

und wie üblich nach Schotten-Baumann benzyliert. Es wurden 0.9 g (60% d. Th.) *N*-Benzoylderivat von *V* erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>11)</sup> bei 115–116° schmolz.

Bei der *Hydrierung* von *p*-Toluidin in Eisessig mit Palladiumschwarz als Katalysator entstand ebenfalls *V*, das in Form seines Benzoylderivates (Schmp. 115–116°) in einer Ausb. von 80% isoliert wurde.

<sup>11)</sup> A. SKITA und W. BERENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1529 [1919].

HANS MUXFELDT und VOLKER KOPPE

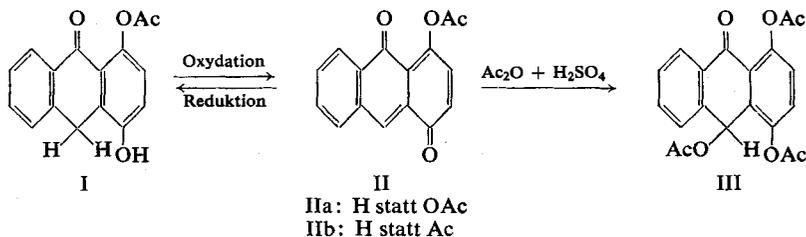
## Die Konstitution der vermeintlichen Anthrachinone-(4.9) (*ana*-Chinone)

Aus dem Organisch-Chemischen-Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Bei allen bisher in der Literatur beschriebenen Derivaten des Anthrachinons-(4.9) handelt es sich um substituierte Anthrachinone-(1.4).

Neben den „normalen“ Chinonen des Anthracens, die sich vom Anthrachinon-(1.2), -(1.4) und -(9.10) herleiten, wurden auch einige Derivate des bisher unbekanntes Anthrachinons-(4.9) (IIa) beschrieben<sup>1–3)</sup>, die ausnahmslos in der 1-Stellung eine Sauerstofffunktion tragen und nach einem Vorschlag von K. ZAHN<sup>2)</sup> als *ana*-Chinone bezeichnet werden. Ihr einfachster Vertreter, das 1-Acetoxy-anthrachinon-(4.9) (II), ist von K. ZAHN<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Er entsteht u. a., wenn man das 4-Hydroxy-1-acetoxy-anthron-(9) (I), dessen Konstitution einwandfrei gesichert ist<sup>2)</sup>, oxydiert, und liefert bei nachfolgender Reduktion wieder I, d. h., I und sein Oxydationsprodukt scheinen zueinander im Verhältnis von Hydrochinon zu Chinon zu stehen. Diese Reaktionsfolge sowie der Verlauf der THIELE-WINTER-Reaktion mit II,



<sup>1)</sup> A. GREEN, J. chem. Soc. [London] **1926**, 1428; **1927**, 2384.

<sup>2)</sup> K. ZAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2063 [1934].

<sup>3)</sup> H. WALDMANN und H. POPPE, Liebigs Ann. Chem. **527**, 190 [1936]; H. WALDMANN und E. ULSPERGER, Chem. Ber. **83**, 178 [1950].

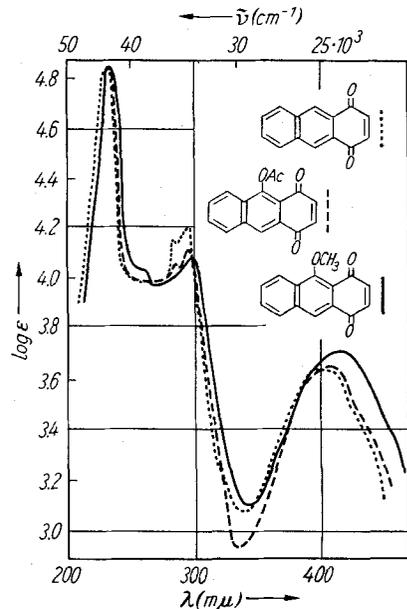
bei der in hoher Ausbeute das 1.4-Diacetoxy-oxanthronacetat (III) gebildet wird, schienen es zu rechtfertigen, das Oxydationsprodukt von I als 1-Acetoxy-anthrachinon-(4.9) (II) zu formulieren.

