

## 176. Hans Brockmann und Alfons Dorlars: *Synthese hypericinähnlicher Oxy-meso-naphthodianthrone, II. Mitteilung\**)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 31. Mai 1952)

Die 2.2'- und 3.3'-Dimethyl-Derivate des 4.4'-Dioxy-helianthrons und 4.4'-Dioxy-*meso*-naphthodianthrons wurden dargestellt. Die sterische Hinderung der 2.2'-Methylgruppen wirkt in den meisten Lösungsmitteln schwach bathochrom. Aus den Eigenschaften der neuen Verbindungen läßt sich schließen, daß die — verglichen mit 4.5.4'.5'-Tetraoxy-*meso*-naphthodianthron — langwelligere Absorption und größere Löslichkeit des Hypericins hauptsächlich durch dessen 2.2'-Methylgruppen bedingt ist.

Das blaue 2.2'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthron (I) hat, wie kürzlich gezeigt wurde<sup>1)</sup>, erheblich kurzwelligere Absorptionsbanden als *meso*-Naphthodianthron (Ia); 3.3'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthron und 4.4'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthron dagegen absorbieren, wie es bei methylierten Aromaten die Regel ist, etwas langwelliger als der Stammkohlenwasserstoff Ia. Der hypsochrome Einfluß der 2.2'-Methylgruppen in I ist auf ihre sterische Behinderung zurückzuführen<sup>1)</sup>, die ihre Einstellung in die Ringebene unmöglich macht und daher eine gewisse Verdrehung der substituierten Ringe zur Folge hat, u. W. das erste Beispiel für einen S-Effekt<sup>2)</sup> bei einem hochkondensierten Ringsystem.

2.2'-Dimethyl-*meso*-naphthodianthron (I) ist der Stammkohlenwasserstoff der roten, photodynamisch wirksamen Pflanzenfarbstoffe Hypericin<sup>3)</sup> und Fagopyrin<sup>4)</sup>. Im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung des Hypericins, das durch Arbeiten unseres Institutes als 4.5.7.4'.5'.7'-Hexaoxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (X) erkannt wurde<sup>5)</sup>, haben wir untersucht, wie sich die sterische Hinderung von 2.2'-Methylgruppen spektroskopisch bei den von I abgeleiteten Oxy-*meso*-naphthodianthronen auswirkt.

Oxy-methyl-*meso*-naphthodianthrone waren ebenso wie die ihnen nahestehenden Oxy-methyl-helianthrone noch nicht bekannt. Da ihre Synthese um so schwieriger ist, je mehr Oxygruppen sie enthalten, wählten wir für unseren Zweck als einfacher gebauten Vertreter das 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III). Seine Methyl- und Oxygruppen

\* I. Mitteil.: H. Brockmann, R. Neeff u. E. Mühlmann, B. 83, 467 [1950].

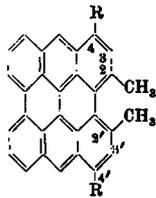
<sup>1)</sup> H. Brockmann u. R. Randebroek, B. 84, 533 [1951].

<sup>2)</sup> Als S-Effekt bezeichnet man den bald bathochromen, bald hypsochromen Einfluß von Substituenten, die durch ihre Raumerfüllung einen ebenen Bau der Molekel unmöglich machen; vergl. R. N. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 2127 [1945]; L. N. Ferguson, Chem. Abstr. 43, 419 [1948]. Über Zusammenhänge zwischen ebenem Bau organ. Verbindungen und ihrer Lichtabsorption vergl. Chr. Wiegand u. E. Merkel, Med. u. Chem. 3, 320 [1936], 4, 585 [1942]; A. 550, 175 [1942], 557, 242 [1947]; Naturwiss. 34, 122 [1947].

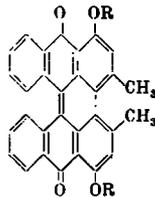
<sup>3)</sup> H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. 553, 1 [1942].

<sup>4)</sup> H. Brockmann, E. Weber u. G. Pampus, A. 575, 53 [1952].

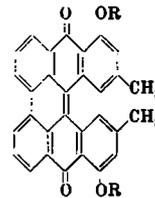
<sup>5)</sup> H. Brockmann, E. F. v. Falkenhausen, R. Neeff, A. Dorlars u. G. Budde, B. 84, 865 [1951].



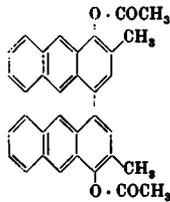
I: R - H  
 Ia: R - H; H statt CH<sub>3</sub>  
 Ib: R - O · COCH<sub>3</sub>  
 Id: R - O · COCH<sub>3</sub>; H statt CH<sub>3</sub>



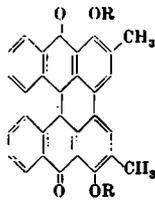
II: R - H  
 IIa: R - H; H statt CH<sub>3</sub>  
 IIc: R - CH<sub>3</sub>



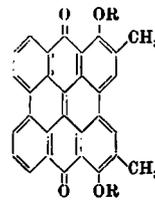
III: R - H  
 IIIa: R - H; H statt CH<sub>3</sub>  
 IIIc: R - CH<sub>3</sub>



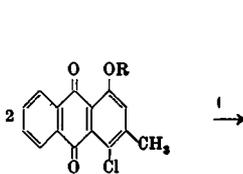
Ie



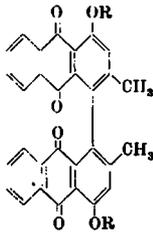
IIb: R - H  
 IIId: R - CH<sub>3</sub>



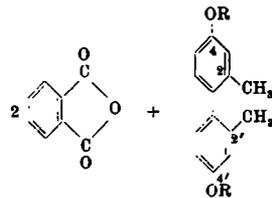
IIIb: R - H  
 IIIId: R - CH<sub>3</sub>



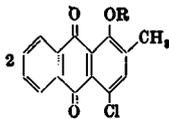
IV: R - H  
 IVb: R - CH<sub>3</sub>



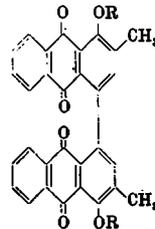
V: R - H  
 Va: R - H; H statt CH<sub>3</sub>  
 Vc: R - CH<sub>3</sub>



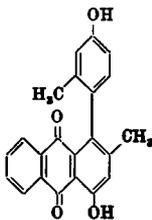
VI: R - H VIb: R - CH<sub>3</sub>  
 VIa: R - H, H statt CH<sub>3</sub>



