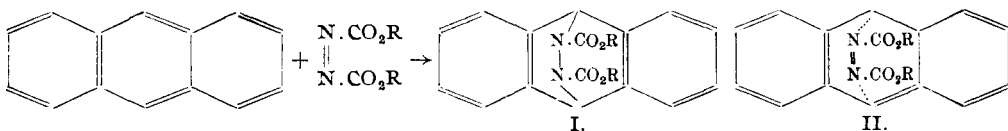


188. Otto Diels, Susanne Schmidt und Wilhelm Witte: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXXII. Mitteil.: Anthracen und Azodicarbonsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 26. April 1938.)

O. Diels, J. H. Blom und W. Koll¹⁾ sowie O. Diels und K. Alder²⁾ haben vor etwa 16 Jahren an mehreren Beispielen die Brauchbarkeit der Azodicarbonsäure-ester: $\text{RO}_2\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{CO}_2\text{R}$ als „philodiene Komponente“ von Dien-Synthesen festgestellt. Es bot daher ein gewisses Interesse, ihr Verhalten gegen Anthracen zu studieren, dessen Bereitschaft zu Dien-Synthesen aus vielen Beobachtungen³⁾ der letzten Jahre hervorgeht. Im Falle eines normalen Verlaufs der Reaktion war dabei mit folgendem Vorgang zu rechnen:



Die zu erwartenden Addukte (I) schienen uns aus verschiedenen Gründen einer näheren Untersuchung wert.

Die geplante Dien-Synthese zwischen Anthracen und den Estern der Azodicarbonsäure verläuft unter passenden Versuchsbedingungen — Kochen der Komponenten in Toluol-Lösung — nahezu quantitativ, und man erhält die entsprechenden Addukte (1:1) als ausgezeichnet kristallisierende Verbindungen von scharfen Schmelzpunkten.

Der Nachweis ihrer Struktur ist bisher noch nicht erbracht, wenn auch Formel I als recht wahrscheinlich gelten kann. Die in ihr zum Ausdruck kommende Verankerung der addierten Azoester-Moleküle mit dem Kern des Anthracens in 9.10-Stellung würde eine völlige Analogie mit dem Reaktionsverlauf anderer philodiener Komponenten wie Maleinsäure-anhydrid, Acetylenester u. a. darstellen.

Auch die Beobachtung, daß die neuen Addukte beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in Anthracen und in die freien Azoester zerfallen, spricht keineswegs gegen I, da es dem Verhalten vieler anderer durch Dien-Synthese gebildeter Addukte entspricht. Aber man könnte auch für eine Strukturformel (wie etwa II) eintreten, bei der das intakte Molekül der Azoester durch Partial- oder Nebenvalenzen mit dem Anthracen nur locker verknüpft ist. Auf alle Fälle — mag man I oder II bevorzugen — deutet das Verhalten der Anthracen-Azoester-Addukte bei Verseifungsversuchen, die nur zu Anthracen und den Spaltungsprodukten der Azoester führen, auf eine nur schwache Bindung der Komponenten hin.

Es hat sich nun herausgestellt, daß diese Addukte unter der Wirkung selbst sehr verdünnter anorganischer und auch organischer Säuren fast augenblicklich in Isomere von gänzlich veränderten Eigenschaften umgelagert werden.

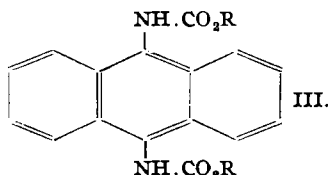
¹⁾ Erste Mitteil. hierüber bei der Versammlung südwestdeutscher Dozenten der Chemie zu Frankfurt a. M., Dezember 1922; ferner J. H. Blom, Dissertat., Kiel 1923; Werner Koll, Dissertat., Kiel 1925; A. 443, 242 [1925].

²⁾ A. 450, 237 [1926].

³⁾ Vergl. z. B. A. 486, 191 [1931]; 513, 145 [1934].

Diese Umlagerungsprodukte zeichnen sich durch einen um nahezu 100⁰ höheren Schmelzpunkt, durch weit geringere Löslichkeit und ganz allgemein durch viel größere Stabilität aus. Das geht nicht bloß daraus hervor, daß sie in der Hitze keinen Zerfall in die Komponenten erleiden, sondern auch daraus, daß sie selbst gegen energisch wirkende Verseifungsmittel erstaunlich widerstandsfähig sind.

