

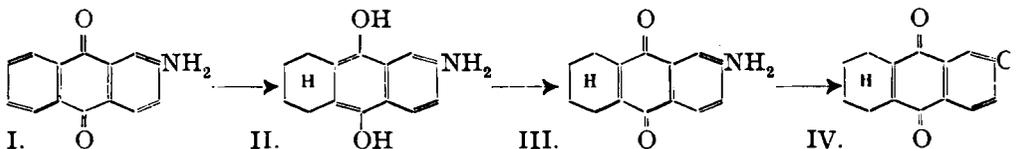
176. A. Skita und Joh. Müller:
 Über die Kern-Hydrierung mehrkerniger Chinone, IV. Mittel.:
 Kern-hydrierte Amino- und Oxy-anthrachinone.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]
 (Eingegangen am 3. März 1931.)

Vor einigen Jahren wurde die direkte Kern-Hydrierung des Anthrachinons zu partial- und total-hydrierten Anthrahydrochinonen ausgeführt¹⁾. Zu dieser Untersuchung ist nachzutragen, daß beim Erhitzen von Oktahydro- oder Tetrahydro-anthrachinon mit Cyclohexylamin oder Anilin eine Dehydrierung stattfindet, welche schließlich bis zum unhydrierten Anthrachinon führt. Anilin und Cyclohexylamin dienen hierbei als Lösungsmittel und treten nicht in Reaktion.

An substituierten kern-hydrierten Anthrachinonen waren bisher durch direkte Platin-Hydrierung nur die entsprechenden Oktahydro-Verbindungen aus 2-Methyl- und 2-Amino-anthrachinon erhalten worden. Das nächste Ziel war daher die Herstellung eines partial-hydrierten Amino-anthrachinons, um festzustellen, ob die Kern-Hydrierung im substituierten oder im nicht-substituierten Benzolring des Anthrachinons angreift.

Um das 2-Amino-anthrachinon (I) möglichst glatt in ein partial-hydriertes zu verwandeln, mußte die Säure- und Katalysator-Konzentration des Hydrierungs-Ansatzes, der zu dem total-hydrierten 2-Amino-anthrachinon führte²⁾, solange vermindert werden, bis nach Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff die Absorption zum Stillstand kam. Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen war die Wasserstoff-Aufnahme in 1½ Stdn. beendet. Das in Lösung befindliche Tetrahydro-2-amino-anthrahydrochinon-Chlorhydrat wird nach dem Eindampfen im Wasserstoffstrom im Vakuum als farblose, leicht zersetzliche Verbindung vom Schmp. 255–256° erhalten, welche jedoch schon bei 210° unter Braunfärbung zu sintern beginnt. Da sich das aus dem Chlorhydrat freigemachte Hydrochinon (II) sehr rasch zu seinem roten Chinon oxydiert, war eine einfachere Gewinnung dieser Substanz dadurch gegeben, daß das bei der Hydrierung erhaltene Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Platins an der Luft oxydiert wurde. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei rasch rot, und das Chinon fällt nach 1–2 Stdn. vollkommen aus der Lösung. Als Krystallisationsmittel dient am besten Toluol, aus welchem das Tetrahydro-2-amino-anthrachinon (III) in purpurroten Krystallen vom Schmp. 198° erhalten wird.



Das Tetrahydro-2-amino-anthrachinon läßt sich diazotieren. Die Diazoniumlösung wird nach dem Filtrieren zur Verkochung vorsichtig — da sonst Verharzung eintritt — 2 Stdn. bis auf höchstens 80° erhitzt, wobei sich in hellgelben Flocken ein Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon

¹⁾ A. Skita, B. 58, 2685 [1925], 60, 1925 [1927]; A. Skita u. W. Rohrmann, B. 63, 1472 [1930].

²⁾ A. Skita, B. 58, 2602 [1925].

(IV) abscheidet. Damit ist festgestellt, daß die 2-Amino- und die 2-Oxygruppe im substituierten Tetrahydro-anthrachinon aromatischen Charakter haben, und daß deshalb die Kern-Hydrierung des 2-Amino-anthrachinons ausschließlich im nicht-substituierten Kern erfolgt.

