

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen
Universität in Kyoto

Die Spaltung der 1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbon- säure in optische Antipoden

Von **Karl Lauer, Ryohei Oda** und **Masao Miyawaki**

(Eingegangen am 13. März 1937)

Die 1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure gehört zur Gruppe der in optische Antipoden zerlegbaren Diphenylderivate. Gelegentlich anderer Arbeiten erweckte ihre Zerlegung unsere Anteilnahme, über die hier kurz berichtet sei.

Die Säure wurde nach den Angaben von R. Scholl und C. Tänzer¹⁾ hergestellt und zeigte die angegebenen Eigenschaften. Bemerkenswert ist vor allem der sehr unscharfe Schmelzpunkt, der überhaupt nicht als solcher zu bezeichnen ist, da die Säure schon bei etwa 180° sich auffallend verfärbt und unter Gasentwicklung zusammensintert, um schließlich erst gegen 260—280° je nach der Dauer des Erhitzens klar durchzuschmelzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig konnten wir schließlich aber die Säure doch soweit reinigen, daß sie in sehr feinen, schwach grün-gelb gefärbten Nadeln anfiel, die ziemlich scharf, allerdings immer noch unter Verfärbung und Zersetzung, bei 201—203° schmolzen. Es hat den Anschein, daß der Schmelzpunkt von etwa 270—280° nicht der Schmelzpunkt der Säure ist, sondern der eines bei der Zersetzung entstehenden Produktes.

Die Spaltung der 1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure in ihre optischen Antipoden gelingt am besten mit Hilfe des sauren Chininsalzes. Als Lösungsmittel bewährt sich am besten Benzol oder Methylalkohol, die erste Trennung gelingt am leichtesten durch Fällen des Salzes in Acetonlösung mit Petroläther.

¹⁾ Ann. Chem. **433**, 163 (1923).

Wir erhielten auf dem im Versuchsteil beschriebenen Wege beide Formen der Salze bzw. der Säuren in optisch weitgehend reiner Form. Die l-Säure dreht in acetonischer Lösung $(\alpha)_D^{20} = -358,2^\circ$, die d-Säure $(\alpha)_D^{20} = +352,0^\circ$. Weitere Angaben über die Drehwerte in verschiedenen Lösungsmitteln enthält der Versuchsteil.

Die Rotationsdispersion ist, wie Tab. 1 zeigt, für beide Formen der Säure normal.

Tabelle 1
Rotationsdispersion in Aceton

Linie	λ in Å	α	α	$-K \cdot 10^{-11}$	$+K \cdot 10^{-11}$
C	6563	-0,63	+0,64	4,14	4,20
D	5893	-0,72	+0,71	4,24	4,18
Hg	5463	-0,75	+0,76	4,09	4,15

Die 1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure ist ebenfalls, wie die von R. Kuhn und O. Albrecht¹⁾ untersuchte 1,1'-Dianthracinonyl-2,2'-dicarbonsäure und die 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dicarbonsäure, mit den üblichen Mitteln wie alkoholischem Alkali oder Essigsäureanhydrid nicht racemisierbar. Bei einer Überführung der Carboxylgruppen in die Säurechlorid- bzw. Säureamidgruppen besteht eine günstige Gelegenheit für eine Racemisierung. Wir haben daher beide Formen unserer Säure mittels Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff in die entsprechenden Säurechloride übergeführt, die beide übereinstimmende, starke Drehung zeigen, so daß schon aus diesem Grunde eine Racemisierung während der Umsetzung wenig wahrscheinlich ist. Außerdem zeigte eine durch Verseifen aus dem Säurechlorid wiedergewonnene Carbonsäure unveränderten Drehwert.

Bei Ersatz der Hydroxylgruppe des Carboxyls durch Chlor mittels Thionylchlorid tritt demnach Racemisierung nicht ein. Dasselbe gilt für die Überführung des Säurechlorids in das Säureamid mittels alkoholischen Ammoniaks.

