

Block) kristallisierte. $[\alpha]_D^{20}$: $-305 \pm 15^\circ$ (Aceton). Gegen *Bac. subtilis* bis zur Verd. 1:10000000 antibiotisch wirksam. R_F -Werte in verschiedenen Systemen wie beim *Actinomycin C₂*.

$C_{63}H_{88}N_{12}O_{16}$ (1269.5) Ber. C 60.54 H 6.98 N 13.24 Gef. C 59.97 H 7.21 N 12.85

*Abbau zu Despeptido-actinomycin*⁴⁾: Zu einer siedenden Lösung von 10 mg des aus Chloractinomycin C_2 gewonnenen *Actinomycins C₂* in 5 ccm Äthanol gab man 2 ccm einer heißen 6-proz. Bariumhydroxydlösung, hielt noch 15 Min. am Kochen, verdünnte dann mit 10 ccm Wasser, säuerte mit verd. Salzsäure an und extrahierte mit Chloroform. Als die mit Wasser gewaschene Chloroformphase durch eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und mit Chloroform/Aceton (9:1) nachgewaschen wurde, wanderte eine rote Zone schnell ins Filtrat. Beim Eindunsten des Filtrates blieben rote Kristalle (0.6–0.8 mg) zurück, die das gleiche IR-Spektrum zeigten wie *Despeptido-actinomycin*.

⁴⁾ Dieser Versuch wurde von Dr. R. MECKE durchgeführt.

HANS BROCKMANN und WERNER MÜLLER

Synthese von Hydroxy-butyl-anthrachinonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen
(Eingegangen am 7. Juni 1958)

1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon, das im Zusammenhang mit einer früher diskutierten β -Rhodomycinon-Formel von Interesse war, sowie andere, bisher unbekannte Hydroxy-butyl-anthrachinone wurden synthetisiert und spektroskopisch miteinander verglichen. Die analytische und präparative Verteilungschromatographie von Hydroxy-anthrachinonen und ihren Alkylderivaten konnte durch Auffindung neuer Lösungsmittelsysteme verbessert werden.

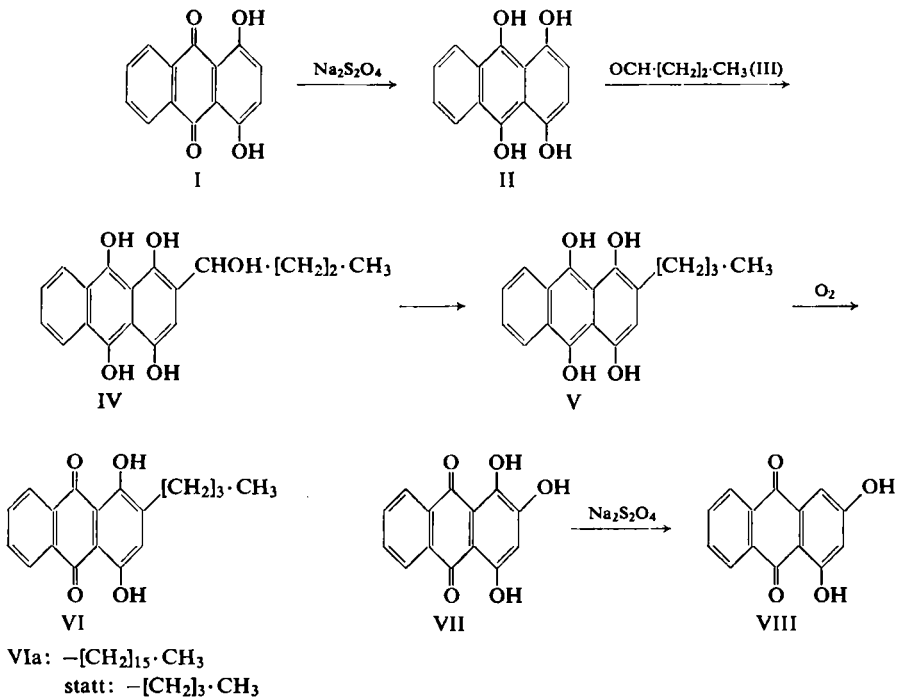
Für den roten Actinomycetenfarbstoff β -Rhodomycinon wurde vor einiger Zeit eine Konstitutionsformel diskutiert¹⁾, nach der ein aus β -Rhodomycinon durch Hydrierung gewonnenes „Desoxy- β -rhodomycinon“ mit dem noch unbekanntem 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon (XIV) identisch sein mußte. Um zu sehen, ob diese Folgerung richtig ist, haben wir die Synthese von XIV durchgeführt, was umständlicher war, als man zunächst annehmen konnte, und zu verschiedenen neuen Anthrachinonderivaten geführt hat. Da die Ergebnisse kaum Beziehung zu unseren Rhodomycinon-Arbeiten haben, fassen wir sie im folgenden in einer gesonderten Mitteilung zusammen.

Den Aufbau von XIV nach dem Vorbild der klassischen Hydroxy-anthrachinon-Synthese durch FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von 1.2.4-Trihydroxy-3-butyl-benzol mit 2-Hydroxy-phthalsäureanhydrid oder von Phenol mit 2.3.5-Trihydroxy-4-butyl-phthalsäureanhydrid zu

¹⁾ H. BROCKMANN und B. FRANCK, Chem. Ber. **88**, 1792 [1955].

versuchen, empfahl sich nicht. Denn abgesehen davon, daß ein Teil der Ausgangsprodukte schwer zugänglich ist, waren bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion Nebenreaktionen der Seitenkette zu befürchten.

Aussichtsreich dagegen schien uns der Versuch, in 1,2,4,5-Tetrahydroxy-anthraquinon (VII) oder ein Hydroxy-anthraquinon, das man nachträglich in VII überführen kann, mit einem von CH. MARSCHALK und Mitarbb.²⁾ beschriebenen Kernalkylierungs-Verfahren eine Butylgruppe einzuführen. Dieses Verfahren besteht darin, die Dithionitküpe von Hydroxy-anthraquinonen mit Formaldehyd oder einem höheren aliphatischen Aldehyd zu erwärmen und das entstandene Hydroxy-alkyl-anthrahydrochinon in alkalischer Lösung mit Luft zum entsprechenden Anthraquinonderivat zu oxydieren.



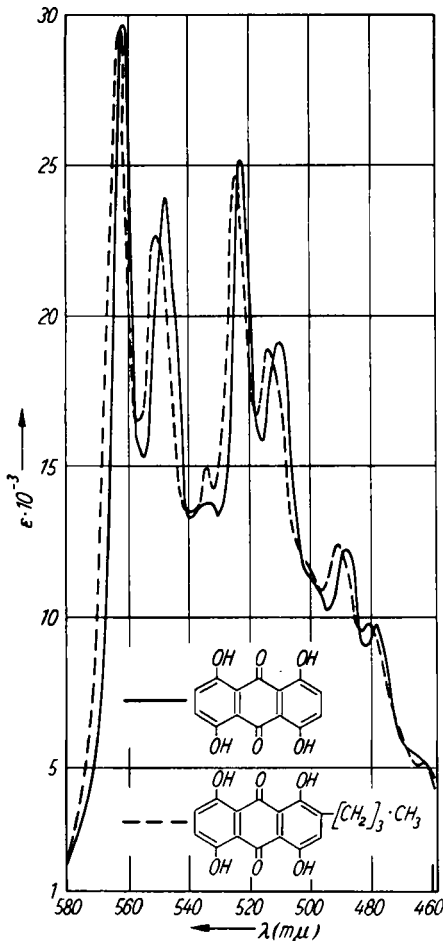
Mit Formaldehyd wurden so verschiedene Mono- und Dihydroxyanthraquinone in Mono- und Dimethylderivate verwandelt²⁾. Ferner ließ sich am Beispiel des 1,4-Dihydroxy-anthraquinons (I) zeigen, daß auch Butanal sowie aromatische Aldehyde als Kondensationspartner fungieren können²⁾. In allen Fällen entsteht zunächst offenbar eine Verbindung vom Typ IV, deren aliphatische Hydroxygruppe durch das Dithionit reduktiv entfernt wird.