Während die perhydrierten Anthrachinone als 4-fach aliphatisch substituierte Benzochinone anzusehen sind, ist das 2-Amino-anthrachinon durch Partial-hydrierung in ein *o*-disubstituiertes 2-Amino-naphthochinon umgewandelt worden, und dementsprechend ist das 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon als ein *o*-disubstituiertes 2-Oxy-naphthochinon zu betrachten. Letzteres färbt sich mit Alkali rot und fällt mit Säure gelb aus. Diese Verbindung wird aus Toluol in Krystallen vom konstanten Zers.-Pkt. 235° erhalten. Das 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrachinon (II) wurde unter gleichzeitiger Reduktion mit Zink und Eisessig unter Zugabe von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Die *O*-Diacetylverbindung des 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrahydrochinons wird aus Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 243–245° erhalten.

Das 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon (IV) wurde in Eisessig-Lösung acetyliert und das entstandene 5-8-Tetrahydro-2-acetoxy-anthrachinon aus Äthanol in schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 120° erhalten.

Wird das 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon unter gleichzeitiger Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig acetyliert, so wird eine Substanz erhalten, welche aus Äthanol in weißen Krystallen vom Schmp. 234° kristallisiert. Diese Substanz hat die Summenformel $C_{24}H_{26}O_7$. Sie wird bei der Verseifung leicht verharzt, so daß über die Konstitutions-Ermittlung, mit der wir noch beschäftigt sind, noch nichts Endgültiges gesagt werden kann.

Die Kern-Hydrierung von 1- und 2-Oxy-anthrachinon ist bisher auf direktem Wege noch nicht geglückt, denn es erfolgte bislang lediglich die Absorption von 1 Mol. Wasserstoff zu den entsprechenden Hydrochinonen. Auch die acetylierten 1- und 2-Oxy-anthrachinone verhielten sich gleich. Es sollte daher versucht werden, das Tetrahydro-1-amino-anthrachinon herzustellen und aus diesem das entsprechende Tetrahydro-1-oxy-anthrachinon zu erhalten.

Die Wasserstoff-Aufnahme des 1-Amino-anthrachinons (V) verlief wie bei dem isomeren 2-Amino-anthrachinon glatt unter Verbrauch von 3 Mol. Wasserstoff, jedoch zeigte es sich, daß hierbei eine starke Ammoniak-Abspaltung stattfand, was auf eine intensive Hydrolyse schließen ließ. Es wurde daher nach erfolgter Hydrierung die Hydrolyse in der Wasserstoff-Atmosphäre bei 70° in 5 weiteren Stunden zu Ende geführt.

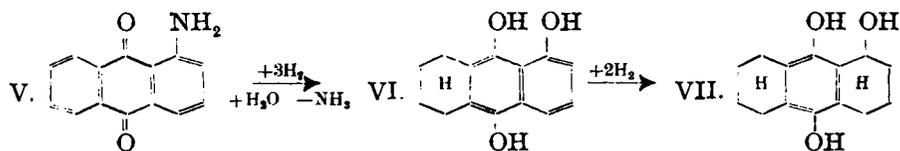
Aus der farblosen Lösung des Hydrochinons (VII) scheidet sich an der Luft sehr bald das gelbe 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon ab, das, nach Extraktion mit Äthanol abwechselnd aus Äthanol und Methanol kristallisiert, den Schmp. 224–225° zeigt. Es wird so in einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten.

Als 5 Tle. Oktahydro-1-oxy-anthrachinon in alkohol. Lösung mit Zink und Salzsäure zum entsprechenden Hydrochinon unter Erwärmen reduziert wurden, fiel nach Zufügung einer alkohol. Lösung von 2 Tln. Oktahydro-1-oxy-anthrachinon beim Erkalten eine olivgrüne Substanz aus,

die aus Alkohol kristallisiert wurde. Die Analyse zeigte, daß hier 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinhydrone vorliegt.

