

schmolz und nach dem Umlösen aus Benzol-Cyclohexan bei derselben Temperatur schmolz (Attree und Perkin geben den Schmp. 169–171° an).

2.5-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (XXIV) wurde durch Reduktion der entsprechenden Phthaloylsäure auf die übliche Weise mit Zinkstaub und Ammoniak hergestellt. Nach dem Umlösen aus Methanol, Benzol und Cyclohexan war die Säure farblos und schmolz bei 124.5°.

0.1524 g Subst.: 0.3940 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄. Ber. C 70.6, H 5.88. Gef. C 70.5, H 5.76.

1.4-Dioxy-anthron (XXV): 5 g der obigen Säure wurden mit 100 ccm 80-proz. Schwefelsäure auf 55° erwärmt bis zur Entstehung einer tiefroten Lösung (etwa 10 Min.). Der beim langsamen Aufgießen auf Eisstücke erhaltene Niederschlag wurde aus Alkohol, Eisessig (3-mal) und Toluol umgelöst. Er bildete dann rotbraune Nadeln, die sich bei 185–195° schwärzten und zersetzten. Die alkalische Lösung wurde in Berührung mit der Luft schnell purpurrot.

0.1511 g Subst.: 0.4118 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.3, H 4.32. Gef. C 74.3, H 4.57.

Beim Acetylieren nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode wurde ein Triacetat erhalten, das nach dem Umlösen aus Aceton und aus Benzol fast farblos war und bei 203° schmolz.

0.1509 g Subst.: 0.3771 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₆. Ber. C 68.2, H 4.54. Gef. C 68.2, H 4.54.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit *p*-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin entstand ein Tri-*p*-nitro-benzoat, das aus Cyclohexan in gelben, mikroskopischen, haarfeinen Nadeln kristallisierte, die sich bei etwa 285° zersetzten, aber bei 300° noch nicht vollständig geschmolzen waren.

0.4426 g Subst.: 24.3 ccm N (15°, 763 mm). — C₃₅H₁₈O₁₂N₃. Ber. N 6.24. Gef. N 6.45.

Zum Schluß möchte der eine von uns (E. de Barry Barnett) den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für eine finanzielle Unterstützung, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.

350. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, XI. Mittel.: Über die Konstitution des Anthracens, II.: Bemerkungen zu einer Arbeit von Otto Diels und Kurt Alder.

[Aus d. Istituto di Chimica, Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 3. Juli 1931.)

In einer kürzlich erfolgten Mittel.¹⁾ über „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, VIII. Mittel. (Dien-Synthesen des Anthracens, Anthracen-Formel)“ beschreiben O. Diels und K. Alder²⁾ die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen und bringen damit gleichzeitig

¹⁾ Bei der Annalen-Redaktion eingegangen am 9. 3. 1931.

²⁾ A. 486, 191 [1931].

die Erklärung für diese und andere Reaktionen zwischen α,β -ungesättigten Carbonsäuren und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in einer Patentschrift der I.-G. Farbenindustrie³⁾ beschrieben sind. Aus dem Ergebnis ihrer Untersuchungen schließen sie, daß dieses Verhalten des Anthracens als „Dien“ seinen besten Ausdruck in der Formel I von Armstrong⁴⁾ und Hinsberg⁵⁾ findet, ferner, daß sich die Äthylen-Lücken im Anthracen in der Weise auf das Gerüst von 14 C Atomen verteilen, daß ein Paar konjugierter Doppelbindungen zwischen der 9 und 10 Stellung vorhanden ist, das grundsätzlich die gleichen Reaktionsmerkmale aufweist wie konjugierte Doppelbindungen in aliphatischen oder alicyclischen Systemen.

Durch diese Arbeit sind mir Diels und Alder in einer ähnlichen⁶⁾ zum Teil zuvorgekommen, die sich aus der Fortsetzung meiner Untersuchung über das Reaktionsprodukt zwischen Anthracen und *p*-Benzochinon⁶⁾ ergeben hat und die nicht einer bewußten Anwendung der wohlbewährten Dien-Synthesen entsprungen ist, sondern sich aus dem Studium der Reaktionen des 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyls⁷⁾ (VIII) weiter entwickelte. Im folgenden soll nun das experimentelle Material beschrieben werden, soweit es sich nicht mit dem von Diels und Alder deckt, obwohl seine Ergänzung aus theoretischen Gründen wünschenswert ist.

