

GEORG MANECKE und WINFRIED STORCK *)

Über die Vinyl-anthrachinone-(9.10)

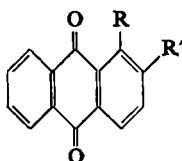
Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

Es werden neue Synthesen des 2- und des 1-Vinyl-anthrachinons beschrieben und über die Polymerisierbarkeit dieser Verbindungen berichtet.

In neuerer Zeit sind zwei Veröffentlichungen erschienen^{1,2)}, die die Synthese des 2-Vinyl-anthrachinons-(9.10) (I) mit mäßiger Ausbeute über die β -[Anthrachinonyl-(2)]-acrylsäure (II) beschreiben. Wir haben uns ebenfalls in den letzten Jahren mit der Darstellung vinylierter Hydrochinone und Chinone³⁾ beschäftigt.

Das 1-Vinyl-anthrachinon-(9.10) ist seit längerem bekannt⁴⁾, jedoch läßt sich I nicht analog darstellen. Wir versuchten daher, zunächst 2-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (V) zu erhalten, dessen Dehydratisierung zu I führen sollte. Da bei den Anthrachinonen eine Reduktion leicht über die Hydrochinonstufe hinaus weiterläuft^{5,6)},



R =	R' =	R =	R' =
I: H	CH:CH ₂	IV: H	CO·CH ₃
II: H	CH:CH·CO ₂ H	X: H	CH(OAc)·CH ₃
III: H	CO·CH ₃	XI: H	CH:CH ₂
V: H	CH(OH)·CH ₃	XVII: CH(OAc)·CH ₃	H
VI: H	CHCl·CH ₃	XVIII: CH:CH ₂	H
VII: H	CHBr·CH ₃	XIX: CH ₂ ·CH ₃	H
VIII: H	CH(OAc)·CH ₃	XX: CO·CH ₃	H
IX: H	CH ₂ ·CH ₃		
XII: CH:CH ₂	H		
XIII: CH ₂ ·CH ₃	H		
XIV: CO·CH ₃	H		
XV: CH(OH)·CH ₃	H		
XVI: CH(OAc)·CH ₃	H		

*) Teil der Diplomarb. W. STORCK, Freie Universität Berlin, Mai 1959, und der Dissertat.

1) A. ÉTIENNE, G. IZORET und F. MORITZ, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **249**, 708 [1959].

2) M. FERNANDEZ-REFOJO, YUE-LIANG PAN, K. A. KUN und H. G. CASSIDY, J. org. Chemistry **25**, 416 [1960].

3) G. MANECKE und W. STORCK, Chem. Ber. **94**, 300 [1961].

4) L. W. BUTZ, E. W. J. BUTZ und A. M. GADDIS, J. org. Chemistry **5**, 171 [1940].

5) E. BOYLAND und D. MANSON, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1837.

6) S. COFFEY und V. BOYD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2468.

gingen wir vom 2-Acetyl-9.10-diacetoxy-anthracen (IV) aus. Die Reduktion von IV mit Aluminiumisopropylat unter Stickstoff führte offenbar zu einer Reduktion des Anthracensystems, denn das Reaktionsprodukt zeigte nach der Hydrolyse nicht mehr die Eigenschaften eines Hydrochinons. Mit Natriumborhydrid in Methanol bei 0° erfolgte mit IV keine Umsetzung, was wir auf die Schwerlöslichkeit von IV zurückführen. Bei der Reaktion von 2-Acetyl-anthrachinon (III) mit Aluminiumäthylat unter Stickstoff erhielt man nach 175 Stdn. (Aufhören der Acetaldehydbildung) ein Produkt, das in alkalischem Natriumdithionit mit roter Farbe nur teilweise löslich war. Eine Isolierung von V sowie der Nachweis einer α -Hydroxy-Gruppe gelangen nicht. Die Reduktion von III mit Natriumborhydrid in wäßrig-alkalischer Lösung unter Stickstoff lieferte dagegen in ausgezeichneter Ausbeute die Hydroxyverbindung V, wenn man das Reaktionsprodukt durch Luftsauerstoff oxydierte. V gab mit Thionylchlorid 2-[α -Chlor-äthyl]-anthrachinon (VI), mit Phosphortribromid das 2-[α -Brom-äthyl]-anthrachinon (VII) und mit Acetanhydrid/Pyridin das 2-[α -Acetoxy-äthyl]-anthrachinon (VIII). VII ließ sich auch aus 2-Äthyl-anthrachinon (IX) durch Bromierung mit *N*-Brom-succinimid (NBS) herstellen. Es ging beim Erhitzen mit Eisessig, der mit wasserfreiem Natriumacetat gesättigt war, in das Acetat VIII über und gab bei der reduktiven Acetylierung das Triacetat X. Die Dehydratisierung des 2-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinons zum 2-Vinyl-anthrachinon erfolgte mittels KHSO_4 in der Schmelze bei 160–180° oder an einem sauren Aluminiumoxydkatalysator bei etwa 350° in einer inerten Gasphase bei vermindertem Druck. Beide Methoden lieferten in geringen Ausbeuten ein mit der Ausgangsverbindung verunreinigtes Produkt, das sich nur schwierig reinigen ließ. Dagegen ergab die Pyrolyse von VIII bei 350° an saurem Aluminiumoxyd in inerte Atmosphäre im Vakuum sehr reines I in hoher Ausbeute.

