

# Über Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid

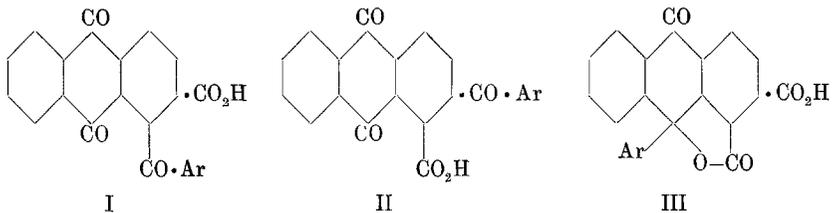
Von

O. BENNDORF

Aus dem Institute für Organische Chemie an der Techn. Hochschule Dresden

(Eingegangen am 12. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 11. 1936)

Die an die Entdeckung des Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure-anhydrids<sup>1</sup> geknüpften Erwartungen, eine für FRIEDEL-CRAFTSsche Synthesen geeignete Verbindung in Händen zu haben, sind bisher nicht in Erfüllung gegangen. Die Angaben von FAIRBOURNE<sup>2</sup>, der das Anhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid in 1,2-Phthaloyl-anthrachinon X übergeführt haben will, haben sich als unbrauchbar erwiesen<sup>3</sup>. Der Mißerfolg ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Dicarbonsäureanhydrid gleich den Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäurechloriden<sup>4</sup> in der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion isomere Reihen von Derivaten geben kann, 4 Verbindungen der normalen und 2 Verbindungen der Pseudoreihe, nämlich die 3 isomeren Monocarbonsäuren: 1-Aroyl-anthrachinon-2-carbonsäure I, 2-Aroyl-anthrachinon-1-carbonsäure II (beide zur normalen Reihe gehörend) und 9-Aryl-9-oxanthron (10)-1-carbonsäure-lacton-2-carbonsäure III (Pseudoreihe), und in einer zweiten Reaktions-



phase die 3 Isomeren: Diaryl-anthrachinonyl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton IV, Diaryl-anthrachinonyl (2)-carbinol-1-carbonsäure-lacton V (beide zur normalen Reihe gehörend) und 2-Aroyl-9-aryl-9-oxanthron (10)-1-carbonsäure-lacton VI (Pseudoreihe). Die

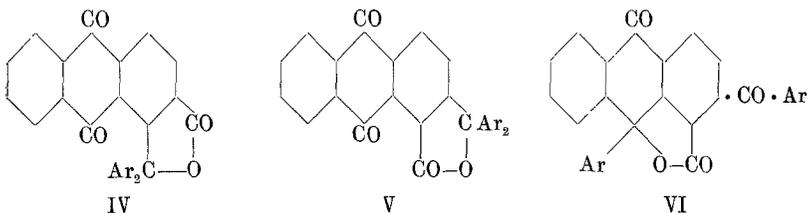
<sup>1</sup> SCHOLL und SCHWINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44** (1911) 2992.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. London **119** (1921) 1580.

<sup>3</sup> MACHEK und GRAF, Mh. Chem. **50** (1928) 6; SCHOLL, WANKA und DEHNERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 2428, Fußnote <sup>1</sup>.

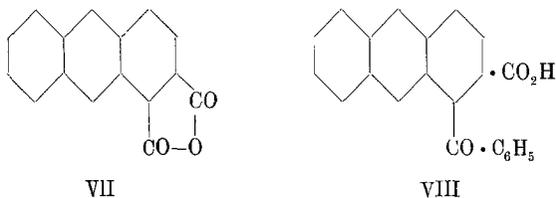
<sup>4</sup> SCHOLL und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **493** (1932) 56; **494** (1932) 201; **512** (1934) 1, 30, 112, 124.

2 Verbindungen der Pseudoreihe (III und VI) könnten dann in der Reaktion leicht reduziert und weiterhin zu Farbstoffen kon-



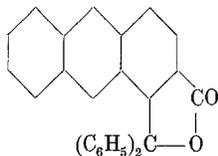
densiert werden<sup>4</sup>. Solche Farbstoffe sind es wahrscheinlich, die den Reaktionsprodukten eine schmierige Beschaffenheit erteilen und es unmöglich machen, aus den Rohprodukten reine Verbindungen herauszuholen.