Es schien nun noch von Interesse, den Hofmannschen Abbau des Säureamids durchzuführen. Infolge der geringen, uns zur Verfügung stehenden Substanzmengen mußten wir uns auf die Umsetzung des l-Säureamids beschränken. Das er-

¹⁾ Ann. chem. 464, 91 (1928); 465, 282 (1928).

haltene Diamin drehte ebenfalls noch sehr stark, so daß auch hierbei Racemisierung nicht aufgetreten sein dürfte. Eine endgültige Entscheidung war bei den geringen Mengen, die wir erhielten, nicht möglich.

Bei der Salzbildung des Diamins, durch Auflösen in alkoholischer Salzsäure bewirkt, geht der Drehwert beträchtlich zurück.

Wir haben im Anschluß an unsere Versuche noch die Geschwindigkeit der Veresterung der d- und l-Carbonsäure mit abs. Äthylalkohol in Abwesenheit eines Katalysators bestimmt. Die beiden Formen der Säure werden erwartungsgemäß mit gleicher Geschwindigkeit verestert und zeigen innerhalb der infolge der zur Verfügung stehenden geringen Substanzmengen unvermeidlich geringen Meßgenauigkeit übereinstimmende Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten. In Tab. 2 sind die Ergebnisse unserer Messungen enthalten.

Tabelle 2
Veresterungsgeschwindigkeit der d- und l-Säure mit Äthylalkohol

	$k(60)$	$k(45)$	$k(43)$	q	α
d-Säure . . .	0,00377	0,00133	—	14 660	$1,3 \cdot 10^7$
l-Säure . . .	0,00382	—	0,00110	14 800	$1,7 \cdot 10^7$

Das Röntgenspektrogramm der reinsten erhaltenen d-Säure enthält die folgende Tab. 3¹⁾.

Tabelle 3
Röntgenspektrogramm des Krystallpulvers der d-Säure

Ring Nr. . . .	1	2	3	4	5
Intensität . .	stark	mittelstark	stark	sehr schwach	schwach
d in Å	8,32	5,42	4,57	3,77	3,49

Beschreibung der Versuche

I. Zur Darstellung der 1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure

Die als Ausgangsmaterial verwendete 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure wurde nach den Angaben von R. Scholl²⁾

¹⁾ Die Aufnahmen und Messungen hat auf unsere Bitte Herr Prof. I. Sakurada vorgenommen, dem wir hierfür auch an dieser Stelle herzlich danken.

²⁾ Ann. Chem. 433, 163 (1923).

erhalten und über das Natriumsalz gereinigt. Sie schmolz bei 355—356° unter Zersetzung.

Die Reduktion zur Dianthryl-dicarbonsäure wurde ebenfalls nach den Angaben von R. Scholl und C. Tänzer¹⁾ ausgeführt und die rohe Säure vom Zersp. 180—250° in einer Ausbeute von etwa 92% d. Th. erhalten.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhielten wir schließlich ein unter schwacher Zersetzung ziemlich scharf bei 201—203° schmelzendes Produkt, das als feine, schwach grünlich gefärbte Nadeln anfiel. Beim sehr langsamen Abkühlen der Lösungen erhält man etwas größere, nicht gut ausgebildete Stäbchen.

0,2185 g Subst.: 0,6550 g CO₂, 0,0956 g H₂O.

C₃₀H₁₈O₄ Ber. C 81,42 H 4,10 Gef. C 81,75 H 4,86

II. Spaltung in optisch aktive Komponenten

Am geeignetsten für die Spaltung erwies sich das saure Chininsalz, als Lösungsmittel Benzol, oder noch besser Aceton, aus dem auf Zusatz von Petroläther fraktioniert gefällt werden kann.

5,1 g Dianthryl-dicarbonsäure wurden in 60 ccm Aceton in der Wärme gelöst und bei 40—50°, 3,75 g Chininhydrat zugegeben. Die Lösung färbt sich etwas dunkel.