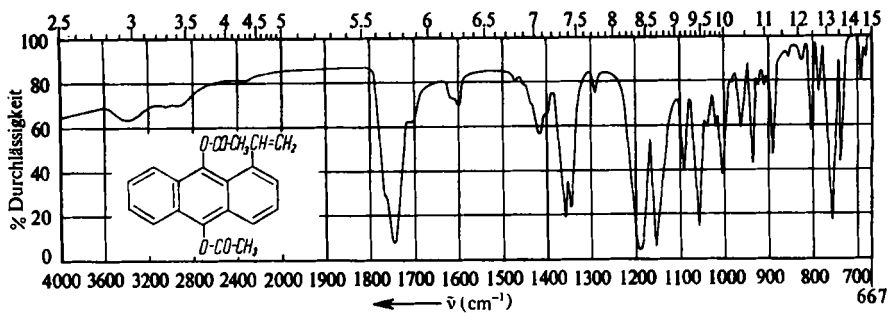
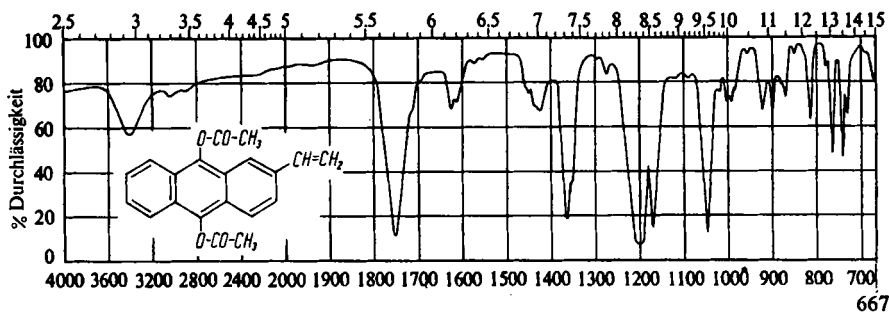
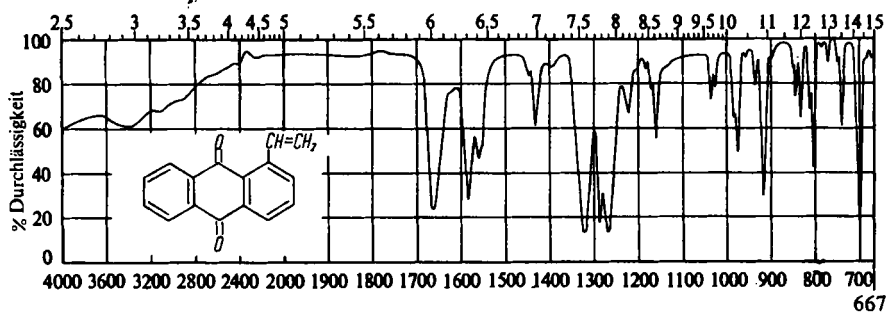
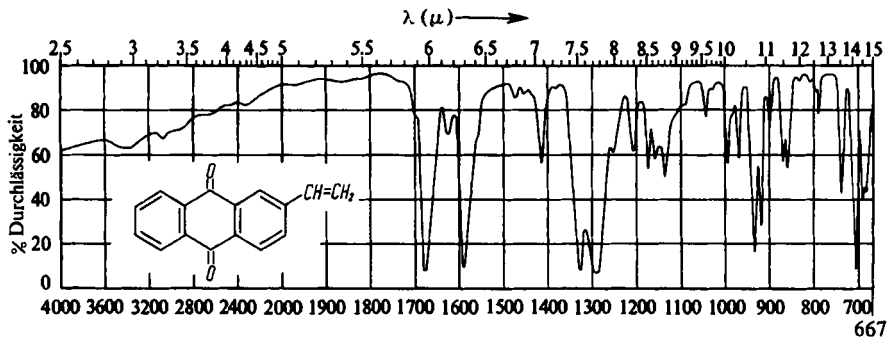
Das reine 2-Vinyl-anthrachinon polymerisiert leicht in der Schmelze. In Lösung läßt es sich bei 100° in Toluol mit hohem Umsatz radikalisch (Benzoylperoxyd oder Azobisisobutyronitril) polymerisieren. Mit Styrol, α -Methyl-styrol und Divinylbenzol wurden auf dem gleichen Wege Copolymere erhalten. Eine stark inhibierende Wirkung von I, wie sie beschrieben wird²⁾, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die reduktive Acetylierung von I führte zum 2-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen (XI). Mit Benzoylperoxyd in Toluol bei 100° lieferte XI ein Polymeres, das mit Natronlauge teilweise verseift und mit Natriumperoxyd zum Polyvinylanthrachinon oxydiert werden konnte.

Da auf dem oben beschriebenen Weg das 2-Vinyl-anthrachinon gut zu erhalten ist, untersuchten wir den gleichen Syntheseweg für das 1-Vinyl-anthrachinon (XII). Die Bromierung von 1-Äthyl-anthrachinon (XIII) mit NBS und Benzoylperoxyd sowie mit mit KBr kopräzipitiertem NBS^{7,8)} mit Benzoylperoxyd oder UV-Licht als Katalysator in Tetrachlorkohlenstoff führte nach etwa 1/2-stündiger, kaum merklicher Reaktion zum Auftreten von freiem Brom, das mit fast gleichzeitiger Farbänderung der Lösung von Gelb nach Tiefviolett und HBr -Entwicklung verbunden war. Aus dem Reaktionsgemisch konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Da-

7) W. J. BAILEY und J. BELLO, *J. org. Chemistry* **20**, 689 [1955].

8) E. UCCIANI und M. NAUDET, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1151.