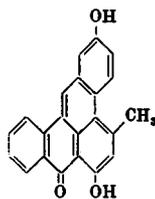
IVa: R - H  
 IVc: R - CH<sub>3</sub>



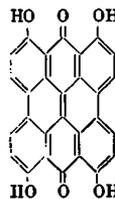
Vb: R - H  
 Vd: R - CH<sub>3</sub>



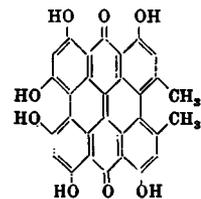
VII



VIII



IX



X

haben die gleiche Stellung wie die beiden Methylgruppen des Hypericins und zwei seiner Hydroxyle, d. h. die substituierte Hälfte von III hat den gleichen Bau wie die eine Hälfte der Hypericinmolekel. Um in der neu darzustellenden Verbindung III einen S-Effekt der 2.2'-Methylgruppen erkennen zu können, mußte sie mit einem Dimethyl-Derivat des 4.4'-Dioxy-*meso*-naphthodianthrons (IIIa) verglichen werden, dessen Methylgruppen sich ungehindert in die Ebene des Ringsystems einstellen können. Als solches wurde das 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III b) aufgebaut. Die als dritte Vergleichsubstanz erforderliche Stammverbindung von III und III b, das 4.4'-Dioxy-*meso*-naphthodianthron (IIIa) war schon bekannt<sup>6)</sup>.

### I.) Die Synthese der methylierten 4.4'-Dioxy-*meso*-naphthodianthrone

Der Aufbau von III und III b wurde nach dem Vorbild der Helianthron-Synthese von R. Scholl<sup>7)</sup> durchgeführt. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthrons (III) diente 4-Chlor-1-oxy-3-methyl-anthrachinon (IV)<sup>8)</sup>, das, um Komplikationen beim weiteren Verlauf der Synthese zu vermeiden, zunächst mit Dimethylsulfat in den noch nicht beschriebenen, in gelben Nadeln vom Schmp. 160 bis 161° kristallisierenden Methyläther IV b umgewandelt wurde. Dieser konnte durch eine in siedendem Naphthalin durchgeführte Ullmann-Reaktion mit 40-proz. Ausbeute in das bisher unbekannte, in gelben Nadeln vom Schmp. 322–324° kristallisierende 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V c) übergeführt werden. Als Nebenprodukt entstand in 30-proz. Ausbeute 1-Methoxy-3-methyl-anthrachinon<sup>9)</sup>.

Der durch Reduktion mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure durchgeführte Ringschluß von V c zum 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II c) verlief glatt. II c kristallisiert in derben, ziegelroten Nadeln vom Schmp. 360° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Beim Belichten dieser Lösung bildete sich unter Farbumschlag nach Rot das 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III c), das beim Erhitzen i. Hochvak. in gelben Nadeln sublimierte.

Die Entmethylierung von II c zum 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II) gelang leicht durch Erhitzen mit Pyridiniumchlorid<sup>10)</sup>. II kristallisiert in braunroten Nadeln und ist in seinen Eigenschaften dem 4.4'-Dioxy-helianthron (IIa) ähnlich. Mit dem gleichen Reagens läßt sich III c zum 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III) entmethylieren, wobei allerdings die Umsetzung durch die geringe Löslichkeit von III c

<sup>6)</sup> R. Scholl u. Chr. Seer, B. 44, 1098 [1911].

<sup>7)</sup> R. Scholl u. J. Mansfeld, B. 40, 1691 [1907], 43, 1741 [1910].

<sup>8)</sup> F. Ullmann u. W. Schmidt, B. 52, 2098 [1919].

<sup>9)</sup> Die Entstehung dieser Verbindung spricht für einen Radikalmechanismus der Ullmann-Reaktion. Führt man die Ullmann-Reaktion mit IV b ohne Lösungsmittel durch, so beträgt die Ausbeute an V c nur etwa 10% d. Theorie.

<sup>10)</sup> V. Prey, B. 74, 1219 [1941], 75, 350, 445 [1942].

erschwert wird. Besser gewinnt man III durch photochemische Cyclisierung des Helianthrons (II) in konz. Schwefelsäure. In organischen Lösungsmitteln verläuft diese Reaktion ebenso wie bei IIa und beim 3.4.3'.4'-Tetraoxy-helianthron sehr langsam, während Helianthron selbst schnell in Naphthodianthron übergeht. Die reaktionshemmende Wirkung der Oxygruppen wird durch Acetylierung aufgehoben<sup>11)</sup>, die Acetate der genannten Oxyhelianthrone cyclisieren sich beim Belichten in organischen Lösungsmitteln schnell zu den entsprechenden Naphthodianthronen. Mit guter Ausbeute läßt sich infolgedessen III auch dadurch bereiten, daß II in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert und die Reaktionslösung belichtet wird. Das dabei in gelben Nadeln ausfallende Diacetat von III wird in konz. Schwefelsäure leicht zu III verseift, das i. Hochvak. in roten Nadeln sublimiert.

Vorteilhaft ist es, die Entmethylierung mit Pyridiniumchlorid schon beim 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vc) vorzunehmen. Das so in guter Ausbeute entstehende, noch nicht beschriebene 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V) kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 330–331°, ist i. Vak. sublimierbar und läßt sich durch Reduktion mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure leicht zum Helianthron (II) cyclisieren.

Für die Synthese des 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthrons (IIIb) wurde der gleiche Weg benutzt wie für den Aufbau der 2.2'-Dimethyl-Verbindung III.

Das als Ausgangsmaterial erforderliche 4-Chlor-1-oxy-2-methyl-anthrachinon (IVa) ist von H. Waldmann und P. Sellner<sup>12)</sup> durch Kondensation von 5-Chlor-2-oxy-toluol (*p*-Chlor-*o*-kresol) mit Phthalsäureanhydrid dargestellt worden, und zwar unter Bedingungen, bei denen das zunächst gebildete Benzoylbenzoesäure-Derivat sogleich zum Anthrachinon IVa cyclisiert wird. Da uns die hierbei erhaltenen Ausbeuten nicht genügten, haben wir unter milderer Bedingungen, nämlich bei 130° in Tetrachloräthan, zunächst *p*-Chlor-*o*-kresol und Phthalsäureanhydrid mit 66-proz. Ausbeute zur 2-[5-Chlor-2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure (farblose Nadeln vom Schmp. 173–175°) umgesetzt und diese mit konz. Schwefelsäure in 87-proz. Ausbeute zum Anthrachinon IVa cyclisiert. Die Methylierung dieser Verbindung mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton lieferte mit 75-proz. Ausbeute 4-Chlor-1-methoxy-2-methyl-anthrachinon (IVc), das in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 163° kristallisierte. IVc und die im weiteren Verlauf der Synthese daraus gewonnenen Verbindungen sind noch nicht beschrieben worden.