Wird 5-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, so entsteht die Diacetylverbindung eines Hexahydro-1-oxy-anthrachinons, das sich beim Verseifen in 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon zurückverwandelt. Eine analoge Überführung von Tetrahydro-anthrachinon in die Diacetylverbindung des Dihydro-anthrahydrochinons³⁾ wurde von G. Schroeter geklärt.

Um zu prüfen, ob die Hydrolyse des 1-Amino-anthrachinons in saurer Lösung schon vor der totalen Kern-Hydrierung eintritt, wurde die katalytische Hydrierung des 1-Amino-anthrachinons in geringerer Säure- und Katalysator-Konzentration als bei der Perhydrierung dieser Substanz ausgeführt, bis nach Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff keine Absorption mehr stattfand. Auch bei diesem Versuch wurde eine starke Ammoniak-Abspaltung festgestellt, so daß auch hier die Hydrolyse der Wasserstoff-Atmosphäre bei 70° zu Ende geführt werden mußte. Das in Lösung befindliche Hydrochinon (VI) wurde an der Luft zum Chinon oxydiert, filtriert und durch Soxhlet-Extraktion mit Äthanol vom Platin befreit. Da dieses Chinon bei allen Versuchen, es durch Kristallisation zu reinigen, verharzte, wurde es unter gleichzeitiger Reduktion acetyliert. Auf diese Weise wurde die beständige *O*-Diacetylverbindung des 5-8-Tetrahydro-1-oxy-anthrahydrochinons erhalten, welche aus Alkohol in schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 208° kristallisiert. Es hat sich also gezeigt, daß 1-Amino-anthrachinon schon bei der partialen Hydrierung eine Hydrolyse erleidet, wobei es in 5-8-Tetrahydro-1-oxy-anthrahydrochinon übergeht. Somit ist durch diese Methode ein Weg gegeben, um zu den durch direkte Hydrierung des 1-Oxy-anthrachinons vorläufig nicht zugänglichen total- und partial-hydrierten 1-Oxy-anthrachinonen zu gelangen:



Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank für die gewährte Unterstützung aus.

Beschreibung der Versuche.

I. 5-8-Tetrahydro-2-amino- bzw. -2-oxy-anthrachinone.

1) 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrachinon.

Zur Herstellung von kolloidem Platin wurden 12 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, entspr. 1.2 g Platin, 0.8 g Gelatine und 108 ccm Wasser gegeben und die Mischung solange erwärmt, bis die Gelatine völlig in Lösung gegangen war.

³⁾ G. Schroeter, B. 57, 2012 [1924].

Dann wurde eine Lösung von 0.4 g kolloidem Platin in 70 ccm Wasser hinzugegeben und die gesamte Flüssigkeit 20 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Zugabe von 5 g 2-Amino-anthrachinon vom Schmp. 301 bis 302° und einer Lösung von 25 ccm konz. Salzsäure in 55 ccm Wasser wurde die Substanz bei 60° und 3 Atm. Überdruck der Hydrierung unterworfen. Nach 1½ Stdn. war die für 3 Mol. Wasserstoff berechnete Menge von 1.6 l aufgenommen, worauf die Wasserstoff-Aufnahme aufhörte. Vom ausgefallenen Platin wurde in Kohlensäure-Atmosphäre abfiltriert; das im Filtrat vorliegende 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrahydrochinon wurde durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff in sein entsprechendes Chinon übergeführt, das sich in roten Flocken aus der Lösung abschied. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Toluol zeigte die Substanz den konstanten Schmp. 198°. Ausbeute 90% d. Th.

4.781 mg Sbst.: 12.955 mg CO₂, 2.47 mg H₂O. — 2.877 mg Sbst.: 0.148 ccm N (20°, 772 mm).

C₁₄H₁₃O₂N (227). Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.

Gef. „ 73.9, „ 5.8, „ 6.1.