IR-Spektren von I (2.2 mg/750 mg KBr), XII (2.1 mg/750 mg KBr), XI (2.0 mg/750 mg KBr) und XVIII (2.4 mg/750 mg KBr); Leitz-Infrarot-Spektrograph

gegen gelang es, durch schrittweise Synthese — analog zum 2-Isomeren — das 1-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (XV) aus 1-Acetyl-anthrachinon (XIV) zu erhalten. Die Verbindung wurde bei 450° an Aluminiumoxyd dehydratisiert, jedoch entstanden nur sehr geringe Mengen der Vinylverbindung XII. Die Umsetzung von XV mit Acetanhydrid/Pyridin zum 1-[α -Acetoxy-äthyl]-anthrachinon (XVI) verlief mit merklich niedrigerer Ausbeute im Vergleich zu V, während überraschenderweise die Reaktion mit Phosphortribromid und Thionylbromid sowie Thionylchlorid unter Rotviolett- bzw. Rotbraunfärbung der Lösungen nicht zu den gesuchten Verbindungen führte. Bei der Pyrolyse von XVI konnte bei Temperaturen unterhalb von 450° neben wenig niederpolymerem XII nur die Ausgangsverbindung abgetrennt werden; bei 480° wurden daneben Spuren der Vinylverbindung XII aufgefunden. Da also auch dieser Weg praktisch erfolglos war, wurde durch reduktive Acetylierung von XVI das 1-[α -Acetoxy-äthyl]-9.10-diacetoxy-anthracen (XVII) dargestellt und dieses bei 400° pyrolysiert. Man erhielt in mäßiger Ausbeute das 1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen (XVIII). Diese Verbindung ließ sich in Lösung radikalisch nicht polymerisieren. Die Verseifung von XVIII mit Salzsäure in Dioxan oder mit methanolischer KOH in Dioxan führte zum 1-Vinyl-anthrachinon (XII). Der hier beschriebene Syntheseweg stellt jedoch keine brauchbare präparative Methode zur Gewinnung von XII dar.

Das 1-Vinyl-anthrachinon polymerisierte radikalisch (Benzoylperoxyd, Azobisisobutyronitril) in Lösung in geringem Maße; in der Schmelze war der Umsatz erheblich höher.

Zur näheren Charakterisierung der Vinylverbindungen nahmen wir deren IR-Spektren auf. Die Vinylanthrachinone zeigten die erwarteten Absorptionsbanden [cm^{-1}]: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1678 (I), 1667 (XII); $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Phenylkonjugation})$ 1625 (I), 1620 (Schulter) (XII); $\nu(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 997 und 920 (I), — und 919 (XII). Dagegen weichen die Spektren der Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracene im Gebiet 900–1000/cm bemerkenswerterweise durch die geringe Intensität der Banden vom üblichen ab: $\nu(\text{C}=\text{O-Ester})$ 1746 (XI), 1750 (XVIII); $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Phenylkonjugation})$ 1622 (XI), 1622 (XVIII); $\nu(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ 993 und 924 (XI), — und 924 (?) (XVIII). Eine ähnliche Beobachtung liegt bei den Vinylanthracenen⁹⁾ nicht vor.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Erteilung eines Stipendiums und die Gewährung einer Sachbeihilfe.

⁹⁾ E. D. BERGMANN und D. KATZ, J. chem. Soc. [London] 1958, 3216.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Acetyl-anthracene: Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von *Anthracen* mit *Acetylchlorid* in Nitrobenzol bei 10–15° mit AlCl_3 wurde nach den Vorschriften des Dtsch. Reichs-Pat. 492247¹⁰⁾ durchgeführt. Nach Beispiel 2 wurde in 39-proz. Ausbeute *1-Acetyl-anthracen*, nach Beispiel 3 in 22-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 1- (6.7%) und 2-Isomerem (15.6%) im Verhältnis 1 : 2.5 erhalten.

1-Äthyl-anthracen: Analog den Vorschriften für die drucklose WOLFF-KISHNER-Reduktion nach HUANG-MINLON¹¹⁾ wurden 50 g *1-Acetyl-anthracen* in einem Gemisch aus 300 ccm Tri-äthylenglykol und 35 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* in der Wärme gelöst, nach dem Abkühlen 45 g festes KOH zugegeben, anschließend 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt und darauf langsam destilliert, bis die Temperatur der Mischung auf 190° gestiegen war. Man erhitzte dann noch 2½ Stdn. zum Sieden, goß das erkaltete Reaktionsgemisch in eine Lösung aus 1 l Wasser und 35 ccm konz. Schwefelsäure, befreite das Gemisch von harzigen Anteilen, extrahierte es mit Benzol und trocknete über Na_2SO_4 . Nach dem Verjagen des Benzols wurde der Rückstand i. Vak. destilliert und die Fraktion 178–181°/2 Torr abgetrennt; Ausb. 45 g (95% d. Th.).

1-Äthyl-anthrachinon (XIII): 45 g *1-Äthyl-anthracen* löste man bei 45° in 200 ccm Eisessig und ließ hierzu unter Rühren eine Lösung, die aus 46 g CrO_3 , 18 ccm Wasser und 180 ccm Eisessig bereitet worden war, so schnell zutropfen, daß die Temperatur 70–80° betrug. Man ließ über Nacht stehen, erhitzte dann noch einmal 1 Stde. auf 100–105° und rührte schließlich die Lösung in 9 l Wasser ein, saugte die Suspension nach 4 Stdn. ab und erhielt nach dem Trocknen i. Vak. über CaCl_2 51 g Rohprodukt. Die Umkristallisation aus Eisessig/Wasser ergab 36.6 g *XIII* (73% d. Th.), Schmp. 94–95°.

*2-Acetyl-anthrachinon (III)*¹²⁾: 20 g *2-Acetyl-anthracen* wurden in 200 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst und nach dem Entfernen der Heizquelle 25 g CrO_3 in kleinen Portionen so schnell durch den Rückflußkühler eingetragen, daß die Lösung gerade am Sieden blieb. Anschließend wurde noch 10 Min. schwach erhitzt, darauf die Lösung in 1.8 l Wasser eingegossen, der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Cr^{3+} wurde der Filterkuchen mit verd. Salzsäure ausgekocht. Man kristallisierte aus Benzol/Äthanol (1 : 1) um und erhielt 15 g *III* (66% d. Th.), Schmp. 140–142°. Weitere Kristallisation aus Benzol/Äthanol und Methanol ergab schwach gelbe, feine Nadeln, Schmp. 143.0–143.5°. *III* ist in der Wärme leicht in Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran, schwieriger in Methanol und Äthanol löslich. In alkalischem Natriumdithionit löst sich *III* mit reiner, dunkelgrüner Farbe.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 76.79 H 4.03 Gef. C 76.71 H 4.13