Da die Reaktion zwischen Maleinsäure-anhydrid und Anthracenen nicht durch Zusammenschmelzen bewirkt wurde, sondern dadurch, daß sie in siedenden Lösungsmitteln, also bei konstanter Temperatur, ausgeführt wurde, konnten bemerkenswerte Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Auffallend ist, daß die Reaktion stets von einer orangefelben Färbung begleitet wird, die wohl in der Bildung eines ähnlichen chinhydron-artigen Zwischenproduktes ihre Ursache hat, wie es in der IX. Mitteil. (I. c.) beschrieben worden ist. Die Kondensation erfolgt bei dem radikalischen 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl (VIII) für den Teil, der in siedendem Xylol in Lösung ist, fast augenblicklich. Beim Anthracen dauert die Reaktion bis zum quantitativen Verlauf etwa 7–8 Min., beim 2-Chlor-anthracen etwa ebensolange (hier bildet sich anscheinend ein Gemisch von *trans*- und *cis*-Form), und beim 7,7'-Dimethyl-[naphtho-2',3':1,2-anthracen] (V)⁸⁾ ist sie nach 1 Stde. noch nicht beendet. Im letzten Falle kann jedoch eine vollkommene Reaktion in siedendem Nitrobenzol innerhalb weniger Minuten erzielt werden. 2,3-Benzanthracen reagiert viel schneller als Anthracen (qualitativer Versuch). Die Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen könnte daher als Maß für die Reaktionsfähigkeit der *meso*-Stellungen von Anthracen-Derivaten dienen und würde sich außerdem leicht zu einem analytischen Verfahren ausbilden lassen. Das trifft auch, soweit das vorliegende Material den Schluß zu ziehen erlaubt, zu. Anders liegen die Dinge bei *meso*-substituierten Anthracenen. Hier sind der polare Charakter und wahrscheinlich auch die Raum-Erfüllung der Substituenten von entscheidendem Einfluß. So dauert die Reaktion im siedenden Xylol beim 9,10-Dichlor-anthracen

³⁾ Englische Patentschrift Nr. 303389, vom 1. 7. 1927; C. 1928, II 2286.

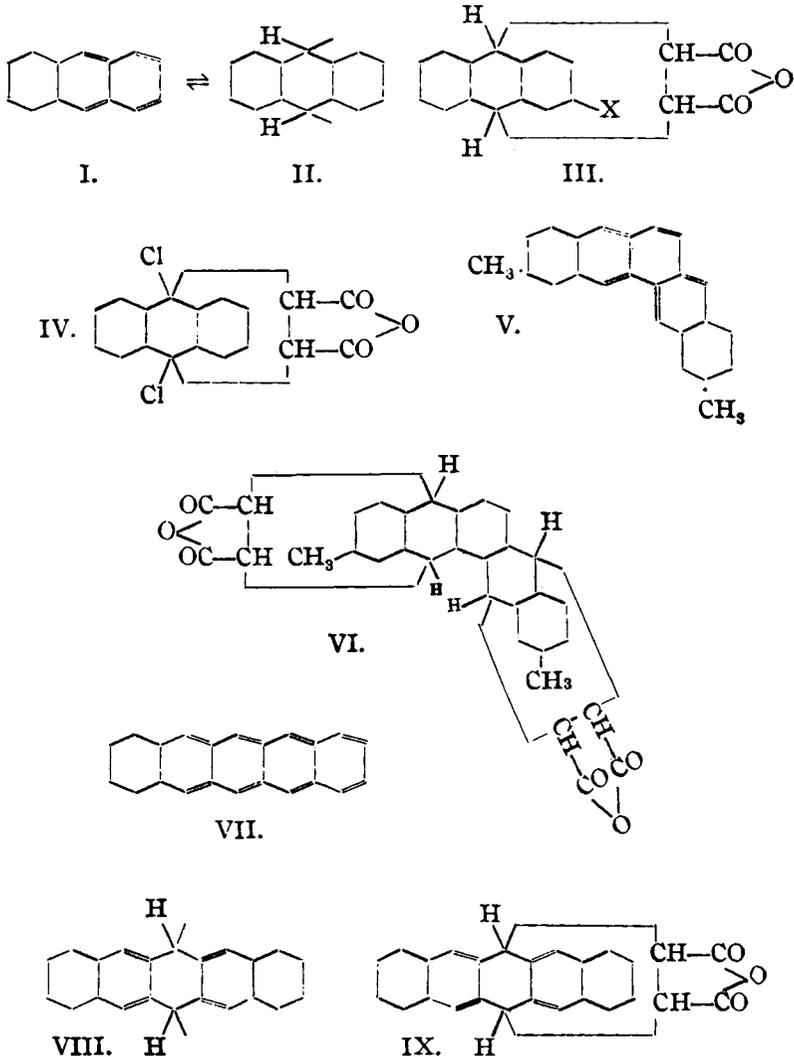
⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1890, 101.