Durch Umsetzen von IVc mit Kupferpulver in siedendem Naphthalin erhielten wir das in gelben Prismen vom Schmp. 346–348° kristallisierende 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vd). Die Ausbeute war um 60% d.Th. höher als beim isomeren Vc. Entmethylierung von Vd mit Pyridiniumchlorid führte zum 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vb) (orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 325°).

Vb und Vd wurden mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure in die Helianthrone IIb bzw. IID übergeführt. 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IID) kristallisiert in gelben Nadeln, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IIb) in dunkelroten, grün-glänzenden Prismen, die bis 400°, ohne zu schmelzen, erhitzt werden können. Beim Belichten in konz. Schwefelsäure entstand aus IID das 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron (IIId), das i. Hochvak. sublimiert leuchtend rote Nadeln bildet. 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron (IIIb) erhält man aus IIId durch

<sup>11)</sup> H. Brockmann, E. Lindemann, K. H. Ritter u. F. Lepke, B. 83, 585 [1950].

<sup>12)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 150, 145 [1938].

Entmethylieren mit Pyridiniumchlorid, oder besser, wie bei III beschrieben, über das Acetat, das durch Acetylieren von IIIb und Belichten der Reaktionslösung gewonnen werden kann.

Die Synthese des 4.4'-Dioxy-helianthrons (IIa) und des 4.4'-Dioxy-meso-naphthodianthrons (IIIa) ist zuerst R. Scholl und Chr. Seer<sup>6)</sup> gelungen. Sie haben dabei das Zwischenprodukt Va, nicht wie bei den eben geschilderten Versuchen, durch Verknüpfung von zwei Anthrachinonyl-Resten, sondern durch Kondensation von 4.4'-Dioxy-diphenyl (VIa) mit Phthalsäureanhydrid dargestellt. Die Verbindungsstelle der beiden Anthrachinonyl-Reste ist hier also schon in VIa vorgebildet.

Da uns daran lag, bei unseren Synthesen hypericinähnlicher Oxy-meso-naphthodianthrone gleichzeitig auch Erfahrungen für eine Synthese des Hypericins zu sammeln, haben wir untersucht, ob sich das Verfahren von Scholl und Seer auch zum Aufbau von 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V) und von Hexaoxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonylen-(1.1') eignet.

Das als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von V erforderliche 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyl (VI) (*m*-Dikresol) ist zuerst von G. Schultz und G. Rohde<sup>13)</sup> durch Verkochen von diazotiertem 4.4'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenyl (*m*-Tolidin) hergestellt worden, wobei die Ausbeute gering war. Der Vorschrift dieser Autoren folgend erhielten wir ein asphaltähnliches Reaktionsprodukt. Versuche, daraus nach Methylierung den Dimethyläther von VI chromatographisch abzutrennen, waren vergeblich.

Um die Teerbildung während des Verkochens hintanzuhalten, schien es ratsam, in großer Verdünnung zu arbeiten. Tatsächlich erhielten wir dabei und bei Verwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure das Dikresol VI in 90-proz. Ausbeute. Es kristallisierte aus Benzol mit 1 bzw. 2 Moll. Lösungsmittel und schmolz bei 118°<sup>13)</sup>. Mit Dimethylsulfat verwandelten wir es in das noch nicht beschriebene, farblose Kristalle vom Schmp. 52° bildende 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-diphenyl (VIb).

Durch Kondensation von VI mit Phthalsäureanhydrid nach der zur Darstellung von Va angewandten Back-Methode<sup>8)</sup> erhielten wir neben größeren Mengen an Phthaloylsäuren das oben beschriebene Dianthrachinonyl V in 35-proz. Ausbeute. Die gleiche Verbindung entstand, als an Stelle der Verbindung VI ihr Methyläther VIb verwendet wurde. Besser als das Back-Verfahren bewährte sich die Umsetzung von VI mit Phthalsäureanhydrid in der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze. Die Ausbeute an V betrug beim Erhitzen auf 185° 60–65 % d. Theorie.

Versuche, bei niedrigerer Temperatur hatten folgendes Ergebnis: bei 130° und ½stdg. Reaktionsdauer entstand ein gelbes Produkt, das sich zum größten Teil in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung löste. Der gelöste Anteil bestand aus Mono- und Diphtaloylsäuren. Der unlösliche Rückstand, ein hellbraunes Pulver, lieferte beim Erhitzen i. Vak. ein in gelben Nadeln kristallisierendes Sublimat vom Schmp. 284°. Der unter den angewandten Bedingungen nicht sublimierte Anteil wurde als 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V) identifiziert.

Das gelbe Sublimat vom Schmp. 284° löste sich in alkoholischer Lauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gab in Natronlauge suspendiert mit Natriumdithionit eine rote Küpe, aus der beim Einleiten von Luft wieder das Ausgangsprodukt ausfiel. Da die gelbe Acetanhydrid-Lösung des Sublimates beim Erwärmen mit Pyroboracetat rot wird, kann auf das Vorliegen einer zu einem Chinonsauerstoffatom  $\alpha$ -ständigen OH-

<sup>13)</sup> Ztschr. f. Farbe u. Textilchemie 1, 567 [1902]; als Schmp. ist hier 114° angegeben.

Gruppe geschlossen werden. Diese Befunde und die sich aus den Analysen ergebende Formel  $C_{22}H_{14}O_3$  machen es wahrscheinlich, daß der Verbindung die Strukturformel VIII zukommt. Ihre Entstehung könnte so vor sich gehen, daß aus VI und einem Molekül Phthalsäureanhydrid zunächst das Anthrachinon-Derivat VII gebildet wird, und anschließend unter der Einwirkung des Aluminiumchlorides Kondensation zu VIII erfolgt.