1-Acetyl-anthrachinon (XIV): *XIV* wurde analog *III* nach¹²⁾ in 55-proz. Ausbeute erhalten. Diese konnte beträchtlich gesteigert werden, als man wie folgt verfuhr: 22.03 g *1-Acetyl-anthracen* wurden in 100 ccm Eisessig bei 45° suspendiert und im Laufe einer Stde. unter Rühren eine Lösung von 20.75 g CrO_3 in 9.5 ccm Wasser und 95 ccm Eisessig derart zugegeben, daß die Temperatur 55–60° betrug. Man erwärmte darauf noch 1 Stde. auf 70°, ließ 12 Stdn. stehen und erhitzte nochmals 1 Stde. auf 110°. Anschließend wurde die Lösung

¹⁰⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. A. LÜTTRINGHAUS und F. KAČER), Dtsch. Reichs-Pat. 492247, C. 1930 I, 2630.

¹¹⁾ HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

¹²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. A. LÜTTRINGHAUS und F. KAČER), Dtsch. Reichs-Pat. 499588, C. 1930 II, 2702.

in 3 l Wasser gerührt und — wie bei III beschrieben — aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 157—158°. 169.6 g 1-Acetyl-anthracen ergaben 136.5 g XIV (71 % d. Th.). Nochmalige Umkristallisation aus Äthanol und darauf aus Benzol lieferte die reine Verbindung, gelbe Nadeln, Schmp. 160—161°. XIV ist etwas leichter löslich als III; mit alkalischer Dithionitlösung liefert XIV eine rote Küpe.

$C_{16}H_{10}O_3$ (250.3) Ber. C 76.79 H 4.03 Gef. C 76.69 H 4.04

2-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (V): In einem mit einem kleinen Rückflußkühler, dessen Ende mit einem Blasenähler verbunden war, einem Rührer und einem mit Druckausgleichsrohr versehenen Tropftrichter ausgerüsteten Dreihalskolben löste man bei 60 bis 70° (Wasserbad) 10.0 g III (Schmp. 140—142°) in 30 ccm Dioxan, fügte darauf bei starkem Turbinieren 100 ccm Wasser hinzu und ließ auf 50° abkühlen. Man gab 7.4 g in 100 ccm Wasser gelöstes NaOH zur wäßrigen Suspension, beschickte den Tropftrichter mit der Lösung von 0.6 g NaOH und 2.0 g NaBH₄ in 50 ccm Wasser und spülte die Apparatur gut mit Stickstoff. Unter ständiger Aufrechterhaltung der inerten Atmosphäre erwärmte man auf 55—60° (Wasserbad), ließ im Laufe von 1¼ Stdn. die NaBH₄-Lösung in die gerührte Suspension tropfen und ließ weitere 13 Stdn. bei gleicher Temperatur reagieren. Die anfänglich grüne Lösung ging über schmutzig-braunrote Farbtöne in ein klares Dunkelrot über. Zur Entfernung harziger Bestandteile wurde rasch durch eine große Nutsche gesaugt, mit alkalischer Dithionitlösung nachgewaschen und darauf 1½ Stdn. Luft durch das Filtrat gedrückt. Das sich abscheidende hellgraue Produkt wurde isoliert, mit Wasser und stark verd. Salzsäure gewaschen und i. Vak. bei 35—40° über CaCl₂ getrocknet. Es resultierten 9.1 g (91 % d. Th.), Schmp. 108—112°. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Di-n-butyläther bei maximal 100° erhielt man ein analysenreines Produkt mit Schmp. 115—117° in Form kleiner, fast farbloser Nadeln. V ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252.3) Ber. C 76.17 H 4.76 Gef. C 75.93 H 4.85

1-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (XV): In der bei V beschriebenen Apparatur wurden 15.02 g XIV (Schmp. 159°) in 50 ccm Dioxan suspendiert und 15 g NaOH in 770 ccm Wasser hinzugefügt. Nach Spülung der Apparatur mit Stickstoff ließ man bei 65—68° die Lösung von 3.02 g NaBH₄ und 1 g NaOH in 70 ccm Wasser im Verlauf von 45 Min. hinzutropfen und ließ bei der gleichen Temperatur unter Stickstoff 90—100 Stdn. reagieren. Die rote Küpe wurde mit Luft bei 30—40° oxydiert, das Rohprodukt isoliert, über CaCl₂ i. Vak. getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. 6 Ansätze ergaben 56.1 g mit Schmp. 144° und 20.0 g mit Schmp. 141—143°; Gesamtausbe. 76.1 g (84 % d. Th.). Eine weitere Kristallisation aus Benzol lieferte eine analysenreine Probe, hellgelbe Nadeln, Schmp. 144—144.5°. XV sublimiert merklich ab 135°/2 Torr, bei längerem Erhitzen auf 160—170°/2 Torr tritt Verharzung ein.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252.3) Ber. C 76.17 H 4.76 Gef. C 76.00 H 4.89

2-[α -Chlor-äthyl]-anthrachinon (VI): 1.30 g V (Schmp. 108—112°) wurden in 40 ccm trockenem Benzol in einem mit Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr) versehenen Kolben gelöst, darauf 4.5 ccm dest. Thionylchlorid sowie 5 Tropfen Pyridin zugesetzt. Man ließ 1¼ Stdn. unter Rückfluß sieden (Wasserbad), kühlte ab und engte i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in 50—70 ccm Benzol aufgenommen, die Lösung mit gesätt. NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. sehr stark eingengt. Durch Zusatz der doppelten Menge Methanol wurde die Abscheidung vervollständigt; Ausb. 1.05 g (75 % d. Th.), Schmp. 135—137°. Umkristallisation aus Methanol/Aceton (2:1) und Methanol/Benzol (3:1) lieferte VI, kleine hellgelbe Nadeln, Schmp. 142.0—142.5°. Die Löslichkeit in Benzol und Aceton in der Wärme ist sehr gut, die in Methanol nur mäßig.

