

## 29. Karl Zahn und Heinrich Koch: Zur Kenntnis der katalytischen Reduktion und Hydrierung einiger Oxy-anthrachinone.

Aus d. wissenschaftl. Alizarin-Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst.]  
(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Schon die ersten Bearbeiter des Anthrachinon-Gebietes haben Oxy-anthrachinone mit dem damals gebräuchlichen Reduktions- und Hydrierungsmittel Jodwasserstoff-Phosphor behandelt. Die Reduktionsstufe der Oxy-anthrahydrochinone wird meist nicht gefaßt, es entstehen „Oxy-anthranole“, Verbindungen, die ihren Namen allerdings zu Unrecht tragen, da sie in Wirklichkeit die entsprechenden ketoisomeren Oxy-anthrone sind. Interessant und abweichend ist das Verhalten des Chinizarins. Es liefert unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome zunächst ein beständiges Leuko-Derivat, das Hydrochinizarin. Bei energischerer Einwirkung des Jodwasserstoffs läßt sich nun nicht die Anthranol-Anthron-Stufe fassen, sondern die Reduktion nimmt einen anderen Verlauf: unter Verlust von zwei Sauerstoffatomen entsteht eine Verbindung von der Formel  $C_{14}H_{12}O_2$ , die durch Oxydation in 1-Oxy-anthrachinon übergeht und demgemäß als 1- oder 4-Oxy-9.10-dihydro-anthranol-(9) in der Literatur<sup>1)</sup> verzeichnet wird.

In neuerer Zeit ist dann die katalytische Reduktion der Oxy-anthrachinone Gegenstand von Untersuchungen<sup>2)</sup> gewesen. Aus 1-Oxy-anthrachinon wurde außer Oxy-anthron eine Verbindung  $C_{14}H_{12}O_2$  erhalten, die mithin die gleiche Zusammensetzung zeigt wie das obige Reduktionsprodukt des Chinizarins, auch in ihren chemischen und physikalischen Daten etwa diesem entspricht, aber als Tetrahydro-anthranol-(10)-oxyd-(1.9) formuliert worden ist. Wie wir vergleichend feststellen, handelt es sich in der Tat um ein und dieselbe Verbindung; es blieb zu ermitteln, welche Konstitution ihr eigentlich zukommt. Aus Chinizarin war durch katalytische Reduktion eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_3$  erhalten worden, für die die Struktur eines Tetrahydro-oxo-anthrahydrochinons wahrscheinlich gemacht wurde; demnach hatte der katalytisch angeregte Wasserstoff nur ein Sauerstoffatom aus dem Molekül herausgenommen, das unterschiedliche Verhalten des Chinizarins war aufzuklären.

Wir haben in Fortsetzung einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> über die Reduktion der Acetoxy-anthrachinone das Problem von neuem bearbeitet in der Absicht, neben Oxy-anthronen kern-hydrierte Oxy-anthrachinone darzustellen; dabei hat uns ein näheres Studium zur völligen Aufklärung des Reduktions-Mechanismus geführt, und wir haben die älteren Angaben berichtigt und ergänzt.

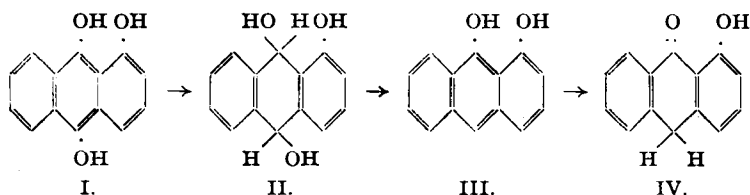
### 1) Katalytische Reduktion von Oxy-anthrachinonen zu Oxy-anthronen.

Aus 1-Oxy-anthrachinon erhielten wir in nahezu quantitativer Ausbeute 1-Oxy-anthron-(9) durch Reduktion bei Temperaturen oberhalb  $170^{\circ}$  unter einem Wasserstoffdruck von 20—80 Atmosphären mit weniger als 0.5% Nickel als Katalysator. Dabei ist natürlich zu bemerken, daß die Menge

1) A. 212, 15 [1882]; B. 35, 2925 [1902]; Beilsteins Handb. 6, 1027 [1923].

2) Dissertat. Hans Wagner u. Lebrecht Cassel, Frankfurt a. M., 1927 u. 1928. Die katalytische Reduktion und Hydrierung des Anthrachinons ist eingehend von J. v. Braun u. O. Bayer (B. 58, 2667 [1925]) sowie von Skita (B. 58; 2685 [1925]; 60, 2524 [1927]) beschrieben worden. 3) B. 67, 2063 [1934].

des Nickels von der „Aktivität“ des jeweiligen Katalysators abhängt. Die ausschließliche Bildung von 1-Oxy-anthron-(9) unter diesen Bedingungen ist auffallend, da mit dem gleichzeitigen Entstehen von kern-hydrierten Produkten zu rechnen war, was in der Tat der Fall ist, wenn die Nickel-Katalyse des Oxy-anthrachinons bei tieferen Temperaturen und mit mehr Nickel durchgeführt wird. Daher kommen wir für den Reduktionsprozeß zu folgender Auffassung: Das primär entstehende thermisch instabile Oxy-anthrahydrochinon (I) wird, sei es durch den bei hoher Temperatur aus den *meso*-Hydroxylen abdissoziierten oder durch den zugeführten katalytisch angeregten Wasserstoff, zum hypothetischen 9.10-Dihydro-1-oxy-anthrahydrochinon (II) hydriert; dieses spaltet dann spontan transannellar Wasser ab, geht in 1-Oxy-anthranol-(9) (III) über, das sich schließlich durch Ketisierung zum 1-Oxy-anthron-(9) (IV) stabilisiert.



Wesentlich für die Entstehung des Oxy-anthrons ist also die Bedingung, daß die Reduktion des Oxy-anthrachinons zum Oxy-anthrahydrochinon erst bei einer so hohen Temperatur einsetzt, bei der Disproportionierung und Wasserabspaltung, aber kein „Abfließen“ des Wasserstoffs in den Seitenkern stattfindet. Man erreicht dies durch Anwendung einer so geringen Menge an Katalysator<sup>4)</sup>, daß sie wohl hinreicht, Oxy-anthrahydrochinon zu bilden, aber nicht dazu ausreicht, eine Kern-Hydrierung desselben oder des entstandenen Oxy-anthrons herbeizuführen.