Für die von uns geplante Synthese war nun entscheidend, ob ein Hydroxy-anthraquinon auch dann noch mit Butanal kondensiert, wenn es außer zwei an C-1 und C-4 stehenden Hydroxygruppen im gleichen Ring noch eine dritte Hydroxygruppe enthält. Denn wäre das der Fall, so müßte die gesuchte Verbindung XIV in einfacher Weise

²⁾ CH. MARSCHALK, F. KOENIG und N. OUROUSSOFF, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1545 [1936].

durch Kondensation von verküptem 1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (XVII) mit Butanal zugänglich sein. Bei XVII selbst ließ sich diese Frage experimentell nicht ohne weiteres entscheiden, weil diese Verbindung noch nicht bekannt war. Deshalb haben wir

als Modellsubstanz zunächst das 1.2.4-Trihydroxy-anthrachinon (VII) nach MARSCHALK mit Butanal umgesetzt. Überraschenderweise trat dabei keine Kondensation ein, sondern die 1-Hydroxygruppe wurde herausreduziert, und in guter Ausbeute entstand das 1.3-Dihydroxy-anthrachinon (VIII). Da ein analoges Verhalten auch bei XVII zu erwarten war und somit eine Synthese von XIV durch Butylierung von XVII entfiel, haben wir untersucht, ob man mit der MARSCHALK-Reaktion ein Hydroxy-butyl-anthrachinon aufbauen kann, das sich nachträglich durch Einführung einer Hydroxygruppe in XIV umwandeln läßt. Dabei wurden, um den Anwendungsbereich der Reaktion kennenzulernen, verschiedene Hydroxy-anthrachinone mit Butanal umgesetzt.



Abbild. 1. Absorptionskurven von 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon (—) und 1.4.5.8-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (---) in Petroläther (Sdp. 40–60°)

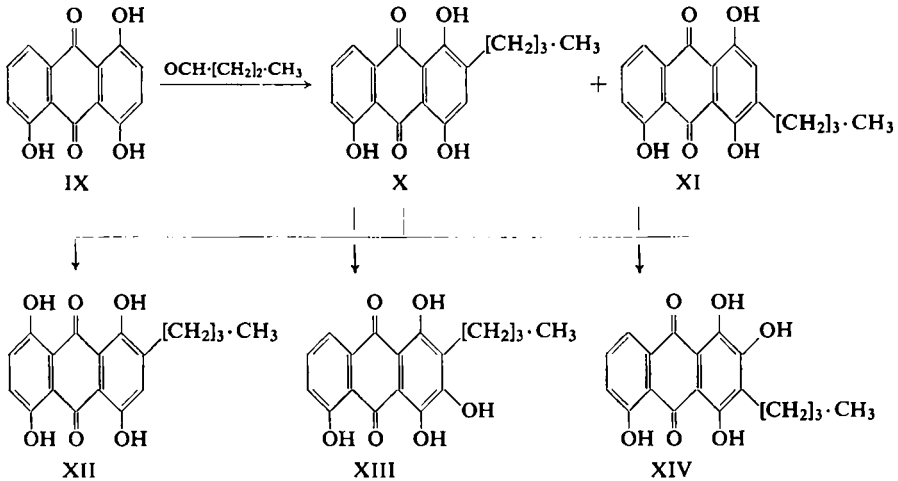
1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon (IX) lieferte in 40-proz. Ausbeute ein kristallisiertes, gelbrotes Produkt, das nach Entstehungsweise sowie Absorptionsspektrum und R_F -Wert ein Butylderivat von IX sein mußte. Bestätigt wurde dies durch Oxydation mit Mangandioxyd/konz. Schwefelsäure, denn dabei entstand aus dem Kondensationsprodukt eine kristallisierte, dunkelrote Verbindung vom Schmp. 206–207°, die durch Analyse und spektroskopischen Vergleich (Abbild. 1) mit 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon (XII a) als 1.4.5.8-

Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (XII) identifiziert wurde. Danach mußte

unser Kondensationsprodukt entweder 1.4.5-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (X), 1.4.5-Trihydroxy-3-butyl-anthrachinon (XI) oder aber ein Gemisch aus beiden sein.

XII erhielten wir auch aus verküptem 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon und Butanal. Dagegen kondensierte Butanal nicht mit verküptem 1-Hydroxy-anthrachinon, 1.2-Dihydroxy-anthrachinon, 1.4.5.7-Tetrahydroxy- und 1.2.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon.

Um zu sehen, ob sich auch höhere Aldehyde zur Kernalkylierung eignen, haben wir I mit Palmitinaldehyd umgesetzt und dabei das kristallisierte, hellrote 1.4-Dihydroxy-2-hexadecyl-anthrachinon (VIa) erhalten. Seine Löslichkeit in Cyclohexan fanden wir viermal und die des Butylderivates VI zweieinhalb mal größer als die der Stammverbindung I. Wie zu erwarten, erniedrigt die Hexadecylgruppe den Schmp. mehr als die Butylgruppe. I schmilzt bei 194–195°, VI bei 129° und VIa bei 92–95°.



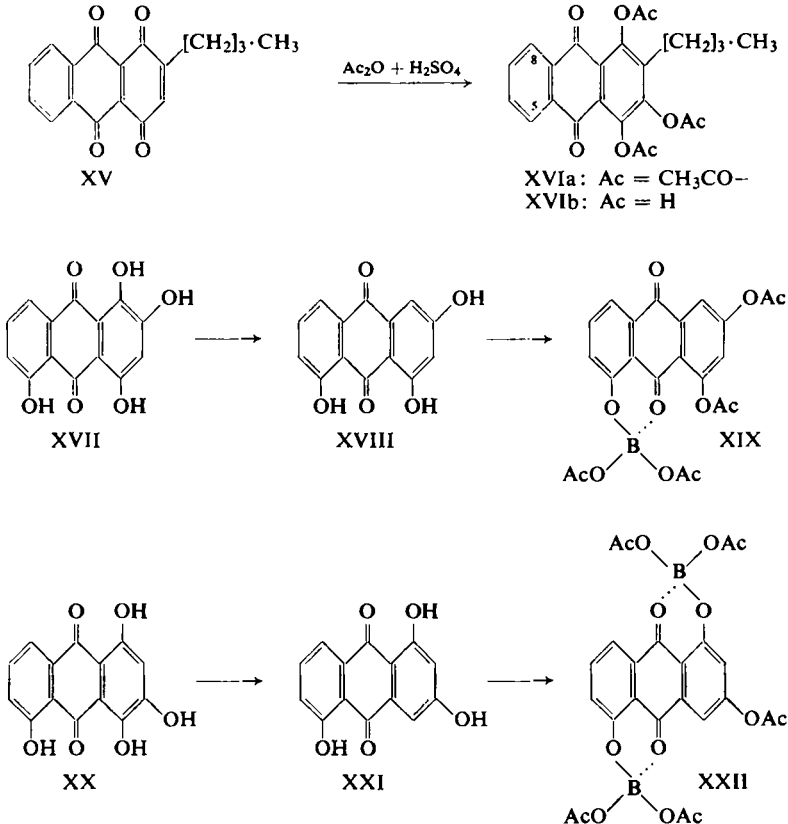
XIIa: $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_3-\text{H}$

Nach diesen Erfahrungen blieb für den Aufbau von XIV mit Hilfe der MARSCHALK-Reaktion nur noch *eine* Möglichkeit und auch diese nur, wenn das kristallisierte Kondensationsprodukt aus IX und Butanal entweder reines 3-Butylderivat XI oder ein Gemisch aus X und XI war. Denn dann mußte die Substitution des butylierten Ringes mit einer dritten Hydroxygruppe entweder zum gesuchten 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon (XIV) oder zu einem Gemisch aus diesem und 1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (XIII) führen; d. h., im zweiten Fall hing die Gewinnung von reinem XIV davon ab, ob es gelingen würde, XIII und XIV zu trennen.