$C_{16}H_{11}ClO_2$ (270.7) Ber. C 70.99 H 4.10 Cl 13.10 Gef. C 71.04 H 4.31 Cl 13.08

2-[α -Brom-äthyl]-anthrachinon (VII)

a) Aus 2-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (V): 2.3 g V (Schmp. 108–112°) wurden in einem mit Rückflußkühler (CaCl₂-Rohr) versehenen Kolben in 50 ccm trockenem Benzol bei 0° gelöst. Man setzte 1.0 ccm PBr₃ zu, ließ 15 Min. bei 0°, weitere 20 Min. bei 20° und schließlich 25 Min. bei 40° reagieren. Nach dem Abkühlen wurde durch Zusatz von Wasser unter Schütteln das überschüssige PBr₃ verseift und die Emulsion durch Absaugen von unlöslichen Nebenprodukten befreit. Man wusch die benzolische Phase mit gesätt. NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral, trocknete sie kurz über Na₂SO₄, engte i. Vak. bis fast zur Trockne ein und setzte die gleiche Menge Methanol zu, wodurch sich die Kristallabscheidung vervollständigte; Ausb. 2.25 g (78% d. Th.). Durch zweimalige Umkristallisation aus Benzol/Methanol (1:1) erhielt man kleine, hellgelbe Nadeln, Schmp. 154–155°. In der Wärme ist VII in Benzol gut, in Methanol mäßig löslich.

C₁₆H₁₁BrO₂ (315.2) Ber. C 60.97 H 3.52 Br 25.36 Gef. C 61.19 H 3.85 Br 25.18

b) Aus 2-Äthyl-anthrachinon (IX): 25.0 g IX, 19.1 g *N*-Brom-succinimid und 150 mg Benzoylperoxyd wurden in 375 ccm absol. CCl₄ unter häufigem Umschütteln langsam unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 1/2 Stde. fügte man weitere 50 mg Benzoylperoxyd in kleinen Portionen zu und erhitzte so lange, bis das gesamte NBS umgesetzt war (1–1 1/2 Stdn.). Das Succinimid wurde heiß abgesaugt und mehrmals mit heißem absol. CCl₄ gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt; Ausb. 31.5 g (94.5% d. Th.). Umkristallisation aus Benzol/Methanol (1:1) ergab die reine Verbindung, Schmp. 154–155°. Der Misch-Schmp. mit dem unter a) dargestellten Produkt zeigte keine Depression.

Die alkalische Verseifung von VII in einem Benzol/Methanol-Gemisch führte (auch unter Stickstoff) zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt; dagegen lieferte die Verseifung mit äthanol. Salzsäure den Alkohol V mit fast quantitativer Ausbeute.

2-[α -Acetoxy-äthyl]-anthrachinon (VIII)

a) Aus 2-[α -Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (V): 1.26 g V (Schmp. 108–112°) wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen Pyridin am Rückflußkühler 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt, darauf die Lösung in 200 ccm Wasser eingegossen, das helle, feste Reaktionsprodukt nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton/Methanol (2:3) umkristallisiert; Ausb. 1.35 g (92% d. Th.). Nochmalige Umkristallisation aus Aceton/Methanol lieferte die reine Verbindung, Schmp. 126–127°. VIII ist in Benzol und Aceton gut, dagegen nur mäßig in Methanol löslich. Der Schmp. wird von dem unter b) beschriebenen Produkt nicht erniedrigt.

b) Aus 2-[α -Brom-äthyl]-anthrachinon (VII): 10.0 g VII und 12.5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in 25 ccm Eisessig 1 3/4 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wurde in 500 ccm Wasser gegossen, das Abgeschiedene nach 1/2 Stde. abgesaugt und über NaOH und CaCl₂ i. Vak. getrocknet; Ausb. 9.25 g (99% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (1:2) erhielt man blaß-gelbgrüne Nadeln, Schmp. 126–127°.

C₁₈H₁₄O₄ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 Gef. C 73.60 H 5.12

1-[α -Acetoxy-äthyl]-anthrachinon (XVI): 5.25 g XV (Schmp. 141–143°) wurden in 30 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen Pyridin 2 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt, anschließend in 1 l kaltes Wasser gegossen, das Rohprodukt abgesaugt und über CaCl₂ und NaOH i. Vak. getrocknet; Ausb. 6.12 g. Die Umkristallisation aus Aceton/Methanol (2:3) lieferte 4.37 g (71% d. Th.) mit Schmp. 161–162° und 0.52 g mit Schmp. 158–160°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton und Methanol wurde eine reine Probe erhalten, blaß-gelbgrüne Nadeln mit Schmp. 162.4–162.6°. XVI sublimiert ab 140°/2 Torr und zersetzt sich langsam bei ca. 180° unter Rotfärbung.

C₁₈H₁₄O₄ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 Gef. C 73.64 H 5.04

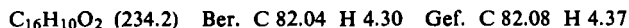
*2-Vinyl-anthracinon (I)*a) *Aus 2-[α -Hydroxy- α thyl]-anthracinon (V)*

Methode 1: 1.0 g V (Schmp. 108–112°) wurden mit 100 mg KHSO₄ und etwas Kupferpulver innig vermischt. In vier Ansätzen wurde je 1/4 der Mischung in einer Mikrosublimationsapparatur 5–30 Min. auf 160–180° (Metallbad) bei Atmosphärendruck erhitzt und darauf bei 175–195°/1 Torr erschöpfend sublimiert. Das hellgelbe Sublimat wog 600–350 mg, Schmp. 140–145°. Man kristallisierte dreimal aus Äthylacetat und einmal aus Benzol um und erhielt einige Centigramme einer hellgelben Verbindung, die bei 173° – offenbar infolge thermischer Polymerisation – trübe schmolz; der klare Tauch-Schmp. betrug 173.5–174°. Der Sublimationsrückstand war zum größten Teil in Chloroform löslich. Aus diesem Extrakt ließen sich ein in Äthylacetat mäßig lösliches Niederpolymere (Schmp. 180–220°) und ein darin unlösliches Hochpolymere (Schmp. 310–320°) erhalten.