⁵⁾ A. 319, 284 [1902].

⁶⁾ IX. Mitteil.: B. 64, 1676 [1931]; bei der Berichte-Redaktion eingegangen am 27. 2. 1931. ⁷⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2967 [1930], 64, 981 [1931].

⁸⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 64, 981 [1931].

sehr viel länger als beim Anthracen selbst. In siedendem Nitro-benzol beträgt die Ausbeute nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen fast genau 50%, läßt sich aber durch längeres Kochen nicht erhöhen. Anscheinend beginnt hier das Reaktionsprodukt schon wieder zu dissoziieren, so daß sich ein Gleichgewicht einstellt. Desgleichen setzt sich 9.10-Diphenyl-anthracen mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol auch nach 5-stdg. Kochen noch nicht vollkommen um (qualitativer Versuch).



Alle diese Verbindungen dissoziieren beim Erhitzen wieder in ihre Komponenten. Diese Zersetzung kann sehr gut durch fraktionierte Sublimation im Vakuum im CO₂-Strom durchgeführt werden, wobei es

mühe los gelingt, das leicht flüchtige Maleinsäure-anhydrid von den schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Es bietet sich damit die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe vom Typus des Anthracens aus Kohlenwasserstoff-Gemischen abzutrennen und sie noch weiterhin durch ihre verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit mit Maleinsäure-anhydrid zu sondern.

Die Oxydation der Additionsprodukte aus Maleinsäure-anhydrid und Anthracen mit Chromsäure-anhydrid in siedendem Eisessig verläuft, auch bei Anwendung eines Überschusses an Chromsäure-anhydrid, viel langsamer als die des aus *p*-Benzochinon und Anthracen erhaltenen, das sich quantitativ zu Anthrachinon oxydieren läßt. Auch ist die Ausbeute nicht quantitativ. Es hat den Anschein, daß zum Teil auch die Seitenringe des Anthracens oxydativ abgebaut werden. Bei dem Additionsprodukt aus Dichlor-anthracen und Maleinsäure-anhydrid, bei dem die Oxydation ungewöhnlich langsam verläuft, konnten nur Spuren von Anthrachinon nachgewiesen werden.

Da ich die typischen Eigenschaften der *meso*-C-Atome von Anthracen-Derivaten mit dem Vorhandensein einer mehr oder minder großen Zahl von radikalischen Molekülen im Sinne des Gleichgewichts $I \rightleftharpoons II$ in Zusammenhang bringe⁹⁾ (eine Auffassung, die ich in Kürze an einer größeren Menge experimenteller Ergebnisse ausführlich begründen werde), so war dementsprechend die Anlagerung des Maleinsäure-anhydrids an Anthracen von vornherein an den *meso*-Stellungen zu erwarten. Die Armstrong-Hinsbergsche Formel bringt dies nicht ohne weiteres zum Ausdruck. Diels und Alder ziehen ja auch eine Anlagerung an einen der beiden Seitenringe in Erwägung. Daß dieser Einwand nicht nur formeller Natur ist, geht aus der Reaktionsweise des 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyls (VIII) mit Maleinsäure-anhydrid hervor, wobei ein Körper IX entsteht, der noch auf beiden Seiten ein „ungesättigtes System“ trägt. Hier wird die Unzulänglichkeit der Armstrong-Hinsbergschen Formel ganz offenkundig. Nach den Erfahrungen von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg¹⁰⁾ bei den Polyenen wäre hier eine zumindest 2-malige Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid zu erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, ist nur durch die Annahme einer Gleichgewichts-Formel $I \rightleftharpoons II$ beim Anthracen bzw. der Formel VIII für das 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl zu erklären.