1. Fraktion: Sie wurde erhalten durch langsames Ausfällen mit 70 ccm Petroläther (Sdp. 48—55°) erhalten. Die Lösung trübt sich auf Zusatz des Petroläthers, dann scheidet sich plötzlich ein harzig-öliges Produkt am Boden aus, während die Lösung vollkommen klar wird. Sie wird abgegossen und das Öl bei 35—40° getrocknet. Sobald alles Lösungsmittel verdunstet ist, erstarrt das Öl zu einer braunen, glasigen Masse, die beim Verreiben in ein schwach gelb gefärbtes Pulver übergeht. Auch alle übrigen Fraktionen verhalten sich so. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar, man kann nur einen Zersetzungspunkt angeben, bei dem deutliche Gasentwicklung auftritt. Bereits lange vorher beginnt das Salz zu erweichen. Wir geben im folgenden diese beiden Temperaturen als Verflüssigungspunkt an. Verflüssigungsp. ist 120—160° u. Zers. 3,9 g.

$(\alpha)_{D}^{20} = (+ 0,13^{\circ} \cdot 100) : 1,0,5 = + 26,0$ in Chloroform.

¹⁾ Ann. Chem. 433, 163 (1923).

2. Fraktion: Erhalten auf weiteren Zusatz von 40 ccm Petroläther. 2,6 g, Verflüssigungspunkt 130—160° u. Zers.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,44 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,04) = -76,0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

3. Fraktion: Durch Eindampfen der Mutterlauge von Fraktion 2. 2,1 g, Verflüssigungspunkt ist 130—175° u. Zers.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,68 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,04) = -130,8^\circ \text{ in Chloroform.}$$

d-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsaures Chinin ist in Benzol schwer löslich und wird aus der Fraktion 1 durch mehrmaliges Umkrystallisieren als gelbliches Pulver erhalten, das bei 165—185° u. Zers. schmilzt. 1,95 g.

$$(\alpha)_D^{20} = (+1,18 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,012) = +233,2^\circ \text{ in Chloroform.}$$

l-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsaures Chinin ist sehr schwer in reiner Form zu isolieren. Am besten gelingt dies, wenn man aus Methylalkohol umkrystallisiert und die in der Mutterlauge verbleibende, leicht lösliche Fraktion in der gleichen Weise weiterverarbeitet. Man erhält so schließlich etwa 1 g des Salzes als gelbes Pulver vom Schmp. 160—185° u. Zers.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,52 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,4325) = -245,0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

d-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure. 0,85 g d-Chininsalz wurden mit 50 ccm 2/n-HCl bei 70° 2-mal nacheinander je 2 Stunden unter Rühren erwärmt, bis im Filtrat kein Chinin mehr nachweisbar. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die d-Säure in mikrokristallinen Nadeln vom Schmelzpunkt 187—198°, wobei unter deutlicher Gasentwicklung Zersetzung auftritt. Die Säure ist in den üblichen, organischen Lösungsmitteln ziemlich gut löslich.

$$(\alpha)_D^{20} = (+2,13 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,21) = +352,0^\circ \text{ in Aceton,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (+0,57 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,406) = +279,4^\circ \text{ in Chloroform,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (+0,63 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,41) = +307,3^\circ \text{ in Eisessig,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (+1,62 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,006) = +322,0^\circ \text{ in n/10 alkohol. KOH.}$$

l-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure. 0,65 g l-Chininsalz wurden, wie bei der d-Säure angegeben zersetzt. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man gelbe, mikrokristalline Nadeln vom Schmp. 190—200°, wobei wieder unter Gasentwicklung Zersetzung erfolgt.

$$(\alpha)_D^{20} = (-1,88 \cdot 100) : (0,5 \cdot 1,05) = -358,2^\circ \text{ in Aceton,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,80 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,558) = -286,7^\circ \text{ in Chloroform,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,59 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,336) = -351,2^\circ \text{ in Eisessig,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,98 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,631) = -310,6^\circ \text{ in n/10 alkohol. KOH.}$$