Wir haben in der geschilderten Weise auch andere Oxy-anthrachinone reduziert. Aus 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon erhält man 1-Oxy-4-methyl-anthron-(9), aus Alizarin und Chrysazin 1.2- und 1.8-Dioxy-anthron-(9). Der Reduktionsmechanismus ist in allen Fällen der gleiche, es bleibt der zu einem  $\alpha$ -Hydroxyl benachbarte Sauerstoff im Molekül erhalten. Es lag nahe, zu untersuchen, wie sich der Reaktionsablauf gestaltet, wenn man die Äther von Oxy-anthrachinonen unter den obigen Bedingungen katalytisch reduziert. Es entstehen auch hier Alkoxy-anthrone, aber zum Unterschied von den freien Oxy-anthrachinonen wird bei ihnen der zur  $\alpha$ -Alkoxy-Gruppe *peri*-ständige Sauerstoff herausgenommen. So liefert 1-Methoxy-anthrachinon das 4-Methoxy-anthron-(9), Alizarin-dimethyläther das 3.4-Dimethoxy-anthron-(9); daraus schließen wir, daß dem Reduktionsprodukt von Chrysazindimethyläther die Konstitution des 4.5-Dimethoxy-anthrons-(9) zugeschrieben werden muß. Analog erhielten wir aus Chinizarin-dimethyläther das bisher gleichfalls unbekannt 1.4-Dimethoxy-anthron-(9). Barnett und Mitarbeiter<sup>5)</sup> hatten schon versucht, dasselbe durch Ringschluß der 2.5-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2') darzustellen, aber ohne Erfolg; ihre Methode, Erwärmen mit 80-proz. Schwefelsäure auf 55°, führte zur Ent-

<sup>4)</sup> Daß Druck- und Temperaturänderungen auf den Verlauf der Reduktion und Hydrierung einen Einfluß ausüben, ist am Beispiel des Anthrachinons von Skita, B. 60, 2524 [1927] erkannt worden.

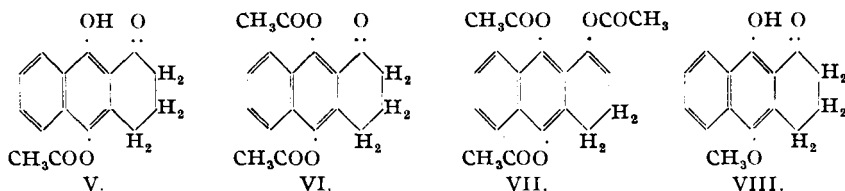
<sup>5)</sup> B. 64, 2188 [1931].

methylierung. Wir finden, daß der Ringschluß glatt gelingt durch Einwirkung von reiner konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; das so dargestellte Dimethoxy-anthron ist mit dem durch katalytische Reduktion erhaltenen identisch.

## 2) Kern-Hydrierung von 1-Oxy-anthrachinon und katalytische Reduktion von Chinizarin.

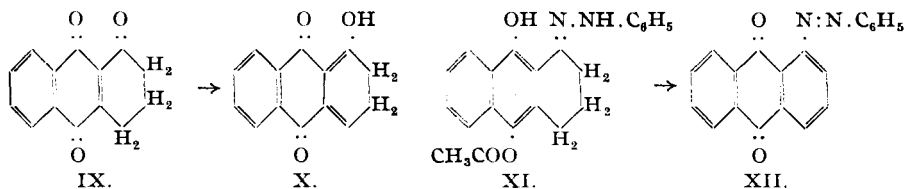
Führt man die katalytische Hydrierung des 1-Oxy-anthrachinons mit 2—3% Nickel bei 100—120° durch, so findet eine Eliminierung von *meso*-Sauerstoff nur in untergeordnetem Maße statt, es werden 4 Wasserstoffatome addiert unter Bildung eines Hydro-Derivates, das auf Grund der nachstehend beschriebenen Reaktionen das 9.10-Dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XX) darstellt.

Die beiden Hydroxylgruppen lassen sich durch Acetylierung und Methylierung nachweisen. Der Ersatz der Hydroxyl-Wasserstoffatome erfolgt stufenweise, bedingt durch die geringere Reaktivität des zum Oxo-Sauerstoff benachbarten Hydroxyls. Durch vorsichtiges Acetylieren mit Anhydrid und Acetat erhält man zunächst die Monoacetyl-Verbindung (V), durch stärkere Einwirkung das Diacetyl-Derivat (VI) und durch langdauerndes Erhitzen unter Enolisierung des Oxo-Sauerstoffs die Triacetyl-Verbindung (VII); mit Dimethylsulfat in wäßrigem Alkali entsteht der Monomethyl-äther (VIII).

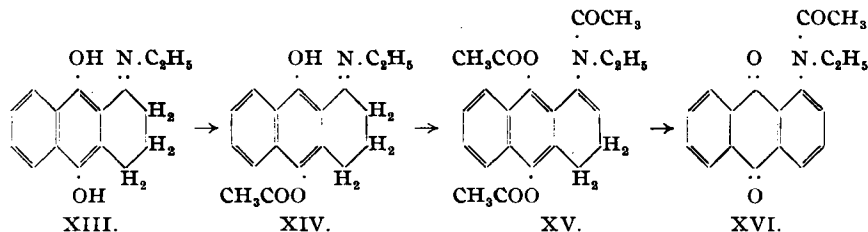


Die *para*-Stellung der Hydroxyle folgt aus dem Verhalten bei gelinder Oxidation mit Bleitetraacetat in Eisessig, es entsteht ein farbloses Chinon, das 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (IX), das leicht wieder zum Ausgangs-Hydrochinon reduzierbar ist. Dieses Chinon läßt sich in ein gelbes Isomeres umlagern, das nicht mehr reduzierbar ist, und das wir aus diesem Grunde als 2.3-Dihydro-1-oxy-anthrachinon (X) ansprechen.

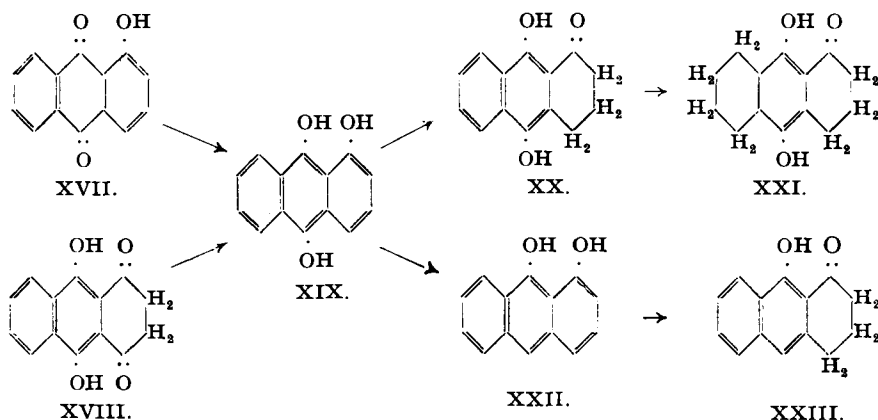
Der Nachweis der Oxo-Gruppe läßt sich mit Phenylhydrazin erbringen. Das Hydrierungsprodukt liefert damit ein Phenylhydrazon, das sich wieder leicht im 10-ständigen Hydroxyl acetylieren läßt zum 9-Oxy-10-acetoxy-1-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XI); dasselbe entsteht auch aus den 3 Acetylverbindungen V—VII, wobei die Acetyl-Gruppen in 1- und 9-Stellung abgespalten werden. Das Phenylhydrazon (XI) ist in wäßrigem Alkali unlöslich, wird von alkoholischem Alkali verseift und mit Luft zu Benzol-azo-1-anthrachinon (XII) dehydriert; dieses gibt, mit Hydro-sulfit in der Wärme reduziert, 1-Amino-anthrachinon.