Methode 2: 630 mg V (Schmp. 108–112°) wurden in einem Stickstoffstrom bei 180°/6 Torr verdampft und über den sauren Al₂O₃-Kontakt AGS¹³⁾ (20 ccm, Rohrdurchmesser 2 cm) bei 350° sublimiert. Man erhielt 450–480 mg eines Sublimats, das mit kaltem Benzol extrahiert wurde. Der Rückstand (50–80 mg) war hochpolymer, Schmp. 310–320°. Man engte den Extrakt i. Vak. zur Trockne ein, kristallisierte den Rückstand je zweimal aus Äthylacetat und Benzol um und erhielt 100–120 mg (17–20% d. Th.) I, Schmp. 172 bis 173°.

b) *Aus 2-[α -Acetoxy- α thyl]-anthracinon (VIII)*

1.47 g VIII wurden in einem Stickstoffstrom bei 160°/2 Torr verdampft und bei 350° an dem Al₂O₃-Kontakt AGS¹³⁾ (10 ccm, Rohrdurchmesser 2 cm) pyrolysiert. Das Sublimat (1.05 g) löste man in der Siedehitze in 50 ccm Benzol/Methanol (1 : 1), wodurch geringe Mengen von polymeren Anteilen abgetrennt wurden. Beim Abkühlen erhielt man 0.77 g reines I in kleinen hellgelben Nadeln, Schmp. 175–176° (Kofler), Tauch-Schmp. 177.5 bis 178.5°. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach dem Einengen weitere 0.20 g I, deren Tauch-Schmp. bei 175–176° lag; die Gesamtausbeute betrug also 0.97 g (83% d. Th.). I gibt mit alkalischem Dithionit eine rote Küpe.



9.10-Diacetoxy-anthracene (s. Tab.). Die Lösungen der Diacetoxy-anthracene fluoreszieren.

Methode A (nach B. BARNETT et al.¹⁴⁾): 0.005 Mole eines Anthrachinonderivates wurden in einem Gemisch aus 3 ccm Acetanhydrid und 6 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt und innerhalb von 15 Min. 0.0125 Mole Zinkstaub portionsweise eingetragen. Man erhitzte weitere 15 Min., filtrierte dann die Lösung in 400 ccm 60° warmes Wasser und wusch das überschüssige Zink mit wenig heißem Eisessig. Das ausfallende Rohprodukt wurde abgesaugt, gut mit verd. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über CaCl₂ und NaOH i. Vak. getrocknet.

Methode B: 0.5–1 g eines Anthrachinonderivates wurden in 10 ccm reinstem, fraktioniert destilliertem Acetanhydrid gelöst, 0.5–1 g i. Vak. bei 120° getrockneter Zinkstaub und 3 Tropfen trockenes Triäthylamin zugefügt. Die Lösung erwärmte sich und wurde durch Kühlen auf 30–40° gehalten. Man beließ sie dann noch unter gelegentlichem Umschwenken 3 Stdn. bei Raumtemperatur, erhitzte kurz zum Sieden und filtrierte in 500 ccm 60° warmes Wasser; der Rückstand wurde mit wenig Acetanhydrid zweimal extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Methode A. – Diese Methode lieferte bedeutend reinere Rohprodukte.

¹³⁾ Freundlicherweise von der Firma Gebr. GIULINI, Ludwigshafen (Rhein), zur Verfügung gestellt.

¹⁴⁾ E. DE B. BARNETT, N. F. GOODWAY, A. G. HIGGINS und C. A. LAWRENCE, J. chem. Soc. [London] 1934, 1224.

9.10-Diacetoxy-anthracene

Verbindung	Methode	Ausb. % d. Th.	Umkristallisiert aus ^{a)}	Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
XIX	A	73	B	hellgelbe Kristall- aggregate	183—183.5 ^{b)}	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ (322.4)	Ber. 74.52 5.63 Gef. 74.73 5.49
IV	A	89 (R) ^{c)}	B/M (1:1) und HOAc	kanariengelbe Nadeln	217—218	C ₂₀ H ₁₆ O ₅ (336.3)	Ber. 71.42 4.80 Gef. 71.30 4.93
XX	A	60	A und L/B	hellgelbe Blättchen	158.5—159.5	C ₂₀ H ₁₆ O ₅ (336.3)	Ber. 71.42 4.80 Gef. 71.30 4.88
XVII	A	84 (R)	B/P (3:1)	gelbe Rhomben	170—171	C ₂₂ H ₂₀ O ₆ (380.4)	Ber. 69.47 5.30 Gef. 69.70 5.45
X	A B	100 (R) 95 (R)	B und A/P	fast farblose Nadeln	134—135 ^{d)}	C ₂₂ H ₂₀ O ₆ (380.4)	Ber. 69.47 5.30 Gef. 69.65 5.20
XI	A B	100 (R) 89 (R)	B und B/P	hellgelbe Nadeln	169.5—170.5	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (320.3)	Ber. 74.99 5.03 Gef. 74.73 5.00

a) B = Benzol, M = Methanol, HOAc = Essigsäure, L = Ligroin (90—100°), P = Petroläther (40—60°), A = Aceton.
 c) (R) = Rohprodukt. d) Ab 125° erweichend und schrumpfend. b) Ab 178° erweichend und schrumpfend.

1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen (XVIII): 0.5 g *XVII* wurden unter Stickstoff bei 180°/ ≤ 2 Torr verdampft und an 400° heißen Raschig-Ringen (40 ccm, Rohrdurchmesser 2 cm) pyrolysiert; Dauer ca. 1¼ Stdn. Der Rückstand im Verdampfer betrug durchschnittlich 50–60 mg. Das Pyrolysat, ein teilweise kristallines, rotgelbes Öl, wurde in CHCl₃ aufgenommen. Die Extrakte 5 derartiger Versuche wurden vereinigt, filtriert, das CHCl₃ i. Vak. verjagt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 350–400 mg (16–19% d. Th.), Schmp. 191–193°. Mehrfache Umkristallisation aus Benzol/Aceton ergab eine analysenreine Probe, farblose Nadeln, Schmp. 194–195°.

