

61. Hans Waldmann und Andreas Oblath: Cyan-anthracene I.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Von den Cyan-anthracenen ist bisher nur das 9-Cyan-anthracen von P. Karrer und E. Zeller¹⁾ beschrieben worden. Sie führten die Cyangruppe durch Bromcyan unter Mithilfe von Aluminiumchlorid in das Anthracen ein. Das 1-Cyan-anthracen glaubte Diemel²⁾ nach der Vorschrift von C. Liebermann und B. Pleus³⁾ durch trockne Destillation von anthracen-1-sulfonsaurem Kali und Kaliumcyanid gewonnen zu haben. Diese Methode wurde wiederholt und beobachtet, daß das Destillat der Hauptsache nach aus Anthracen besteht. Eine Trennung des nur in geringer Menge gebildeten 1-Cyan-anthracens vom Anthracen gelang nicht.

Zur Darstellung des 1-Cyan-anthracens wurde der Weg über das Anthracen-carbonsäure-(1)-amid gewählt. Von den zahlreichen bekannten Mitteln zur Entziehung des Wassers aus Carbonsäureamiden wurde abgesehen, als im direkten Kochen vieler Säureamide in Phthalsäureanhydrid ein vorzügliches Mittel zur Überführung in die Nitrile gefunden wurde. So wurden aus den entsprechenden Anthracen-carbonsäureamiden das 1- und 2-Cyan-anthracen und das 1.4-Dicyan-anthracen erhalten.

Durch Umsetzung dieser Anthracen-nitrile mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden mußte es möglich sein, zu Alkyl- und Arylanthracylketonen zu gelangen. Nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 492247⁴⁾ der I.-G. Farbenindustrie sind von Alkyl-anthracylketonen α - und β -Acetyl- und Propionyl-anthracen aus den Säurechloriden, Anthracen und Aluminiumchlorid leicht zugänglich. Diese Angaben konnten gelegentlich der Reduktion dieser Acyl-anthracene zu Alkyl-anthracenen von dem einen⁵⁾ von uns bestätigt werden. Nur beim Versuch, das 1-Propionyl-anthracen nach der Patentvorschrift darzustellen, zeigte es sich, daß das als 1-Propionyl-anthracen mit dem Schmelzpunkt von „etwa 150⁰“ angegebene Produkt nichts weiter als verunreinigtes 2-Propionyl-anthracen ist. Recht glatt ist das 1-Propionyl-anthracen aus dem 1-Cyan-anthracen und Äthylmagnesiumjodid zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 52⁰. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde das 1-Propionyl-anthrachinon gewonnen. Vor dem war die Synthese des 1-Propionyl-anthracens bereits durch Umsetzung des Anthracen-carbonsäure-(1)-chlorids mit Zinkäthyljodid versucht worden, doch war die Abscheidung des reinen Produktes sehr verlustreich.

Von Arylketonen des Anthracens wurden aus den Anthracen-nitrilen mit Hilfe von Grignard-Verbindungen 1-Benzoyl-, 1-Toluy-, 1-Naphthoyl- und 2-Benzoyl-anthracen dargestellt.

Das 1-Benzoyl-anthracen wurde vor kurzem im Amer. Pat. 1991687⁶⁾ ohne nähere Charakterisierung erwähnt. Man will das 1-Benzoyl-anthracen aus Anthracen-carbonsäure-(1)-chlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten haben. Bei der Nacharbeitung der Patentvorschrift konnte das 1-Benzoyl-anthracen durchaus nicht bereitet werden, was mit Versuchen von R. Scholl und J. Donat⁷⁾ übereinstimmt, die bereits vor Erscheinen des

¹⁾ Helv. chim. Acta **2**, 482 [1919].

²⁾ B. **39**, 932 [1906].

³⁾ B. **37**, 646 [1904].

⁴⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **16**, 1195 [1927/1929].

⁵⁾ Waldmann u. Marmorstein, B. **70**, 106 [1937].

⁶⁾ C. **1935** II, 2454.

⁷⁾ B. **62**, 1300 [1929].

Amer. Pat. nach der gleichen Arbeitsweise nur amorphe Endprodukte erhielten, die nicht zur weiteren Untersuchung einluden.