An dem Additionsprodukt aus 9,10-Dichlor-anthracen und Maleinsäure-anhydrid wurde versucht, durch siedendes Chinolin 2 Mol. Chlorwasserstoff herauszuspalten. Es müßte dann ein Körper entstehen, der dem Bredtschen Gesetz¹¹⁾ zuwiderläuft oder ein freies Diradikal wäre. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes gibt jedoch 9,10-Dichlor-anthracen. Die thermische Spaltung hat also den Vorzug vor der Chlorwasserstoff-Abspaltung.

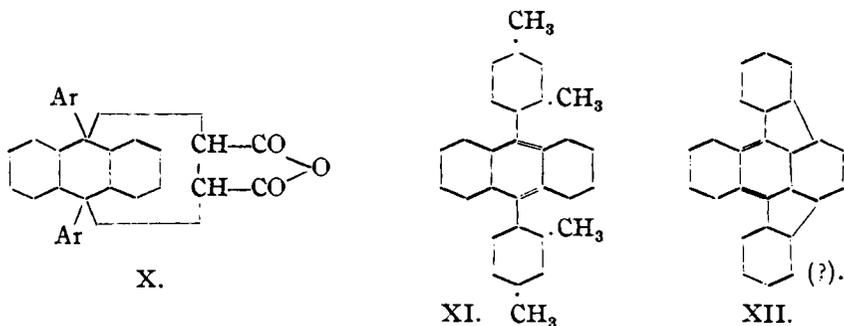
Durch die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an 9,10-Dichlor-anthracen werden diese Chloratome beweglich und sind nunmehr der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich. Auf diese Weise wurde mit Aluminiumchlorid und Benzol bequem 9,10-Diphenyl-anthracen und mit Xylol das

⁹⁾ B. 63, 2970 [1930], 64, 1676 [1931].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 13, II [1930]; B. 63, 2662 [1930].

¹¹⁾ A. 437, I [1924]; vergl. O. Diels u. K. Alder, B. 62, 2343 [1929].

noch unbekannte 9,10-Di-*m*-xylyl-anthracen XI dargestellt. Dabei erfolgt gleichzeitig, wie sonst durch Wärme, die Herausspaltung der endocyclischen Brücke aus dem Zwischenprodukt X. Es öffnet sich auf diese Weise ein bequemer Weg, *meso*-arylierte Anthracene darzustellen, insbesondere mit solchen Arylresten, deren Grignard-Verbindungen schwer zugänglich sind.



Eine merkwürdige Beobachtung konnte bei der Einwirkung von 9,10-*endo*-[α , β -Bernsteinsäure-anhydrid]-9,10-dichlor-anthracen auf Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid gemacht werden. Es wurde im nicht immer reproduzierbaren Reaktionsverlauf neben oder an Stelle des normalerweise erhältlichen 9,10-Diphenyl-anthracens ein tief rotbrauner Kohlenwasserstoff erhalten. Zuerst wurde angenommen, daß Rubicen vorliege. Jedoch ist der Schmelzpunkts-Unterschied von 30° zu hoch. Auch stimmen die für Rubicen typischen Reaktionen mit denen dieses Kohlenwasserstoffes nicht überein. Wenn man nicht eine weitgehende Umlagerung annehmen will, käme für ihn am ehesten die Konstitution eines „Iso-rubicens“ (XII) in Frage. Weitere Versuche in dieser Richtung werden nähere Aussagen erlauben.

Beschreibung der Versuche.

endo-9,10-[α , β -Bernsteinsäure-anhydrid]-anthracen (III, X = H).

