

Die Reduktion des Anthracens mit Natrium in flüssigem Ammoniak¹⁾

Von JÜRGEN RUNGE

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Anthracen wird durch Alkalimetall in flüssigem Ammoniak zu 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (I) reduziert. Zwischenstufen der Reduktion sind 9,10-Dihydro- (II) und 1,4,9,10-Tetrahydroanthracen (X).

Die Reduktion kondensierter aromatischer Systeme mit Alkalimetall in flüssigem Ammoniak ist wiederholt und mit Erfolg angegangen worden²⁻⁵⁾. Hinsichtlich des Anthracens enthält die Literatur aber nur vorläufige und ungenaue Angaben. H. BOER und P. M. DUINKER⁶⁾ geben ohne analytische Daten als Reduktionsprodukte neben 9,10-Dihydroanthracen(II) ein Dodeka- und ein Hexahydroanthracen unbekannter Konstitution an, die sie mittels Calciumhexamin in Äther/Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten haben. Mittels Lithium in Äthylendiamin bei 100 °C gelangten L. REGGEL, R. A. FRIEDEL und J. WENDER⁷⁾ zu einem Dodeka- und einem Tetradekahydroanthracen (-gemisch?), für die ebenfalls keine analytischen Angaben gemacht werden. Beide Reduktionsverfahren arbeiten zu unspezifisch unter Bedingungen, unter denen normale Primärprodukte der BIRCH-Reduktion isomerisieren und weiterreduziert werden.

Wie bereits kurz berichtet⁸⁾, gelang die Reduktion des Anthracens mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu dem normalen Endprodukt, dem

1) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung am 26. 4. 1963 in Greifswald.

2) W. HÜCKEL u. R. SCHWEN, Chem. Ber. **89**, 150 (1956).

3) W. HÜCKEL u. H. SCHLEE, Chem. Ber. **88**, 346 (1955).

4) W. HÜCKEL u. R. SCHWEN, Chem. Ber. **89**, 481 (1956).

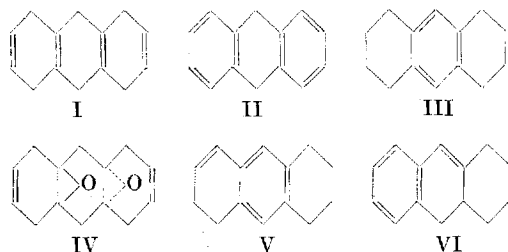
5) S. MEJER, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. chim. **X**, 463 (1962).

6) H. BOER u. P. M. DUINKER, Rec. Trav. Chim. P.-B., **77**, 346 (1958).

7) L. REGGEL, R. A. FRIEDEL u. J. WENDER, J. org. Chem. **22**, 891 (1957).

8) J. RUNGE, Z. Chem. **2**, 374 (1962).

1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (I) in einfacher Weise nach dem klassischen Vorgang von BIRCH mit einer Ausbeute von 25%⁹⁾. Um der Schwer-



löslichkeit des Anthracens etwas zu begegnen, wurde als zweites Lösungsmittel Tetrahydrofuran und als Protonenquelle tert. Butanol verwendet nach einem Vorschlag von H. L. DRYDEN et al.¹²⁾. Ist in reinem Zustand unbegrenzt haltbar, verändert sich aber in der Wärme langsam¹³⁾. Es bildet ein definiertes Di- und ein Tetrabromid. Höhere Bromide spalten schon unter den Bedingungen der Herstellung Bromwasserstoff ab.

Ditertiäre Doppelbindungen lassen sich in I durch Bildung eines kristallinen blauen Nitrosochlorids nachweisen. Die quantitative Hydrierung mit Palladium/Tierkohle in Äthanol ergab im Durchschnitt 1 Doppelbindung pro Mol. Das Hydrierungsprodukt enthielt zu 60% s-Oktahydroanthracen (III). PtO₂ und RANEY-Nickel als Katalysatoren führten zu ähnlichen Ergebnissen. Unter den Bedingungen der Hydrierung findet also Isomerisierung zu dem schwer angreifbaren System III statt. Unter den Produkten einer partiellen Hydrierung des dem I entsprechenden 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalins (Isotetralins) fand W. HÜCKEL³⁾ dementsprechend neben Dekalin und Naphthalin auch Tetralin. Palladiumkatalysatoren bewirken auch bei substituierten Cyclohexenen unter hydrierenden Bedingungen eine Doppelbindungsverschiebung¹⁴⁾.

⁹⁾ Inzwischen haben auch A. J. BIRCH et al.¹⁰⁾ I dargestellt, ohne jedoch die Struktur zu sichern. Siehe auch bei H. SMITH¹¹⁾.

¹⁰⁾ A. J. BIRCH, P. PITTON, D. C. C. SMITH, D. E. STEERE u. A. R. STELFOX, *J. chem. Soc.* **1963**, 2209.

¹¹⁾ H. SMITH, „Organic Reactions in Liquid Ammonia“ in „Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln“, herausgegeben JANDER — SPANAU — ADDISON, Berlin 1963, S. 239.

¹²⁾ H. L. DRYDEN, G. M. WEBBER, R. R. BURTNER u. J. A. CELLA, *J. org. Chem.* **26**, 3237 (1961).