Die Frage, wie sich in den butylierten Ring von X oder XI am besten eine dritte Hydroxygruppe einführen läßt, haben wir durch einen Modellversuch mit 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon (VI) zu beantworten versucht. Allein brauchbar erwies sich: Umsetzen des mit Bleitetraacetat aus VI bereiteten, kristallisierten und lediglich beständigen 2-Butyl-anthrachinons-(1.4;9.10) (XV) nach THIELE mit Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure³⁾. Das dabei entstehende Triacetat XVIa wurde durch Schwefelsäure leicht zum kristallisierten, roten 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (XVIb) verseift. XV und XVIa bzw. XVIb waren noch nicht bekannt.

³⁾ Eine Hydroxylierung von Hydroxy-anthrachinonen mit Hilfe der THIELE-Reaktion haben zuerst O. DIMROTH, O. FRIEDEMANN und H. KÄMMERER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 481 [1920], beschrieben.

XVIb entstand in geringer Ausbeute auch, als VI in konz. Schwefelsäure mit Mangandioxyd oder Kaliumpersulfat oxydiert wurde. Doch kommen beide Oxydationsmittel für die präparative Gewinnung von XVIb aus VI nicht in Frage. Denn von Mangandioxyd wird VI bevorzugt an C-5 und C-8 hydroxyliert, wobei als Hauptprodukt das oben beschriebene XII entsteht; und Kaliumpersulfat greift vorwiegend die Seitenketten an, worauf unten näher eingegangen wird.



In gleicher Weise wie VI wurde das 1.4.5-Trihydroxy-anthraquinon (IX) hydroxyliert, wobei neben XX das bisher unbekannte 1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthraquinon (XVII), die Stammverbindung des von uns gesuchten Butylderivates XIV, zu erwarten war. Da das aus IX mit Bleitetraacetat gewonnene Dichinon empfindlich war, wurde es als Rohprodukt sofort mit Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure umgesetzt. Das verseifte Reaktionsprodukt trennte sich bei Adsorption aus Benzol an saurem Kieselgel in Ausgangsmaterial, 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthraquinon (Nebenprodukt bei der Bleitetraacetat-Oxydation von IX) und eine Hauptfraktion, die bei Verteilungs-chromatographie im System Tetrachloräthan/Formamid/Pyridin (10:10:0.05) auf Papier ebenso wie an der Kieselgel-Säule zwei Zonen bildete. Aus der unteren Zone des Kieselgel-Chromatogrammes isolierten wir eine kristallisierte, rote, i. Hochvak.

sublimierbare Verbindung $C_{14}H_8O_6$ vom Schmp. 294–296°; aus der oberen Zone eine isomere Verbindung vom Schmp. 270–271°. Die Zuordnung dieser beiden Verbindungen zu den Formeln XVII und XX gelang auf Grund folgender Überlegungen und Befunde.

Wie oben gezeigt, reduziert Dithionit VII zu VIII. Danach durfte man annehmen, daß unter den gleichen Bedingungen aus XVII das 1.3.8-Trihydroxy-anthrachinon (XVIII) und aus XX das 1.3.5-Trihydroxy-anthrachinon (XXI) entstehen würde. Zwischen XVIII und XXI waren charakteristische Unterschiede im Spektrum ihrer Acetborsäure-ester zu erwarten. Denn aus XVIII sollte beim Erhitzen mit Pyroboracetat in Acetanhydrid⁴⁾ ein Mono-acetborsäureester XIX, aus XXI dagegen ein Di-acetborsäureester XXII entstehen. Da eine Acetoxygruppe sich spektroskopisch nur durch eine geringe hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima auswirkt, war ferner vorauszusehen, daß XXII im Spektrum dem Di-acetborsäureester des 1.5-Dihydroxy-anthrachinons und XIX dem Mono-acetborsäureester des 1.8-Dihydroxy-anthrachinons ähnlich sein würde.

Die experimentelle Prüfung hat ergeben, daß das bei 294–296° schmelzende Tetrahydroxy-anthrachinon aus der unteren Chromatogrammzone nach Reduktion mit Dithionit und Veresterung mit Pyroboracetat ein Spektrum zeigt, wie das mit Pyroboracetat veresterte 1.8-Dihydroxy-anthrachinon. Der Inhaltstoff der unteren Zone ist demnach das bisher noch nicht beschriebene 1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (XVII). Der in gleicher Weise behandelte Inhaltstoff der oberen Zone zeigte ein Pyroboracetat-Spektrum wie 1.5-Dihydroxy-anthrachinon und gab sich dadurch als 1.3.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (XX) zu erkennen.

Die Ausbeute an XX übertraf die an XVII um ein Mehrfaches, d. h., das Dichinon aus IX addiert Acetanhydrid bevorzugt an C-3 und der C-1-Carbonylgruppe.

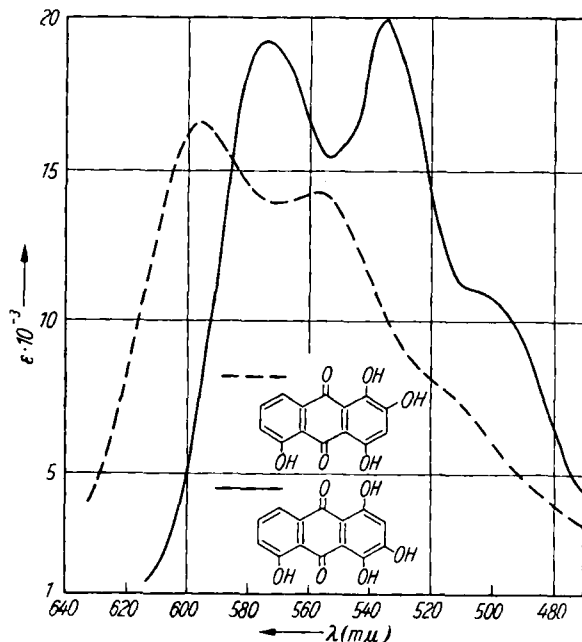
Ebenso wie IX haben wir schließlich das kristallisierte Kondensationsprodukt aus IX und Butanal in Form seines rohen Dichinons mit Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure umgesetzt. Chromatographische Adsorption des verseiften Reaktionsproduktes aus Benzol an saurem Kieselgel trennte kleine Mengen von Ausgangsmaterial und 1.4.5.8-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (XII)⁵⁾ ab und lieferte als Hauptprodukt in 55-proz. Ausbeute eine kristallisierte, rote Substanz, deren Analysenzahlen auf ein Tetrahydroxy-butyl-anthrachinon paßten. Um zu sehen, ob dieses Produkt ein Gemisch aus XIII und dem gesuchten XIV war, haben wir es papierchromatographisch im System Tetrachloräthan/Formamid/Pyridin (10:10:0.05) untersucht, in dem sich XVII und XX, die beiden Stammverbindungen von XIV und XIII, trennen. Dank der Butylgruppe war der Verteilungskoeffizient jedoch soweit zugunsten der mobilen Phase verschoben, daß die Substanz als einheitliche Zone mit der Lösungsmittelfront lief. Bei Versuchen, die Löslichkeit in der mobilen Phase herabzusetzen, bewährte sich ein Zusatz von Dekalin und Dimethylformamid so gut, daß unser Produkt im System Dekalin/Tetrachloräthan/Formamid/Dimethylformamid/Pyridin (10:10:10:10:0.02) zwei Zonen bildete.