Die Tatsache jedoch, daß nach K. ZAHN<sup>2)</sup> das Acetoxychinon II mit Säure zu einem Hydroxychinon IIb verseifbar sein soll, das bei nachfolgender Acetylierung wieder II liefert, ließ uns an der Richtigkeit dieser Vorstellungen zweifeln. Wir erwarteten vielmehr, daß das Hydroxychinon IIb sofort in das sicher energieärmere 9-Hydroxy-anthrachinon-(1.4) (IV a) übergehen würde, das dann mit Acetanhydrid das 9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV) liefern sollte, was aber bedeutet, daß Ausgangsmaterial (II) und Endprodukt (IV) dieser Reaktionsfolge nicht identisch sein dürfen.

Da die *ana*-Chinone im Zusammenhang mit einem synthetischen Problem für uns ein gewisses Interesse besitzen, haben wir sie nochmals experimentell untersucht, um zu einer Erklärung für die angeführten Diskrepanzen zwischen den Befunden von K. ZAHN<sup>2)</sup> und unseren Vorstellungen zu gelangen.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß alle von K. ZAHN angeführten Experimente reproduzierbar sind<sup>4)</sup>, zeigte bereits eine spektroskopische Untersuchung des vermeintlichen 1-Acetoxy-anthrachinons-(4.9) (II), daß in der Deutung der Experimente ein Irrtum vorlag. Die Absorptionskurve des bei der Oxydation von I entstehenden Chinons weist nämlich im UV- und sichtbaren Bereich eine so große Ähnlichkeit mit der des Anthrachinons-(1.4) auf (Abbild.), daß ihm schon auf Grund dieses Befundes die Konstitution des 9-Acetoxy-anthrachinons-(1.4) (IV) zugeordnet werden muß. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte dadurch erhärtet werden, daß das Chinon aus I beim Erwärmen mit *trans-trans*-1.4-Diacetoxy-butadien<sup>5)</sup> unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Moll. Essigsäure in 6-Acetoxy-tetracen-chinon-(5.12) (V) überging. Weiterhin ließ sich das bei der Verseifung des Acetoxychinons resultierende Hydroxychinon mit Methyljodid/Silberoxyd in das 9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IV b) überführen, das wiederum eine dem Anthrachinon-(1.4) sehr ähnliche Absorptionskurve aufweist (Abbild.)

und dessen Konstitution sich einwandfrei daraus ergibt, daß es sich mit Kalium-

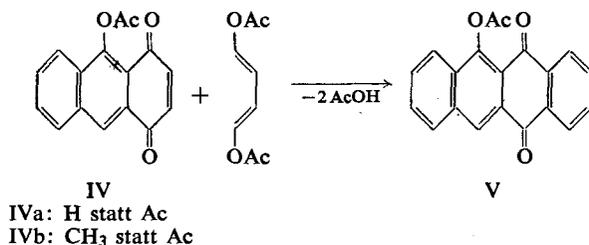


Absorptionsspektren (in Methanol) von Anthrachinon-(1.4) (·····), 9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV) (---) und 9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IVb) (—)

<sup>4)</sup> Einige geringfügige Unterschiede zwischen den Ergebnissen von K. ZAHN und den unsrigen sind im Versuchsteil dieser Arbeit beschrieben.

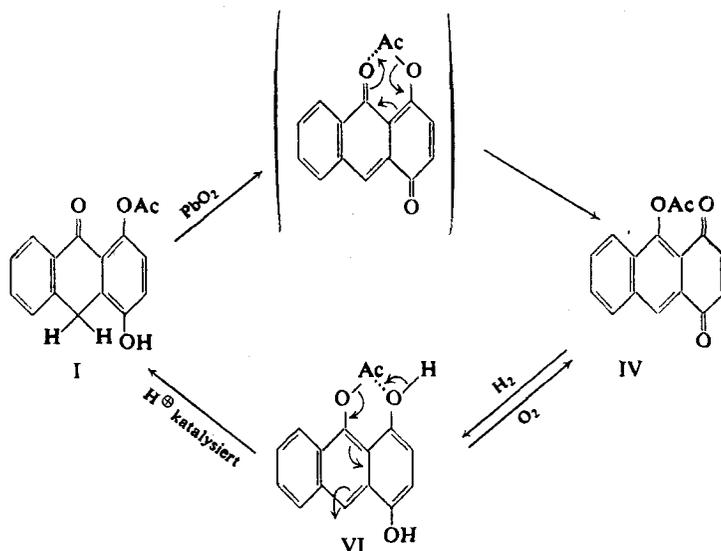
<sup>5)</sup> R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

permanganat zur 1-Methoxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) oxydieren läßt, die wir als Anil charakterisiert haben.