¹³⁾ Reines Anthron liefert, wie wir fanden, bei der Reduktion in hoher Ausbeute (75%) sehr reines I. Es bildet im Unterschied zum Anthracen in flüssigem Ammoniak eine klare, orangefarbene Lösung. Hierüber wird gesondert berichtet.

¹⁴⁾ J.-F. SAUVAGE, R. H. BAKER u. A. S. HUSSEY, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3874 (1961).

Die Doppelbindungsbestimmung mit Benzopersäure ergab für I exakt 4 Doppelbindungen pro Mol. Zwei davon reagieren sehr schnell innerhalb von 30 Minuten, so daß ein Diepoxid mit der vermutlichen Struktur IV isoliert werden konnte. Der große Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit je zweier Doppelbindungen ist ein zusätzlicher Beweis der Struktur von I. Di-tertiäre Doppelbindungen reagieren bevorzugt zum Epoxid. IV nimmt mit Palladium/Tierkohle in Äthanol leicht 2 Mol Wasserstoff auf. Epoxidringe werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen¹⁵⁾.

Die isolierte Anordnung der 4 Doppelbindungen in I folgt a) aus dem Fehlen jeglicher Absorption oberhalb von 220 m μ im UV-Bereich (Cyclohexadien-1,3: Max. 256 m μ ; 1,2,3,5,6,7-Hexahydronaphthalin mit über zwei Ringen konjugierten Doppelbindungen Max. 236 m μ ¹⁶⁾, b) aus dem Fehlen einer Aufspaltung der C=C-Valenzbande bei 1660 K im IR-Bereich. Das Kernresonanzspektrum zeigt zwei Signale bei $\tau = 4,30$ und 7,53, deren Flächen sich ungefähr wie 1:3 verhalten entsprechend dem Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen (Cyclohexadien-1,3: $\tau_{\text{olefin.}} = 4,22$; $\tau_{\text{aliphat.}} = 7,84$).

Aromatisierung von I ließ sich auch mit anderen bekannten Isomerisierungsmitteln erzwingen. Unter drastischen Bedingungen ging I in Na-Isoamylat/Isoamylalkohol in ein Öl über, aus dem sich Blättchen mit uneinheitlichem Schmelzpunkt von 65–77°C ab-

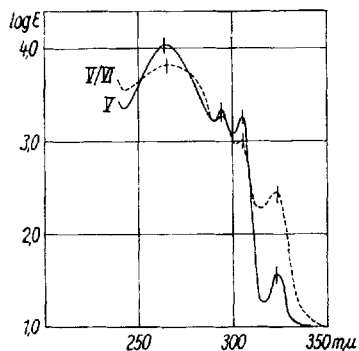


Abb. 1. UV-Spektren von V und V/VI (in Äthanol)

scheiden ließen. Da sie zur Bildung eines glasklaren Harzes neigen, legt sich eine styrolartige Struktur nahe. 1,2,3,4,5,6-Hexahydroanthracen (V) hat einen Schmelzpunkt von 67°C¹⁷⁾. In unserem Falle liegt vermutlich ein Gemisch der Isomeren V und VI vor. Der Vergleich seines UV-Spektrums mit dem von authentischem V zeigt Übereinstimmung in der Bandenlage (Abb. 1). Die größtenteils geringere Extinktion des Isomerisierungsgemisches läßt auf eine weitere Verunreinigung schließen, die nicht im gleichen Bereich absorbiert.

Das IR-Spektrum läßt den aromatischen Ring und eine aliphatische Doppelbindung erkennen.

Dieselbe Isomerisierung läßt sich auch durch Kochen in Eisessig/HBr erreichen. Allerdings überwiegt hier am Ende die Polymerisation. Beim Isote-

¹⁵⁾ P. A. PLATTNER, H. HEUSSER u. A. B. KULKARNI, *Helv. chim. Acta* **31**, 1885 (1948).

¹⁶⁾ W. HÜCKEL, E. VEVERA u. U. WÖRFEL, *Chem. Ber.* **90**, 901 (1957).

¹⁷⁾ J. COLONGE u. P. ROCHAS, *Bull. Soc. chim. France* **1948**, 829.

tralin konnte W. HÜCKEL¹⁶⁾ eine analoge Isomerisierung mit Na-Äthylat zum Tetralin beobachten.

Die verhältnismäßig niedrige Ausbeute an I erklärt sich aus einer alkalischen „Vergiftung“ des Reaktionsmilieus¹⁷⁾. Es läßt sich nochmals etwas I gewinnen, wenn man das von I befreite Kohlenwasserstoffgemisch VII, nach Entfernung dunkler Begleitstoffe, wiederum der Reduktion unterwirft. Ursache dafür ist nicht noch vorhandenes Anthracen — VII ist stets anthracenfrei (s. unten) —, sondern sind Produkte weniger weit fortgeschrittener Reduktion, die neben das Übergewicht bildenden anderen, wahrscheinlich isomerisierten, Kohlenwasserstoffen vorliegen.