Im gleichen System gelang auch die präparative Trennung, bei der eine Säule aus neutralem Kieselgel Träger der stationären Phase war. Aus der oberen Zone isolierten

⁴⁾ O. DIMROTH und T. FAUST, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 3010 [1921].

⁵⁾ Nebenprodukt bei der Bleitetraacetat-Oxydation von IX zum Dichinon.

wir eine kristallisierte, rote Verbindung $C_{18}H_{16}O_6$ vom Schmp. $219-220^\circ$, aus der unteren ein rotes, kristallisiertes Isomeres vom Schmp. $180-182^\circ$. Nachdem sich damit das Hauptprodukt der THEILE-Reaktion als Mischung der beiden zu erwartenden Isomeren entpuppt hatte, blieb nur noch übrig, ihnen die Formeln XIII bzw. XIV zuzuordnen. Das gelang an Hand der in Tab. 1 zusammengestellten spektroskopischen Daten, aus denen sich folgendes ergibt: In Polyäthylen⁶⁾ haben die Absorptionsmaxima der beiden Stammverbindungen (XVII und XX) der Butylderivate XIV und XIII die gleiche Lage. Unterschiede zwischen beiden finden sich jedoch in konz. Schwefelsäure (Abbild. 2), Piperidin sowie bei den Acetborsäureestern.



Abbild. 2. Absorptionskurven von 1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (— — —) und 1.3.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (—) in konz. Schwefelsäure

Da eine Butylgruppe die Lage der Maxima nur wenig verändert (vgl. Abbild. 1), waren ähnliche Unterschiede wie zwischen XVII und XX auch bei ihren Butylderivaten XIV und XIII zu erwarten. Tatsächlich ist das auch der Fall (vergl. Tab. 1 und Abbild. 3). Die bei $180-182^\circ$ schmelzende Verbindung ist dem 1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon sehr ähnlich und hat daher die Formel XIV, während dem bei 219 bis 220° schmelzenden Isomeren wegen seiner Ähnlichkeit mit XX die Konstitution XIII zuzuschreiben ist.

Ein Vergleich von XIV mit „Desoxy- β -rhodomycinon“ hat gezeigt, daß sie verschieden sind und daher eine früher diskutierte β -Rhodomycinon-Formel¹⁾ nicht richtig sein kann. Einzelheiten dieses Vergleiches bringt eine spätere Mitteilung.

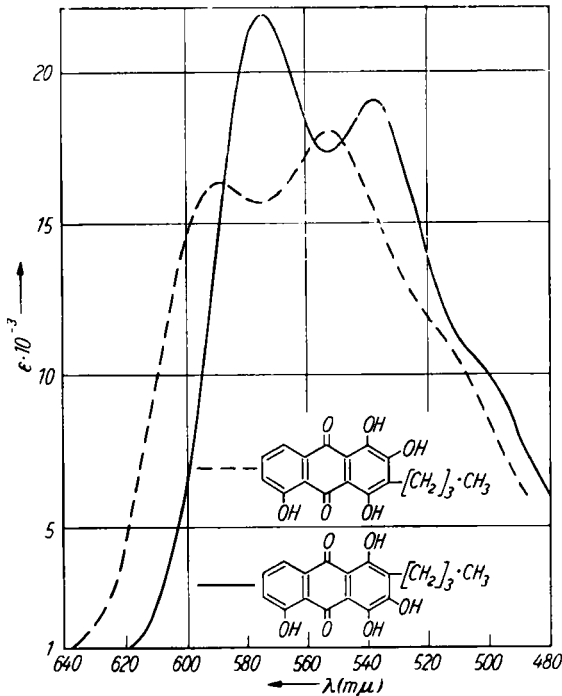
⁶⁾ Polyäthylen eignet sich gut zur Messung von Tieftemperatur-Spektren, deren Banden meistens schärfer sind als bei Raumtemperatur. H. JADAMUS, Diplomarb. Univ. Göttingen 1957.

Tab. 1. Absorptionsmaxima in $m\mu$ von Tetrahydroxy-anthrachinonen und ihren Butyl-derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon Schmp. 294–296°	1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon Schmp. 180–182°	1.3.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon Schmp. 270–271°	1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon Schmp. 219–220°
Polyäthylen bei –180° *)	540, 526, 519, 504, 471, gelb	538, 531, 517, 498, 471 gelb	540, 526, 519, 504, 471 gelb	539, 532, 519, 498, 471 gelb
konz. Schwefelsäure *)	595, 557, 356, 279, 232 violett	589, 554, 355, 289, 234 violett	574, 534, 335, 273, 228 rot-violett	574, 538, 381, 342, 295, 232 rot-violett
Piperidin *)	577, 546, 455, 350 violett	576, 478, 453, 354 violett	562, 527, 356, violett	565, 529, 354, violett
Acetborsäure-ester in Acetanhydrid **)	584, 570, 539, 527	584, 566, 538, 526	561, 518	561, 518

*) Gemessen mit Spektralphotometer BECKMAN DU.

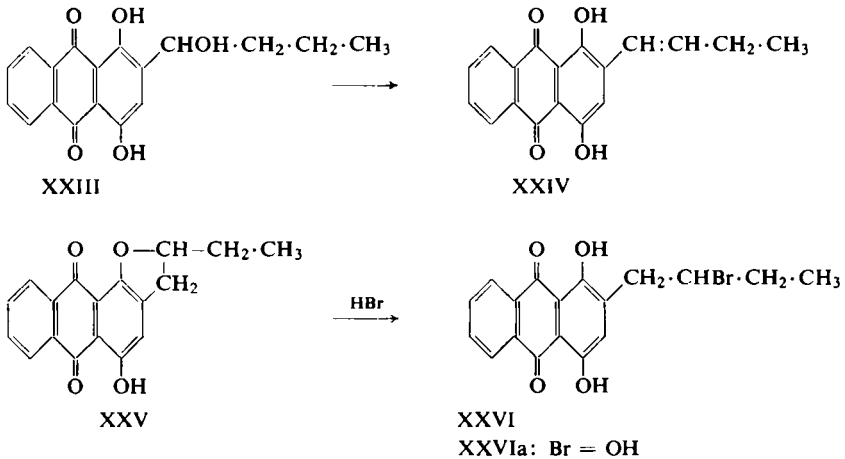
**) Lösung in Acetanhydrid nach Zugabe von Pyroboracetat 2 Min. gekocht; gemessen mit Prismenspektroskop.



Abbild. 3. Absorptionskurven von 1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon (---) und 1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (—) in konz. Schwefelsäure

Zum Schluß soll noch kurz auf die Kaliumpersulfat-Oxydation von 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthracinon (VI) eingegangen werden, bei der wir, wie erwähnt, nur in geringer Ausbeute 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthracinon erhielten. Als Hauptprodukt entstand eine gelbrote, kristallisierte Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ vom Schmp. 191° . Sie hat im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nur noch eine Hydroxygruppe, denn ihre Veresterung mit Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure lieferte ein gelbes, kristallisiertes, bei 168° schmelzendes Monoacetat.

