



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 292 906 A5

5(51) C 07 C 59/84
C 07 C 59/48

DEUTSCHES PATENTAMT

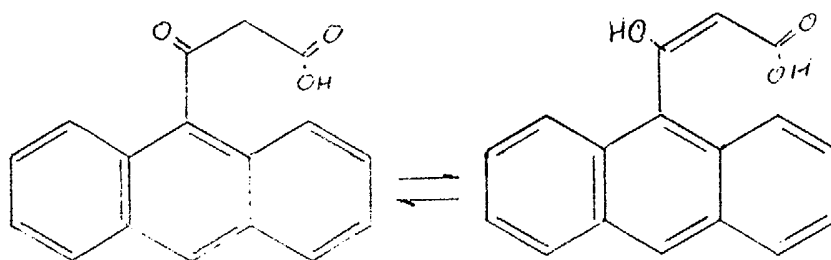
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 338 950 0	(22)	22.03.90	(44)	14.08.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Domschke, Günter, Dr. rer. nat. habil.; Franz, Astrid; Frenzel, Ralf, Dipl.-Chem.; Mayer, Roland, Dr. rer. nat. habil., DE				
(73)	Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Anthr-9-oylessigsäure				

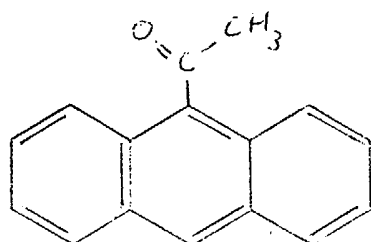
(55) Anthr-9-oylessigsäure; 9-Acetylanthracen; Carboxylierung; Magnesiummethylcarbonat; Phenolat; Farbstoffe
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anthr-9-oylessigsäure, die als Zwischenprodukt für die Synthese von Farbstoffen und höher kondensierten Aromaten Verwendung finden kann. Die Synthese der Titelverbindung erfolgt durch Umsetzung von 9-Acetylanthracen mit einem Carboxylierungsmittel, beispielsweise mit Magnesiummethylcarbonat oder Phenolat/Kohlendioxid, in einem aprotischen, dipolaren Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylformamid. Das Verfahren ermöglicht es, die bisher unbekannte Anthr-9-oylessigsäure in hoher Ausbeute und Reinheit zu synthetisieren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Anthr-9-oylessigsäure der Formel I



dadurch gekennzeichnet, daß 9-Acetyl-anthracen der Formel II



mit einem Carboxylierungsmittel in einem aprotischen dipolaren Lösungsmittel umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Carboxylierungsmittel Magnesiummethylcarbonat oder Phenolat/Kohlendioxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel dipolar aprotische Verbindungen wie Dimethylformamid verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anthr-9-oylessigsäure, die als Zwischenprodukt zur Darstellung von höher kondensierten Aromaten wie zum Beispiel Benzoanthracenderivaten Verwendung finden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

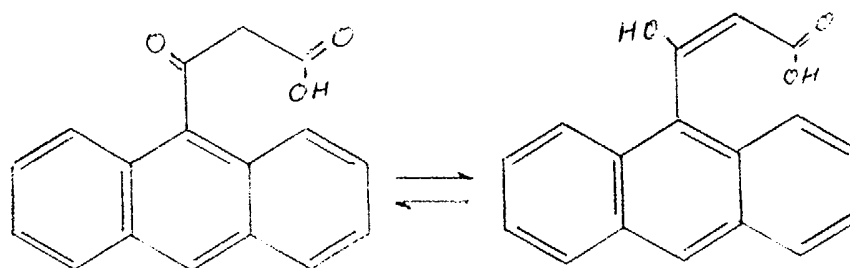
Es ist kein Verfahren zur Herstellung substituierter oder unsubstituierter Anthroylelessigsäuren bekannt.

Ziel der Erfindung

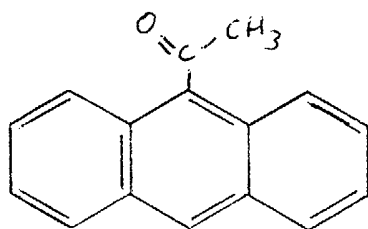
Ziel der Erfindung ist es, ein effektives Herstellungsverfahren der bisher unbekannten Anthr-9-oylessigsäure zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Anthr-9-oylessigsäure durch ein einfaches Verfahren in hoher Ausbeute und Reinheit herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Anthr-9-oylessigsäure der Formel I



hergestellt wird, indem 9-Acetyl-anthracen der Formel II



II

mit Magnesiummethylcarbonat oder Phenolat/Kohlendioxid in einem aprotischen dipolaren Lösungsmittel vorzugsweise Dimethylformamid carboxyliert wird.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß mit diesem Verfahren die bisher unbekannte Anthr-9-oylessigsäure in hoher Ausbeute und in reiner Form erhalten wird. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum in den Ausführungsbeispielen belegt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 Carboxylierung mit Magnesiummethylcarbonat

In einem 100-ml-Dreihalskolben werden 10,5g (0,05 mol) 9-Acetylanthracen und 50 ml einer dreimolaren Lösung von Magnesiummethylcarbonat in DMF zwei Stunden lang bei 110–120°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur wird durch Eingießen in eine Mischung aus 300g Eis und 25 ml konzentrierte Salzsäure hydrolysiert. Das feste Reaktionsprodukt wird durch Lösen in verdünnter Natriumhydroxidlösung und Ausfällen mit Salzsäure bei 0°C gereinigt. Es bleiben 12,2g (96%) Anthr-9-oylessigsäure zurück.

Beispiel 2 Carboxylierung mit Phenolat/Kohlendioxid

In einem 100-ml-Dreihalskolben werden zu 6g (0,052 mol) trockenem Natriumphenolat 5,25g (0,025 mol) 9-Acetylanthracen und 40 ml trockenes DMF gegeben. Anschließend wird unter Rühren 3 Stunden trockenes Kohlendioxid bei 25°C eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis/Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird mit Natriumcarbonatlösung extrahiert und diese bei 0°C mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das feste Produkt wird abgesaugt. Es bleiben 2,3g (36,2%) Anthr-9-oylessigsäure zurück.

Charakterisierung durch:

^1H -NMR(DMSO): $\delta = 4,18\text{ ppm}$ (2H, s, $-\text{CH}_2$)
 $\delta = 5,48\text{ ppm}$ (1H, s, $-\text{CH}=\text{)$
 $\delta = 13,5\text{ ppm}$ (1H, s, $=\text{C}-\text{OH}$)