Aus VII wurde chromatographisch an Al_2O_3 zunächst II isoliert. Der Angriff des Alkalimetalls auf das Anthracenmolekül geschieht außerordentlich rasch, und zwar mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich in 9- und 10-Stellung, den Orten geringster Elektronendichte. In Abwesenheit von Protonenquellen wird nur II gebildet¹⁸⁾. Bekanntlich nehmen Reduktionsverfahren, die einem ähnlichen Mechanismus wie die BIRCH-Reduktion¹⁹⁾ ²⁰⁾ gehorchen (s. schon die auf die Amalgamreduktion bezogenen Formulierungen R. WILLSTÄTTERS²¹⁾, nämlich das nach LADENBURG-BAMBERGER mit Alkohol/Na²²⁾ und das nach SCHLENK mit Na in feuchtem Äther²³⁾ den gleichen Weg.

II gibt, der Reduktion unterworfen, dasselbe Bild des Reaktionsverlaufs bezüglich Ausbeute und Nebenprodukte wie Anthracen. Damit dürfte ein möglicher primärer Elektronenübergang am C¹ und C⁴ des Anthracens ausgeschlossen sein.

Die nächste Reduktionsstufe wurde aus dem Gemisch VII durch Adduktbildung mit Quecksilber-II-acetat nach F. STRAUS und L. LEMMEL²⁴⁾ abgetrennt. Dergleichen Addukte werden von Kohlenwasserstoffen mit Allylbenzolstruktur leicht gebildet. Das Addukt ließ sich in einen größeren benzolschwerlöslichen (VIII) und einen kleineren benzollöslichen Anteil (IX) auftrennen. VIII, das schwankende Analysenwerte gab und offenbar auch wechselnde Mengen anorganischer Quecksilberverbindungen enthielt, lieferte nach Zersetzung mit wässriger Salzsäure²⁴⁾ oder schonender mit Schwefelwasserstoff in Benzolaufschlammung farblose Prismen mit einheit-

¹⁸⁾ H. F. MILLER u. G. B. BACHMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 768 (1935).

¹⁹⁾ A. STREITWIESER jr. u. S. SUZUKI, *Tetrahedron* **16**, 153 (1961).

²⁰⁾ H. E. ZIMMERMAN, *Tetrahedron* **16**, 169 (1961).

²¹⁾ R. WILLSTÄTTER, F. SEITZ u. E. BUMM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 871 (1928).

²²⁾ E. BAMBERGER u. W. LODTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **20**, 3073 (1887); H. WIELAND, *ibid.* **45**, 492 (1912).

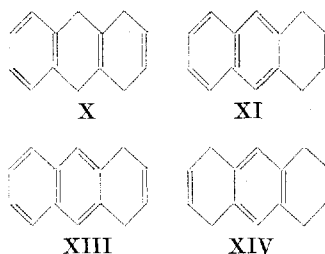
²³⁾ W. SCHLENK u. E. BERGMANN, *Liebigs Ann.* **463**, 134 (1928).

²⁴⁾ F. STRAUS u. L. LEMMEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 232 (1913); J. SAND u. O. GENSSLER, *ibid.* **36**, 3705 (1903).

lichem Schmelzpunkt, denen auf Grund ihrer Eigenschaften die Struktur des 1,4,9,10-Tetrahydroanthracens (X) zukommt. Dieses bildet mit 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) ein labiles, goldgelbes Addukt mit schwankendem Schmelzbereich. X geht durch Reduktion seinerseits mit 75proz. Ausbeute in I über. Katalytische Hydrierung ergibt etwa 1 Doppelbindung pro Mol. Das Hydrierungsprodukt enthält u. a. 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen (XI), das über sein kräftig rotes TNF-Addukt isoliert werden kann. Titration von X mit Benzopersäure schließlich führt zu 1,9 Doppelbindungen pro Mol.

Auch durch alkalische Isomerisierung geht X in XI über. Ebenso führt alkoholische Salzsäure teilweise in XI über. Die Darstellung eines Nitroschlorides gelang daher nicht.

X ist außerordentlich luftempfindlich. Während mehrstündiges Erwärmen auf 150 °C unter Stickstoff keinerlei Veränderungen hervorruft — auch Disproportionierung, wie sie in ähnlichen Fällen beobachtet wurde⁴⁾, trat nicht ein —, lassen sich nach einstündigem Erwärmen auf 150 °C an der Luft bereits beträchtliche Mengen Anthracen, daneben auch Anthrachinon, nachweisen.



Andererseits verändert sich X schon beim Umkristallisieren aus Alkohol langsam. Aus der Mutterlauge lassen sich farblose Blättchen von wechselndem Schmelzpunkt gewinnen, deren UV-Spektrum Naphthalinstruktur aufweist. Sie dürften identisch sein mit dem aus dem benzollöslichen Anteil IX des Quecksilberacetatadduktes zu gewinnenden Kohlenwasserstoff XII. In der Tat geht XII aus X hervor. Aus dem frisch hergestellten Quecksilberacetataddukt des reinen X läßt sich durch Extraktion mit Benzol wiederum etwas IX abtrennen.