Die merkwürdige Tatsache, daß bei der Oxydation von VI mit Kaliumpersulfat eine Verbindung entsteht, die 1) die gleiche Anzahl Sauerstoffatome besitzt wie VI, 2) eine Hydroxygruppe weniger enthält als VI und 3) kürzerwellig absorbiert als VI, ist am besten durch die Annahme zu erklären, daß das Persulfat 1) am α -C-Atom der Seitenkette eine Hydroxygruppe einführt (XXIII), 2) die als Lösungsmittel dienende konz. Schwefelsäure Wasser aus der Seitenkette abspaltet (XXIV) und 3) die dabei entstehende Doppelbindung mit der am nächsten stehenden α -Hydroxygruppe unter Bildung eines cyclischen Äthers reagiert. Unser Oxydationsprodukt hätte dann die Konstitution XXV und sollte sich mit Bromwasserstoffsäure zur Verbindung XXVI aufspalten lassen, die im Spektrum mit VI übereinstimmen müßte. Tatsächlich gab unser Kaliumpersulfat-Produkt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure eine bromhaltige Verbindung mit dem Spektrum von VI.



Der Formel XXVI nach müßte ihr Bromatom durch Kochen mit Alkalihydroxyd gegen eine Hydroxygruppe austauschbar sein und die dabei entstehende Verbindung XXVIa unter Wasserabspaltung wieder in XXV übergehen. In der Tat erhielten wir aus unserem bromhaltigen Produkt beim Kochen mit 10-proz. methanol. Alkali eine Verbindung, die im Spektrum und R_F -Wert mit unserem Kaliumpersulfat-Oxydationsprodukt übereinstimmt. Damit scheint uns dessen Formel XXV hinreichend gesichert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Zur Chromatographie. a) *Neutrales Kieselgel*: Kieselgel der Firma Gebr. HERRMANN, Köln-Bayenthal, schlammte man in 20-proz. Salzsäure auf, dekantierte nach 3 Stdn. die überstehende Flüssigkeit ab, wusch mit Wasser neutral und trocknete in 3–5 cm dicker Schicht 8 Stdn. bei 130°.

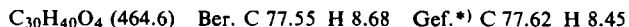
b) „*Saures*“ *Kieselgel*: Das nach vorstehender Vorschrift bereitete neutrale Kieselgel wurde nochmals in *n* HCl aufgeschlämmt, abgesaugt und, ohne mit Wasser nachzuwaschen, in 3 bis 5 cm dicker Schicht bei 130° etwa 3 Stdn. getrocknet, bis es beim Umrühren staubfein zerfiel. Getestet wurde mit einer Benzollösung von 1.4-Dihydroxy- und 1.2.4-Trihydroxy-anthrachinon, die ohne Blaufärbung getrennt werden müssen.

Ring-Papierchromatographie. Systeme: 1) Dekalin/Eisessig/Wasser (50:50:1), 2) Tetrachloräthan/Formamid/Pyridin (10:10:0.05), 3) Dekalin/Tetrachloräthan/Formamid/Dimethylformamid/Pyridin (10:10:10:10:0.02). Gearbeitet wurde nach der früheren Vorschrift⁷⁾ mit dem Unterschied, daß man die Benzollösung der zu trennenden Hydroxy-anthrachinone mit einer Kapillare auf den Startkreis (Durchm. 3 cm) auftrug und das Lösungsmittel mit einem „Föhn“ verjagte. Anschließend besprühte man die Bögen mit der stationären Phase der oben genannten Systeme (bei System 1 und 3 die spezif. leichtere, bei System 2 die spezif. schwerere) und ließ die mobile Phase aus einer Vorratspipette zufließen.

Präparative Verteilungschromatographie: Als Trägersubstanz diente entweder „neutrales“ Kieselgel oder Cellulosepulver (SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 123). Für Kieselgel wurden die Systeme Tetrachloräthan/Formamid/Pyridin (10:10:0.5; stationäre Phase die spezif. leichtere) sowie Ligroin/Tetrachloräthan/Formamid/Dimethylformamid/Pyridin (10:10:10:10:0.02; stationäre Phase die spezif. schwerere), für Cellulose das System Ligroin/Eisessig/Wasser (50:50:1; stationäre Phase die spezif. schwerere) verwendet. Ins Chromatogrammrohr eingeschlämmt wurde die Trägersubstanz immer mit der stationären Phase. Nachdem der Überschub abgelaufen war, preßte man die Cellulosemasse mit einem Stopfen zusammen und gab dann die mobile Phase auf. Bei den Kieselgel-Säulen unterblieb das Zusammenpressen.

1.4-Dihydroxy-2-hexadecyl-anthrachinon (VIa): Eine Lösung von 0.3 g *1.4-Dihydroxy-anthrachinon* in 30 ccm 1.5-proz. Natriumhydroxyd, durch die reiner Stickstoff geleitet wurde, versetzte man mit 0.6 g Natriumdithionit, erwärmte 5 Min. auf 50°, gab dann eine Lösung von 0.8 g *Palmitinaldehyd* in 20 ccm Methanol hinzu und erwärmte 75 Min. auf 90°. Durch das abgekühlte Reaktionsgemisch leitete man 20 Min. Luft, säuerte dann mit verd. Salzsäure an und extrahierte mit Ligroin/Benzol (1:1). Der Ligroin/Benzol-Auszug wurde zur Entfernung von überschüssigem Palmitinaldehyd und evtl. gebildeter Palmitinsäure zweimal mit wäßrigem Natriumhydrogensulfid und zweimal mit wäßrigem Natriumcarbonat durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Den öligen Rückstand nahm man in Ligroin (90–100°) auf, filtrierte die Lösung durch eine Säule von saurem Kieselgel und wusch mit Ligroin nach. Das Eluat der Hauptzone hinterließ beim Verdampfen *VIa* als kristallinen Rückstand. Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte feine, hellrote Nadeln vom Schmp. 92–95°.

Löslichkeit (g/100 ccm) in Cyclohexan bei 20°: 1.4-Dihydroxy-2-hexadecyl-anthrachinon: 0.22; 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon: 0.14; 1.4-Dihydroxy-anthrachinon: 0.04.



*) Getrocknet 8 Stdn. bei 80° i. Hochvak.

*) Alle Schmp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert.

⁷⁾ H. BROCKMANN und P. PATT, Naturwissenschaften 40, 221 [1953]; Chem. Ber. 88, 1455 [1955].

Gemisch aus 1.4.5-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (X) und 1.4.5-Trihydroxy-3-butyl-anthrachinon (XI): 2 g 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon (gewonnen aus einem techn. reinen Präparat durch Chromatographie aus Benzol an saurem Kieselgel und anschließendes Umkristallisieren aus verd. Essigsäure) schlammte man in 200ccm 1.5-proz. Natriumhydroxyd auf (wobei sich der größte Teil löste), erwärmte unter reinem Stickstoff auf 60° und versetzte mit 4 g Natriumdithionit. Nachdem alles gelöst und die anfangs blaue Lösung dunkel orange geworden war, gab man 1.5ccm frisch dest. *Butanal* hinzu, erhitze 85 Min. im Stickstoffstrom auf 95°, kühlte die Reaktionslösung, aus der sich ein gelber Niederschlag ausgeschieden hatte, ab und leitete 30 Min. Luft hindurch. Der Niederschlag (Fraktion A) wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet (1.25 g).

Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Ansäuern mit verd. Salzsäure ein roter Niederschlag (Fraktion B, 0.68 g).

Fraktion A, die dem Papierchromatogramm (Dekalin/Eisessig/Wasser (50:50:1)) nach zum größten Teil aus Butylderivat bestand, wurde mit 300ccm Benzol digeriert, wobei ein grüner Rückstand (300 mg) hinterblieb. Die Benzollösung filtrierte man durch eine Säule von saurem Kieselgel und wusch die Hauptzone mit Benzol ins Eluat, aus dem beim Einengen das Gemisch aus X und XI in roten Nadeln ausfiel.