Die Ausgangsmaterialien zu den hier erwähnten Anthracen-nitrilen bildeten die entsprechenden Anthracen-carbonsäuren. Die Anthracen-carbonsäuren-(1) und -(2) sind bereits seit langem bekannt und leicht zugänglich. Die Anthracen-dicarbon-säure-(1.4) hat M. Phillips⁸⁾ aus der entsprechenden Anthrachinon-dicarbon-säure dargestellt. Die Anthrachinon-dicarbon-säure-(1.4) gewinnt man am besten aus dem 1.4-Dicyan-anthrachinon des Dtsch. Reichs-Pat. 484663⁹⁾ durch Verseifen. Von den Anthracen-dicarbon-säuren-(1.5) und -(1.8), über deren Nitrile demnächst berichtet wird, ist die zweite noch nicht bekannt. In Anlehnung an das Dtsch. Reichs-Pat. 484663 wurde 1.8-Dichlor-anthrachinon in das Dicyan-anthrachinon übergeführt und nach dem Verseifen zur Dicarbon-säure diese mit Zinkstaub und Ammoniak zur Anthracen-dicarbon-säure-(1.8) reduziert. Die Anthrachinon-dicarbon-säure-(1.8) beschrieben kürzlich Rule, Pursell und Brown¹⁰⁾ als ein Abbau-produkt der schwer zugänglichen Benzanthron-carbonsäure-(8), ein Weg, der für ihre Darstellung nicht in Frage kommt.

Beschreibung der Versuche.

1-Cyan-anthracen.

80 g geschmolzenes Phthalsäureanhydrid wurden in einem Fraktionierkolben mit 40 g Anthracen-carbonsäure-(1)-amid versetzt und 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt. Alsbald begann die Wasserabspaltung, die nach etwa 45 Min. beendet war. Mit kochendem Wasser wurde die Phthalsäure und mit verd. Ammoniak etwas Anthracen-carbonsäure-(1) herausgelöst. 27 g Rückstand vom Schmp. 136⁰. Aus Xylol 21 g gelbe Krystalle. Schmp. 138⁰. Völlig reines Nitril gewinnt man durch Sublimation im Vak. bei 150—170⁰. Centimeterlange, grünlichgelbe Nadeln, die bei 144.5⁰ schmelzen. Die alkoholische, grünlichgelbe Lösung fluoresciert blau. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe.

0.0830 g Sbst.: 4.98 ccm N (19⁰, 737 mm).

C₁₅H₉N. Ber. N 6.9. Gef. N 6.8.

1-Cyan-anthrachinon: 0.5 g 1-Cyan-anthracen wurden mit 0.5 g Chromsäure in Eisessig oxydiert. Identisch mit einem aus 1-Amino-anthrachinon hergestellten Nitril¹¹⁾.

1-Propionyl-anthracen.

Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 7.8 g Äthyljodid und 1.2 g Magnesium in 25 ccm Äther, wurden 4 g 1-Cyan-anthracen in 30 ccm Benzol hinzugegeben. Nach 4-stdg. Kochen wurde mit Salzsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der gut getrocknete Äther abgedampft. Der hellgelbe Rückstand (2 g) kam aus Alkohol in Drusen hellgelber Nadeln, die bei 52⁰ schmolzen. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, etwas weniger leicht in Alkohol mit schwachgrüner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure violett.

0.0221 g Sbst.: 0.0704 g CO₂, 0.0120 g H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.2, H 6.0. Gef. C 86.91, H 6.08.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2533 [1924].

⁹⁾ Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **16**, 1252 [1927/1929].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 170.

¹¹⁾ F. Ullmann u. W. van der Schalk, A. **388**, 217 [1912].

Bei der Herstellung des 1-Propionyl-anthracens aus 3.1 g Anthracen-carbonsäure-(1)-chlorid und Zinkäthyljodid (bereitet aus 2.6 g Zink-Kupfer-Paar, 2.8 g Äthyljodid, 0.5 g absol. Essigester, 2 g Toluol und etwas Jod) in der üblichen Weise wurde eine Schmiere erhalten, aus der das Keton auf dem Wege über Bildung und Spaltung seines Semicarbazons erhalten wurde. Das Semicarbazon bildet aus Xylol hellgelbe Krystalle vom Schmp. 209°.

0.0221 g Sbst.: 2.8 ccm N (20°, 739 mm).

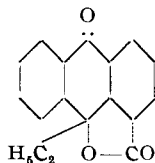
$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.4.

Völlig analog wurde auch Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid mit Zinkäthyljodid umgesetzt. Beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Aceton blieb eine hellgelbe Substanz ungelöst. Aus der Lösung schied sich das hellgelbe 9-Äthyl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1)-lacton aus, das, nochmals aus Aceton umkrystallisiert, bei 153° schmilzt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5.215 mg Sbst.: 14.760 mg CO_2 , 2.230 mg H_2O .