Das UV-Spektrum eines möglichst reinen X [durch Reduktion von 1,4-Dihydroanthracen XIII (s. unten) gewonnen] zeigt Abb. 2. Es hat die Struktur des o-disubstituierten Benzols und entspricht dem des Tetralins und 1,4-Dihydronaphthalins (Max. 267 m μ , Max. 274 m μ , Schulter 262 m μ ¹⁶⁾) zuzüglich einer Rotverschiebung von etwa 7 m μ (Max. 274 m μ und 281 m μ). Da beide Hauptbanden bei Tetralin und Abkömmlingen in der Regel gleichstarke Absorption zeigen, müssen die Überhöhung der 274 m μ -Bande wie

auch die schwachen Banden am roten Ende des Spektrums auf eine Verunreinigung mit Naphthalinstruktur, die an derselben Stelle stark absorbiert, zurückgeführt werden. Das läßt sich durch Zumischen von XI verifizieren. Das IR-Spektrum von X weist aromatischen Charakter auf. Die C=C-Valenzschwingung bei 1660 K ist besonders kräftig.

Der Kohlenwasserstoff XII aus dem benzollöslichen Addukt IX ist noch unbeständiger und kann nicht rein erhalten werden. Sein UV-Spektrum (Abb. 2) besitzt Naphthalinstruktur (s. dazu Spektrum XIII). Die Überhöhung der Bande bei 274 m μ , die sonst absorptionsgleich mit der Bande bei 285 m μ ist, wird durch eine Beimengung von X gedeutet. Die Reduktion von XII führt in 20–40proz. Ausbeute zu I. Hydrierung führt zur Aufnahme von etwa 1 Mol Wasserstoff und zur Isomerisierung zu XI. Alkalische Behandlung liefert ebenfalls etwas XI.

Es läßt sich vermuten, daß XII neben X auch 1,4-Dihydroanthracen XIII enthält, letzteres durch Dehydrierung von X im sich leicht aromatisierenden Mittelring vielleicht schon bei der Adduktbildung mit Quecksilberacetat entstanden. Dem widerspricht nur, daß sich aus XII ebenfalls nur ein labiles goldgelbes TNF-Addukt gewinnen läßt wie aus X. Naphthalinabkömmlinge lassen aber stabile und intensiv rote TNF-Addukte erwarten (XIII: Rotes Addukt, Schmp. 159 °C²⁵). Wie indessen gefunden wurde, tritt das XI-TNF-Addukt außer in der normalen roten (Nadeln) auch in einer braungelben (Blättchen) Modifikation auf, die bei Zimmertemperatur metastabil ist. Eine andere Möglichkeit wäre eine Vermischung von X mit einer Struktur ähnlich XIV, wodurch ein naphthalinähnliches Spektrum vorgetäuscht werden könnte. Hierzu wären aber zusätzliche Annahmen über einen im untergeordneten Maße ablaufenden andersartigen Verlauf der Reduktion von X oder auch II nötig, die sich zur Zeit nicht stützen lassen. Sie beständen etwa in einem Umspringen von Doppelbindungen nach primärem Elektronenübergang auf den aromatischen Außenring in den Mittelring, wodurch die sehr viel schwerer angreifbare Struktur vom Typ III gebildet würde.

Derjenige Anteil von VII, der nicht mit Quecksilberacetat reagiert, dürfte u. a. Isomerisierungsstufen zwischen X und XI enthalten. Bei partieller Hydrierung wie bei alkalischer Behandlung wird etwas XI gebildet.

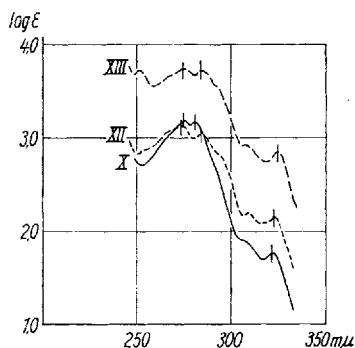


Abb. 2. UV-Spektren von X, XII und XIII (in Äthanol)

²⁵ J. JADOT u. J. ROUSSEL, Bull. Soc. Roy. Sci., Liege, **23**, 69 (1954); Chem. Abstr. **49**, 8897 (1955).

Der Vollständigkeit halber wurde auch das 1,4-Dihydroanthracen XIII der Reduktion unterworfen. Im Wesentlichen nach J. RIGAUDY und N. K. CUONG²⁶⁾ hergestelltes XIII zeigt ebenso große Unbeständigkeit wie beispielsweise XII. Sein UV-Spektrum (Abb. 2) enthält stets die sehr intensive Bande bei 251 m μ , die durch Spuren von Anthracen hervorgerufen wird. XIII wurde von uns zusätzlich über sein aus Benzol kristallisierbares Quecksilberacetat-Addukt gereinigt. Aus dem dunkelgefärbten Reduktionsprodukt ließen sich, allerdings in geringer Ausbeute, die Kohlenwasserstoffe I (5%), X und XII isolieren.

Für die Anfertigung und Diskussion der Spektren sei Frau Dr. STARKE, Leuna, und Herrn Dr. KIMMER, Schkopau, herzlich gedankt. Das NMR-Spektrum wurde lebenswürdigerweise im Institut für Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig, Abteilung Struktur der Materie (Direktor Prof. Dr. LÖSCHE), aufgenommen.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die TNF-Addukte wurden in Benzol hergestellt und umkristallisiert und durch Chromatographie mit Benzol an Al₂O₃ gespalten.