Mein Bestreben war, diese Schwierigkeiten durch Verwendung GRIGNARD'scher Reagentien zu umgehen. Zu diesem Zwecke war das Anthrachinon-1,2-dicarbonsäureanhydrid, zur Vermeidung der Entstehung unliebsamer Nebenprodukte durch Mitbeteiligung der *meso*-Carbonyle, durch *Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid* (VII) zu ersetzen, das ich nach üblichen Methoden unschwer gewinnen konnte. Aus diesem Anhydrid erhielt ich mit Phenylmagnesiumbromid unter geeigneten Bedingungen neben dem als Hauptprodukt auftretenden, in heißer verdünnter Natronlauge unlöslichen *Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton* (IX) (gelbe Nadeln, Schmp. 199°) *1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* (VIII) (gelbe Blätter, Schmp. 239°), die durch ihr in kalter Natronlauge sehr schwer lösliches, schön kristallisierendes *Natriumsalz* von rückgebildeter Anthracen-dicarbonsäure getrennt werden kann.

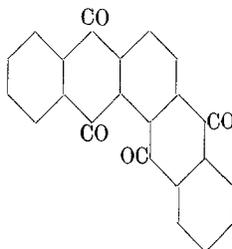


Die durch Oxydation der 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig erhältliche *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure* I erwies sich als identisch mit der von SCHOLL, WANKA und DEHNERT<sup>5</sup> beschriebenen Säure, die sich mit rauchender Schwefelsäure zu *1,2-Phthaloyl-anthrachinon* X kondensieren läßt.

<sup>5</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 2432.



IX



X

Der neue Weg zum 1,2-Phthaloyl-anthrachinon ist theoretisch nicht uninteressant. Er kann aber wegen der geringen Ausbeute an 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure gegenüber den bekannten Verfahren nicht als Fortschritt für die praktische Darstellung dieser Verbindung (X) bezeichnet werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anthracen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (VII).

Man kocht eine Lösung von 25g Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure in verdünntem Ammoniak 2—3 Stunden mit 100g Zinkstaub, fällt aus dem Filtrate die *Anthracen-1,2-dicarbonsäure* mit Salzsäure und anhydriert sie nach dem Trocknen (21g) durch siedendes Essigsäureanhydrid. Die Verbindung bildet gelbrote Nadeln, schmilzt bei 236° und wird durch siedende Natronlauge leicht zur Dicarbonsäure aufgespalten.

0.1103 g Subst.: 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0313 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (248.06). Ber. C 77.40, H 3.25.

Gef. „ 77.19, „ 3.18.

#### 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure (VIII).

Zu einer Aufschlammung von 10g feinerriebenen Anthracen-1,2-dicarbonsäureanhydrid in 300 cm<sup>3</sup> Benzol fügt man tropfenweise eine ätherische Lösung von 2.1 Mol. Phenyl-magnesiumbromid, erhitzt unter Rückfluß 1½ Stunden im siedenden Wasserbad, destilliert den Äther ab, bis der Kolbeninhalt die Temperatur des siedenden Benzols angenommen hat, versetzt mit angesäuertem Wasser und treibt Benzol und Biphenyl mit überhitztem Dampf ab. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten filtriert, der feste Rückstand gewaschen, dann mit Natronlauge angerieben und nochmals mit Wasserdampf behandelt, bis kein Biphenyl mehr übergeht. Man filtriert heiß von dem unten beschriebenen *Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton* ab.

Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten das *Natriumsalz der 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* in glänzenden grünlichen Blättern und wird, von der fast nur rückgebildete Anthracen-1,2-dicarbonsäure (5 g) enthaltenden Mutterlauge getrennt, durch siedende Salzsäure in die freie *1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure* übergeführt (0·8 g). Die Säure kristallisiert aus Eisessig in gelben Blättern und schmilzt bei 239°.

0·1431 g Subst.: 0·4250 g CO<sub>2</sub>, 0·0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (326·11). Ber. C 80·95, H 4·33.

Gef. „ 81·00, „ 4·47.

Zur Umwandlung in *1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure* (I) wurden 0·7 g 1-Benzoyl-anthracen-2-carbonsäure in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 0·6 g CrO<sub>3</sub> in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig heiß oxydiert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz, nochmals aus Eisessig umkristallisiert, erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit der von SCHOLL, WANKA und DEHNERT<sup>5</sup> beschriebenen 1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure vom Schmp. 302°. Die isomere 2-Benzoyl-anthrachinon-1-carbonsäure<sup>5</sup> schmilzt bei 224°.

Diphenyl-anthryl (1)-carbinol-2-carbonsäure-lacton (IX).

Dieses Phthalid-Derivat ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthracen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid und bleibt beim Filtrieren des mit Dampf behandelten alkalischen Kolbeninhalts auf dem Filter (siehe oben). Es wurde nochmals mit Natronlauge ausgekocht, dann aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert. Es bildet flaumige, feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 199°.

0·1371 g Subst.: 0·4357 g CO<sub>2</sub>, 0·0618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (386·14). Ber. C 87·02, H 4·70.

Gef. „ 86·67, „ 5·04.