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77.27, H 4.54. Gef. C 77.19, H 4.78.

Dieses alkylsubstituierte Lacton nebenstehender Formel gleicht in seiner Konstitution den zahlreichen von R. Scholl dargestellten arylsubstituierten Lactonen, aus Anthrachinon- α -carbonsäurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Crafts.



1-Propionyl-anthrachinon.

1 g 1-Propionyl-anthracen wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und 1.3 g Chromsäure hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit in schwaches Sieden kam. Nach kurzem Aufkochen wurde mit Wasser verdünnt und die gelben Flocken aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, fast farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 164.5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist schwach grünstichig-gelb.

4.840 mg Sbst.: 13.690 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O .

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77.3, H 4.54. Gef. C 77.16, H 4.67.

Diazin: 0.1 g 1-Propionyl-anthrachinon wurde in 20 ccm Toluol mit 0.4 ccm Hydrazinhydrat 20 Min. gekocht. Nach Eindunsten des Toluols wurde das in gelben Nadelbüscheln auskrystallisierte Diazin aus Benzol umgelöst. Schmp. 204°.

0.0202 g Sbst.: 1.93 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$. Ber. N 10.8. Gef. N 11.0.

1-Benzoyl-anthracen.

Aus 19.6 g Brombenzol, 3 g Magnesium, 70 ccm Äther und 10 g 1-Cyan-anthracen in 80 ccm Benzol. Wiederholt aus Alkohol (grüne Fluorescenz) umkrystallisiert, schmelzen die gelben Krystalle bei 141°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

0.0118 g Sbst.: 0.0387 g CO_2 , 0.0054 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O$. Ber. C 89.36, H 4.97. Gef. C 89.5, H 5.12.

1-Benzoyl-anthrachinon: 0.56 g 1-Benzoyl-anthracen wurden mit 0.4 g Chromsäure in Eisessig oxydiert. Identisch mit dem von Schaar-schmidt¹²⁾ dargestellten Produkt. Schmp. 229°.

¹²⁾ B. 48, 831 [1915].

1-Toluy-l-anthracen.

Eine Grignard-Lösung aus 8,5 g *o*-Brom-toluol und 1,2 g Magnesium in 30 ccm Äther wurde mit 4 g 1-Cyan-anthracen in 40 ccm Benzol 4 Stdn. gekocht, mit Salzsäure zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Alkohol (grüne Fluorescenz) gelbe Krystalle vom Schmp. 104°. Löst sich in konz. Schwefelsäure violett.

0.0294 g Sbst.: 0.0960 g CO₂, 0.0143 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 89,2, H 5,4. Gef. C 89,1, H 5,4.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab das 1-Toluy-l-anthracen das Anthrachinon-Derivat vom Schmp. 200° in Übereinstimmung mit den Angaben von Schaarschmidt (l. c.).

1-Naphthoy-l-anthracen.

Wie die übrigen Acyl-anthracene erhalten aus 20,7 g 1-Brom-naphthalin, 2,4 g Magnesium, 70 ccm Äther und 8 g 1-Cyan-anthracen in 65 ccm Benzol. Nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig gelbe Krystalle. Schmp. 160,5°. Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach grün. In konz. Schwefelsäure löst es sich violett.

0.0273 g Sbst.: 0.0905 g CO₂, 0.0120 g H₂O.

C₂₆H₁₈O. Ber. C 90,4, H 4,8. Gef. C 90,4, H 4,9.

Das 1-Naphthoy-l-anthracen lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das 1-Naphthoy-l-anthrachinon¹³⁾ vom Schmp. 231°.

1,4-Dicyan-anthracen.

12 g 1,4-Dicyan-anthrachinon des Dtsch. Reichs-Pat. 484 663 wurden mit 640 ccm konz. Schwefelsäure und 293 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser und erhielt durch Umfällen aus Ammoniak 10,5 g Anthrachinon-dicarbon-säure-(1,4). Nach der Reduktion zur Anthracen-dicarbon-säure-(1,4) wurden 7,2 g mit 11,6 g Phosphor-pentachlorid in 110 ccm Benzol 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert, der größere Teil des Benzols abdestilliert und das Säurechlorid mit Hexahydro-toluol gewaschen. Das trockne Säurechlorid wurde mit konz. Ammoniak übergossen und einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Nochmals mit verd. Ammoniak ausgekocht, wurde das rohe Säureamid direkt für die Nitril-Herstellung verwendet.