Die UV-Spektren wurden an alkoholischen Lösungen mit einem BECKMAN DK-2-Gerät (selbstregistrierend), die IR-Spektren mit einem Zeiss-Gerät UR 10 aufgenommen.

1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (I)

(M. m. zugleich Vorschrift für alle im folgenden angeführten Reduktionen.) 10 g reines Anthracen werden in einer absolut wasserfreien Mischung von 200 ml Tetrahydrofuran und 75 ml tert. Butanol gelöst. Die Lösung wird unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 Minuten in 700 ml durch Destillation von Eisenspuren befreites, absolut trockenes flüssiges Ammoniak eingetroffen. Das Anthracen fällt in äußerst feiner Verteilung aus und bildet eine milchige Trübung. Nun wird bei -65°C unter Rühren mit kleinen Portionen Natrium versetzt, bis dieses nicht mehr verbraucht wird (18–20 g entsprechend einem 2,5fachen Überschuß, vollständige Reduktion angenommen, in 2–4 Tagen). Zu Beginn der Zugabe tritt, solange noch Spuren von Wasser neben Anthracen vorhanden sind, intensiv blauweiße bis blauviolette Chemilumineszenz auf. Nicht verbrauchtes Na wird zum Schluß mit feingepulvertem NH₄Cl zerstört. Nach Verdampfen des Ammoniaks im Stickstoffstrom wird mit Benzol/Wasser aufgenommen, die organische Schicht mit Wasser neutralgewaschen und eingedampft. Aus der dunkelgefärbten Kristallmasse werden durch häufiges Umkristallisieren aus Äthanol 2,5 g (24%) des relativ schwerlöslichen I gewonnen. Lange, dünne Nadeln, auch aus Benzol oder Chloroform. Schmp. 147,5–148,5°C.

C ₁₄ H ₁₆ (184,3)	ber.: C 91,25; H 8,75;
	gef.: C 91,30; H 8,60.

IR-Spektrum: C–H-Valenz 3028 K, C=C-Valenz 1660 K einfach.

²⁶⁾ J. RIGAUDY u. N. K. CUONG, *Compte rend.* **248**, 262 (1959).

Reduktion des 9,10-Dihydroanthracens (II): Der Na-Verbrauch ist etwas geringer (15–17 g), Chemilumineszenz tritt nicht auf. Das Rohprodukt ist rein weiß, die Ausbeuten an I, X und XII sind dieselben.

I-Nitrosochlorid

Etwas I wird in einer gerade ausreichenden Menge Tetrahydrofuran und einigen Tropfen Essigester gelöst, mit einigen Tropfen Isoamylnitrit und ebensoviel konz. HCl versetzt, 2 Stunden bei 0 °C gehalten und dann auf –15 °C abgekühlt. Aus Aceton hellblaue Nadeln unterschiedlicher Zusammensetzung.

I-Dibromid

1 g I wird mit 0,87 g Brom in wenig Dioxan unter Eiskühlung umgesetzt. Aus Äthanol/Wasser feine farblose Nadeln, Schmp. 151,1–154 °C.

$C_{14}H_{16}Br_2$ (344,1) ber.: C 48,85; H 4,68; Br 46,35;
gef.: C 49,10; H 4,65; Br 46,50.

I-Tetrabromid

Aus 1 g I und 1,74 g Brom in wenig Dioxan. Das Tetrabromid fällt aus. Farblose Nadelchen aus Benzol/Methanol, die ab 230 °C sublimieren. Schmp. 264–265 °C (Zers.).

$C_{14}H_{16}Br_4$ (503,9) ber.: C 33,30; H 3,19; Br 63,30;
gef.: C 32,80; H 3,40; Br 63,60.

Katalytische Hydrierung von I

a) Mit Pd/Tierkohle in Eisessig

Doppelbindungen/Mol 0,76 0,98 1,39.

b) Mit PtO₂ in Äthanol

1,86 Doppelbindungen/Mol. Durch Umkristallisieren des Hydrierungsproduktes aus Äthanol wurden 60% III, Schmp. und Mischschmp. 71 °C, isoliert. Ähnliche Ergebnisse mit RANEY-Nickel in Äthanol.

c) Mit PtO₂ in Eisessig

2,7 Doppelbindungen/Mol. UV-Spektrum des flüssigen Hydrierungsproduktes: 253 m μ (Anthracen); 262 m μ Schulter, 267 m μ mittel, 271 m μ mittel, 275,3 m μ stark, 280 m μ mittel, 285 m μ stark (III: 261 m μ Schulter, 266 m μ Schulter, 270 m μ mittel, 275,3 m μ stark, 279 m μ mittel, 284,8 m μ stark).

Doppelbindungsbestimmung von I mit Benzopersäure (BPS)

a) 99,5 mg I in 20 ml Chloroform gelöst, bei 0 °C mit 10 ml BPS-Chloroformlösung entsprechend 77,6 ml n/10 Thiosulfat oder 0,0621 g aktivem Sauerstoff versetzt. Nach 19 Stunden Verbrauch von 0,0333 g aktivem Sauerstoff entsprechend 3,9 Doppelbindungen/Mol. In weiteren 20 Stunden kein merklicher Verbrauch mehr.

b) 98,4 mg I unter den gleichen Bedingungen: Nach 23 Stunden Verbrauch von 0,0335 g aktivem Sauerstoff entsprechend 3,9 Doppelbindungen/Mol. In weiteren 16 Stunden kein merklicher Verbrauch mehr.

c) Blindprobe: Nach 38 Stunden bei 0 °C keine merkliche Abnahme des aktiven Sauerstoffgehalts.