C₂₀H₁₆O₄ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.08 H 5.00

1-Vinyl-anthrachinon (XII): Zu Vergleichszwecken wurde nach L. W. BUTZ et al.⁴⁾ *XII* aus *Hexatrien-(1.3.5)* und *Naphthochinon-(1.4)* synthetisiert. Das Hexatrien war durch Dehydratisierung von Hexadien-(1.5)-ol-(3) an dem sauren Al₂O₃-Kontakt AGS¹³⁾ bei 280°/ 2 Torr im Stickstoffstrom in mäßiger Ausbeute erhalten und das Hexadienol aus Allylmagnesiumchlorid¹⁵⁾ in Äther und Acrolein synthetisiert worden. Die aus Aceton und Benzol umkristallisierte Probe schmolz bei 162.5–163°.

a) Aus *1-[α-Hydroxy-äthyl]-anthrachinon (XV)*: 1.26 g *XV* wurden unter Stickstoff bei 150–155°/2 Torr verdampft und bei 450° an dem AGS-Kontakt¹³⁾ (10 ccm) dehydratisiert. Das Sublimat wurde in Benzol an Standard-Al₂O₃ (Merck) chromatographiert, die erste gelbe Zone noch einmal in gleicher Weise chromatographiert und das eingedampfte Eluat aus Aceton umkristallisiert; gelbe Nadeln (70 mg) mit dem Schmp. 154–156°. Das IR-Spektrum war nach Lage der Banden mit dem der authent. Probe identisch.

b) Aus *1-[α-Acetoxy-äthyl]-anthrachinon (XVI)*: 0.73 g *XVI* wurden unter Stickstoff bei 170°/3 Torr verdampft und bei 480° an dem AGS-Kontakt¹³⁾ (10 ccm) pyrolysiert. Das blau-rote Sublimat (0.41 g) wurde mit Aceton in der Siedehitze extrahiert, die Lösung in Fe³⁺-enthaltendes Wasser filtriert, die flockige Abscheidung abgesaugt, gewaschen und getrocknet, 0.33 g. Aus Benzol/Methanol (2:1) erhielt man ein hellgelbes Pulver, das – wie der Extraktionsrückstand (80 mg) – bei 225–230° schmolz. Erneutes Umlösen aus Aceton/Benzol (2:1) änderte den Schmp. nicht. Die Analyse spricht für ein polymeres XII.

(C₁₆H₁₀O₂)_n Ber. C 82.04 H 4.30 Gef. C 82.32 H 4.44

Aus der ersten Mutterlauge wurde nach dem Einengen eine Substanz erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 159–160° schmolz (30 mg) und als nicht ganz reines XII durch den Misch-Schmp. identifiziert wurde.

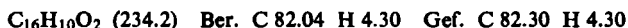
c) Aus *1-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracen (XVIII)*

Saure Verseifung: 180 mg *XVIII* wurden in 10 ccm Dioxan gelöst, 2.5 ccm konz. Salzsäure zugefügt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen, dieses neutralgewaschen und i. Vak. verjagt. Das zurückgebliebene Öl wurde in wenig Aceton gelöst und durch Abkühlen in flüssiger Luft Kristallabscheidung bewirkt. Diese wurde isoliert und bei 125–130°/1 Torr sublimiert; es wurden gelbe Nadeln (15 mg) erhalten, Schmp. 153–155°. Eine Wiederholung der Sublimation war ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt.

Alkalische Verseifung: 100 mg *XVIII* wurden in 5 ccm Dioxan gelöst und 200 mg KOH in 3.5 ccm Methanol zugefügt, wobei Rotfärbung eintrat. Nach 18 Stdn. bei Raumtemperatur wurde in 100 ccm alkalische Dithionitlösung eingegossen, filtriert, das Filtrat vorsichtig mit Na₂O₂ oxydiert, dieses mit CHCl₃ extrahiert, die Extrakte gewaschen und das CHCl₃ abgezogen. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei dunkelgelbe Nadeln

¹⁵⁾ M. S. KHARASCH und C. F. FUCHS, J. org. Chemistry 9, 359 [1944].

(30 mg) mit dem Schmp. 158–159° resultierten. Die Sublimation ergab gelbe Nadeln, Schmp. 155–157°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem der Probe nach L. W. BUTZ⁴⁾, einen Anhalt für die die Schmelzpunktsdepression hervorrufende Verunreinigung gab es nicht.



Orientierende Polymerisationsversuche

Substanz, Katalysator und Lösungsmittel wurden in ein kleines Bombenrohr gefüllt und eingefroren, darauf evakuierte man, entgaste, füllte mit Stickstoff, wiederholte diese Operation noch zweimal, schmolz das evakuierte Rohr ab und erhitzte.

Polymerisation des 2-Vinyl-anthrachinons (I)

a) 100 mg I in 4 ccm Toluol gaben mit 1 mg Benzoylperoxyd bei 100° nach 1 Stde. schon eine starke Trübung der zuvor klaren gelben Lösung. Nach 200 Stdn. wurde abgekühlt, das fast farblose Polymere abgesaugt und gut mit Toluol gewaschen; Schmp. 323–325°, Ausb. 71 mg. Das IR-Spektrum zeigte nicht mehr die charakteristischen Banden bei 1625, 997 und 920/cm. Wurde die Konzentration von I vervierfacht und die Katalysatorkonzentration verdoppelt, so erhielt man aus 100 mg I 90 mg Polymeres mit dem gleichen Schmelzpunkt.

b) 200 mg I wurden 240 Stdn. bei 100° in 2 ccm Toluol mit 4 mg Azobisisobutyronitril polymerisiert. Es wurden 195 mg Polymeres erhalten, Schmp. 327–329°.