13 g rohes Anthracen-dicarbon-säure-(1,4)-amid und 45 g Phthal-säure-anhydrid wurden 40 Min. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser und Ammoniak wurde der Rückstand (10 g) im Vak. bei 260° sublimiert und aus Alkohol umkrystallisiert. Darin ziemlich schwer-löslich mit gelbgrüner Fluorescenz. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 268,5°.

2.964 mg Sbst.: 0.318 ccm N (24,5°, 757 mm).

C₁₆H₈N₂. Ber. N 12,28. Gef. N 12,27.

2-Cyan-anthracen.

4 g Anthracen-carbonsäure-(2)-amid wurden mit 8 g Phthal-säure-anhydrid 1 Stde. gekocht. Dann wurde, wie beim 1-Cyan-anthracen angegeben, aufgearbeitet und 3,2 g Rohprodukt vom Schmp. 195° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Xylol oder durch Sublimation im

¹³⁾ R. Scholl u. C. Seer, B. 55, 117 [1922].

Vak. stieg der Schmp. auf 200°. Blaßgelbe Krystalle. Die alkohol. Lösung fluoresciert blau. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.

2.620 mg Sbst.: 0.165 ccm N (25°, 759 mm).

$C_{18}H_9N$. Ber. N 6.9. Gef. N 7.2.

2-Benzoyl-anthracen.

In gleicher Weise erhalten und aufgearbeitet, wie beim 1-Benzoyl-anthracen angegeben. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Ameisensäure bildete das 2-Benzoyl-anthracen goldgelbe Krystalle vom Schmp. 175°. Nach dem Wiedererstarren lag der Schmp. bei 187°. Die alkohol. Lösung fluoresciert grün. In konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe löslich.

0.0156 g Sbst.: 0.0511 g CO_2 , 0.0073 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O$. Ber. C 89.36, H 4.96. Gef. C 89.4, H 5.2.

2-Benzoyl-anthrachinon: Dargestellt durch Oxydation des Phenyl-anthracyl-(2)-ketons. Aus Eisessig gelbliche Krystalle vom Schmp. 213°. Zum Vergleich wurde das 2-Benzoyl-anthrachinon in Anlehnung an die Angaben von Schaarschmidt (l. c.) aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorids synthetisiert. Schmp. und Mischschmp. waren unverändert.

0.0361 g Sbst.: 0.1092 g CO_2 , 0.0125 g H_2O .

$C_{21}H_{12}O_3$. Ber. C 80.8, H 3.8. Gef. C 80.65, H 3.9.

1.8-Dicyan-anthrachinon.

20 g 1.8-Dichlor-anthrachinon vom Schmp. 202° und 16 g Kupfercyanür wurden in Anlehnung an das Dtsch. Reichs-Pat. 484663 mit 185 g Benzylcyanid unter Rühren im Ölbad auf 230° erhitzt. Alsbald erfolgte Lösung und Abscheidung des Dinitrils, und nach $\frac{1}{2}$ Stde. ließ man völlig erkalten. Es wurde scharf abgesaugt, der Rückstand mit Benzol und Alkohol gewaschen und mit verd. Salpetersäure ausgekocht. Ausb. 14.2 g. Aus Nitrobenzol gelbe Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 390°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, in alkalischem Hyposulfit intensiv grün.

0.0375 g Sbst.: 3.59 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{18}H_6O_2N_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.8.

Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.8).

14 g 1.8-Dicyan-anthrachinon wurden in 776 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, vorsichtig mit 342 ccm Wasser versetzt und durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 170° verseift. Man versetzte mit dem gleichen Volumen Wasser und filtrierte eiskalt. Nach dem Umfällen aus Ammoniak 15 g Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.8). Sie krystallisiert aus Wasser in prächtigen, langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 316°¹⁰⁾. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelblich.

0.0194 g Sbst.: 0.0460 g CO_2 , 0.0053 g H_2O .

$C_{16}H_6O_6$. Ber. C 64.8, H 2.7. Gef. C 64.7, H 3.0.

Anthracen-dicarbonensäure-(1.8).

Durch 2-stdg. Erhitzen von 15 g Anthrachinon-dicarbonensäure-(1.8) in 750 ccm etwa 12-proz. Ammoniak mit 30 g Zinkstaub auf dem Wasserbad. Ausb. 11 g. Aus verd. Alkohol feine, gelbe Nadelchen, die sich bei 345° zersetzen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0.0362 g Sbst.: 0.0956 g CO_2 , 0.0127 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.2, H 3.8. Gef. C 72.1, H 3.9.