Fraktion B bildete im Ringchromatogramm (Dekalin/Eisessig/Wasser, (50:50:1)) zwei rote und drei gelbe Zonen, von denen die stärkste das Ausgangsmaterial enthielt. Da keine der Zonen im R_F -Wert mit 1.4.5-Trihydroxy-2- bzw. -3-butyl-anthrachinon übereinstimmte, wurde Fraktion B verworfen.

1.4.5.8-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (XII): Eine Lösung von 0.5 g 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon (XIIa) in einer Mischung aus 120ccm Morpholin und 80ccm Wasser wurde im Stickstoffstrom mit 1 g Natriumdithionit versetzt und 15 Min. auf 50° erwärmt. Nachdem man in die braunviolette Lösung 4 ccm *Butanal* eingetragen hatte, erhitze man 40 Min. auf siedendem Wasserbad, kühlte auf 40° ab, leitete 15 Min. Luft durch die Lösung (die dabei wieder rein blau wurde) und goß in 600ccm 2n H_2SO_4 . Den gewaschenen und getrockneten Niederschlag (605 mg) extrahierte man im Kreisprozeß mit 150ccm siedendem Ligroin (90–100°), gab die Lösung durch eine Säule von saurem Kieselgel und eluierte die Hauptzone mit Ligroin. Der Verdampfungsrückstand des Eluates kristallisierte aus Ligroin in dunkelbraunen Blättchen. Ausb. 30% d. Th.

Weitere Kondensationsversuche: a) Eine Lösung von 1 g 1.2.4-Trihydroxy-anthrachinon (VII) (E. MERCK, p. a.) in 100ccm 1.5-proz. Natriumhydroxyd erhitze man im Stickstoffstrom nach Zugabe von 0.8ccm frisch dest. *Butanal* auf 50°, fügte 2 g Natriumdithionit hinzu und erhitze 75 Min. auf 90–95°. Nachdem durch die abgekühlte Lösung 20 Min. lang Luft geleitet worden war, säuerte man an und extrahierte mit Benzol. Die papierchromatographische Untersuchung des Benzolauszuges im System Tetralin/Eisessig/Wasser (5:5:1) zeigte, daß kein Butylderivat sondern quantitativ 1.3-Dihydroxy-anthrachinon (VIII) entstanden war.

b) Zu einer Lösung von 100 mg chromatographisch gereinigtem 1.2-Dihydroxy-anthrachinon in 10ccm 1.5-proz. Natriumhydroxyd gab man bei 50° im Stickstoffstrom 200 mg Natriumdithionit und nach 5 Min. 0.1ccm *Butanal*. Anschließend wurde 75 Min. auf 95° erwärmt, nach Abkühlen Luft durch die Lösung geleitet, angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Im Papierchromatogramm der Benzollösung (Tetralin/Eisessig/Wasser (5:5:1)) war nur unverändertes Ausgangsmaterial nachzuweisen.

c) In gleicher Weise wie beim vorhergehenden Versuch wurde 1-Hydroxy-anthrachinon mit *Butanal* umgesetzt. Auch hier war im Benzolauszug der mit Luftsauerstoff oxydierten und an-

schließlich angesäuerten Reaktionslösung papierchromatographisch nur Ausgangsmaterial nachzuweisen.

d) Zu einer von Stickstoff durchströmten, auf 50–60° erwärmten Lösung von 500 mg 1.4.5.7-Tetrahydroxy-anthrachinon in 2,2-proz. wäbr. Natriumhydroxyd gab man 1 g Natriumdithionit und nach 10 Min. 0,5 ccm frisch dest. *Butanal*. Nachdem 75 Min. auf 95° erhitzt worden war, saugte man durch die erkaltete Lösung 15 Min. lang Luft, säuerte an und extrahierte mit Benzol. Im Benzolauszug waren papierchromatographisch (Dekalin/Eisessig/Wasser (50:50:1)) neben Ausgangsmaterial nur Spuren des Butylderivates nachzuweisen.

2-Butyl-anthrachinon-(1.4;9.10) (XV): 0,65 g 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon verrieb man im Mörser unter Zutropfen von 2,5 ccm Eisessig mit 1,3 g *Bleitetraacetat* (Farbumschlag von Rotbraun nach Gelbbraun), ließ den Ansatz unter öfterem Umrühren 10 Min. stehen und nahm ihn dann in 50 ccm Benzol auf. Nachdem die Benzolphase dreimal mit je 50 ccm Wasser durchgeschüttelt worden war, wurde sie filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 20–30° auf 10 ccm eingeengt. Aus dieser Lösung fiel XV auf Zugabe von 100 ccm Petroläther (30–40°) in feinen strohgelben Nadeln aus, die bei 127–130° schmolzen. Ausb. 0,5 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man fast farblose Kristalle, die ohne Zersetzung bei 140–142° schmolzen.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 Gef.*) C 73.74 H 5.03

*) Getrocknet 8 Stdn. bei 90° i. Hochvak.

1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (XVIb): 400 mg des *Dichinons* XV verrührte man mit 150 ccm Acetanhydrid (p. a.), gab 0,1 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, erwärmte 1 Stde. auf 60° und goß die grünstichig gelbe Lösung in 100 ccm Wasser. Nach Zersetzung des Acetanhydrids filtrierte man den gelben Niederschlag ab, löste ihn in 40° warmer konz. Schwefelsäure und goß die Lösung sofort in 150 ccm Wasser, wobei ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag ausfiel. Nachdem die Reaktionsmischung 10 Min. zum Sieden erhitzt worden war, kühlte man ab, schüttelte mit 300 ccm Benzol durch, wusch die Benzollösung zweimal mit Wasser, einmal mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat, trocknete über Natriumsulfat und engte auf 100 ccm ein.

Als diese Lösung durch eine Säule von saurem Kieselgel filtriert und mit Benzol nachgewaschen wurde, bildeten sich neben schwachen Zonen höher oxydierter Produkte eine Hauptzone und eine darunterliegende schwache Zone aus, die 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon enthielt. Das beim Verdampfen des Hauptzonen-Eluates hinterbleibende 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (XVIb) kristallisierte aus Benzol in leuchtend roten Prismen vom Schmp. 164°.

$C_{18}H_{16}O_5$ (312.3) Ber. C 69.53 H 5.13 Gef.*) C 69.55 H 5.33

*) Getrocknet 8 Stdn. i. Hochvak. bei 100°.

1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon (XVII): 1 g 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinon (IX) (gewonnen aus einem techn. reinen Produkt der FARBENFABRIKEN BAYER durch chromatographische Adsorption aus Benzol an saurem Kieselgel) wurde in 10 ccm Eisessig mit 2,5 g *Bleitetraacetat* verrieben, wobei das orangerote Reaktionsgemisch durch ausgeschiedenes, rohes 5-Hydroxy-anthrachinon-(1.4;9.10) braun wurde. Da das Dichinon nur mit großen Verlusten aus Benzol/Ligroin (1:3) umzukristallisieren war, wurde es ungewaschen auf Ton abgepreßt, in 50 ccm Acetanhydrid aufgeschlämmt und nach Zugabe von 0,2 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Dabei ging das Dichinon in Lösung, die Farbeschlag von Braunrot nach Gelbgrün um, und Bleisulfat fiel aus. Nach Abfiltrieren des Niederschlages verblieb die Lösung mit 300 ccm Wasser vermischt 12 Stdn. bei Raumtemperatur, worauf das ausgefallene Acetatgemisch abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurde.

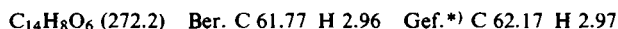
Zur Verseifung dieses Produktes löste man es in 50ccm konz. Schwefelsäure, erwärmte auf 40°, goß nach 10 Min. in 600ccm Wasser und filtrierte, nachdem die Lösung noch 10 Min. gekocht hatte, den roten voluminösen Niederschlag ab. Ausb. 0.98 g.