Der Keton-Charakter der Verbindung (XX) folgt auch aus der Reaktion mit primären Aminen. Das Äthylimin (XIII) bildet ein Monoacetyl- (XIV) und Triacetylderivat (XV); durch Dehydrierung mit Luft in alkalischer Lösung entsteht 1-Äthylamino-anthrachinon, aus XV das *N*-Acetyl-1-äthylamino-anthrachinon (XVI).



Nach alledem dürfte die Konstitution (XX) für bewiesen gelten, auch über die Bildung der Verbindung sind wir im klaren: Das aus 1-Oxy-anthraquinon (XVII) primär entstehende Oxy-anthrahydrochinon (XIX) fällt unter den milderen Bedingungen der Hydrierung keiner Disproportionierung anheim, sondern wird im hydroxyltragenden Seitenkern zugleich hydriert und ketsiert. Die Verbindung XX gleicht in vielen ihrer Reaktionen dem Hydro-chinizarin, dessen Konstitution als 9.10-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XVIII) bewiesen ist, und von dem sie sich nur durch den Mindergehalt eines Oxo-Sauerstoffatoms unterscheidet. Hiernach wird es auch verständlich, warum bei der katalytischen Reduktion von Chinizarin dieses Hydroderivat des 1-Oxy-anthraquinons erhalten wird:



Chinizarin wird in erster Phase zu Hydro-chinizarin reduziert<sup>6)</sup> und dieses an seiner empfindlichsten Stelle, einem der sehr reaktiven *para*-ständigen

<sup>6)</sup> Auffällig ist das Verhalten des Chinizarins gegen katalytisch angeregten Wasserstoff schon insofern, als es unter sehr milden Bedingungen, unter denen beispielsweise Anthraquinon zu Anthrahydrochinon reduziert wird, zunächst unangegriffen bleibt. Der Grund hierfür dürfte in der innerkomplexen Bindung zwischen Hydroxyl-Wasserstoff und Chinon-Sauerstoff zu suchen sein, wodurch letzterer an Affinität verliert und vor dem Angriff des Wasserstoffes vergleichsweise mehr geschützt ist. Erst bei etwas höherer Temperatur setzt dann die Reduktion zu Hydro-chinizarin ein.

Oxo-Sauerstoffatome angegriffen; es erfolgt Herausnahme dieses Sauerstoffs und Ersatz durch Wasserstoff (XVIII—XX), wobei die zwischenzeitliche Bildung von Oxy-anthrahydrochinon, das unter den Bedingungen der Katalyse sofort zu XX hydriert werden würde, dahingestellt sein mag. Der verbleibende Sauerstoff setzt dann der weiteren Reduktion einen erheblich größeren Widerstand entgegen. Bei energischer katalytischer Reduktion von XX erhielten wir ein Gemisch zweier Verbindungen, von denen die eine das 9.10-Dioxy-1-oxo-oktahydro-anthracen (XXI) darstellt, das alle nach der Konstitution zu erwartenden Reaktionen zeigt; die zweite Verbindung ist gewissermaßen das Endprodukt dieser Hydrierung und stellt das bekannte Oktahydro-anthrahydrochinon dar.

### 3) Hydrierung von 1-Oxy-anthron-(9).

Das von C. Liebermann und B. Pleus<sup>7)</sup> aus Chinizarin mittels Jodwasserstoffs erhaltene „Oxyhydroanthranol“ und das von Wagner aus 1-Oxy-anthrachinon durch katalytische Reduktion erhaltene „Tetrahydroanthranol-10-oxyl-(1.9)“ sind ohne Zweifel identisch; aber ebenso besteht kein Zweifel, daß beide Formulierungen unzutreffend sind, weil die Verbindung weder, wie von einem Hydroanthranol zu erwarten, Wasser abspaltet, noch in wäßrigem Alkali leicht löslich ist.

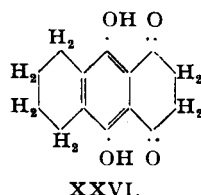
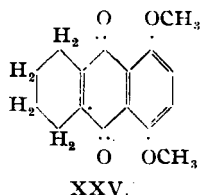
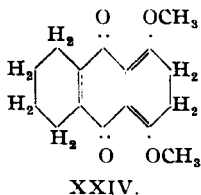
Wir erhielten nun aus 1-Oxy-anthron-(9), dessen Konstitution einwandfrei feststeht, und das sich in Lösung im Gleichgewicht mit seinem Enol XXII befindet, bei der Hydrierung sowohl mit katalytisch angeregtem Wasserstoff als auch mit Jodwasserstoff-Phosphor eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit den früher beschriebenen übereinstimmt, und für die keine andere Formulierung als XXIII möglich ist. Die Verbindung ist nunmehr als 9-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen zu bezeichnen. Alle Reaktionen wie Salzbildung, Fluorescenz und Eisenchloridreaktion, und alle Abkömmlinge, Acetylderivat, Phenylhydrazon und Äthylimin, stehen hiermit in Einklang. Auch über die Bildungsweise aus Chinizarin und 1-Oxy-anthrachinon ist kein Zweifel mehr möglich, der Weg führt unter den gewählten Bedingungen — höhere Temperaturen — über Hydro-chinizarin, Oxy-anthrahydrochinon und Oxy-anthranol hinweg. Der andere noch mögliche Weg über die Verbindung XX kommt nicht in Frage, da sich aus dieser unter vergleichbaren Umständen die Hydroxylgruppe in 10-Stellung nicht eliminieren läßt.

Bei der weiteren Zufuhr von Wasserstoff verhält sich die Verbindung XXIII ebenso wie es oben bei XX beschrieben ist: es entsteht ein Gemisch von 9-Oxy-1-oxo-oktahydro-anthracen und dem bekannten Oktahydro-anthranol.

### 4) Hydrierung der Chinizarin-äther.

Es ist bisher nicht möglich gewesen, weder vom Chinizarin noch von dessen Diacyl-Derivaten ausgehend, über das Hydro-chinizarin hinaus, ohne Sauerstoffverlust zu einem wasserstoffreicheren Chinizarin-hydrid zu gelangen. Immer erfolgt Austritt von Sauerstoff, sei es aus einer *meso*-Stellung, oder aus dem Seitenkern, oder aus beiden zugleich. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Chinizarin-äther der katalytischen Hydrierung unterwirft.

<sup>7)</sup> B. **35**, 2923 [1902]; von den von Pleus beschriebenen Reduktionsprodukten des Chinizarins wurde das 1.4-Dioxy-anthranol als irrüümlich erkannt (B. **67**, 2065 [1934]); das „Hydrochinizarol“ ist als 1.4-Dioxy-hydroanthranol ebenfalls unwahrscheinlich.