Man muß daraus schließen, daß die Struktur der Addukte I (bzw. II) unter der Wirkung von Säuren eine tiefgreifende Änderung erfährt, und es liegt nahe, dabei an eine sich an dem mittleren Anthracenkern abspielende Benzidin-Umlagerung zu denken. Sollte diese Anschauung, wie wir annehmen, richtig sein, so würde der Vorgang bei der „Stabilisierung“ der Addukte I darin bestehen, daß die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gelöst wird, und daß sich die beiden dadurch gebildeten Gruppen $-N.CO_2R$ unter Wasserstoffverschiebung in der 9.10-Stellung des Anthracens fest verankern. Man hätte danach die „stabilen“ Umlagerungsprodukte als Carballoxy-Derivate des 9.10-Diamino-anthracens (III) aufzufassen:



Wir behalten uns die eingehende Untersuchung der Anthracen-Azoester-Addukte vor.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

„Labiles“ Addukt Anthracen—Azodicarbonsäure-diäthylester (I).

Eine Lösung von 10 g Anthracen in 55 ccm Toluol wird mit 10 g⁴) Azoester 7 Stdn. am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Farbe der Flüssigkeit, die ursprünglich dunkel-bichromat ist, schlägt dabei ins Bräunliche um, und der charakteristische Geruch des Azoesters verschwindet. Dann wird siedend heiß von geringen Verunreinigungen filtriert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Addukt in körnigen Krystallen ab, die nach etwa 14 Stdn. abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden (8—10 g). Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert und im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

4.758, 4.841 mg Sbst.: 11.895, 12.115 mg CO_2 , 2.380, 2.500 mg H_2O . — 3.314, 3.397 mg Sbst.: 0.239, 0.247 ccm N (20°, 21.5°, 743 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 68.18, H 5.68, N 7.95.

Gef. „ 68.20, 68.28, „ 5.60, 5.77, „ 8.22, 8.24.

Die Verbindung schmilzt bei 138⁰ zu einer farblosen Flüssigkeit und ist in Eisessig, Toluol, Dioxan und Äthylalkohol mäßig löslich.

Verseifung des „labilen“ Adduktes (I).

Werden 3 g des Adduktes mit 50 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so entsteht vorübergehend eine fast klare Lösung, dann aber scheidet sich ein weißer Körper aus, der aus Kaliumcarbonat besteht und nach etwa 1-stdg. Kochen abfiltriert wird.

⁴) Auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Azoester wurde dasselbe Addukt (I) erhalten.

Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten die berechnete Menge Anthracen aus. Auch die Verseifung mit wäßrig-methylalkohol. oder -äthylalkohol. Kalilauge führt zu keinem anderen Ergebnis.

Thermische Dissoziation des „labilen“ Adduktes (I).

Werden 5 g Addukt I in einem Claisen-Kolben im Vak. im Ölbad erhitzt, so beginnt die Substanz bei einer Badtemperatur von 140° zu schmelzen. Die Schmelze ist zunächst farblos, färbt sich aber bei weiterem Erhitzen gelb, dann orange, und bei 260—270° (Badtemperatur) destilliert eine orangefarbene Flüssigkeit über, während sich im Destillationskolben ein blättrig-krystallinischer Körper abscheidet. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren erweist er sich als Anthracen, während das orange gefärbte Destillat durch Überführung in das bekannte Dipiperidid⁵⁾ als Azodicarbonsäure-diäthylester identifiziert werden kann.

„Stabiles Addukt“: 9.10-Dicarboxäthylamino-anthracen (III).

Fügt man zu einer Lösung von 7 g Addukt in 40 ccm lauwarmem Eisessig 4 ccm verd. Salzsäure hinzu, so krystallisiert nach wenigen Augenblicken eine farblose, pulverige Substanz aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird (7 g).

Zur Analyse wurde sie aus siedendem Eisessig oder Acetonitril umgelöst, aus dem sie sich in prächtigen Krystallen abscheidet.

4.893, 5.046 mg Sbst.: 12.230, 12.490 mg CO₂, 2.540, 2.600 mg H₂O. — 3.181, 2.912 mg Sbst.: 0.232, 0.200 ccm N (20°, 17.5°, 743, 751 mm).

C₂₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 68.18, H 5.68, N 7.95.

Gef. „ 68.17, 67.52, „ 5.81, 5.76, „ 8.30, 7.89.