18 g Anthracen und 10 g Maleinsäure-anhydrid werden in 100 ccm Xylol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Fast augenblicklich tritt eine orange-gelbe Färbung auf, die allmählich wieder verschwindet. Schon in der Hitze krystallisieren zum Teil derbe, farblose Krystalle aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Krystalle enthalten Xylol, das sie beim Trocknen bei 130° verlieren. Sie schmelzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 258–259¹²⁾ (Diels und Alder: 262–263°), zeigen in Lösung keine Fluorescenz und erteilen konz. Schwefelsäure in der Kälte keine Färbung. Beim Erhitzen wird diese Lösung braun und zeigt eine schöne blaue Fluorescenz, die auch beim Eingießen in Wasser erhalten bleibt. Bei etwa 210° ist der Körper zum größten Teil unzersetzt im Vakuum sublimierbar. Bei 260–270° spaltet er sich in Anthracen und Maleinsäure-anhydrid.

0.1508 g Subst. (getrocknet bei 120° im Vak.): 0.4328 g CO₂, 0.0610 g H₂O.
C₁₈H₁₂O₃ (276.10). Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 78.27, H 4.53.

¹²⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

9.10 - *endo* - [α , β - Bernsteinsäure-anhydrid] - 2 - chlor - anthracen
(III, X = Cl).

Wurde dargestellt wie die vorherige Verbindung bei Anwendung molekularer Mengen der Komponenten. Sicher erkennbare Unterschiede in der Reaktions-Geschwindigkeit konnten nicht festgestellt werden. Da dieses Produkt leichter löslich ist als das obige, muß zur Erzielung einer guten Ausbeute das Xylol teilweise abdestilliert werden. Nach 2-maligem Umlösen aus Xylol liegt der Schmelzpunkt unscharf bei 213–217°. Er variiert bei verschiedenen Krystallisaten sehr stark. Anscheinend liegt ein Gemisch der *trans*- und *cis*-Form vor. Die Krystalle enthalten Xylol, das sie beim Trocknen verlieren, und lösen sich in konz. Schwefelsäure erst farblos, beim Erwärmen carminrot, dann braunrot mit einer grünblauen Fluoreszenz.

22.16 mg Sbst. (getrocknet bei 100° im Vak.): 56.60 mg CO₂, 7.40 mg H₂O.
C₁₈H₁₁O₂Cl (310.55). Ber. C 69.55, H 3.57. Gef. C 69.66, H 3.74.

endo-9.10-[α , β -Bernsteinsäure-anhydrid]-2.3, 6.7-dibenz-
anthracen (IX).

2.8 g gepulvertes 2.3, 6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyl (VIII) und 1 g Maleinsäure-anhydrid werden in 20 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung des violettblauen Kohlenwasserstoffs entfärbt sich sehr schnell. Nach dem Einengen krystallisieren große, schön ausgebildete Prismen aus. Sie werden noch aus Xylol umgelöst und schmelzen dann bei 298° zu einer tiefroten Schmelze. Sie enthalten Xylol, das sie beim Trocknen verlieren und erteilen konz. Schwefelsäure in der Kälte keine charakteristische Färbung. Die Homologen dieses Kohlenwasserstoffes reagieren in derselben Weise.

20.23 mg Sbst. (getrocknet bei 140° im Vak.): 61.36 mg CO₂, 7.74 mg H₂O.
C₂₈H₁₈O₂ (376.13). Ber. C 82.95, H 4.29. Gef. C 82.72, H 4.28.

7.7' - Dimethyl - *endo* - 9.10, 1'.4'-di - [α , β -bernsteinsäure-anhydrid]-
[naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] (VI).

3.7 g 7.7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] (V) und 2 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 20 ccm Nitro-benzol 10–15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit etwas Äther versetzt und nach längerem Stehen das Auskrystallisierte aus sehr viel Xylol umgelöst. Das Produkt ist bei der ersten Reinigung gut, später sehr schwer löslich. Möglicherweise findet eine Umwandlung zwischen *trans*- und *cis*-Form statt. Man erhält kleine Prismen, die sich bei 300° gelblich färben, bei 308° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen und konz. Schwefelsäure keine charakteristische Färbung erteilen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Beim Sublimieren im Vakuum im CO₂-Strom zerfällt der Körper in seine Komponenten.