Im Anschluß an die Synthese von V aus Phthalsäureanhydrid und *m*-Dikresol (VI) haben wir untersucht, ob auch Dioxyphthalsäureanhydride mit VI und Aluminiumchlorid zu Hexaoxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonylen kondensiert werden können, denn aus diesen sollten sich über die entsprechenden Helianthronen entweder Isomere des Hypericins oder gar dieses selbst gewinnen lassen. Als Reaktionspartner für VI wählen wir, in der Hoffnung, damit zum Hypericin zu kommen, das 3.5-Dimethoxy-phthalsäureanhydrid. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, ein Dianthrachinonyl zu fassen. Es entstanden immer nur Phthaloylsäuren. Höhere Temperatur und längere Reaktionszeit bei der Kondensation führte eher zu Zersetzungsprodukten als zur Bildung von Dianthrachinonyl-Derivaten. Versuche, die Phthaloylsäuren nachträglich mit konz. Schwefelsäure, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Benzoylchlorid in Dianthrachinonyle überzuführen, waren vergeblich, so daß wir diesen Weg zur Synthese von Hexaoxy-meso-naphthodianthronen nicht weiter verfolgt haben.

## II.) Einfluß der sterisch gehinderten Methylgruppen auf Lichtabsorption und Löslichkeit

Einige spektroskopische Daten des 4.4'-Dioxy-meso-naphthodianthrons (IIIa) und seiner beiden Dimethyl-Derivate III und IIIb sind in der Tafel 1 zusammengestellt. In allen dort angeführten Lösungsmitteln absorbieren die Methyl-Derivate langwelliger als die Stammverbindung IIIa; ein hypsochromer S-Effekt der 2.2'-Methylgruppen wie in I ist bei den Oxynaphthodianthronen von I also in keinem Fall zu beobachten; im Gegenteil die sterische Behinderung wirkt sich hier bathochrom aus. In Pyridin ist die Hauptbande der 2.2'-Dimethyl-Verbindung III gegenüber der von IIIb um 5  $\mu$  langwelliger. Gleichsinnig und etwas größer ist die Verschiebung in konz. Schwefelsäure (Abbild. 1), in der sich die Naphthodianthronen rot mit roter Fluoreszenz lösen<sup>14)</sup>.

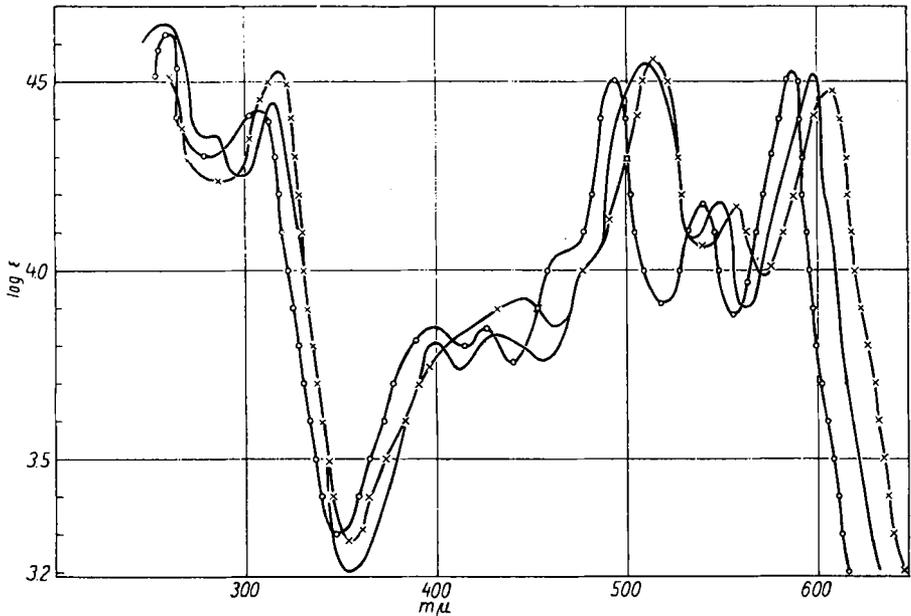
Tafel 1. Absorptionsmaxima der Oxy-meso-naphthodianthronen in  $\mu$ \*)

	Pyridin	Phenol	Pyroboracetat	Reduktions- prodd. nach reduz. Acety- lierung in Benzol
4.4'-Dioxy-meso-naphthodianthron (IIIa) . . . . .	508 477	522 489	570 529 471	672 611
4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-meso-naphthodianthron(III) . . . . .	522 489	536 501	591 545 487	647 595
4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron(IIIb) . . . . .	517 489	534 499	575 532 484	676 614

\*) Gemessen mit einem Prismenspektroskop; starke Banden fett gedruckt.

<sup>14)</sup> Wie bereits früher beobachtet<sup>1)</sup>, absorbieren auch 2.2'-Dimethyl-meso-naphthodianthron und 3.3'-Dimethyl-meso-naphthodianthron in konz. Schwefelsäure langwelliger als meso-Naphthodianthron, doch sind hier die Banden der 3.3'-Dimethyl-Verbindung am weitesten im Rot.

Die gelbe Lösung von III, IIIa und IIIb in Acetanhydrid wird beim Erwärmen mit Pyroboracetat rot, fluoresciert stark rot und zeigt mehrere Absorptionsbanden. Das langwelligste Maximum ist bei der 2.2'-Dimethyl-Verbindung III am weitesten nach Rot verschoben.



Abbild. 1. Absorptionskurven von Oxy-*meso*-naphthodianthronen in konz. Schwefelsäure. 4.4'-Dioxy-*meso*-naphthodianthron (IIIa)  $\circ-\circ-\circ$ , 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III)  $\times-\times-\times$ , 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (IIIb) ———

Wie bereits mitgeteilt<sup>5,15</sup>), hat Hypericin (X) in Pyridin, konz. Schwefelsäure und nach Umsetzung mit Pyroboracetat langwelligere Absorptionsbanden als 4.5.4'.5'-Tetraoxy-*meso*-naphthodianthron (IX)<sup>15</sup>). Nach den vorstehend geschilderten Befunden ist diese Differenz im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die 2.2'-Methylgruppen im *meso*-Naphthodianthron-System des Hypericins den gleichen bathochromen S-Effekt zeigen wie in unserer Modellverbindung III.

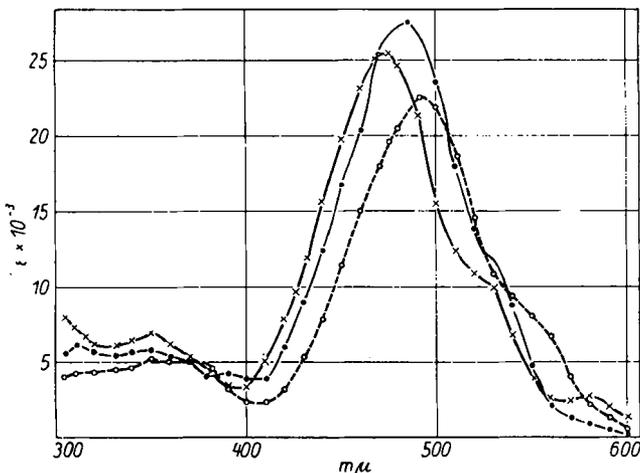
In der letzten Spalte der Tafel 1 sind die in Benzol gemessenen Absorptionsmaxima der aus III, IIIa und IIIb durch reduzierende Acetylierung erhaltenen Acetoxy-naphthodianthrene angegeben.