Aus 1.4-Dimethoxy-anthrachinon erhielten wir bei vorsichtiger Hydrierung zunächst das früher<sup>8)</sup> von uns mittels Hydrosulfits dargestellte 2.3-Dihydro-Derivat, das nun aber überraschend leicht und glatt, z. B. in Chlorbenzol bei 130<sup>0</sup>, vier weitere Wasserstoffatome aufnimmt und das neue 1.4-Dimethoxy-2.3.5.6.7.8-hexahydro-anthrachinon(XXIV) liefert. Von den 6 Wasserstoffatomen sind die beiden in 2.3-Stellung labil; mit Acetanhydrid-Schwefelsäure entsteht unter enolisierender Acetylierung 1.4-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen; mit Eisen III-chlorid findet partielle Dehydrierung statt; in fast quantitativer Ausbeute entsteht 1.4-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthrachinon (XXV). Dieses bildet mit Eisenchlorid eine in rubinroten Prismen krystallisierende Komplexverbindung, die sich leicht hydrolytisch spalten läßt; durch Reduktionsmittel wie Zinkstaub-Eisessig, Zinnchlorür oder Hydrosulfit wird es glatt in das Hexahydro-Derivat zurückverwandelt. Wird der Hexahydro-chinizarin-äther bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Schwefelsäure behandelt, so löst er sich zunächst mit grüner Farbe, die nach ganz kurzer Zeit in Braunrot übergeht; dabei werden die Äthergruppen verseift, es entsteht quantitativ Hexahydro-chinizarin, das in alkalischer Lösung mittels Luft in 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin<sup>9)</sup> übergeht. Das Hexahydro-chinizarin liefert eine Tetraacetyl Verbindung, ein Bis-phenylhydrazon und ein Tetraoxo-Derivat. Auf Grund dieser Reaktionsweise stellt es ein Tetrahydrid des altbekanntenen Hydro-chinizarins dar und ist als 9.10-Dioxy-1.4-dioxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (XXVI) zu bezeichnen. Mit ihm dürfte die gesuchte höchste Hydrierungsstufe des Chinizarins erreicht sein.

Hrn. Direktor Dr. Kränzlein sind wir für das große Interesse, den HHrn. Dr. Roemer und Dr. Schlichenmaier für gelegentliche Mithilfe an vorliegender Arbeit zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Katalytische Reduktion der Oxy-anthrachinone zu Oxy-anthronen.

Die nachstehend beschriebenen Reduktions- und Hydrierungsversuche wurden in einem liegenden Stahllautoklaven von 800 ccm Inhalt, der mit gut wirkendem Rührwerk — 120 Umdrehungen in der Minute — versehen war, durchgeführt. Als Katalysator verwendeten wir ausschließlich Nickel, das als basisches Carbonat in feinverteilter Form auf Kieselgur als Träger niedergeschlagen, bei Temperaturen von 400—500<sup>0</sup> reduziert und von verhältnismäßig hoher Aktivität war.

<sup>8)</sup> A. 462, 80 [1928].

<sup>9)</sup> B. 64; 1839 [1931].

## 1 Oxy-anthron-(9) (IV).

112 g 1-Oxy-anthrachinon, fein gepulvert, werden in 300 ccm Chlorbenzol suspendiert, mit 0.3 g Nickel in Form des oben erwähnten Katalysators versetzt und im Autoklaven bis zu einem Druck von 50 Atm. mit Wasserstoff aufgefüllt. Beim Anheizen auf 200° steigt der Druck auf 90—93 Atm. an und beginnt dann zu fallen. Man hydriert bei 200—205° und einem Druckabfall von jeweils 100 auf 80 Atm., bis die für 2 Mol. Wasserstoff berechnete Menge aufgenommen ist, was etwa 2 Stdn. erfordert. Unter den gewählten Bedingungen kommt die Reduktion dann zum Stillstand. Nach dem Erkalten trennt man vom Katalysator und treibt aus dem Filtrat das Chlorbenzol mit Wasserdampf über, wobei das Oxy-anthron als braungelbe, körnige Krystallmasse in einer Ausbeute von 100—103 g (95—98% d. Th.) anfällt.

Das Rohprodukt ist von hohem Reinheitsgrad, schmilzt bei 133—135° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol erhält man die Verbindung völlig rein, der Schmelzpunkt liegt dann bei 140—141°; durch Acetylieren mit Anhydrid und Acetat oder mit Acetylchlorid und Pyridin entsteht quantitativ die Acetylverbindung, das 1.9-Diacetoxy-anthracen, fast farblose Prismen, die bei 210—211° schmelzen.

Die Schmelzpunktangabe von 148—149° (A. 420, 119) beruht offenbar auf einem Irrtum.

1.2-Dioxy-anthron-(9): Entsteht aus Alizarin durch katalytische Reduktion in der oben beschriebenen Weise; Schmp. 148—150° (Literatur 149—150°); isomer mit Desoxy-alizarin (Schmp. 208°).

1.8-Dioxy-anthron-(9): Aus Chryszazin dargestellt wie oben; Schmp. 177—179° (Lit. 178—180°), isomer mit 4.5-Dioxy-anthron-(9) vom Schmp. 292—293°.

1-Oxy-4-methyl-anthron-(9): Wird erhalten durch katalytische Reduktion von 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon; die Verbindung schmilzt bei 167—168° und ist isomer mit 1-Methyl-4-oxy-anthron-(9), Schmp. 223—225°, das erhalten wird, wenn man das Acetylderivat des 1-Oxy-4-methyl-anthrachinons (5 g in 150 ccm 70-proz. Essigsäure) mit Hydrosulfit (20 g) bei 65° reduziert.

## 4-Methoxy-anthron-(9).

48 g 1-Methoxy-anthrachinon werden in 200 ccm Chlorbenzol mit 0.2 g Nickel bei 200° unter 100—80 Atm. reduziert. Nach Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff kommt die Reduktion zum Stillstand. Die vom Katalysator abgetrennte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Cyclohexan versetzt; man erhält 35 g orangegelbe verfilzte Nadeln, die ab 139° sintern und bei 142—143° schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit dem früher<sup>3)</sup> durch Methylieren von 4-Oxy-anthron-(9) dargestellten Präparat, dessen Schmelzpunkt damals (132—133°) zu niedrig gefunden wurde. Durch Acetylieren mit Anhydrid-Acetat erhält man schwach gelbe Nadeln von 4-Methoxy-9-acetoxy-anthracen, die bei 130—132° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_3$ . Ber. C 76.6, H 5.3. Gef. C 76.5, H 5.3.

3.4-Dimethoxy-anthron-(9): Durch katalytische Reduktion von 53 g Alizarin-dimethyläther in Chlorbenzol erhält man 34 g feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 148—150°.

4.5-Dimethoxy-anthron-(9): In entspr. Weise aus Chryszazin-dimethyläther dargestellt; lange gelbe Nadeln, die bei 234—236° schmelzen; Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orange, beim Erwärmen blau; Acetylverbindung Schmp. 216°.

