

Georg Manecke, Klaus Creutzburg und Jürgen Klawitter

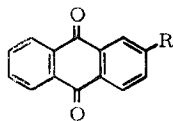
Über das 2-Isopropenyl-anthrachinon-(9.10)*)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

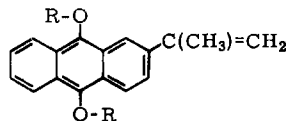
(Eingegangen am 5. Februar 1966)

2-Isopropenyl-anthrachinon und einige Derivate werden dargestellt.

2-Isopropenyl-anthrachinon-(9.10) (**1**) stellten wir aus dem 2-Isopropyl-Derivat **2** auf zwei Wegen dar.



- 1: R = C(CH₃)=CH₂
 2: R = CH(CH₃)₂
 3: R = CBr(CH₃)₂
 4: R = COCH₃



- 5: R = COCH₃
 6: R = CH₃

1. Durch Substitution des tertiären H-Atoms der Seitenkette von **2** durch Brom und nachfolgende HBr-Abspaltung; **2** setzte sich mit *N*-Brom-imiden und *N*-Brom-amiden¹⁾ glatt zu 2-[α -Brom-isopropyl]-anthrachinon-(9.10) (**3**) um und konnte auch direkt mit Brom in Gegenwart von Benzoylperoxid²⁾ unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen zu **3** bromiert werden. HBr-Abspaltung unter milden Bedingungen mittels tertiärer Stickstoffbasen ergab **1** zu etwa 65%.

Die Seitenkettenchlorierung von **2** mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxid³⁾ sowie die acetylierende Oxydation von **2** zum α -Acetoxy-isopropyl-anthrachinon schlugen fehl. Durch Umsetzung von **2** mit Bleitetraacetat⁴⁾ konnten keine definierten Verbindungen erhalten werden. Die Oxydation von **2** mit Chrom(VI)-oxid in Eisessig/Acetanhydrid ergab 2-Acetyl-anthrachinon-(9.10) (**4**), das durch Infrarotspektrum und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

*) Teil der Diplomarb. J. Klawitter, Freie Universität Berlin, Febr. 1966, und der Dissertat. K. Creutzburg, Freie Universität Berlin 1966.

1) L. Horner und E. Winkelmann, Angew. Chem. **71**, 349 (1959).

2) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, 4. Aufl., S. 331, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

3) M. S. Kharasch und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 (1939).

4) R. Criegee, „Oxydationen mit Bleitetraacetat und Perjodsäure“ in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. I., 4. Aufl., S. 21, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1963.

2. Als zweite Synthesemöglichkeit wurde die Dehydrierung von **2** zu **1** untersucht⁵⁾. Unter Variation von Temperatur, Verweilzeit und Raumgeschwindigkeit wurden dafür folgende Katalysatoren auf ihre Verwendbarkeit untersucht: Kupferchromit, aktiviertes Eisen(III)-oxid, geglühtes Magnesiumoxid, Pt auf Al₂O₃, Pt-Asbest und Pd-Asbest.

Die besten Ergebnisse wurden mit 10-proz. Pd-Asbest erzielt. Die Ausbeuten an **1** (bez. auf eingesetztes **2**) änderten sich mit Temperatur, Verweilzeit am Katalysator und Raumgeschwindigkeit nur wenig: Zwischen 560 und 700° erhielten wir 47–55% reines **1** (Maximum bei 640°), zwischen 0.78 und 2.79 Sekunden Verweilzeit bei 650° 53–63% (Maximum bei 1.15 Sek.) sowie bei den Raumgeschwindigkeiten 0.29–2.95 (g Subst./g Kat. · Stde.) 55–63% (Maximum bei 0.61).

Zu etwas geringeren Ausbeuten kam man mit 10-proz. Pt-Asbest, während alle übrigen Katalysatoren sich als unbrauchbar erwiesen.

Die Dehydrierungsprodukte enthielten neben geringen Mengen an teerigen Zersetzungsprodukten je nach Versuchsbedingungen größere Anteile an nichtumgesetztem **2**. Gaschromatographisch wurden außerdem Spuren von Anthracen und 2-Isopropyl-anthracen nachgewiesen. Da **1** und **2** sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen, bereitet ihre Trennung Schwierigkeiten. Nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol konnte unter hohem Substanzverlust ein reines **1** gewonnen werden.

Aus **1** wurde durch reduktive Acetylierung⁶⁾ die Diacetylverbindung **5** und durch Reduktion und Methylierung der Dimethyläther **6** dargestellt.

In den IR-Spektren ist die geringe Intensität der =CH₂-Wagging-Schwingung bei den Verbindungen **1** und **5** (890, Schulter, bzw. 893/cm, Schulter) auffallend. *Manecke* und *Storck*⁶⁾ machten ähnliche Beobachtungen.