Diese blauen Naphthodianthren-Derivate haben wir noch nicht kristallisiert dargestellt, so daß nicht feststeht, ob bei der Reduktion der *meso*-Sauerstoff erhalten geblieben oder z.Tl. bzw. ganz entfernt worden ist. Für die folgenden Überlegungen spielt dies keine entscheidende Rolle, zumal die acetylierende Reduktion bei allen drei Verbindungen unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wurde.

<sup>15</sup>) H. Brockmann, R. Neeff u. E. Mühlmann, B. 83, 467 [1950].

Die Hauptbande des blauen Reduktionsproduktes aus 4,4'-Dioxy-meso-naphthodianthron (IIIa) ist um 12  $m\mu$  langwelliger als die des meso-Naphthodianthrens (Ia). Nimmt man an, daß bei der reduzierenden Acetylierung ebenso wie früher beim 3,4,3',4'-Tetraoxy-meso-naphthodianthren gefunden<sup>11)</sup>, der meso-Sauerstoff entfernt wird, so wäre das blaue Reduktionsprodukt von IIIa das 4,4'-Diacetoxy-meso-naphthodianthren (Id) und die verglichen mit Ia um 12  $m\mu$  langwelligere Lage seiner Hauptbande wäre dem bathochromen Einfluß der beiden 4,4'-Acetoxygruppen zuzuschreiben.

Das blaue Acetoxy-meso-naphthodianthren aus 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-meso-naphthodianthron (IIIb), dem wir die Formel Ic zuteilen, absorbiert etwas langwelliger (die Hauptbande um 5  $m\mu$ ) als das aus IIIa, was zweifellos auf den schwach bathochromen Effekt der beiden 3,3'-Methylgruppen zurückzuführen ist. Erheblich kurzwelliger dagegen liegen die Banden des Acetoxy-meso-naphthodianthrens aus 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-naphthodianthron (III). Seine Hauptbande ist gegenüber der des Acetoxy-meso-naphthodianthrens aus IIIb um 29  $m\mu$  nach Blau verschoben. Hier ist der S-Effekt der 2,2'-Methylgruppen fast ebenso groß wie beim 2,2'-Dimethyl-meso-naphthodianthren (I), dessen erste Bande um 36  $m\mu$  kurzwelliger ist als die des 3,3'-Dimethyl-meso-naphthodianthrens. Damit ist gezeigt, daß beim 2,2'-Dimethyl-meso-naphthodianthren die Größe des S-Effektes, wie zu erwarten, durch die Einführung von Acetoxygruppen wenig beeinflußt wird. Auf dieser Tatsache basiert der früher gegebene spektroskopische Beweis<sup>5)</sup> für das Vorliegen eines meso-Naphthodianthron-Ringsystemes im Hypericin und Fagopyrin.



Abbild. 2. Absorptionskurven von Oxyhelianthronen in Pyridin. 4,4'-Dioxy-helianthron (IIa) x-x-x, 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-helianthron (II) -o---o-, 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-helianthron (IIIa) ———, 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-helianthron (IIb) ●-●-●

Die Abbild. 2 zeigt die Absorptionskurven der den Oxy-meso-naphthodianthronen entsprechenden Helianthronen, bei denen die 2,2'-Dimethyl-Verbindung ebenfalls langwelliger absorbiert als das 3,3'-Dimethyl-Derivat.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Ob im Ringsystem des *meso*-Naphthodianthrens die sterisch gehinderten 2.2'-Methylgruppen bathochrom oder hypsochrom wirken, hängt davon ab, welchem chromophoren System die langwelligsten Banden zuzuordnen sind. Ist es das Chinonsystem des *meso*-Naphthodianthrons, so wirken sie bathochrom, und zwar am stärksten in alkalischem Milieu (alkohol. Lauge, wasserhaltigem Piperidin, Äthylen-diamin). Auf die Angabe der Absorptionsmaxima in diesen Lösungsmitteln haben wir hier verzichtet, weil ihre Lage in noch nicht ganz geklärter Weise vom Wassergehalt der Solvenzien abhängt.

Sind die langwelligsten Banden dagegen dem gesamten System der kondensierten Ringe zuzuordnen wie bei den blauen *meso*-Naphthodianthrenen, so wirkt sich die sterische Hinderung der 2.2'-Methylgruppen stark hypsochrom aus. Einen annähernd gleich großen Effekt zeigen in 2.2'-Stellung befindliche Acetoxygruppen<sup>5</sup>). Auch im roten Stammkohlenwasserstoff der Helianthrene, dem Helianthren, wirken Methylgruppen in 2.2'-Stellung stark hypsochrom. In Benzol liegen die Absorptionsmaxima des Helianthrens bei 565 und 523  $\mu$ , die des 2.2'-Dimethyl-helianthrens<sup>3</sup>) bei 543 und 503  $\mu$ .

Sowohl beim Helianthron als auch beim *meso*-Naphthodianthron wird durch Einführung von Methylgruppen in 2.2'-Stellung die Löslichkeit stark erhöht<sup>1</sup>), was unserer Meinung nach dadurch zustandekommt, daß bei nicht coplanarer Stellung der Methylgruppen die zwischenmolekularen Kräfte kleiner sind als bei den planar gebauten 3.3'-Dimethyl-Derivaten. Den gleichen Effekt haben wir, wie die Tafel 2 zeigt, bei den 4.4'-Dioxy-helianthronen und den 4.4'-Dimethoxy-*meso*-naphthodianthronen gefunden.

Tafel 2. Löslichkeit von Helianthron- und *meso*-Naphthodianthron-Derivaten in Chloroform (g/l, 20°)

4.4'-Dioxy-helianthron (IIa) .....	0.075
4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IIb) .....	1.03
4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II) .....	28.9
4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-helianthron (IIc) .....	180.0
4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IId) .....	4.0
4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl- <i>meso</i> -naphthodianthron (IIIc) ..	50.0
4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl- <i>meso</i> -naphthodianthron (IIId) ..	3.0

Die 2.2'-Dimethyl-Derivate IIc und IIIc sind in kaltem Aceton mit gelber Farbe löslich, während die 3.3'-Dimethyl-Verbindungen IId und IIId Aceton nicht anfärben.