O-Diacetylverbindung des 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrahydrochinons: 2 g 5-8-Tetrahydro-2-amino-anthrachinon vom Schmp. 198°, gelöst in 50 g Eisessig, wurden nach Zugabe von 50 g Natriumacetat, 50 g Essigsäure-anhydrid und 3 g Zinkstaub am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 15 Min. trat Aufhellung der roten Lösung ein, und nach 2-stdg. Sieden wurde die Lösung hellgelb. Sie wurde vom ungelösten Zink dekantiert und in 600 ccm Wasser gegossen. Die hellgelb ausfallende Substanz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol rein weiß und zeigte dann den konstanten Schmp. 243—245°.

0.1523 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 747 mm).

C₁₈H₁₉O₄N (313). Ber. C 69.0, H 6.1, N 4.5.

Gef. „ 68.7, „ 6.3, „ 4.7.

2) 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon.

Zu 1 g Tetrahydro-2-amino-anthrachinon vom Schmp. 198°, in 30 ccm konz. Salzsäure suspendiert, wurden 30 ccm Wasser zugegeben und dann soviel konz. Natriumnitrit-Lösung, bis eine fast klare Lösung entstand. Diese Diazoniumlösung wurde nach dem Filtrieren in ¾ Stdn. auf dem Wasserbade bis 80° erwärmt und weitere 1¼ Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. In gelben Flocken schied sich das Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Toluol den konstanten Zers.-Pkt. 235° zeigt. Ausbeute 0.82 g = 82% d. Th.

0.1385 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃ (228). Ber. C 73.7, H 5.3. Gef. C 73.3, H 5.5.

5-8-Tetrahydro-2-acetoxy-anthrachinon: 2 g 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon wurden in 25 ccm Eisessig unter Rückflußkühlung gelöst, mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid und 15 g Natriumacetat versetzt und 30 Min. im Sieden erhalten. Dann wurde die Lösung in 400 ccm Wasser gegossen und 6 Stdn. stehengelassen. Die ausgefällte, nur schwach gelbliche Substanz wurde abfiltriert und aus Äthanol mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 120°.

3.920 mg Sbst.: 10.155 mg CO₂, 1.83 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄ (270). Ber. C 71.1, H 5.2. Gef. C 70.7, H 5.2.

Acetylierung von 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon bei gleichzeitiger Reduktion mit Zink und Eisessig: 0.7 g 5-8-Tetrahydro-2-oxy-anthrachinon wurden mit 0.3 g Zink und 30 ccm Eisessig 10 Min. unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wurden 5 g Natriumacetat und 80 ccm Essigsäure-anhydrid zugegeben und die Lösung nach 1-stdg. Sieden in 300 ccm Wasser gegossen. Nach 6 Stdn. wurde die ausgefällte Substanz abfiltriert, und durch Kochen mit Tierkohle in alkohol. Lösung eine schwach violett fluoreszierende Verunreinigung beseitigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol zeigte die rein weiße Substanz den konstanten Schmp. 234°.

4.791 mg Sbst.: 11.870 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₇ (426). Ber. C 67.6, H 6.1. Gef. C 67.6, H 6.1.

II. Total- und partial-hydrierte 1-Oxy-anthrachinone.

1) 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon.

Zu 20 g 1-Amino-anthrachinon wurden 60 ccm 0.5-proz. kolloider Platin-Lösung, enthaltend 0.3 g Platin, gegeben. Dann wurden 0.8 g Gelatine in 100 ccm Wasser mit 12 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (entsprechend 1.2 g Platin) versetzt und erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde diese Lösung mit 25 ccm konz. Salzsäure, 40 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig zur Substanz gegeben und mit 33 ccm Wasser auf 300 ccm Flüssigkeit aufgefüllt. Die für 5 Mol. Wasserstoff berechnete Menge von 10.91 war bei 70° und 3 Atm. Überdruck nach 5 Stdn. aufgenommen. Unter demselben Wasserstoff-Druck wurde noch 5 Stdn. bei 70° geschüttelt, um die Hydrolyse zu vervollständigen. Nach dem Erkalten wurde die Substanz mit dem ausgefallenen Platin abfiltriert und im Soxhlet-Apparat mit Äthanol extrahiert. Durch Einengen der gelb ablaufenden Lösung ließ sich eine Substanz isolieren, die, abwechselnd aus Äthanol und Methanol unkrystallisiert, den konstanten Schmp. 224–225° zeigte. Ausbeute 78% d. Th.