I-Diepoxid IV

500 mg I wurden in 20 ml Chloroform bei 0 °C mit 20,15 ml einer BPS-Lösung von 0,00466 g aktivem Sauerstoff/ml (8proz. Überschuß) versetzt. Nach 38 Minuten wurde durch Schütteln mit halbkonz. NaOH unterbrochen, mit Wasser neutral gewaschen und eingedampft. Das halb feste Rohprodukt (Isomerengemisch) lieferte aus Aceton über CO₂-Schnee bei 120 °C sublimierende, große Prismen von IV, Schmp. 189,5–191,5 °C (Zers.). Ausbeute 25%.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216,3) ber.: C 77,75; H 7,46;
gef.: C 77,20; H 7,40.

IR-Spektrum (CCl₄): Schwache C=C-Valenzschwingung bei 1670 K, starke C–H-Valenzschwingung bei 3040 K. Eine OH-Bande fehlt. Eine schwache Bande bei 1235 K könnte dem Epoxidring zugeordnet werden.

Quantitative Hydrierung von IV

Mit Pd/Tierkohle in absolutem Äthanol.
Doppelbindungen/Mol 2,05; 2,06.

Isomerisierung von I

a) 9,8 g I werden in 100 ml Isoamylalkohol, die 5 g Na gelöst enthalten, 87 Stunden lang zum Sieden erhitzt (150 °C). Aufnahme in Benzol, Neutralwaschen und Eindampfen. Der feste Anteil des Rückstandes (3,5 g = 36%) liefert aus Äthanol (A-Kohle) große, farblose Rhomben vom Schmp. 67–72 °C (V/VI). Mischschmp. mit 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahydroanthracen V, Schmp. 67 °C¹¹), ist 65–72 °C. Beim Umkristallisieren wird stets etwas glas klares weiches Harz gebildet.

$C_{14}H_{18}$ (184,3) ber.: C 91,25; H 8,75;
gef.: C 90,80; H 8,90.

UV-Spektrum s. Abb. 1. IR-Spektrum (KBr): Aromaten-Banden bei 1506 und 1565 K, bei 1650–2000 und 680–910 K, C–H-Valenzschwingung bei 3025 K und eine C=C-Valenzschwingung bei 1632 K.

b) 8stündiges Kochen von 0,45 g I in 20 ml Eisessig und 5 Tropfen konz. HBr gab nach Aufnahme in Benzol, Neutralwaschen und Eindampfen aus Äthanol 80 mg (18%) kristallines Produkt (V/VI) neben viel alkoholschwerlöslichem Polymerisat.

Chromatographische Auftrennung des I-freien Reduktionsproduktes VII aus Anthracen

VII wird in Petroläther auf eine Al₂O₃-Säule (BROCKMANN I) aufgegeben und mit Benzol/Petroläther 1:1 getrennt. Die ersten Fraktionen enthalten ölige Bestandteile, die folgenden solche mit Schmp. von 70–90 °C, die folgenden solche mit Schmp. von 99–108 °C. Letztere geben aus Äthanol Tafeln von 9,10-Dihydroanthracen (II), Schmp. und Mischschmp. 106,5–108 °C.

Die nächsten Fraktionen enthalten farblose Blättchen mit uneinheitlichem und sukzessive ansteigendem Schmp. von 115–150 °C. Reinigung nicht möglich.

1,4,5,8-Tetrahydroanthracen (X)

(M. m. zugleich Vorschrift für die unten angeführten Adduktbildungen.) 10 g des I-freien Reduktionsproduktes VII aus Anthracen oder II von durchschnittlicher Zusammensetzung werden in 50 ml Äther zusammen mit einer Lösung von 25 g Quecksilber-II-acetat in 75 ml Wasser und einigen Tropfen Eisessig 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur intensiv geschüttelt. Die käsige weiße Aufschlammung wird filtriert, mit Äther, darauf mit Wasser gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und pulverisiert. Ausbeute 17,3 g Adduktgemisch. Dieses wird durch dreimaliges kurzes Aufkochen mit je 200 ml trockenem Benzol und Filtrieren in den benzolschwerlöslichen Anteil VIII (12,5 g = 72%) und den benzollöslichen Anteil IX (4,8 g = 27,6%) zerlegt.

VIII wird nochmals 24 Stunden lang mit Benzol bei Zimmertemperatur extrahiert. Das zurückbleibende graue Pulver ist von wechselnder Zusammensetzung (20–60% Hg). Zersetzung bei 170–180 °C. Es wird in 125 ml trockenem Benzol aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur durch Einleiten von H₂S zersetzt. Man filtriert von etwa 8 g HgS ab und dampft im Vakuum bei Zimmertemperatur ein. Aus Äther bei –30 °C 2,6 g (26% bezogen auf VII) X in langen Nadeln vom Schmp. 115–116 °C. Mol.-Gewicht in Kampher 186 ± 5.