Isopropenylanthrachinon **1** ist mit Styrol, Divinylbenzol (Isomerengemisch, techn. Dehydrierungsprodukt) und anderen Monomeren in Gegenwart radikalischer Initiatoren bei etwa 70–150° in Substanz oder in Lösung copolymerisierbar. Eine besondere Reinigung des Dehydrierungs-Rohproduktes für die Darstellung von Copolymerisaten aus **1**, Styrol und Divinylbenzol ist nicht erforderlich. Es konnten Copolymerisate mit einem Dehydrierungsprodukt erhalten werden, das 85-proz. an **1** war. **2** konnte anschließend durch Extraktion mit Methanol aus dem Copolymerisat entfernt werden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2-[α -Brom-isopropyl]-anthrachinon (**3**)

a) *Umsetzung von 2 mit N-Brom-succinimid (NBS)*: 20.0 g **2**, 15.2 g *NBS*, 100 mg *Benzoylperoxid* und 200 ccm Tetrachlormethan wurden unter gelegentlichem Umschütteln etwa 0.5 Stdn. bei 90–95° Wasserbadtemp. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde vom Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel bei Normaldruck abgezogen und der ölige Rückstand durch Zugabe von wenig Petroläther (50–70°) zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 22.1 g (Schmp. 85–90°). Aus der Mutterlauge erhielt man weitere 3.5 g (Schmp. 72–76°).

⁵⁾ *A. Etienne, G. Arditis und A. Chmelevsky, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **256**, 2429 (1963).

⁶⁾ *G. Manecke und W. Storck, Chem. Ber.* **94**, 3239 (1961).

Man löste das Produkt in wenig Tetrachlormethan, gab das doppelte Vol. Petroläther zu und ließ bei Raumtemp. auskristallisieren: Ausb. 18.25 g (69%). Schmp. 95–96°.

IR (KBr): ν_{CO} 1678/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (329.2) Ber. Br 24.28 Gef. Br 24.28

Anstelle von NBS können auch *N*-Brom-phthalimid oder *N*-Brom-acetamid verwendet werden.

b) *Umsetzung von 2 mit Brom*: 2.50 g **2** und 20.2 mg *Benzoylperoxid* wurden in 5 ccm Tetrachlormethan bei 90–95° Badtemp. unter Rückfluß erhitzt, dann 1.6 g *Brom* in 5 ccm Tetrachlormethan so zugetropft, daß stets nur ein geringer Bromüberschuß zugegen war. Nach beendeter Zugabe wurde 15 Min. nacherhitzt, bis die HBr-Entwicklung praktisch aufhörte. Nach Aufarbeiten wie unter a) Rohausb. 2.87 g, Schmp. 89–90°, Reinausb. 2.15 g (65%) mit Schmp. 95–96°. Misch-Schmp. zweier analysenreiner Proben nach a) und b) ohne Depression.

Diese Bromierung verläuft nur dann in der gewünschten Weise, wenn der Überschuß an freiem Brom im Reaktionsgemisch möglichst klein und die Umsetzungstemp. möglichst niedrig gehalten werden. Bei hoher Brom- und Peroxidkonzentration sowie höherer Umsetzungstemp. erhält man dagegen ein Gemisch von Bromderivaten von **2**, das sich schwierig trennen läßt und für die anschließende Dehydrobromierung nicht geeignet ist.

2-Isopropenyl-anthrachinon (**1**)

a) *Aus 3 durch HBr-Abspaltung*: 22.01 g **3** in 200–250 ccm *Pyridin* wurden etwa 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei — insbesondere wenn weniger Lösungsmittel verwendet wurde — ein Teil des Umsetzungsproduktes auskristallisierte und Stoßen der Lösung versuchte. Die HBr-Abspaltung gelang auch durch längeres Stehenlassen (etwa 48 Stdn.) des Ansatzes bei Raumtemp. Nach Erkalten wurde in 1 l Wasser gegossen, abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die letzten anhaftenden Spuren von *Pyridin* wurden durch Lösen in Aceton und Eingießen der Lösung in viel Wasser, Abfiltrieren und Waschen mit Wasser entfernt. Nach nochmaliger Trocknung über Schwefelsäure wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 10.51 g (63%), Schmp. 129–130°.

IR (KBr): ν_{CO} 1681, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Phenylkonjugation) 1629, $\nu_{\text{CH}_2=}$ 890/cm (Schulter).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.89 O 12.89 Gef. C 82.12 H 4.91 O 13.30

Pyridin kann durch *Chinolin*, *Lutidin*, *Collidin* und ähnliche Basen ersetzt werden.

b) *Aus 2 durch katalytische Dehydrierung*: Die Dehydrierung fand in einem mit 10-proz. Pd-Asbest gefüllten Quarzrohr statt (innerer Durchmesser 1.3 cm, Länge der Katalysatorschicht 20 cm, Katalysatorgewicht je nach Versuchsreihe 5 bis 8 g), das durch einen 30 cm langen elektrischen Ofen beheizt wurde. Die Temp. wurde vor jeder Versuchsreihe im leeren Rohr mit einem Thermoelement gemessen.