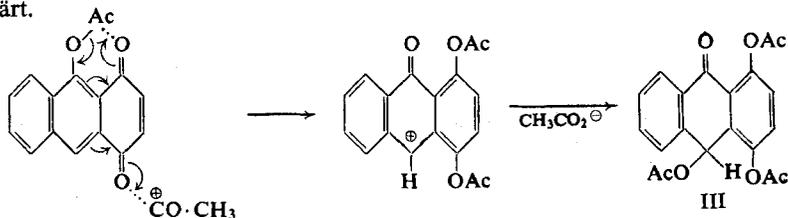
Damit ist sicher, daß bei der Oxydation von I nicht ein *ana*-Chinon II, sondern das 9-Acetoxy-anthraquinon-(1.4) (IV) entsteht. Das bedeutet aber, daß die Oxydation von einer intramolekularen Transacylierung begleitet sein muß, die sich mit einer einfachen Elektronenverschiebung in einem Sechsringmechanismus zwanglos deuten läßt.

Bei der Reduktion von IV in saurer Lösung entsteht, wie bereits K. ZAHN gezeigt hat<sup>2)</sup>, das farblose, nicht fluoreszierende und in neutraler oder saurer Lösung wenig luftempfindliche Anthron I. Reduziert man dagegen IV durch katalytische Hydrierung in einem unpolaren Lösungsmittel, so erhält man nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff eine gelbe, intensiv blau fluoreszierende Lösung, die beim Schütteln an der Luft schnell wieder das Chinon IV liefert. Auf Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure zu der hydrierten Lösung des Chinons verschwindet deren blaue Fluoreszenz in



kurzer Zeit, und beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches isoliert man das farblose Anthron I. Wir sind daher sicher, daß bei katalytischer Hydrierung von IV sein wahres Hydrochinon VI entsteht, das sich in Gegenwart von Säure sehr leicht, wiederum durch intramolekulare Transacylierung, zum Anthron I stabilisiert.

Etwas ungewöhnlich erschien nach diesen Ergebnissen der Verlauf der THIELE-WINTER-Reaktion, bei der aus IV nicht die zwei zu erwartenden Tetraacetoxy-anthracene entstehen, sondern statt deren innerhalb weniger Sekunden in hoher Ausbeute das 1.4-Diacetoxy-oxanthronacetat (III)<sup>2)</sup>. Als wir zur Klärung der Ursache dieses anomalen Verhaltens von IV einige Modellreaktionen durchführten, stellten wir zu unserer Überraschung fest, daß weder Anthrachinon-(1.4) noch 9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IV b) mit Acetanhydrid und Perchlorsäure reagieren. Auch nach 24stdg. Einwirkung dieser Reagenzien ließ sich ausschließlich unverändertes Ausgangsmaterial isolieren, ein Verhalten, das offenbar mit dem relativ niedrigen Redoxpotential der Anthrachinone-(1.4) im Zusammenhang steht. Damit ist gezeigt, daß der normale, in die Anthracenreihe führende Verlauf der THIELE-WINTER-Reaktion blockiert ist. Für IV dagegen ist die Möglichkeit gegeben, unter dem Einfluß des stark polarisierenden Reaktionsmediums — in dem folgenden Formelschema durch ein angreifendes Acetyl-Kation symbolisiert — unter Transacylierung in das energieärmere Anthron-System III überzugehen, was den glatten Verlauf dieser Reaktion erklärt.