Um aus diesem Produkt XVII und XX abzutrennen, wurde es aus Benzol an saurem Kieselgel chromatographiert. Beim Nachwaschen mit Benzol bildete sich unter der Hauptzone eine schwache Zone von *1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon* und darunter eine schwache Zone des Ausgangsproduktes.

Zur präparativen Trennung von XVII und XX dienten drei Säulen aus neutralem Kieselgel (50cm × 5cm), das mit der spezif. leichteren Formamid-Phase des Systems Tetrachloräthan/Formamid/Pyridin (10:10:0.05)⁸⁾ in die Chromatogrammrohre eingeschlämmt worden war. Nachdem der Überschuß dieser Phase abgelaufen war, verdrängte man ihren Rest mit der anderen Phase des Systems.

Auf jede Säule wurde eine gesättigte Lösung von etwa 150mg des Gemisches aus XVII und XX in der spezif. schwereren Phase gegeben. Nachdem sich das Substanzgemisch über die gesamte Säule verteilt hatte (wobei sich die Säule blauviolett färbte), trat eine Auftrennung ein, erkennbar daran, daß sich zwischen zwei breiten Farbzonen eine hellere ausbildete.

Die Eluate der schneller laufenden Zone vereinigte man, verdampfte sie i. Vak. und chromatographierte den Rückstand nochmals über eine in gleicher Weise präparierte Kieselgel-Säule. Das Eluat der hierbei auftretenden Hauptzone (über ihr lag eine schwache Zone von *1.3.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon* (XX)) wurde zur Abtrennung des Formamids viermal mit Wasser gewaschen und dann i. Vak. verdampft. Das hinterbleibende *1.2.4.5-Tetrahydroxy-anthrachinon* (XVII) kristallisierte aus Tetralin in feinen, roten Nadeln vom Schmp. 294—296°. Ausb. 14% des eingesetzten Gemisches aus XVII und XX.



*) Sublimiert i. Hochvak. bei 160°.

1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (XIII) und *1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon* (XIV): 0.85g der oben beschriebenen Mischung aus *1.4.5-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon* (X) und *1.4.5-Trihydroxy-3-butyl-anthrachinon* (XI) wurden mit 7ccm Eisessig und 2g *Bleütraacetat* im Mörser verrieben, wobei die Farbe innerhalb kurzer Zeit von Gelbrot nach Braunrot umschlug. Nach 3 Stdn. saugte man das rohe Gemisch der Dichinone ab, wusch schnell mit wenig Wasser und trocknete i. Vak. auf der Tonplatte.

Eine Aufschlammung dieses Rohproduktes in 60ccm Acetanhydrid hielt man nach Zugabe von 0.2ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. bei Raumtemperatur, filtrierte das ausgefallene Bleisulfat ab und goß das Filtrat in 350ccm Wasser. Das in gelben Flocken ausgefallene Acetatgemisch wurde nach 12 Stdn. abgesaugt, gewaschen und aus wasserhaltigem Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.9 g.

Das Gemisch der Acetate wurde unter Erwärmen auf 40° in 15ccm konz. Schwefelsäure (p. a.) gelöst, nach 5 Min. in 350ccm Wasser gegossen und der ausgefallene rotbraune Niederschlag nach 15 Min. langem Kochen filtriert.

Als man eine Benzollösung dieses Rohproduktes durch eine Säule aus saurem Kieselgel filtrierte, bildeten sich beim Nachwaschen mit Benzol (von oben nach unten) Zonen folgenden Inhalts: 1) Verunreinigungen, 2) Gemisch aus *1.2.4.5-Tetrahydroxy-3-butyl-anthrachinon* (XIV) und *1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon* (XIII) (Hauptzone), 3) *1.4.5.8-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon* (XII) (Nebenprodukt bei der Darstellung des Dichinons), 4) Ausgangsmaterial.

⁸⁾ Nach dem Vorbild des von H. Musso (Chem. Ber. 89, 1659 [1956]) benutzten Systems Chloroform/Formamid/Pyridin.

Das in der Zone 2 enthaltene Gemisch aus *XIII* und *XIV* erhielt man nach Abdampfen des Benzoleluates und Umkristallisieren des Rückstandes in roten Nadeln. Ausb. 460 mg.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 C-CH₃ 4.6 Gef.*) C 65.95 H 5.06 C-CH₃ 2.7

*) Getrocknet 8 Stdn. i. Hochvak. bei 100°.

420 mg des kristallisierten Gemisches aus *XIII* und *XIV* löste man in soviel der spezif. leichteren Phase des Systems Ligroin/Tetrachloräthan/Formamid/Dimethylformamid/Pyridin (10:10:10:10:0.02), daß eine gesättigte Lösung entstand, und gab diese auf eine Säule aus neutralem, 8 Stdn. bei 130° getrocknetem Kieselgel (80 cm × 4.5 cm), die mit der spezif. schwereren Phase eingeschlämmt worden war.

Das sich beim Einsickern blau färbende Substanzgemisch verteilte sich ohne Auftrennung über die ganze Säule. Nachdem etwa die Hälfte eluiert worden war, wusch man das Eluat dreimal mit Wasser, dampfte i. Vak. zur Trockne und wiederholte die Chromatographie mit diesem Produkt in gleicher Weise. Das so gewonnene Konzentrat wurde nochmals im gleichen System an einer Kieselgel-Säule (90 cm × 3 cm) chromatographiert, wobei sich *XIV* deutlich als untere Zone abtrennte. Das dreimal mit Wasser gewaschene Eluat dieser Zone hinterließ beim Verdampfen i. Vak. reines *XIV*, das aus Benzol in roten Nadeln vom Schmp. 180–182° kristallisierte. Ausb. 8 mg. Aus der Mutterlauge erhielt man eine weitere, kristallisierte Fraktion (6 mg).

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef.*) C 66.05 H 4.95

*) Sublimiert i. Hochvak. bei 150°.

In gleicher Weise aufgearbeitet, lieferte die obere (größere) Zone der letzten chromatographischen Trennung das *1.3.4.5-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon* (*XIII*), das aus Benzol in roten Nadeln vom Schmp. 219.5–220° kristallisierte.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef.*) C 65.96 H 4.88

*) Sublimiert i. Hochvak. bei 150°.

1.4.5.8-Tetrahydroxy-2-butyl-anthrachinon (*XII*): Eine Lösung von 100 mg der oben beschriebenen Mischung aus *1.4.5-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon* (*X*) und *1.4.5-Trihydroxy-3-butyl-anthrachinon* (*XI*) in 3 ccm konz. Schwefelsäure erhitzte man auf 60° und versetzte innerhalb 3 Min. unter Rühren mit 60 mg Mangandioxyd (E. MERCK, p. a.). Nach wenigen Minuten schlug die Farbe von Dunkelrot nach Tiefblau um. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 17 Min. bei 60° gehalten worden war, goß man in 30 ccm Wasser und kochte 10 Min. Anschließend wurde mit Benzol extrahiert, die organische Phase zur Entfernung von Sulfonsäuren zweimal mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Den Verdampfungsrückstand der Benzolphase digerierte man mit 100 ccm heißem Ligroin und gab die erkaltete, filtrierte Lösung durch eine Säule aus saurem Kieselgel. Beim Nachwaschen mit Ligroin lief, wie die spektroskopische Kontrolle zeigte, zuerst Ausgangsmaterial, dann ein Gemisch aus Ausgangsmaterial und *XII* und schließlich reines *XII* ins Filtrat, während höher oxydierte Produkte in der Säule blieben.

Beim Einengen des Eluates von *XII* kristallisierte dieses in dunkelbraunen Blättchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 206.5° schmolzen. Ausb. 25% d. Th.

