengelagerten Prismen bestanden. Diese konnten bequem ausgelesen werden, da sie zum Unterschied von der erstgenannten, fluorescierenden Säure schwach gelblich waren. Sie schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Perchlor-äthylen bei 203.5—204.5°. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus dem Mononatrium-anthracen und CO<sub>2</sub> hergestellten Dihydro-anthrooesäure lag bei der gleichen Temperatur.

0.1522 g Subst.: 0.4463 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 5.38. Gef. C 79.97, H 5.48.

Die Säure gab mit Diazo-methan in Äther einen Methylester, der sich aus Petroläther in kleinen Prismen abschied und den Schmp. 97—98° hatte. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Methylester, der in gleicher Weise aus der aus Anthracen-Natrium und CO<sub>2</sub> entstehenden Säure gewonnen wurde, lag bei 96—98°.

0.1425 g Subst.: 0.4202 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.63, H 5.93. Gef. C 80.40, H 6.11.

Die in überwiegender Menge entstehende, in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende, schwach bläulich fluorescierende Säure läßt sich leicht rein erhalten, wenn man bei der langsamen Krystallisation aus Perchlor-äthylen in dem Augenblick filtriert, wo sich die ersten Krystalle der leicht mit der Lupe erkennbaren Dihydro-anthrooesäure eben abzuschneiden beginnen. 2-maliges Umkrystallisieren aus Perchlor-äthylen und 1-maliges aus Tetrachlorkohlenstoff lieferte ein reines Produkt vom Schmp. 204.5 bis 205.5°, das im Gemisch mit Dihydro-anthrooesäure von 165—189° sinterte und schmolz.

0.1344 g Subst.: 0.3914 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.61, H 6.24. Gef. C 79.42, H 6.53.

Der Methylester, hergestellt mit Diazo-methan in Äther, krystallisiert aus Petroläther in kleinen Prismen vom Schmp. 67—68°.

0.1452 g Subst.: 0.4265 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 6.72. Gef. C 80.1, H 6.7.

Die Oxydation mit Chromsäure lieferte das von G. Schroeter beschriebene Tetracenchinon; die Säure ist demnach die Tetracen-9-carbonsäure (1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-9-carbonsäure). 0.75 g Tetracencarbonsäure wurden in 5 ccm Eisessig suspendiert und mit 1.5 g CrO<sub>3</sub> in 5 ccm 90-proz. Essigsäure versetzt. Nach 4-stdg. Stehen war die Lösung grün und mit feinen, gelben Nadeln angefüllt. Aus Essigester umkrystallisiert, zeigte das Chinon den Schmp. 157—158° (nach Schroeter: 156—158°).

Das Verhalten der oben beschriebenen Substanzen haben wir in der von Schlenk und Bergmann angegebenen Apparatur in Bezug auf ihr Verhalten bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen untersucht. Wir beobachteten folgende Leuchterscheinungen:

Anthrooesäure: intensiv gelbgrüne Fluoreszenz,

Dihydro-anthrooesäure: grünstichig gelbes Licht und bläuliches Nachleuchten,

Tetracen-carbonsäure: intensiv hellblaues Licht,

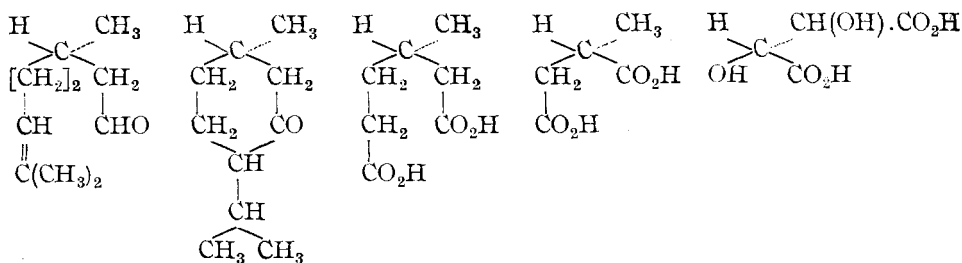
Tetracen: violettes Licht.

## 162. Julius v. Braun und Georg Werner: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe, II.: Die optisch-aktiven Formen der $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure und ihre Beziehungen zu den optisch-aktiven Limonenen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Februar 1929.)

Wie kürzlich von dem einen von uns gemeinsam mit F. Jostes<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, ist die Konfiguration des die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms im natürlichen rechtsdrehenden Citronellol, dem rechtsdrehenden Citronellol, dem Pulegon, dem rechtsdrehenden Menthon und endlich dem linksdrehenden Menthol die gleiche, und zwar entspricht sie der Konfiguration der rechtsdrehenden Brenzweinsäure und der rechtsdrehenden  $\beta$ -Methyl-adipinsäure, wenn man die Formeln aller dieser Verbindungen so schreibt, daß die nach dem O-haltigen Teil des Moleküls (bzw. nach dem näher gelegenen Carboxyl in der  $\beta$ -Methyl-adipinsäure) gerichtete Valenz des asymmetrischen C-Atoms der Valenz entspricht, mit welcher in der Brenzweinsäure das Carboxyl gebunden ist, z. B.:



Wir konnten dieses Resultat dadurch erzielen, daß es uns gelang, die rechtsdrehende  $\beta$ -Methyl-adipinsäure, die beim oxydativen Abbau einiger dieser Verbindungen neben der rechtsdrehenden Brenzweinsäure entsteht, mit dieser letzteren genetisch zu verknüpfen. Es ist wahrscheinlich, wenn auch noch nicht ganz sicher, daß es die Konfiguration der *d*-Weinsäure ist, die hier überall zutage tritt, so daß wir uns einstweilen entschlossen haben, in der heute für Kohlehydrate, Amino- und Oxy-säuren

<sup>1)</sup> B. 59, 1444 [1926].