Wenn bei den 2.2'-Methyl-Verbindungen die zwischenmolekularen Kräfte kleiner sind als bei den sterisch nicht gehinderten Isomeren, sollte man erwarten, daß die 2.2'-Dimethyl-Verbindungen niedriger schmelzen. Eine Prüfung war (weil nur diese einen Schmelzpunkt zeigen) lediglich bei den Dimethyläthern von II und IId möglich, von denen erwartungsgemäß der mit 2.2'-Methylgruppen bei 360°, der mit 3.3'-Methylgruppen dagegen bei 398–400° schmilzt.

#### Beschreibung der Versuche

4-Chlor-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon (IVb): 10 g 4-Chlor-1-oxy-3-methyl-anthrachinon verrieb man mit einer gesätt. methanol. Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd und verdampfte unter Rühren zur Trockne. Den im Exsiccator vollends von Feuchtigkeit befreiten Rückstand verrieb man mit 10 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat, vermischte mit 250 ccm Aceton und ließ in die siedende Suspension im Laufe

von 15 Min. 20 ccm Dimethylsulfat eintropfen. Nachdem man noch 2 Stdn. am Sieden gehalten hatte, wobei die zuerst violettrote Lösung einen gelben Farbton annahm, verdampfte man das Aceton und extrahierte den Rückstand zweimal mit heißem Wasser und heißer verd. Natronlauge. Das ungelöst gebliebene Rohprodukt (12.5 g) wurde trocken in Benzol gelöst und die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd III<sup>16)</sup> filtriert. Verunreinigungen blieben beim Nachwaschen mit dem Lösungsmittel als festhaftende Zone am oberen Rand der Säule, der Methyläther IVb sammelte sich im Filtrat an, aus dem er beim Einengen in gelben Nadeln auskristallisierte; Ausb. 88% d.Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei 160–161°<sup>17)</sup>.

$C_{16}H_{11}O_3Cl$  (286.7) Ber. Cl 12.37  $CH_3O$  10.82 Gef. Cl 12.50  $CH_3O$  11.10

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1) (Vc): 1 g des nach obiger Vorschrift bereiteten Methyläthers IVb wurde mit 1 g aktiviertem Kupferpulver (hergest. aus Cuprum metall. p. electrol. pulv. „Merck“ durch Behandeln mit einer 3-proz. Lösung von Jod in Aceton und Nachwaschen mit Aceton-Salzsäure und Aceton) unter Kohlendioxyd innerhalb 30 Min. auf 300° erhitzt und 5 Min. bei dieser Temperatur belassen. Nachdem das gepulverte Reaktionsgemisch mehrfach mit kochendem Alkohol extrahiert worden war, löste man den Rückstand in Chloroform und gab die vom Kupferpulver abfiltrierte Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd III. Durch Waschen mit Chloroform brachte man die untere, gelbe Zone ins Filtrat und engte dieses nach Zugabe des gleichen Vol. Methanol ein. Dabei schieden sich derbe, orangefarbene Kristalle ab, die durch Trocknen bei 170° von Kristall-Methanol befreit werden konnten. Schmp. 322–324°; Ausb. 10% d.Theorie. In konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich.

2.) In eine siedende Lösung von 3 g Methyläther IVb in 2 g Naphthalin trug man innerhalb 2 Stdn. teilweise 2 g aktiviertes Kupferpulver ein und ließ die Mischung noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur. Durch mehrfaches Ausziehen mit heißem Alkohol wurde die Reaktionsmischung von Naphthalin und dem als Nebenprodukt entstandenen 1-Methoxy-3-methyl-anthrachinon befreit. Der Rückstand wurde wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet. Die dabei erhaltenen Kristalle schmolzen bei 322–324°; Ausb. 40% d.Theorie.

$C_{32}H_{22}O_6$  (502.5) Ber. C 76.49 H 4.42 Gef. C 76.60 H 4.24

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V): Eine Mischung von 1 g Vc und 8 g Pyridiniumchlorid wurde 2 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Ausziehen der Reaktionsmischung mit heißem Wasser hinterließen gelbbraune Kristalle, die in Chloroform gelöst wurden. Beim Filtrieren dieser Lösung durch eine Säule von Calciumsulfat (aus Calciumchlorid mit Schwefelsäure gefällt und bei 190° getrocknet) und Nachwaschen mit dem Lösungsmittel erhielt man ein gelbes Filtrat, das nach Zugabe des gleichen Vol. Methanol eingengt wurde. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle von V wurden durch Trocknen bei 170° von Kristall-Methanol befreit. Ausb. 78% d.Th.; Schmp. 330° bis 331° (vergl. a. S. 1180). Zur Analyse kam ein bei 240°/0.001 Torr sublimiertes Präparat.

$C_{30}H_{18}O_6$  (474.4) Ber. C 75.93 H 3.83 Gef. C 75.93 H 4.12

V löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in alkohol. Lauge mit blauer Farbe.

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-helianthron (Iic): In die auf 50° erwärmte rote Lösung von 0.5 g Vc in 30 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren 1 g Kupferpulver eingetragen, wonach die Farbe nach Blau umschlug. Nach 30 Min. wurde auf Eis abfiltriert und der Hauptteil der Säure durch Ammoniak neutralisiert. Den ausgefallenen, getrockneten Niederschlag löste man in Chloroform und filtrierte die Lösung unter Nachwaschen mit dem Lösungsmittel durch eine Säule von Aluminiumoxyd III. Aus dem eingengten Filtrat kristallisierte nach Zugabe von Methanol das Helianthron-Derivat Iic in zinnroten, grünlänzenden Nadeln. Schmp. 360°; Ausb. 81% d.Theorie.

$C_{32}H_{22}O_4$  (470.5) Ber. C 81.67 H 4.71 Gef. C 81.60 H 4.80

<sup>16)</sup> H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 [1941].

<sup>17)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II): 1.) 0.5 g 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1')(V) wurden in der gleichen Weise, wie für den Dimethyläther Vc dieser Verbindung beschrieben, in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver erwärmt und aufgearbeitet. Da das nach der chromatographischen Reinigung erhaltene Produkt nicht aus Chloroform-Methanol kristallisierte, wurde der Rückstand der Chloroform-Lösung in wenig heißem Nitrobenzol aufgenommen und mit dem vierfachen Vol. heißen Methanols vermischt. II kristallisierte in langen, rotbraunen Nadeln, die bei 160°/0.001 Torr von Nitrobenzol befreit wurden; Ausb. 52% d.Theorie. In konz. Schwefelsäure blau, in methanol. Alkalilauge grün löslich.