Die Verbindung schmilzt bei 242° und ist mäßig schwer löslich in heißem Eisessig, Acetonitril und Alkohol. Sie entsteht auch sehr glatt durch Umlagerung des labilen Adduktes (I) mit Ameisensäure bereits bei Zimmertemperatur.

Die Verseifung ist bis jetzt nicht in einwandfreier Weise gelungen.

„Labiles“ Addukt: Azodicarbonsäure-dimethylester-Anthracen.

Eine Lösung von 10 g Anthracen in 55 ccm heißem Toluol wird mit 10 g Azodicarbonsäure-dimethylester 6½ Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann siedend heiß von Verunreinigungen filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich daraus weiße, blättrige Krystalschuppen ab, die nach einiger Zeit abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden (12.5 g). — Zur Analyse wurde die Substanz aus siedendem Äthylalkohol umkrystallisiert und im Vak.-Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

4.496, 4.549 mg Sbst.: 10.975, 11.110 mg CO₂, 1.980, 2.000 mg H₂O. — 3.261, 2.864 mg Sbst.: 0.248, 0.222 ccm N (22.5°, 24°, 769 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂. Ber. C 66.63, H 4.97, N 8.64.

Gef. „ 66.57, 66.60, „ 4.93, 4.92, „ 8.89, 9.01.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 192°. Sie verpufft auf dem Spatel über freier Flamme erhitzt und löst sich reichlich in heißem Eisessig, Toluol und Äthylalkohol.

⁵⁾ B. 44, 3020 [1911].

Thermische Dissoziation des „labilen“ Adduktes Anthracen—Azodicarbonsäure-dimethylester.

Wird das „labile“ Addukt einer vorsichtigen Destillation im luftverdünnten Raum aus einem Ölbade unterworfen, so schmilzt es zunächst, und bei einer Badtemperatur von etwa 220° destilliert der abgespaltene Azoester über, der als Dipiperidid leicht identifiziert werden kann. Das im Destillationskolben zurückbleibende Produkt wird auf Ton abgepreßt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol gereinigt. Es besteht aus Anthracen.

„Stabiles Addukt“: Dicarboxymethyl-9.10-diamino-anthracen.

Versetzt man eine Lösung von 6 g des „labilen“ Adduktes in 50 ccm heißem Eisessig mit 6 ccm konz. Salzsäure, so scheidet sich augenblicklich ein weißes bis schwach gelbliches, feinkrystallines Produkt aus, das nach dem Erkalten abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird (6 g). Zur Analyse wurde es aus siedender wasserfreier Ameisensäure und aus Acetonitril umkrystallisiert.

4.611, 4.568 mg Sbst.: 11.255, 11.165 mg CO₂, 2.040, 2.040 mg H₂O. — 2.990, 3.242 mg Sbst.: 0.231, 0.248 ccm N (23°, 22°, 746 mm).

C₁₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 66.63, H 4.97, N 8.64.
Gef. „ 66.60, 66.70, „ 4.93, 4.99, „ 8.75, 8.69.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 267°. — Sie ist in siedendem Acetonitril, Eisessig und Ameisensäure reichlich löslich, schwer dagegen in Äthylalkohol.

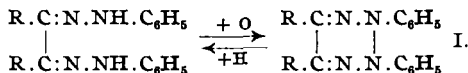
Sie wird ebenso wie das „stabile Addukt“ des Azodicarbonsäure-diäthylesters auch durch Umlagerung mit wasserfreier Ameisensäure gewonnen.

Verseifungsversuche sind bis jetzt gescheitert, da das „stabile Addukt“ auch durch 24-stdg. Kochen mit 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert werden konnte.

189. Otto Diels, Erhard Cluß, Hans Joachim Stephan und Rudolf König: Zur Kenntnis der Osazone, III. Mittell.¹⁾: Dehydroosazone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 26. April 1938.)

Nach Beobachtungen von H. v. Pechmann²⁾ lassen sich die Osazone einfacher 1.2-Diketone zu Osotetrazinen (I) dehydrieren:



und diese durch geeignete Reduktionsmittel, wie z. B. Phenylhydrazin, in Osazone zurückverwandeln.

Während nun eine Anzahl der von v. Pechmann beschriebenen „Osotetrazine“ starke Farbe zeigt, erscheinen andere farblos, so daß man die Möglichkeit einer grundsätzlichen Verschiedenheit bei diesen Verbindungen

¹⁾ I. Mittell.: A. 519, 157 [1935]; II. Mittell.: A. 525, 94 [1936].

²⁾ B. 21, 2751 [1888].