C₁₄H₁₄ (182,3) ber.: C 92,26; H 7,74;
gef.: C 92,40; H 7,65.

UV-Spektrum s. Abb. 2. IR-Spektrum: Aromatenbanden bei 1510 und 1580 K, im Gebiet 1700–2000 K; kräftige C=C-Valenzschwingung bei 1660 K, komplexe C–H-Valenzschwingung 3000–3040 K.

X-TNF-Addukt: Goldgelbe Nadeln von wechselndem Schmp. 150–160 °C, an der Luft langsam nachdunkelnd. Kein scharfer Schmp. erreichbar.

C₂₇H₁₉N₃O₇ (497,5) ber.: C 65,19; H 3,85; N 8,45;
gef.: C 66,25; H 4,30; N 8,75.

X geht an der Luft langsam in Anthracen und Anthrachinon über (UV-Spektrum!). Beim Erhitzen an der Luft auf 150 °C wird reichlich Sublimat gebildet. Nach 1 Stunde kann Anthracen in Form seines violettbraunen TNF-Adduktes (Schmp. 193 °C) abgetrennt werden. — 13stündiges Erhitzen auf 160 °C im Einschmelzrohr unter Stickstoff läßt X nach Schmp. (111–114 °C), TNF-Addukt und UV-Spektrum unverändert. Oxidation mit HNO₃ führt sofort zum Anthrachinon.

Quantitative Hydrierung von X

Mit Pd/BaSO₄ in Äthanol:

Doppelbindungen/Mol 1,24 1,20.

Aus dem Hydrierungsprodukt wurde über das rote TNF-Addukt, Schmp. und Mischschmp. 183 °C, 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen XI, Schmp. und Mischschmp. 105–108 °C, isoliert.

Doppelbindungsbestimmung von X mit BPS

a) 171,4 mg frischhergestelltes X, in 20 ml Chloroform gelöst, wurden bei 0 °C mit 20 ml BPS-Chloroformlösung (insgesamt 0,10256 g akt. Sauerstoff entsprechend 128,2 ml n/10 Thiosulfat) versetzt. Nach 23 Stunden Verbrauch von 0,0280 g akt. Sauerstoff entsprechend 1,88 Doppelbindungen/ Mol. In weiteren 24 Stunden kein merklicher Verbrauch mehr.

b) 170,1 mg X unter gleichen Bedingungen: Nach 28 Stunden Verbrauch von 0,0282 g akt. Sauerstoff entsprechend 1,89 Doppelbindungen/Mol. In weiteren 19 Stunden kein merklicher Verbrauch mehr.

c) Blindprobe: In 25 Stunden bei 0 °C Verlust von 0,00112 g akt. Sauerstoff entsprechend 0,074 Doppelbindungen/Mol.

Isomerisierung von X

Aus dem Umlagerungsprodukt, das, wie bei I beschrieben, durch 77stündiges Kochen erhalten wurde, wurde XI über sein rotes TNF-Addukt, Schmp. und Mischschmp. 183 °C, in farblosen Blättchen, Schmp. und Mischschmp. 105–108 °C, gewonnen.

Quecksilber-II-acetat-Addukt aus X

2,0 g möglichst reines X wurden in 5,8 g (theor. 5,53 g) Addukt übergeführt. 0,25 g Kohlenwasserstoff wurden nicht umgesetzt. Auftrennung mit Benzol ergab 3,1 g (theor. 1,66 g) VIII bzw. 0,6 g X und 1,1 g IX bzw. 0,4 g XII.

Reduktion von X

460 mg frischbereitetes X werden in 25 ml tert. Butanol, 50 ml Tetrahydrofuran und 150 ml flüssigem Ammoniak mit 9,5 g Na reduziert. Keine Chemilumineszenz. Das rein weiße Rohprodukt schmolz ab 135 °C. Aus Äthanol 350 mg (75%) lange Nadeln von I, Schmp. und Mischschmp. 145–147,5 °C.

Das benzollösliche Quecksilberacetat-Addukt IX

Der unter möglichst kurzer Wärmeanwendung aus dem Quecksilberacetat-Adduktgemisch mit Benzol extrahierte Anteil IX (4,8 g) kristallisiert aus Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 177–179 °C (Zers.).

$C_{18}H_{20}O_4Hg$ (501,0)

ber.: C 43,10; H 4,02; Hg 41,05;

gef.: C 43,10; H 4,00; Hg 41,50.

Kohlenwasserstoff(gemisch) XII

4,8 g IX, wie bei VIII beschrieben zersetzt, liefern 2,0 g HgS und 1,6 g XII neben wenig Öl. XII fällt nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther bei –30 °C in farblosen Blättchen mit dem Schmelzbereich 111–118 °C an. Weiteres Umkristallisieren hebt den Schmelzbereich bis gegen 170 °C an, ohne daß ein scharfer Schmp. erreicht wird.

$C_{14}H_{14}$ (Tetrahydroanthracen, 182,3)

ber.: C 92,26; H 7,74.