0.2058 g Sbst.: 0.5461 g CO₂, 0.1303 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₃ (232). Ber. C 72.4, H 6.9. Gef. C 72.4, H 7.1.

O-Diacetylverbindung des Hexahydro-1-oxy-anthrahydrochinons: 5 g Oktahydro-1-oxy-anthrachinon wurden unter Zusatz von 30 g Natriumacetat und 100 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. im Sieden erhalten und dann in 1 l Eiswasser gegossen. Es schied sich eine schwach rosa gefärbte Substanz ab, die gut aus Äthanol krystallisiert. Sie zeigt den konstanten Schmp. 212°.

0.1534 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₅ (316). Ber. C 68.4, H 6.3. Gef. C 68.5, H 6.2.

Verseifung: 1 g der Diacetylverbindung vom Schmp. 212° wurde mit 100 ccm 0.5-proz. Natriumalkoholat-Lösung 1/2 Stde. im Sieden erhalten. Nach Eingießen der tiefroten Lösung in überschüssige verd. Salzsäure fiel eine gelbe Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol den konstanten Schmp. 224–225° zeigte, und deren Analyse auf Oktahydro-1-oxy-anthrachinon stimmende Werte ergab. Die Substanz gibt keine Schmelzpunkts-Depression mit dem durch direkte

Hydrierung des 1-Amino-anthrachinons erhaltenen 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon.

4.981 mg Sbst.: 13.250 mg CO₂, 3.07 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃ (232). Ber. C 72.4, H 6.9. Gef. C 72.5, H 6.9.

2) 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinhydrone: 0.5 g Oktahydro-1-oxy-anthrachinon wurden in 30 ccm Äthanol gelöst, mit etwas Zinkstaub und 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Sodann wurde diese heiße Lösung zu einer heißen alkohol. Lösung von 0.2 g Oktahydro-1-oxy-anthrachinon zu 75 ccm Alkohol gegeben und im Vakuum-Exsiccator eingeengt. Es fiel eine olivgrüne Substanz aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol zwischen 208 und 223° sinterte.

0.1817 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

C₂₈H₃₄O₈ (466). Ber. C 72.1, H 7.3. Gef. C 71.9, H 7.2.

3) *O*-Diacetylverbindung des 5-8-Tetrahydro-1-oxy-anthrahydrochinons: Zu 20 g 1-Amino-anthrachinon wurde eine Lösung von 12 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (entsprechend 1.2 g Platin) und 1 g Gelatine in 80 ccm Wasser, 60 ccm 0.5-proz. kolloider Platin-Lösung (entspr. 0.3 g Platin), 50 ccm Wasser, 40 ccm Alkohol, 20 ccm Eisessig und 25 ccm konz. Salzsäure gegeben und mit Wasser auf 300 ccm Volumen aufgefüllt. Bei der katalytischen Hydrierung war nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. die für 3 Mol. Wasserstoff berechnete Menge von 6.6 l bei 70° und 3 Atm. Überdruck aufgenommen. Darauf wurde noch 3 Stdn. bei 70° unter Wasserstoff weitergeschüttelt, um die Hydrolyse zu vervollständigen. Das Reaktionsprodukt wurde — wie beim 1-8-Oktahydro-1-oxy-anthrachinon — im Soxhlet-Apparat vom Platin abgetrennt.

Zu 7 g Substanz wurden 40 ccm Eisessig, 1 g Zinkstaub, 40 ccm Essigsäure-anhydrid und 20 g wasserfreies Natriumacetat gegeben und langsam zum Sieden erhitzt, wobei unter heftigem Aufschäumen Reaktion eintrat. Die Lösung wurde noch 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. im Sieden erhalten und dann in 800 ccm Eiswasser gegossen. Es schied sich ein schwach gelblicher fast farbloser Niederschlag ab, der, mehrmals aus Äthanol krystallisiert, den konstanten Schmp. 208° zeigt.

0.1748 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅ (314). Ber. C 68.8, H 5.7. Gef. C 68.7, H 6.1.