1.4-Dimethoxy-anthron-(9).

1) Durch katalytische Reduktion von Chinizarin-dimethyläther: Man reduziert in Chlorbenzol bei 170—180° und arbeitet wie üblich auf. Aus Eisessig erhält man derbe gelbe Krystalle vom Schmp. 140—141°.



Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Orange und schlägt auf Zusatz einer Spur Salpetersäure nach Blau um. Aus der heißen Eisessiglösung des Anthrons scheidet EisenIII-chlorid das entspr. Tetramethoxy-dianthron vom Schmp. 248° ab.

2) Durch Ringschluß von 2.5-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2'): 3 g der Säure werden bei etwa 5° unter Rühren in 20 ccm reine konz. Schwefelsäure eingetragen; die Lösung bleibt etwa 1/2 Stde. bei 15° stehen und wird dann in Wasser eingerührt. Man erhält 2.3 g eines schwach gelben Rohprodukts, das bei 136—138° schmilzt; aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Schmp. 140—141°, identisch mit dem bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Präparat.

1.4-Dimethoxy-9-acetoxy-anthracen: Durch 1-stdg. Erhitzen von Dimethoxy-anthron mit Anhydrid-Acetat dargestellt; aus Methanol hellgelbe Stäbchen, die bei 125—126° schmelzen.



Katalytische Hydrierung von 1-Oxy-anthrachinon.

9.10-Dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XX).

112 g 1-Oxy-anthrachinon werden in 300 ccm Chlorbenzol (oder Butanol) bei Gegenwart von 2—3 g Nickel als Katalysator bei 80—120° unter einem Druck von 70—50 Atm. bis zur Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff hydriert. Aus der heiß filtrierten Lösung erhält man beim Erkalten 70—80 g gelber Krystalle, die zwischen 165—170° schmelzen. Nach dem Umlösen aus Eisessig bildet die Verbindung gelbe Prismen vom Schmp. 170—171°.



Das „Hydrierungsprodukt“ ist in konz. Schwefelsäure orange löslich, ebenso in verd. Natronlauge; wird in die alkalische Lösung in der Wärme Luft eingeleitet, so erfolgt Dehydrierung unter Rückbildung von 1-Oxy-anthrachinon, das durch Ansäuern isoliert werden kann.

Acetylierung des Hydrierungsproduktes.

Monoacetylverbindung, 9-Oxy-10-acetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (V): 2 g des oben beschriebenen Hydrierungsproduktes werden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g Kaliumacetat vorsichtig auf 60° unter zeitweiligem Rühren erwärmt; es erfolgt Abscheidung von hellgelben Prismen, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 149—150° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich und zeigt starke grüne Fluorescenz.

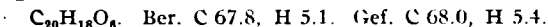


Diacetylverbindung, 9.10-Diacetoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen(VI): Wird erhalten durch 1/2-stdg. Kochen der Anhydrid-Acetat-Lösung in Form farbloser Prismen, die, aus Chlorbenzol umkrystallisiert, den Schmp. 215—216° zeigen. Ziemlich schwer löslich, keine Fluorescenz.





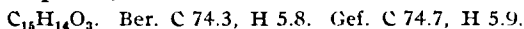
Triacetylverbindung, 1.9.10-Triacetoxy-3.4-dihydro-anthracen (VII): 5 g Hydrierprodukt werden mit 25 ccm Anhydrid und 3 g Kaliumacetat 15 Stdn. zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wird von etwa ausgeschiedener Diacetylverbindung abgetrennt und mit Wasser zersetzt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig, danach aus Chlorbenzol umgelöst. Farblose Prismen, Schmp. 169—170°.



Die Konstitution dieser Triacetylverbindung folgt aus der alkalischen Verseifung und Dehydrierung, die zu 1-Oxy-anthrachinon führt. Die Substanz addiert außerdem als Abkömmling des Anthracen-dihydrids-(3.4) momentan und glatt 2 Atome Brom, in Chlorbenzol-Lösung fällt das in allen Mitteln schwerlösliche Bromid als farbloser krystallinischer Niederschlag an; es zersetzt sich unter Bromwasserstoff-Entwicklung bei 248—250°.

#### Methylierung des Hydrierungsproduktes.

Monomethyläther, 9-Oxy-10-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (VIII): 2 g Hydrierungsprodukt werden in 50 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und mit 5 ccm Dimethylsulfat geschüttelt, der krystalline Niederschlag des Na-Salzes abgesaugt, mit Natronlauge gewaschen und durch Wasser und etwas Essigsäure hydrolysiert. Aus Methanol schöne gelbe Prismen vom Schmp. 94°, die sehr leicht löslich sind.



Der Monomethyläther bildet noch eine Acetylverbindung, farblose Nadeln, die bei 128—129° schmelzen.

Dimethyläther, 9.10-Dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen: Wird erhalten, wenn man das Hydrierungsprodukt in Dichlorbenzol mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester und Natriumcarbonat methyliert. Schwachgefärbte Stäbchen vom Schmp. 116—117°.

#### Oxydation des Hydrierungsproduktes.

1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (IX): 20 g Hydrierungsprodukt, durch Lösen in 100 ccm heißem Eisessig und schnelles Ausrühren in der Kälte in feine Verteilung gebracht, werden mit 40 g Bleitetraacetat versetzt. Die Umwandlung des gelben Ausgangsmaterials in das schwach farbige Chinon vollzieht sich rasch. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Methanol aus und läßt an der Luft trocknen. Ausb. 14 g. Aus der Lauge scheiden sich beim Stehenlassen gelbe Prismen des später beschriebenen Umlagerungsproduktes ab. Das Chinon erhält man durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Chlorbenzol in farblosen Blättchen, die in dickeren Schichten rötlich sind und bei 148—150° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol.



Reduktion des Chinons: 1 g Chinon (IX) wird in 10 ccm Eisessig suspendiert und mit 1 g Hydrosulfit versetzt; bei 40° gibt man tropfenweise Wasser zu, wobei das Chinon mit braungelber Farbe in Lösung geht und die gelben Krystalle des Hydrierungsproduktes erscheinen. Schmelzpunkt und Mischprobe zeigen die Identität.

#### Umlagerung des Chinons (IX) zu 1-Oxy-2.3-dihydro-anthrachinon (X).

1) Werden 2 g Chinon in 10 ccm Chlorbenzol mit 1 ccm Pyridin einige Zeit vorsichtig erwärmt, so krystallisieren 1.7 g schöne glänzende Prismen

aus, die in allen Mitteln ziemlich schwer löslich sind; beim Erhitzen schwärzen sie sich, schmelzen aber im 200° heißen Bade zusammen; mit Hydrosulfit ist die Verbindung nicht mehr reduzierbar, mit Luft in alkalischer Lösung wird sie zu 1-Oxy-anthrachinon dehydriert.

$C_{14}H_{10}O_3$ . Ber. C 74.3, H 4.5. Gef. C 74.4, H 4.7.