Nach den angeführten Ergebnissen sind auch alle übrigen in der Literatur<sup>1-3)</sup> beschriebenen *ana*-Chinone als Anthrachinone-(1.4) zu formulieren, so daß die Existenz von Anthrachinonen-(4.9) vorerst in Frage gestellt ist.

Herrn Professor Dr. H. H. INHOFFEN danken wir herzlich für die freundliche Förderung unserer Arbeit.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*4-Hydroxy-1-acetoxy-anthron-(9) (I)\*\**: In eine gut gerührte Suspension von 10 g *Chinizarin-diacetat* in 140 ccm 50-proz. Essigsäure wurden bei 65° langsam 22 g *Natriumdithionit* eingetragen. Dabei entstand anfangs eine klare braune Lösung, aus der sich im Verlauf der Reaktion ein gelbes Kristallinat abschied, das abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen wurde. Man erhielt so 8 g (90% d. Th.) *I*, das aus Benzol und Petroläther in farbl. Nadeln vom Schmp. 200° (Zers.) kristallisiert.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub> (267.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.58 H 4.67

*9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV)\*\*\**: 1.5 g *4-Hydroxy-1-acetoxy-anthron-(9) (I)* wurden in 50 ccm heißem Benzol gelöst, 15 Min. mit *Bleidioxyd* geschüttelt, vom Bleidioxyd abfiltriert und durch eine Säule von saurem Kieselgel<sup>6)</sup> filtriert. Der Rückstand des Eluats der gelben Hauptfraktion lieferte, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, 1.2 g *IV*.

\*) Alle Schmp. wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

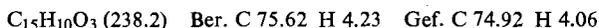
\*\*) Nach der Vorschrift von K. ZAHN<sup>2)</sup> erhielten wir nur unverändertes Ausgangsmaterial.

\*\*) Bei der Darstellung von IV nach den Angaben von K. ZAHN<sup>2)</sup> erhielten wir immer ein Gemisch von IV und IVa.

6) H. BROCKMANN und H. MUXFELDT, Chem. Ber. 89, 1397 [1956].

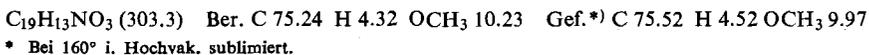
*Anthrachinon-(1.4)*: 250 mg *1-Hydroxy-anthracen*, gelöst in 100 ccm Aceton, wurden mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydrogenphosphat und 1 g *Kalium-nitroso-disulfonat*<sup>7)</sup> in 100 ccm Wasser versetzt, die Lösung kurze Zeit darauf mit weiteren 70 ccm Wasser verdünnt und mehrere Stdn. in einem Eisbad aufbewahrt. Das sich in gelben Nadeln ausscheidende Reaktionsprodukt kristallisierte man aus Benzol/Petroläther um und erhielt so 150 mg (56% d. Th.) *Anthrachinon-(1.4)* vom Schmp. 221–225°.

*9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IVb)*: 2 g *9-Hydroxy-anthrachinon-(1.4) (IVa)*<sup>2)</sup> wurden in 50 ccm frisch über Kaliumcarbonat destilliertem Chloroform gelöst und mit 5 g Silberoxyd und 50 ccm *Methyljodid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lösung dampfte man i. Vak. ein und adsorbierte den in wenig Benzol aufgenommenen Rückstand an saurem Kieselgel. Beim Nachwaschen mit Benzol bildete sich eine schnell laufende orangefarbene Zone, deren Eluat nach dem Einengen beim Anspritzen mit Petroläther 500 mg (24% d. Th.) *IVb* in orangegelben Nadeln vom Schmp. 184° lieferte.



*Oxydation von IVb zur 1-Methoxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*: 300 mg *9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IVb)* wurden in 25 ccm Aceton gelöst und durch Eingießen in 50 ccm 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgefällt. Diese Suspension schüttelte man 10 Min. bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 800 mg *Kaliumpermanganat* in 50 ccm Wasser, saugte die Lösung vom Mangandioxyd ab, extrahierte das Filtrat mit Äther, um es dann anzusäuern und erschöpfend mit Äther zu extrahieren. Der Ätherextrakt der sauren Reaktionslösung wurde mit dem Ätherextrakt des in verd. schweflicher Säure gelösten Mangandioxyds vereinigt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand kochte man 5 Min. mit 3 ccm *Anilin* unter Rückfluß, verdünnte das Gemisch mit Benzol und extrahierte es nacheinander mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser.