Die Polymeren nach a) oder b) sind in alkalischer Dithionitlösung nach Zusatz von etwas Dioxan mit roter Farbe löslich. Poly-2-vinyl-anthrachinon ist in der Wärme gut löslich in α -Chlor-naphthalin, Phenol und Phenol/Dioxan (3:1) sowie sehr mäßig in Pyridin; in der Kälte erfolgt Lösung mit rotbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure. Praktisch unlöslich ist es in siedendem Aceton, Eisessig, Chloroform, Chlorbenzol, Dioxan und Dimethylformamid.

Copolymerisate

a) *Mit Styrol*: 102.6 mg I, 1.0 mg Benzoylperoxyd und 0.05 ccm frisch dest. Styrol in 2.5 ccm Toluol wurden bei 100° in Lösung gebracht und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Man goß in Methanol, wusch damit gut nach und erhielt 86 mg eines weiß-gelben, pulverigen Polymeren, das orangegefärbte Anteile enthielt; Schmp. 234–236°. Es ist praktisch unlöslich in Benzol und Eisessig, jedoch löslich in Chloroform, Dioxan, Dimethylformamid, Chlorbenzol und mit rubinroter Farbe in wäßrig-alkalischer Natriumdithionit-Lösung nach Zusatz von etwas Dioxan.

b) *Mit α -Methyl-styrol*: 97.2 mg I, 1.2 mg Benzoylperoxyd und 0.05 ccm α -Methyl-styrol wurden in 2.5 ccm Toluol bei 100° gelöst und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Man verfuhr wie bei a) und erhielt 60 mg eines schwach gelblichen Polymeren mit Schmp. 245–247°. Sein Löslichkeitsverhalten ist dem des unter a) beschriebenen Produktes sehr ähnlich.

c) *Mit Divinylbenzol*: 100.4 mg I, 1.7 mg Benzoylperoxyd und 0.05 ccm Divinylbenzol (50-proz., frisch dest.) wurden bei 100° in 2.5 ccm Toluol gelöst und 48 Stdn. bei 90° polymerisiert. Nach dem Eingießen in überschüssiges Methanol wurden 100.6 mg eines hellgelben Polymeren erhalten. Es zersetzt sich ab 320°, ohne zu schmelzen. Das Produkt löst sich praktisch nicht mehr in α -Chlor-naphthalin und Phenol, quillt darin jedoch schwach.

d) *Mit Styrol und Divinylbenzol*: 104.8 mg I, 1.2 mg Benzoylperoxyd, 0.05 ccm Styrol und 0.0125 ccm Divinylbenzol (50-proz.) wurden bei 100° in 2.5 ccm Toluol gelöst und 70 Stdn. bei 90° polymerisiert. Nach dem Eingießen in Methanol resultierten 99 mg eines hellgelben Polymeren, das größere Mengen einer orangefarbenen Verbindung enthielt. Diese ist in der Hitze in Chlorbenzol und Phenol/Dioxan (3:1) löslich, während ein farbloser Rest nur quillt. Auch die erhebliche Löslichkeit in wäßrig-alkalischem Natriumdithionit bei Zusatz von etwas Dioxan zeigt, daß nur teilweise Vernetzung erfolgte.

Polymerisation des 2-Vinyl-9.10-diacetoxy-anthracens (XI): 110 mg XI wurden in 1.5 ccm Toluol mit 1.2 mg Benzoylperoxyd 48 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein gelber Niederschlag aus (ca. 5 mg), während am Glas sich ein hellgelber, durchsichtiger Film befand. Der Niederschlag wurde abgesaugt, Schmp. 235–250°, der Film mußte aus dem Rohr herausgekratzt werden. Es wurden 72 mg isoliert, die mit siedendem Aceton, worin die Substanz beträchtlich quoll, kurz extrahiert und danach kalt ebenfalls mit Aceton gewaschen wurden. Man erhielt ein hellgelbes Polymeres mit einem Schmp. >340°, jedoch trat ab 230° Verfärbung ein. Im IR-Spektrum fehlten die Banden bei 993/cm und 924/cm von XI.

Das gereinigte Polymere wurde in 3 ccm 1 *n* wäßrig-methanolischer NaOH (1:1) in Gegenwart von NaBH₄ 15 Stdn. auf 50° erhitzt. Dabei löste sich ein geringer Teil mit roter Farbe, der größte Anteil blieb — rot gefärbt — ungelöst. Man trennte durch Dekantieren und oxydierte das unlösliche Harz anfangs mit Na₂O₂ in alkalischer Lösung, später mit Fe³⁺ in verd. Schwefelsäure. Das Harz behielt seine rote Farbe und zeigte im IR-Spektrum die Banden des Anthrachinons (C=O-Bande bei 1662/cm) sowie die der Diacetoxy-Verbindung (—C=O-Esterbande bei 1748/cm).

Polymerisation des 1-Vinyl-anthrachinons (XII)

a) 100 mg XII wurden mit 2 mg Benzoylperoxyd in 1.5 ccm Toluol 160 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Lösung blieb klar, und nach dem Eingießen in 20 ccm Methanol konnte ein flockiges, blaßgelbes Polymeres abgetrennt werden; 12.6 mg, Schmp. 158–160°.

b) Bei Verwendung von Azobisisobutyronitril wurden 7.8 mg Polymeres (Schmp. 159 bis 160°) erhalten.

c) 100 mg XII wurden mit 5.4 mg Benzoylperoxyd i. Vak. 6 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Die rote Schmelze wurde in 1 ccm Benzol gelöst und in 20 ccm Methanol eingegossen. Man erhielt 65 mg eines Polymeren mit Schmp. 175–185°.

Die erhaltenen Polymeren sind — im Gegensatz zum Monomeren — in siedendem Methanol unlöslich, in alkalischem Dithionit gehen sie mit roter Farbe in Lösung.