2) 5 g Chinon werden in 80 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit einer heißen Lösung von 1 g Kaliumacetat in 20 ccm Anhydrid versetzt. Das Chinon löst sich auf, und bald beginnt die Abscheidung gelber Prismen (2.5 g), die mit den vorher beschriebenen identisch sind. Aus der Anhydrid-Lauge wird durch Zersetzen mit Wasser und zweimaliges Umlösen aus Methanol eine Verbindung erhalten, die nur das 1.1-Diacetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon sein kann. Farblose Nadeln vom Schmp. 175—176°.

$C_{18}H_{16}O_6$ . Ber. C 65.8, H 4.9. Gef. C 65.9, H 5.1.

Disproportionierung des Chinons: Das Chinon (IX) erleidet beim Erhitzen seiner Lösungen Zersetzung, in Eisessig zu 1-Oxy-anthrachinon neben einem schwerlöslichen Dioxy-dianthron, in Anhydrid-Acetat zu 1-Acetoxy-anthrachinon neben dem entsprechenden Diacetoxy-dianthron.

#### Umsetzung des Hydrierungsproduktes XX mit Phenylhydrazin und primären Aminen.

In konz. alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin einige Zeit erhitzt, bildet das Hydrierungsprodukt ein Phenylhydrazon, derbe Krystalle vom Schmp. 128—130°, nicht sehr haltbar; mit Anhydrid-Acetat daraus die nachstehend beschriebene Monoacetylverbindung.

9-Oxy-10-acetoxy-1-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XI): 5 g Acetylverbindung V, 25 ccm Alkohol und 10 g Phenylhydrazin werden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt; beim Erkalten erhält man fast quantitativ schöne gelbe Prismen, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol den Zers.-Pkt. 234° zeigen. Dasselbe Phenylhydrazon entsteht auch aus den Di- und Triacetylderivaten VI und VII.

$C_{22}H_{20}O_3N_2$ . Ber. N 7.8. Gef. N 8.0.

#### Benzol-azo-1-anthrachinon (XII).

Wird das obige Phenylhydrazon mit alkoholischem Alkali verseift und in die Lösung unter Wasserzusatz Luft eingeleitet, so verfärbt sich die anfangs braunrote Lösung über Grün nach Braungelb; es erfolgt Abscheidung schwach farbiger Nadeln der Azoverbindung, die aus Eisessig in bräunlich-gelben Stäbchen kristallisiert. Schmp. 164°.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 76.9, H 3.9, N 9.0. Gef. C 76.7, H 4.0, N 9.1.

Mit Alkali und Hydrosulfit in der Wärme verküpt und ausgeblasen, liefert die Azoverbindung 1-Amino-anthrachinon, nachgewiesen durch Mischprobe und Acetylverbindung.

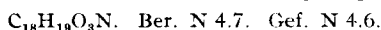
#### 9.10-Dioxy-1-äthylimino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XIII):

5 g Hydrierungsprodukt, 25 ccm Alkohol, 25 ccm 30-proz. wäßrige Äthylamin-Lösung werden 1Stde. zum Sieden erhitzt; es kristallisieren 4.7 g braungelbe Blätter, die aus Chlorbenzol umgelöst werden. Schmp. 198—199°.

$C_{16}H_{17}O_2N$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.2.

Mit wenig Alkohol befeuchtet und mit verd. Natronlauge übergossen, geht die Verbindung mit violetter Farbe in Lösung, die durch Luft in Rot übergeht. Es scheiden sich Nadeln von 1-Äthylamino-anthrachinon vom Schmp. 124° bis 125° ab.

Monoacetylverbindung (XIV): 2 g Äthylimino-Verbindung XIII werden mit 8 ccm Anhydrid und 1 ccm Pyridin vorsichtig erwärmt bis zur Lösung, beim Anreiben und Abkühlen erfolgt Abscheidung gelber Krystalle vom Schmp. 159—160°; die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluorescenz.



Triacetylverbindung (XV): Durch längeres Kochen mit Anhydrid-Pyridin dargestellt; aus Alkohol farblose Prismen, die bei 218—220° schmelzen.



Durch Dehydrierung in alkalischer Lösung erhält man glänzende Blättchen von *N*-Acetyl-1-äthylamino-anthrachinon (XVI), Schmp. 153—154°.

Umsetzung des Hydrierungsproduktes mit *p*-Toluidin.

5 g werden mit 30 g *p*-Toluidin und 2 g Borsäure 4 Stdn. auf 130° bis 140° erwärmt und nach dem Abkühlen auf 80° mit Methanol verdünnt; 5.5 g gelbe Krystalle, die sich ab 200° rot färben und bei 290° geschmolzen sind. Durch Dehydrierung in 50-proz. Methanol bei Gegenwart von etwas Alkali erhält man dunkelrote Krystalle, die, aus Butanol gelöst, bei 156° bis 157° schmelzen und identisch sind mit 1-*p*-Toluidino-anthrachinon.

Erschöpfende Hydrierung des 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthrahydrochinons (XX → XXI).

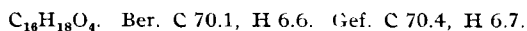
9.10-Dioxy-1-oxo-(1—8)-oktahydro-anthracen (XXI): 42 g Hydrierungsprodukt (XX) werden in 250 ccm Butanol in Gegenwart von 2—3 g Nickel bei 120—130° unter 80—60 Atm. Wasserstoffdruck bis zum Stillstand hydriert. Vom Katalysator wird heiß abgesaugt und das Filtrat auf 150 ccm eingengt. Man erhält ein Gemisch von gelben Rhomben und feinen, fast farblosen Nadeln. Die letzteren werden mit wenig heißem Eisessig herausgelöst und der Rückstand dann aus mehr Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 236° bis 237°.



Dem aus dem ersten Eisessig-Filtrat erhaltenen Gemisch wird nunmehr mit Methanol das gleichzeitig bei der Hydrierung entstandene Oktahydro-anthrahydrochinon vom Schmp. 238—240° entzogen. Dessen Lösung in Methanol gibt beim längeren Erwärmen an der Luft Oktahydro-anthrachinon vom Schmp. 185—186°.

Umsetzungsprodukte des 9.10-Dioxy-1-oxo-(1—8)-oktahydro-anthracens.

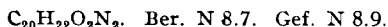
Monoacetylverbindung: Mit Anhydrid und Acetat bei 60° dargestellt; farblose Nadeln, Schmp. 140°.



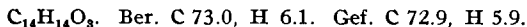
Diacetylverbindung: Durch 1/2-stdg. Kochen dargestellt; farblose Prismen aus Chlorbenzol, Schmp. 215—216°.



Phenylhydrazon: Durch Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol; gelbe Würfel aus Benzol, Schmp. 181—183°.



1-Oxo-(1-8)-oktahydro-anthrachinon: Mit Bleitetraacetat in Eisessig dargestellt, aus Benzol-Cyclohexan umkrystallisiert, schwach rötliche Nadeln, Schmp. 150—152°.