25.66 mg Sbst.: 72.38 mg CO₂, 11.11 mg H₂O.
C₃₃H₂₂O₂ (502.18). Ber. C 76.47, H 4.42. Gef. C 76.93, H 4.85.

endo - 9.10 - Dichlor - 9.10 - [α , β - bernsteinsäure-anhydrid]-
anthracen (IV).

25 g 9.10-Dichlor-anthracen, 10 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 100 ccm Nitro-benzol $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren farblose, lange Prismen aus, die abfiltriert und mit etwas Benzol

gewaschen werden. Die Mutterlauge enthält noch nicht umgesetztes Dichloranthracen. Die Ausbeute beträgt 50%. Die Krystalle werden wiederholt aus Xylol umgelöst und schmelzen dann bei 258–259° zu einer gelben Flüssigkeit. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann braun mit starker grünblauer Fluoreszenz. Bei der Sublimation im Vakuum findet Spaltung in die Komponenten statt; desgleichen beim Kochen mit siedendem Chinolin. Die sehr langsam verlaufende Oxydation mit überschüssigem Chromsäureanhydrid in Eisessig liefert nur Spuren Anthrachinon. Der größte Teil der Substanz verbrennt anscheinend.

23.89 mg Sbst.: 55.01 mg CO₂, 6.79 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₃Cl₂ (345.00). Ber. C 62.61, H 2.92. Gef. C 62.80, H 3.18.

9.10-Diphenyl-anthracen.

3.5 g *endo*-9.10-Dichlor-9.10-[α , β -bernsteinsäure-anhydrid]-anthracen werden in 100 ccm Benzol suspendiert und mit 3 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich erst grünlich, dann braun, dann wieder bräunlichgrün. Man läßt es 10 Min. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt dann noch 10 Min. am siedenden Wasserbade. Nach der Zerlegung in der bekannten Weise wird das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand gegebenenfalls nach vorheriger Behandlung mit alkohol. Kali aus Toluol umkrystallisiert. Das so erhaltene 9.10-Diphenyl-anthracen schmilzt bei 248°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem durch Grignardieren von Anthrachinon und nachfolgender Reduktion gewonnenen Produkt zeigt keine Depression. Auch die prächtige violettblaue Fluoreszenz ist dieselbe wie bei dem auf bekanntem Wege dargestellten Produkt.

„Iso-rubicen“ (XII?).

Wird bei der eben beschriebenen Synthese etwas mehr Aluminiumchlorid verwendet und länger am Wasserbade zum Sieden erhitzt, so erhält man in allerdings nicht immer reproduzierbarer Weise nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin oder aus einer Mischung von Nitrobenzol und Eisessig einen in schönen, glänzenden Nadeln krystallisierenden, tiefrot gefärbten Kohlenwasserstoff, der bei 330° sintert und bei 335° schmilzt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure erst braun; diese Färbung geht beim Erwärmen in Grün, dann in ein schönes Violettblau über. In Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid versetzt, entsteht eine tiefgrüne Färbung, die beim Erhitzen in Grünblau übergeht.

23.69 mg Sbst.: 83.19 mg CO₂, 10.20 mg H₂O.

C₂₈H₁₄ (326.11). Ber. C 95.67, H 4.33. Gef. C 95.77, H 4.82.

Di-9.10-*m*-xylyl-anthracen (XI)

wird in derselben Weise wie Diphenylanthracen unter Verwendung von *m*-Xylol an Stelle von Benzol als Lösungsmittel und Reaktionskomponente dargestellt. Man erhält beim Umlösen aus Xylol nahezu farblose Prismen oder Blättchen, die bei 290° schmelzen und in Lösung prächtige, violette Fluoreszenz zeigen.

22.94 mg Sbst.: 78.26 mg CO₂, 13.25 mg H₂O.

C₃₀H₂₄ (386.21). Ber. C 93.21, H 6.79. Gef. C 93.04, H 6.46.