2.) Zweistündiges Erhitzen des 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-helianthrons (IIc) mit Pyridiniumchlorid auf 190° lieferte in einer Ausbeute von 65% d.Th. das Dioxy-dimethyl-helianthron II, das aus Nitrobenzol + Methanol umkristallisiert wurde.

$C_{30}H_{18}O_4$  (442.4) Ber. C 81.43 H 4.09 Gef. C 81.40 H 4.44

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (IIIc): Eine Lösung von 250 mg 4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-helianthron (IIc) in 25 ccm konz. Schwefelsäure wurde so lange belichtet, bis das Helianthron IIc spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen war. Das entstandene Naphthodianthron IIIc wurde durch Einengen der rot gewordenen Reaktionsmischung in Eiswasser ausgefällt und zur Reinigung i. Hochvak. sublimiert. IIIc wurde dabei in gelben Nadeln erhalten, die bis 400° nicht schmelzen; Ausb. 26% d.Theorie.

$C_{32}H_{20}O_4$  (468.5) Ber. C 82.03 H 4.30 Gef. C 81.89 H 4.27

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron (III): Eine Lösung von 500 mg 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II) in 40 ccm konz. Schwefelsäure wurde ebenso wie beim vorstehend beschriebenen Versuch belichtet und aufgearbeitet. Das bei 340°/0.001 Torr sublimierte Naphthodianthron III kristallisierte in roten Nadeln. Löslich in Pyridin mit gelbroter, in methanol. Alkalilauge mit grüner Farbe.

$C_{30}H_{16}O_4$  (440.4) Ber. C 81.81 H 3.66 Gef. C 81.90 H 3.58

4.4'-Diacetoxy-2.2'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron: Eine Lösung von 50 mg 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II) in 4 ccm Pyridin wurde nach Zugabe von 0.8 ccm Acetanhydrid 10 Min. gekocht und dann 5 Stdn. dem Licht einer 1000-Watt-Lampe ausgesetzt. Nach Zugabe von Methanol und kurzem Erwärmen kristallisierte das Diacetat von III in gelben Nadeln aus; Ausb. 78% d.Theorie.

$C_{34}H_{20}O_6$  (524.5) Ber. C 77.85 H 3.84 Gef. C 77.61 H 3.62

2-[5-Chlor-2-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure: Eine Lösung von 20 g Phthalsäureanhydrid und 20 g reinem 4-Chlor-*o*-kresol in 100 ccm Tetrachloräthan wurde unter Rühren teilweise mit insgesamt 50 g gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen auf 120° wurde der Ansatz mit konz. Salzsäure und Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das ausgeschiedene dunkelbraune Öl löste man in verd. Ammoniak-Lösung, koche mit Tierkohle und säuerte das Filtrat an. Die ausgefallene Benzoylbenzoesäure wurde nach zweimaligem Umlösen aus verd. Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 173–175° erhalten; Ausb. 66% d.Theorie.

$C_{16}H_{11}O_4Cl$  (290.6) Ber. Cl 12.21 Gef. Cl 12.20

4-Chlor-1-oxy-2-methyl-anthrachinon (IVa): Eine Lösung von 5 g der nach der vorstehenden Vorschrift erhaltenen substituierten Benzoylbenzoesäure in 40 ccm konz. Schwefelsäure wurde 30 Min. auf 100° erwärmt, wobei die anfangs bräunliche Lösung rot wurde. Beim Eingießen der Lösung in Eiswasser fiel das Anthrachinon-Derivat IVa in gelben Flocken aus, die aus Eisessig umkristallisiert bei 181° schmolzen; Ausb. 87% d.Theorie.

$C_{15}H_9O_3Cl$  (272.6) Ber. Cl 13.01 Gef. Cl 12.91

4-Chlor-1-methoxy-2-methyl-anthrachinon (IVc): Die Darstellung war die gleiche wie die des isomeren Methyläthers IVb. IVc kristallisiert in haarfeinen, gelben Nadeln vom Schmp. 162–164°; Ausb. 75% d.Theorie.

$C_{16}H_{11}O_3Cl$  (286.7) Ber. Cl 12.37  $CH_3O$  10.82 Gef. Cl 12.30  $CH_3O$  10.20

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vd): In eine auf 240° erhitzte Mischung von 1 g IVc und 1.5 g Naphthalin wurden innerhalb 30 Min. 1.2 g Kupferpulver eingetragen, worauf noch 2 Stdn. bei gleicher Temperatur gehalten wurde. Nachdem die erkaltete Schmelze durch Auskochen mit wenig Alkohol vom Naphthalin befreit worden war, nahm man den Rückstand in Chloroform auf und gab nach dem Abfiltrieren des Kupfers die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd III. Nachwaschen mit Chloroform brachte das Dianthrachinonyl Vd ins Filtrat, das mit dem gleichen Vol. Methanol versetzt und eingeengt wurde. Vd kristallisierte in grünlichgelben Prismen vom Schmp. 346–348°; Ausb. 60% d.Theorie.

$C_{32}H_{22}O_6$  (502.5) Ber. C 76.49 H 4.42 Gef. C 76.37 H 4.65

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vb): 1 g Dimethyläther Vd wurde in 10 g Pyridiniumchlorid 2 Stdn. auf 190° erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser ausgezogen war, wurde der Rückstand in methanol. Kalilauge gelöst. Aus der filtrierten Lösung fiel beim Ansäuern die Dioxyverbindung Vb aus, die in gleicher Weise wie V gereinigt, in gelben Nadeln vom Schmp. 323–325° erhalten wurde; Ausb. 75% d.Theorie.

$C_{30}H_{18}O_6$  (474.4) Ber. C 75.93 H 3.83 Gef. C 76.00 H 4.10

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IIc): In eine auf 60° erwärmte Lösung von 0.5 g 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Vd) in 15 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren 1 g Kupferpulver eingetragen, worauf die rote Farbe der Lösung nach Blau umschlug. Die Aufarbeitung und die Reinigung erfolgten wie bei der Darstellung von IIc. IIc kristallisierte in gelben Nadeln vom Schmp. 398–400°; Ausb. 62% d.Theorie.

$C_{32}H_{22}O_4$  (470.5) Ber. C 81.67 H 4.71 Gef. C 81.75 H 4.58

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-helianthron (IIb): Die Darstellung erfolgte wie für II beschrieben entweder durch Ätherspaltung von IIc mit Pyridiniumchlorid oder durch Behandeln von Vb in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver. IIb kristallisierte in dunkelroten, grünlänzenden Nadeln; Ausb. 50–60% d.Theorie. In konz. Schwefelsäure blau, in methanol. Alkalilauge grün löslich.