$C_{14}H_{12}$ (Dihydroanthracen, 180,2)

ber.: C 93,29; H 6,71;

gef.: C 92,60; H 7,35.

UV-Spektrum s. Abb. 2. IR-Spektrum: Aromatenbanden bei 1505 und 1600 K und im Gebiet 1700–2000 K, kräftige C=C-Valenzschwingung bei 1665 K, kräftige komplexe C–H-Valenzschwingung bei 3035–3070 K.

XII verhält sich beim Erhitzen an der Luft wie X und bildet Anthracen. TNF-Addukt: Labil, goldgelb, teils Nadeln, teils Blättchen, Schmelzbereich 150–160 °C. Daraus zurückgewonnenes XII schmilzt bei 122–129 °C.

Quantitative Hydrierung von XII

Mit Pd/BaSO₄ in Äthanol:

Doppelbindungen/Mol 1,04 1,04.

Aus dem Hydrierungsprodukt sind reichliche Mengen an XI als TNF-Addukt abzutrennen. Ähnliche Ergebnisse mit PtO₂ in Äthanol.

Isomerisierung von XII

1,0082 g XII wurden 72 Stunden lang in Isoamylalkohol/Na-Isoamylat unter Stickstoff gekocht. Aus dem halbfesten Isomerisierungsprodukt wurden 0,9032 g (30,5%) des XI TNF-Adduktes vom Schmp. und Mischschmp. 180–181 °C gewonnen. Anthracen konnte nicht nachgewiesen werden.

Quecksilber-II-acetat-Addukt aus XII

1,0 g frischbereitetes XII ergab 2,2 g Addukt IX. 100 mg Kohlenwasserstoff reagierten nicht. IX war bis auf Spuren löslich in Benzol. Nadeln aus Benzol, Schmp. 179–181 °C (Zers.).

Reduktion von XII

Drei Reduktionsansätze von XII aus verschiedenen Zubereitungen ergaben I in Ausbeuten von 20–40%.

Rückstand der Quecksilber-II-acetat-Adduktbildung (XV)

Der bei der Adduktbildung im Äther verbliebene Kohlenwasserstoffrest, der nicht zur Adduktbildung fähig ist, kristallisiert aus Äther bei –30 °C in farblosen Blättchen mit stark wechselndem Schmelzbereich zwischen 80 und 130 °C. Bei der katalytischen Hydrierung und bei der alkalischen Behandlung werden kleine Mengen an XI gebildet, daneben etwas Polymerisat.

1,4-Dihydroanthracen (XIII)

Darstellung zunächst nach J. RIGAUDY und N. K. CUONG²⁶). Nach der Dehydratisierung des 9,10-Dihydroxy-1,4,9,10-tetrahydroanthracens mit BF₃/Äther bei 0 °C wurde nach Neutralwaschen und Trocknen der ätherischen Lösung zur Reinigung des sehr unbeständigen XIII sofort das Quecksilber-II-acetat-Addukt hergestellt. Farblose Flitter aus Benzol, Zers. bei 170–180 °C.

C₁₈H₁₈O₄Hg (498,9)

ber.: C 43,30; H 3,63; Hg 40,20;

gef.: C 45,40; H 3,80; Hg 43,40.

Nach Zersetzung mit H₂S farblose Blättchen durchmischt mit gelben Kristallen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther bei –30 °C waren letztere, da weniger löslich, abzutrennen. Das UV-Spektrum der farblosen Blättchen, Schmp. 150 °C, stimmte mit dem angegebenen²⁶) (275 mμ, log ε 3,64; 284 mμ, log ε 3,64; 310 mμ, log ε 2,79; 324 mμ, log ε 2,73) überein (s. Abb. 2). Gegenüber Naphthalin besteht eine Rotverschiebung von etwa 9 mμ. Bei weiterem Umkristallisieren traten zunehmende Mengen an gelben Kristallen auf. Außerdem nahm die Fremdbande bei 251,2 mμ (Abb. 2), die, wie schon beobachtet²⁶), dem Anthracen zukommt, an Intensität zu.

Reduktion von XIII

1,9 g XIII wurden mit 8 g Na reduziert. Keine Lumineszenz. Aus dem braunen Rohprodukt wurden durch häufiges Kristallisieren aus Äthanol 100 mg (5,3%) I vom Schmp. 146 bis 148 °C, Mischschmp. 145–147 °C, gewonnen.

Aus dem kristallinen Rückstand der Mutterlauge wurden mittels Quecksilber-II-acetat 4,4 g Addukt abgeschieden, das in 1,7 g benzollöslichen Anteil (weiße Nadeln aus Benzol, Schmp. 176–178 °C, Zers.) und 2,2 g benzolschwerlöslichen Anteil aufgetrennt wurde. Der Kohlenwasserstoff des benzollöslichen Adduktes (aus Äthanol Blättchen, Schmp. 116 bis 129 °C) war seinem Verhalten und seinem UV-Spektrum nach XII. Der Kohlenwasserstoff des benzolschwerlöslichen Anteils (aus Äthanol Blättchen, Schmp. 117–119 °C) war mit X identisch (UV-Spektrum s. Abb. 2). Kein Hinweis auf weitere Komponenten.

Schkopau, VEB Chemische Werke Buna, Hauptlaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1965.