Die Benzollösung wurde dann mit Natriumsulfat getrocknet, auf wenige ccm eingengt und an Aluminiumoxyd (Akt.-Stufe 2) adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol bildete sich eine farblose, im UV-Licht intensiv blau fluoreszierende Zone, deren Eluat man einengte und mit Petroläther anspritzte. Man erhielt so 20 mg (5% d. Th.) [*1-Methoxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*]-*anil* in farblosen Nadeln vom Schmp. 196°.



*6-Acetoxy-tetracen-chinon-(5.12) (V)*: 50 mg *9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV)* wurden mit 100 mg *trans-trans-1.4-Diacetoxy-butadien* in 5 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an saurem Kieselgel adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol wanderte eine gelbe Zone schnell durch die Säule, deren Eluat, nach dem Einengen aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, 40 mg (67% d. Th.) *V* vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>8)</sup> 223° lieferte. Die IR-Absorptionsspektren beider Präparate waren ebenfalls identisch.

Absorption im UV- und sichtbaren Bereich (in Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  237 m $\mu$  ( $\epsilon = 39000$ ), 282 m $\mu$  ( $\epsilon = 29250$ ), 293 m $\mu$  ( $\epsilon = 30500$ ), 392 m $\mu$  ( $\epsilon = 4900$ ).

Absorption von Tetracenchinon-(5.12):  $\lambda_{\text{max}}$  237 m $\mu$  ( $\epsilon = 41360$ ), 281 m $\mu$  ( $\epsilon = 29260$ ), 292 m $\mu$  ( $\epsilon = 27720$ ), 395 m $\mu$  ( $\epsilon = 5600$ ).

*Katalytische Hydrierung von 9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV)*: Eine Lösung von 200 mg *IV* wurde in 100 ccm Benzol in Gegenwart von 500 mg 3-proz. Palladium-Kohle-Katalysator

<sup>7)</sup> H.-J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. **85**, 95 [1952].

<sup>8)</sup> C. DEICHLER und C. WEIZMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 551 [1903].

unter *Wasserstoff* geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Die gelbe, intensiv blau fluoreszierende Lösung filtrierte man unter Wasserstoff vom Katalysator ab und versetzte sie unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff mit einer Lösung von 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 2 ccm Eisessig. Nach etwa 1 Stde. zeigte die Lösung keine Fluoreszenz mehr und wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Benzollösung trocknete man mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Anspritzen mit Chloroform und wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhielt so 130 mg (65% d. Th.) *4-Hydroxy-1-acetoxy-anthron-(9) (I)* vom Schmp. 200° (Zers.).

Wurde die hydrierte Lösung von IV vor der Behandlung mit Säure an der Luft geschüttelt, so entstand in hoher Ausbeute wieder IV.

*Thiele-Winter-Reaktion mit Anthrachinonen-(1.4)*: Jeweils 50 mg der einzelnen *Anthrachinone-(1.4)* wurden fein pulverisiert mit 2 ccm *Acetanhydrid* und einer Spur *Perchlorsäure* bei Zimmertemp. gerührt.

*Anthrachinon-(1.4)* ging auch nach mehrstdg. Rühren nicht in Lösung, löste sich zwar beim Erwärmen, kristallisierte jedoch nach dem Erkalten der Lösung wieder unverändert aus.

*9-Methoxy-anthrachinon-(1.4) (IVb)* ging zwar sofort in Lösung, konnte aber auch nach 24 Stdn. quantitativ zurückgewonnen werden.

*9-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) (IV)* ging innerhalb weniger Sekunden unter deutlicher Aufhellung des Reaktionsgemisches in Lösung. Beim Verdünnen mit 2 ccm Eisessig und viel Wasser schieden sich 53 mg eines fast farblosen, feinkrist. Niederschlages ab, der aus Methanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 40 mg (58% d. Th.) *1.4-Diacetoxy-oxanthronacetat (III)* vom Schmp. 179°.