$C_{30}H_{18}O_4$  (442.4) Ber. C 81.43 H 4.09 Gef. C 81.47 H 4.05

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron (IIIc) wurde wie IIIc durch Belichten von IIc in konz. Schwefelsäure dargestellt. Kristallisiert nach Sublimation i. Hochvak. in orangeroten Nadeln.

$C_{32}H_{20}O_4$  (468.5) Ber. C 82.03 H 4.30 Gef. C 82.10 H 4.23

4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron: Die Darstellung aus IIb war die gleiche wie die des Diacetates von III. Die Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln; Ausb. 70% d.Theorie.

$C_{24}H_{20}O_6$  (524.5) Ber. C 77.85 H 3.84 Gef. C 77.72 H 3.71

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron (IIIb): Eine Lösung von 100 mg 4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-meso-naphthodianthron in 5 ccm konz. Schwefelsäure wurde kurz auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Eiswasser gegossen. Beim Sublimieren des ausgefallenen Niederschlages i. Hochvak. bei 300° wurde IIIb in dunkelroten Nadeln erhalten; Ausb. 31% d.Theorie. In methanol. Alkalilauge mit blau-stichig roter Farbe löslich.

$C_{30}H_{18}O_4$  (440.4) Ber. C 81.81 H 3.66 Gef. C 81.90 H 4.02

Reduzierende Acetylierung von 4.4'-Diacetoxy-2.2'-dimethyl-meso-naphthodianthron: In eine kochende Lösung von 20 mg des Diacetates von III und 20 mg wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Acetanhydrid wurden 200 mg Zinkstaub eingetragen. Die gelbe Lösung wurde dabei zunächst grün und nach weiterem Kochen (insgesamt 20 Min.) hellgelb. Eine Probe färbte sich beim Schütteln an der Luft grün und zeigte Banden bei 690, 576 und 537 m $\mu$ . Nachdem das Acetanhydrid mit Wasser verseift worden war, wurde ausgeäthert und der Verdampfungsrückstand der Äther-Lösung in Benzol aufgenommen. Beim Erwärmen mit Chloranil färbte sich die Benzol-Lösung blaugrün, fluorescierte rot und zeigte Banden bei 647 und 595 m $\mu$ .

Reduzierende Acetylierung von 4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-*meso*-naphthodianthron: Das Diacetat von IIIb wurde in der gleichen Weise behandelt wie das Diacetat von III und lieferte eine blaugrüne Benzol-Lösung mit Banden bei 676 und 614  $\mu$ .

Verbesserte Darstellung von 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyl (VI): 50 g techn. Sulfat des *m*-Tolidins und 800 ccm 6-proz. Natronlauge erhitzte man zum Sieden, nahm die ausgeschiedene Base in Äther auf und löste sie nach Verdampfen des Äthers in einer siedenden Mischung von 1 l Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle. Aus dem farblosen Filtrat schied sich nach Zugabe von 250 ccm konz. Salzsäure das *m*-Tolidiniumchlorid in glänzenden Blättchen ab; Ausb. 39 g.

Eine Lösung von 15 g *m*-Tolidiniumchlorid in 500 ccm Wasser wurde nach Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure bei 5° mit einer Lösung von 7.25 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde auf 5 Kolben verteilt, von denen jeder eine Lösung von 20 ccm Phosphorsäure (d 1.7) in 1.8 l Wasser enthielt. Beim Erwärmen trat zunächst intensive Gelbfärbung ein, dann entwich unter Farbaufhellung der Stickstoff. Nach kurzem Kochen (10 Min.) wurden die vereinigten Ansätze ausgeäthert. Der sirupöse Ätherrückstand kristallisierte nach Anreiben mit Benzol und wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol umkristallisiert. Die Diphenyl-Verbindung VI kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 118°; Ausb. 90% d.Theorie.

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dimethyl-diphenyl (VIb): 10 g VI wurden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge mit 11.5 ccm Dimethylsulfat umgesetzt. Der ölig ausgeschiedene Dimethyläther wurde in Äther aufgenommen und kristallisierte nach Verdampfen des Lösungsmittels. Zur Reinigung wurde i. Hochvak. destilliert. Kristalle vom Schmp. 51°; Ausb. 88% d.Theorie.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (V) aus 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenyl (VI). 1.) Backverfahren: Eine feingepulverte Mischung von 2.14 g VI, 6 g Phthalsäureanhydrid und 12 g Aluminiumchlorid wurde 4 Stdn. auf 150° und 1 Stde. auf 170° erhitzt. Die zunächst mit kochender Salzsäure ausgezogene Reaktionsmischung wurde, um Phthaloylsäuren zu entfernen, mit verd. Natriumcarbonat-Lösung so lange ausgekocht, bis das Filtrat fast farblos war. Aus der Chloroform-Lösung des Rückstandes kristallisierte nach Zugabe des gleichen Vol. Methanol das Dianthrachinonyl V in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 331° (nach Trocknen bei 180°). Mit dem ausgehend von 4-Chlor-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon (s. S. 1176) dargestellten Präparat trat keine Schmp.-Erniedrigung ein; Ausb. 33% d.Theorie.

2.) Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze: In eine Schmelze von 35 g Aluminiumchlorid und 7 g Natriumchlorid trug man bei 125° unter Rühren teilweise ein Gemisch von 2.14 g VI und 4.5 g Phthalsäureanhydrid ein und erhitzte 45 Min. auf 190°. Die wie beim Backverfahren (s. oben unter 1) durchgeführte Aufarbeitung ergab krist. V in einer Ausbeute von 62% d.Theorie.

Methylierung: 1.2 g V wurden mit konz. alkohol. Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt, das trocken mit der gleichen Menge wasserfreiem Kaliumcarbonat vermischt in 100 ccm Aceton mit 20 ccm Dimethylsulfat umgesetzt wurde. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand mit verd. Natronlauge und Wasser ausgekocht und seine Chloroform-Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd III filtriert. Die orangefarbene Hauptzone eluierte man mit Chloroform, aus dem nach Zusatz von Methanol beim Einengen der Dimethyläther in gelben Nadeln vom Schmp. 324° auskristallisierte. Mit dem aus IVb dargestellten Dimethyläther Vc (S. 1177) wurde keine Schmp.-Erniedrigung beobachtet; Ausb. 83% d.Theorie.