Etwa 0.5 g **2** wurden in einem Porzellanschiffchen genau eingewogen, in einem elektrisch beheizten Ofen bei etwa 330° im Stickstoffstrom langsam verdampft und durch das Reaktionsrohr geführt. Das Dehydrierungsprodukt wurde in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen aufgefangen. Die Regenerierung des Katalysators, d. h. Befreiung von durch teilweise Zersetzung der Substanz entstandener Kohle, geschah durch Überleiten eines Sauerstoff- oder Luftstroms bei etwa 600 bis 700°. Eine merkliche Verringerung der Katalysatoraktivität durch Palladiumoxid-Bildung trat nach etwa 20 bis 25 Versuchen ein und konnte durch Reduktion im Wasserstoffstrom beseitigt werden.

2-Acetyl-anthrachinon (**4**): 5.01 g **2** in 25 ccm Eisessig/Acetanhydrid (1:1) wurden auf etwa 60° erwärmt und 4.5 g pulverisiertes *Chrom(VI)-oxid* in kleinen Anteilen eingetragen,

wobei die Temp. auf etwa 80–90° stieg. Nach beendeter Zugabe wurde 10 Min. auf etwa 100° erhitzt, in Wasser gegossen, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man digerierte das grünlige Rohprodukt bei 60° mit halbkonz. Salzsäure, ließ abkühlen, dekantierte die Säure, brachte das ölige Produkt durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation, saugte ab, wusch mit verd. Säure und Wasser und trocknete. Zur Entfernung von eventuell entstandener Anthrachinoncarbonsäure wurde die Substanz in Aceton gelöst, durch Einrühren in 10-proz. Natronlauge wieder ausgefällt, alkalifrei gewaschen und getrocknet. Durch zweimalige Umkristallisation aus Äthanol konnten 3.00 g **4** (60%) mit Schmp. 143–144° erhalten werden. Misch-Schmp. mit einer authent. Probe⁷⁾ ohne Depression. Das IR-Spektrum entspricht der Struktur **4**.

9.10-Diacetoxy-2-isopropenyl-anthracen (**5**): 5.02 g **1** wurden in 50 ccm *Acetanhydrid*, dem 5 Tropfen Triäthylamin zugesetzt waren, gelöst und 5 g *Zinkstaub* eingetragen. Nach 3stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde kurz zum Sieden erhitzt, abfiltriert, der Zinkstaub mit *Acetanhydrid* gewaschen, das Filtrat in 70° heißes Wasser eingegossen, das Produkt abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol 2.99 g **5** (44%) mit Schmp. 210–211°.

IR (KBr): ν_{CO} (Ester) 1727, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Phenylkonjugation) 1629, $\nu(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Aryl})$ 1217, $\nu_{\text{CH}_2} = 893/\text{cm}$ (Schulter).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (334.4) Ber. C 75.26 H 5.43 O 19.14 Gef. C 75.37 H 5.40 O 19.61

9.10-Dimethoxy-2-isopropenyl-anthracen (**6**): 4.98 g **1** in 50 ccm Dioxan wurden mit 0.8 g *Natriumborhydrid* in wenig Wasser unter Stickstoff 3 Stdn. bei Raumtemp. reduziert (rote Küpe). Überschüss. Borhydrid wurde mit wenig Ameisensäure zerstört, 13 g *Dimethylsulfat* zugesetzt, die Lösung auf 40° erwärmt und langsam 10 ccm 10*n* *NaOH* zugetropft. Am andern Tag goß man in Wasser und filtrierte ab. Zur Entfernung von nichtumgesetztem Anthrachinon wurde das Produkt dreimal in Äthanol gelöst und mit heißer, alkalischer Dithionitlösung wieder ausgefällt. Aus Äthanol (Zusatz von Aktivkohle) 2.02 g **6** (36%) mit Schmp. 123–124°.

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Phenylkonjugation) 1631 und 1621, $\nu_{\text{CH}_2} = 891/\text{cm}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (278.4) Ber. OCH₃ 22.30 Gef. OCH₃ 22.16

Polymerisationsversuche: Substanz und Initiator wurden in einem Bombenröhrchen mit flüssigem Stickstoff eingefroren; es wurde evakuiert und mehrmals mit Reinstickstoff gespült. Durch Wiederauftauen wurde das Substanzgemisch entgast, danach wieder eingefroren und das evakuierte Rohr abgeschmolzen.

a) 105.7 g **1**, 100.1 mg frisch dest. *Styrol* und 2.3 mg *Benzoylperoxid* wurden 90 Stdn. bei 100° polymerisiert. Aus Benzol/Methanol 130.8 g blaßgelbes Polymerisat mit Schmp. 241 bis 245°.

b) 127.0 g **1**, 131.0 mg *Divinylbenzol* (Isomeregemisch, 55-proz., Rest isomere Äthylstyrole), 5.3 mg *Benzoylperoxid* wurden 160 Stdn. bei 130° polymerisiert. Man erhielt ein festes, in organ. Lösungsmitteln nicht lösliches, unschmelzbares Polymerisat.

⁷⁾ *I. G. Farbenindustrie AG* (Erf. *A. Lüttringhaus* und *F. Kačer*), Dtsch. Reichs-Pat. 499 588, C. 1930 II, 2702.