Racemisierungsversuch. Eine Lösung der l-Säure, die in Essigsäure-Anhydrid eine Drehung von $-102,5^{\circ}$ zeigte, wurde in zugeschmolzener Ampulle 5 Stunden auf 145° erhitzt und ergab nach dieser Zeit den vollkommen unveränderten Drehwert.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,51 \cdot 100) : (1,0 \cdot 0,487) = -102,5^{\circ} \text{ in Acetanhydrid}$$

d-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure-chlorid. 0,08 g d-Carbonsäure, $(\alpha)_D^{20} = +352,0^{\circ}$ in Aceton, wurde in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und hierzu bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 0,12 ccm Thionylchlorid zugegeben. Das Säurechlorid ist in Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich, daher wurde das Lösungsmittel abgedampft und in Chloroform aufgenommen, in dem das Chlorid leicht löslich ist.

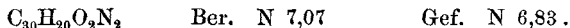
$$(\alpha)_D^{20} = (+1,10 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,86) = +256,0^{\circ} \text{ in Chloroform}$$

Zu dieser Chloroformlösung wurden nochmals 0,10 ccm Thionylchlorid zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde wieder in Chloroform aufgenommen und zeigte unveränderte Drehung.

d-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure-amid. Zur vorstehend beschriebenen Lösung des Säurechlorids wurden 5 ccm einer gesättigten, alkoholischen Lösung von Ammoniak unter Eiskühlung zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Am Morgen hatte sich das Amid als gelblich-weiße Masse abgeschieden. Nach dem Absaugen wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die ziemlich scharf bei $171-175^{\circ}$ schmelzen.

$$(\alpha)_D^{20} = (+0,52 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,416) = +250,0^{\circ} \text{ in Chloroform}$$

5,820 mg Subst.: 3,16 ccm HCl n/100.



l-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure-chlorid. Die Gewinnung und Darstellung erfolgte wie beim d-Chlorid beschrieben.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,55 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,44) = -250,0^{\circ} \text{ in Chloroform}$$

l-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäure-amid. Wie vorstehend beschrieben aus dem Chlorid erhalten. Aus Eisessig gelbe Spieße vom Schmp. $172-180^{\circ}$.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,42 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,334) = -251,5^{\circ} \text{ in Chloroform}$$

1-1,1'-Dianthryl-2,2'-Diamin. 0,1 g 1-1,1'-Dianthryl-2,2'-dicarbonsäureamid wurden mit einem Tropfen Methylalkohol fein verrieben, hierauf ein Tropfen Wasser zugesetzt und hierzu unter dauerndem Verreiben 10 ccm einer 10⁰/₀-igen alkalischen Bromlösung. Die Farbe des weißen Säureamids verändert sich unter Gasentwicklung schon in der Kälte nach orange und beim Erwärmen bilden sich rot-orangefarbige Flocken. Nach dem Filtrieren wurde zuerst nochmals mit Sodalösung ausgekocht, hierauf mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt, wobei sehr wenig eines unlöslichen Rückstandes verbleibt, der stickstofffrei ist. Die salzsaure Lösung gibt auf Alkalizusatz das Amin, von dem die Drehung in Chloroform und alkoholischer Salzsäure bestimmt wurde.

Das Amin ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in Alkohol. In konz. HCl und in alkoholischer HCl löst es sich leicht mit grün-gelber Farbe. Die Lösung in Benzol und Chloroform ist rot-gelb mit grüner Fluoreszenz. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 174—175⁰ unter Gasentwicklung und Zersetzung.

$$(\alpha)_D^{20} = (-0,65 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,386) = -336,7^{\circ} \text{ in Chloroform}$$

$$(\alpha)_D^{20} = (0,14 \cdot 100) : (0,5 \cdot 0,145) = -193,1^{\circ} \text{ in n/10-HCl.}$$