#### Hydrierung des 1-Oxy-anthrone-(9).

##### 9-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (XXIII).

1) Hydrierung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff: 42 g 1-Oxy-anthron-(9) (IV) werden in 300 ccm Butanol mit 2 g Nickel bei 120—130° bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Man saugt heiß ab und engt das Filtrat auf etwa 100 ccm ein. Der beim Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wird zur Reinigung mit wenig Methanol angepastet und mit überschüssiger konz. Natronlauge versetzt; unter gutem Rühren gibt man viel Wasser hinzu. Das unangegriffene Oxy-anthron bleibt mit roter Farbe in Lösung, während sich das Hydro-Derivat in Blättchen abscheidet. Aus Alkohol oder Eisessig hellgelbe Blätter vom Schmp. 99°.

2) Hydrierung mit Jodwasserstoff: 5 g 1-Oxy-anthron-(9) werden mit 5 g rotem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.9) 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand mit Methanol ausgekocht. Die abgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung ebenso behandelt, wie es oben bei dem Rohprodukt der katalytischen Hydrierung beschrieben ist. Gelbe Krystalle vom Schmp. 98—99°. Die genaue Prüfung ergab völlige Identität, ebenso die Identität mit dem aus Chinizarin mittels Jodwasserstoffs erhaltenen Reduktionsprodukt.

Die alkoholische Lösung zeigt starke grüne Fluorescenz und intensive Grünfärbung mit Eisenchlorid; in verd. Natronlauge unlöslich, mit konz. Alkali in wenig Methanol Salzbildung; konz. Schwefelsäure löst orange, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure grünstichig-gelb.

Monoacetylverbindung: Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Anhydrid und Acetat dargestellt, aus Benzol umgclöst, farblose Krystalle vom Schmp. 140—141°. (Liebermann, Pleus 136—138°, Wagner 140—142°.)

Diacetylverbindung, 1.9-Diacetoxy-3.4-dihydro-anthracen: Durch 10-stdg. Kochen mit Anhydrid und Acetat; aus Chlorbenzol farblose Würfel, Schmp. 189—190°<sup>10)</sup>.

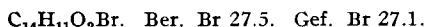


In Chlorbenzol wird Brom momentan entfärbt unter Bildung eines leichtlöslichen Additionsproduktes.

Phenylhydrazon: Gelbe Prismen vom Schmp. 169—170° (Wagner 168°).

Äthylimino-Derivat: Mit wäßrig-alkohol. Äthylaminlösung dargestellt, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 172° (Liebermann 172°).

Monobrom-Derivat: Zu einer Lösung von 2.1 g der Verbindung (XXIII) in 100 ccm Alkohol gibt man 1.6 g Brom, es tritt sofort Entfärbung ein und Abscheidung fast farbloser Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert werden und bei 138—139° schmelzen.

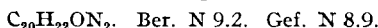


<sup>10)</sup> Die von Pleus, B. 35, 2925 [1902], beschriebene Diacetylverbindung vom Schmp. 84—85° dürfte kein reines Produkt gewesen sein.

## Erschöpfende Hydrierung des 1-Oxy-anthrone-(9).

Gemisch aus 1-Oxo-(1-8)-oktahydro-anthranol und (1-8)-Oktahydro-anthranol.

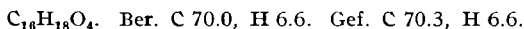
42 g 1-Oxy-anthron-(9) werden in 300 ccm Butanol mit 3 g Nickel bei 120—130° unter 70—50 Atm. bis zur Aufnahme von etwa 3 Mol. Wasserstoff hydriert. Heiß vom Katalysator abgetrennt, wird das Butanol im Vak. fast restlos abdestilliert und das hinterbleibende Öl in 60 ccm Methanol heiß aufgenommen. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt wird aus wenig Eisessig umgelöst und schmilzt dann bei 104—105°. Der Schmelzpunkt ändert sich bei nochmaligem Umlösen nicht, trotzdem ist die Substanz nicht einheitlich, sondern stellt ein Gemisch der oben genannten Verbindungen dar. Zur Trennung wird das Oxo-Derivat in sein Phenylhydrazon übergeführt und das Oktahydro-anthranol im Filtrat als Benzoylverbindung nachgewiesen. 2 g Substanz werden mit der doppelten Menge Phenylhydrazin in 10 ccm Alkohol 6 Stdn. gekocht und dann mit 20 ccm Alkohol verdünnt. Beim Erkalten scheiden sich 1.4 g fast farblose Krystalle ab, die aus Benzol umgelöst werden. Schmp. 174—175°.



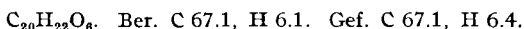
Das alkoholische Filtrat wird mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert; die ausgeschiedenen Flocken, mit 4 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10-proz. Natronlauge geschüttelt, ergaben ein Benzoylderivat, das nach 2-maligem Umlösen aus Eisessig bei 127—128° schmilzt und mit einem Vergleichspräparat des Benzoyl-oktahydro-anthranols identisch ist.

## Hydrierung der Chinizarin-äther.

1.4-Dimethoxy-2.3.5.6.7.8-hexahydro-anthrachinon (XXIV): 134 g Chinizarin-dimethyläther werden in 300 ccm Chlorbenzol bei Gegenwart von 3 g Nickel bei 80—120° unter 60—40 Atm. bis zur Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff hydriert. Man saugt heiß ab und engt das Filtrat stark ein. Der entstandene Hexahydro-chinizarinäther scheidet sich in derben, gelbbraunen Blättern vom Schmp. 153—155° ab. Ausb. 115 g. Aus Eisessig umgelöst, Schmp. 156°; in feiner Verteilung farblose Blättchen.



1.4-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen: In Essigsäure-anhydrid mit wenig konz. Schwefelsäure dargestellt; farblose Krystalle vom Schmp. 220—222°.



1.4-Diäthoxy-2.3.5.6.7.8-hexahydro-anthrachinon: Aus Chinizarin-diäthyläther durch Hydrierung in derselben Weise wie beim Dimethyläther beschrieben. Nadeln aus Eisessig oder Benzol, Schmp. 142—143°.

1.4-Diäthoxy-9.10-diacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen: Mit Acetanhydrid-Schwefelsäure, farblose Krystalle vom Schmp. 187—188°.

## Dehydrierung der Hexahydro-chinizarin-äther zu Tetrahydro-chinizarin-äthern.

1.4-Dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthrachinon (XXV): 5 g Hexahydro-chinizarin-dimethyläther (XXIV) werden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst und durch Ausschütteln in feine Verteilung gebracht; zu der Suspension gibt man 30 ccm einer wäßrigen Lösung von EisenIII-chlorid (1:1) hinzu. Bei gelinder Wärme erfolgt Lösung, dann Abscheidung von rubinroten Krystallen einer Eisenchlorid-Komplexverbindung, die sich auf Zugabe von Wasser zerlegt und in Lösung geht. Man versetzt in der Hitze

mit 150 ccm Wasser und läßt krystallisieren. Ausb. 4.2 g = 85% d. Th. Orangegelbe Nadeln oder Prismen aus Methanol oder Benzol, Schmp. 153°.