Die Auftrennung der Mischfraktion aus Ausgangsmaterial und *XII* gelang an neutralem Kieselgel im System Benzol/Formamid/Morpholin (3:3:1).

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef.*) C 66.30 H 5.06

*) Getrocknet i. Hochvak. bei 100°.

Oxydation von 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon (*VI*) mit Mangandioxyd: Eine Lösung von 3 g *VI* in 50 ccm konz. Schwefelsäure erhitzte man nach Zugabe von 2.5 g fein gepulvertem

Mangandioxyd (E. MERCK, p. a.) unter Rühren 3 Stdn. auf 60° und nach Zugabe von weiteren 1.5g Mangandioxyd 3 Stdn. auf 70°, goß in 500ccm Wasser, kochte 10 Min. und extrahierte dreimal mit je 400ccm Benzol. Die vereinigten Benzolauszüge wurden zweimal mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Den Rückstand digerierte man mit 500ccm Benzol und filtrierte die Benzollösung durch zwei Säulen (45 cm × 4.5 cm) aus saurem Kieselgel. Von den Zonen, die beim Nachwaschen mit Benzol auftraten, enthielt die unterste laut Papierchromatogramm Ausgangsmaterial (470 mg), und die darüberliegende (Z₂) 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon (XVIIb) (90 mg). Von den übrigen Zonen wurde nur noch die von unten gerechnet dritte aufgearbeitet, die 96 mg der Verbindung XXV lieferte.

Das Eluat der Zone Z₂ verdampfte man, nahm den Rückstand in der Ligroinphase des Systems Ligroin/Eisessig/Wasser (50:50:1) auf und chromatographierte im gleichen System an einer Cellulosesäule. Von den nun auftretenden vier Zonen enthielt die Hauptzone (die zweite von unten) das 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon. Man gewann es in leuchtend roten Prismen vom Schmp. 164°, als der Verdampfungsrückstand des Eluates aus Benzol umkristallisiert wurde. Ausb. 2% d.Th. Im Gemisch mit dem aus XV durch Thiele-Reaktion erhaltenen Präparat trat keine Schmp.-Erniedrigung ein.

Oxydation von 1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon (VI) mit Kaliumpersulfat: Zu einer 60° warmen Lösung von 2.9g VI in 300ccm konz. Schwefelsäure gab man unter Rühren im Verlauf von 2 Stdn. 35g Kaliumpersulfat, ließ 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, goß dann in 2.5l Wasser, kochte 5 Min. und extrahierte nach Abkühlen mit 700ccm Benzol.

Der zweimal mit je 300ccm 10-proz. wäbr. Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelte Benzolauszug wurde auf 100ccm eingeeengt und durch eine Säule von saurem Kieselgel filtrierte. Beim Nachwaschen mit Benzol bildeten sich mehrere Zonen. Die unterste enthielt 575mg Ausgangsmaterial, die darüberliegende, sehr schwache Zone geringe Mengen von 1.3.4-Trihydroxy-2-butyl-anthrachinon. Aus der (von unten gezählt) dritten Zone wurden 142mg Verbindung XXV isoliert.

Verbindung XXV: 410mg der aus mehreren Oxydationsansätzen gewonnenen Verbindung XXV wurden im System Ligroin/Eisessig/Wasser (50:50:1) an Cellulosepulver chromatographiert. Die Hauptzone eluierte man mit der Ligroinphase, wusch das Eluat viermal mit je 150ccm Wasser, trocknete die Ligroinlösung über Natriumsulfat und engte sie auf ein kleines Vol. ein. Die in feinen, roten Nadeln auskristallisierte Verbindung XXV (382mg) schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 191.5°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure bläustichig rot, in methanol. Alkali violett, in Cyclohexan gelb. Von wäbr. Alkali wird die Verbindung erst in geringem Maße beim Erwärmen mit violetter Farbe aufgenommen.

C₁₈H₁₄O₄ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 C-CH₃ 5.1
Gef.*) C 73.22 H 4.98 C-CH₃ 2.7 Mol.-Gew. 280**)

* 8 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet. ** 0.148g Subst. in 10.0g Phenol, Δ_t = 0.385°.

Acetylderivat: Eine Lösung von 75mg der Verbindung XXV in 5ccm Acetanhydrid (zwei Tropfen konz. Schwefelsäure enthaltend) erhitzte man 15 Min. auf siedendem Wasserbad, goß in 150ccm Wasser und erwärmte gelinde. Das ausgefallene, hellgelbe Acetat wurde nach Trocknen aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 168–169°, die im Papierchromatogramm (System Tetralin/Eisessig/Wasser (5:5:1)) nur eine Zone bildeten.

C₂₀H₁₆O₅ (336.3) Ber. C 71.42 H 4.80 O 23.78 1 CH₃CO 12.8
Gef.*) C 71.02 H 5.12 O 23.80 CH₃CO 13.1

* 8 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

Spaltung von XXV mit Bromwasserstoffsäure: 30 mg Verbindung XXV wurden in einer Mischung von 5ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.49) und 3ccm Eisessig 30 Min. lang gekocht. Das beim Erkalten in roten Nadeln auskristallisierte Reaktionsprodukt zeigte in konz. Schwefelsäure und Benzol die gleichen Absorptionsmaxima und im Ringpapierchromatogramm (System Dekalin/Eisessig/Wasser (50:50:1)) den gleichen R_F -Wert wie *1.4-Dihydroxy-2-butyl-anthrachinon*.

Eine Lösung von 10 mg des roten Spaltproduktes in 5ccm 10-proz. methanol. Kaliumhydroxyd kochte man 30 Min. unter Rückfluß, säuerte an und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Benzol. Im Ringchromatogramm gab es im System Dekalin/Eisessig/Wasser eine Hauptzone mit dem R_F -Wert der Verbindung XXV und eine sehr schwache Nebenzone.

ALFRED RIECHE, ERNST SCHMITZ und ELFRIEDE BEYER

Perorthosäuren, I¹⁾

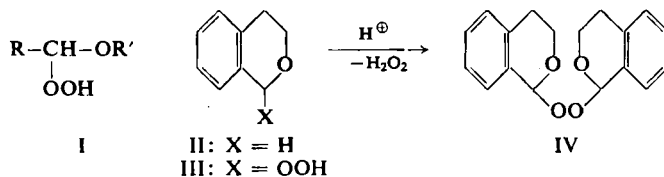
Autoxydation cyclischer Acetale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

Benzaldehyd-äthylenacetal sowie die Äthylenacetale einiger substituierter Benzaldehyde sind leicht autoxydabel. In allen Fällen wurden kristallisierte Acetalhydroperoxyde isoliert. Diese gehen durch Reduktion oder durch hydrolytische Abspaltung von Wasserstoffperoxyd in Glykolester über. Die Bromierung des Benzaldehyd-äthylenacetals führt unter Ringöffnung zum β -Bromäthylbenzoat.

Die Autoxydation der *Äther* hat wegen ihrer praktischen Bedeutung und der Explosivität der dabei auftretenden Peroxyde schon frühzeitig zur Bearbeitung angereizt. Man weiß heute, daß bei der Autoxydation gesättigter Äther zunächst immer ein Ätherhydroperoxyd (I) entsteht, das zur Bildung peroxydischer Sekundärprodukte neigt²⁾. In ihrem chemischen Verhalten gleichen die Ätherhydroperoxyde den Acetalen, von denen sie sich nur dadurch unterscheiden, daß die Funktion eines Alkohol-



¹⁾ Zugleich XVIII. Mittel. über Alkylperoxyde. XVII. Mittel.: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1225 [1957].

²⁾ Literaturzusammenstellung: A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1082 [1957]; A. RIECHE, Angew. Chem. **70**, 251 [1958].