$C_{16}H_{16}O_4$ . Ber. C 70.5, H 5.9. Gef. C 70.3, H 5.8.

Die Verbindung ist leicht löslich; in wenig Eisessig bildet sie mit konz.  $FeCl_3$ -Lösung in der Wärme eine rote, der Hexahydro-äther eine in dunkelgrünen Prismen krystallisierende Komplexverbindung. In Eisessig mit Zinkstaub oder mit Hydrosulfit erfolgt Reduktion des Tetrahydro-äthers zum Hexahydro-äther.

1.4-Diäthoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthrachinon. Aus dem Hexahydro-chinizarin-diäthyläther in Eisessig mit EisenIII-chlorid in entspr. Weise dargestellt; aus Alkohol orange Prismen vom Schmp. 129—131°.

#### Verseifung der Hexahydro-chinizarin-äther zu Hexahydro-chinizarin.

9.10-Dioxy-1.4-dioxo-(1—8)-oktahydro-anthracen (XXVI): 137 g 1.4-Dimethoxy-2.3.5.6.7.8-hexahydro-anthrachinon (XXIV) werden unter Rühren bei 5—10° in 700 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen; die anfangs grüne Lösungsfarbe geht allmählich in Braunrot über. Nach 1 Stde. läßt man 1500 ccm Wasser langsam zutropfen, wobei die Temperatur auf 40—50° ansteigt. Es scheidet sich das entstandene Hexahydro-chinizarin in quantitativer Ausbeute als fast farblose Nadeln ab. Schmp. 168° bis 169°. Die Verbindung ist nahezu rein, Umlösen aus Chlorbenzol erhöht den Schmelzpunkt auf 169—170°. Dieselbe Verbindung entsteht durch Verseifung des Hexahydro-chinizarin-diäthyläthers.

$C_{14}H_{14}O_4$ . Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.7, H 5.9.

Das Hexahydro-chinizarin kann gleichwohl als Tetrahydrozid des Hydro-naphthazarins angesehen werden, in seinem chemischen Verhalten steht es gewissermaßen zwischen beiden. Seine gelbe Lösung in verd. Alkali ist weniger autoxydabel als Hydro-naphthazarin, aber empfindlicher als Hydro-chinizarin. Durch Dehydrierung mit Luft geht die gelbe Farbe schnell in Blauviolett über, und beim Ansäuern erhält man 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin, rote Nadeln vom Schmp. 156—157°, identisch mit einem durch Synthese aus 1.4-Dioxy-tetralin und Maleinsäureanhydrid dargestellten Präparat<sup>9)</sup>. Anhydrid-Schwefelsäure liefert daraus die Diacetylverbindung, das 1.4-Diacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthrachinon, gelbe Würfel vom Schmp. 205—206°.

#### 1.4.9.10-Tetraoxo-(1—8)-oktahydro-anthracen.

2.5 g Hexahydro-chinizarin werden in feiner Verteilung in 12 ccm Eisessig mit 4.7 g Bleitetraacetat oxydiert. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt (2 g) wird nach kurzer Zeit abgesaugt und mit Methanol gewaschen; Schmp. unscharf gegen 155°. Mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure entsteht unter enolisierender Acetylierung Diacetyl-1.5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin vom Schmp. 205—206°.

#### 9.10-Dioxy-1.4-bis-phenylhydrazono-(1—8)-oktahydro-anthracen.

5 g Hexahydro-chinizarin werden in 20 ccm Alkohol mit 10 ccm Phenylhydrazin 2½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon während des Kochens

scheidet sich das Phenylhydrazon in gelben Krystallen aus. Nadeln aus Chlorbenzol, Schmp. 235°.



#### 1.4.9.10-Tetraacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen.

1) Durch enolisierende Acetylierung von Hexahydro-chinizarin: Man erhitzt 4 g mit 20 ccm Anhydrid und 2 g Acetat  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß und verdünnt mit 10 ccm Eisessig. Farblose Krystalle aus Eisessig, Schmp. 222° bis 223°.



2) Aus Diacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin durch Reduktion und anschließende Acetylierung: Während Diacetyl-chinizarin mit Hydrosulfit in verd. Essigsäure zur Anthron-Stufe reduziert wird, bleibt beim Tetrahydro-Derivat die Reduktion mit der Bildung des Hydrochinons stehen. Man erhält farblose Nadeln, die leicht löslich sind und aus Methanol umkrystallisiert werden. Schmp. 182—183°. Diese Verbindung liefert, mit Anhydrid-Acetat erhitzt, das oben beschriebene Tetraacetyl-Derivat.

### 30. Arthur Serini und Willy Logemann: Über das Equilin und seine Hydrierung.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-A.-G., Berlin]  
(Eingegangen am 14. Dezember 1937.)

Im Stutenharn wurden von A. Girard, G. Sandulesco, A. Fridenson und J. J. Rutgers<sup>1)</sup> die Dehydrierungsprodukte des Oestrone, das Equilin und das Equilenin, aufgefunden. Die Autoren machten die interessante Feststellung, daß zu Beginn der Trächtigkeit das Oestron vorherrscht und daß in deren weiterem Verlauf die Menge an Equilin zunimmt. Erst gegen Ende der Trächtigkeit tritt das Equilenin im Harn auf.

In vitro konnte der Übergang von Oestron in Equilin noch nicht nachgeahmt werden. Dagegen geht das Equilin unter der Einwirkung von Katalysatoren, wie Palladium, sehr leicht in Equilenin über, wie W. Dirscherl und F. Hanusch<sup>2)</sup> gezeigt haben. Sie weisen auf die Übereinstimmung ihrer Versuche mit der leichten Dehydrierbarkeit des 1.2-Dihydro-naphthalins hin, das in Gegenwart von Palladium ein Gemisch von Tetrahydro-naphthalin und Naphthalin ergibt, wie zuerst H. Wieland gefunden hat<sup>3)</sup>.

Der umgekehrte Vorgang, die Hydrierung, wurde kürzlich von A. Windaus und M. Deppe<sup>4)</sup> an einer dem Equilenin entsprechenden Modellsubstanz, nämlich dem Tetradehydro-neoergosterin, eingehend untersucht; die Autoren fanden, daß hierbei zunächst der Ring I hydriert wird; danach ist es unwahrscheinlich, daß bei der Hydrierung des Equilenins Oestron gebildet wird.

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 909, 1020 [1932]; **195**, 981 [1932]; **196**, 137 [1933]; Bull. Soc. Chim. biol. **15**, 589 [1933].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **236**, 139 [1935]; **233**, 13 [1935].

<sup>3)</sup> B. **45**, 484 [1912].

<sup>4)</sup> B. **70**, 76 [1937].