

## HANS BROCKMANN und WERNER MÜLLER

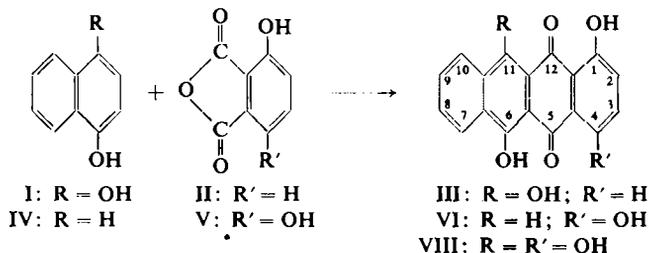
## Hydroxy-tetracenchinone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 19. Januar 1959)

1.4.6- und 1.6.11-Trihydroxy-tetracenchinon, die als Modellsubstanzen für die Konstitutionsermittlung der Pyrromycinone und Rhodomycinone von Interesse waren, wurden erstmalig dargestellt und spektroskopisch untereinander und mit 1.4.6.11-Tetrahydroxy-tetracenchinon verglichen. Die Acetate der drei untersuchten Hydroxy-tetracenchinone haben in Methanol ein Absorptionsspektrum, das dem des Tetracenchinons sehr ähnlich ist.

Bei der Konstitutionsaufklärung der Pyrromycinone und Rhodomycinone war zu entscheiden, ob  $\eta$ -Pyrromycinon<sup>1)</sup> sowie ein mit Jodwasserstoffsäure aus  $\beta$ -Rhodomycinon erhaltenes Umwandlungsprodukt<sup>2)</sup> Derivate des 1.6.11-Trihydroxy-tetracenchinons (III) oder des isomeren 1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinons (VI), sind. Am einfachsten erschien es, diese Entscheidung durch spektroskopischen Vergleich zu erbringen, was allerdings voraussetzt, daß sich die beiden Isomeren III und VI im Absorptionsspektrum hinreichend unterscheiden. Um zu sehen, ob das der Fall ist, haben wir die beiden noch nicht beschriebenen Trihydroxy-tetracenchinone III und VI nach bekannten Verfahren<sup>3)</sup>, dem Schema I–VI entsprechend, durch Friedel-Crafts-Kondensation der Hydroxy-phthalsäureanhydride II und V mit Naphthohydrochinon-(1.4) (I) bzw.  $\alpha$ -Naphthol (IV) aufgebaut.



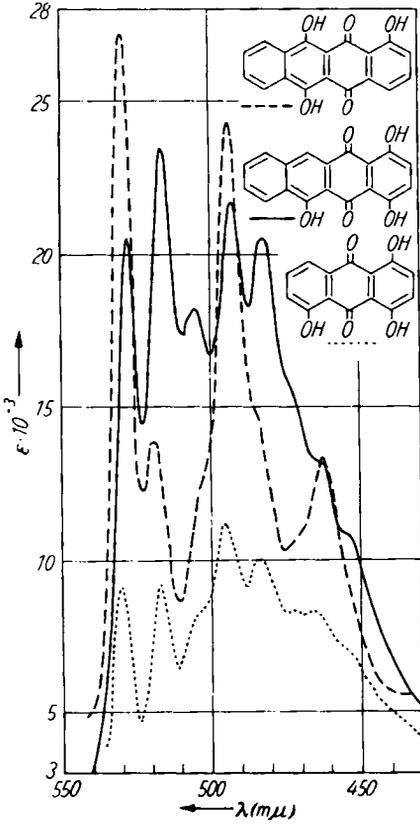
Ferner wurde in analoger Weise aus I und V das 1.4.6.11-Tetrahydroxy-tetracenchinon (VIII)<sup>4)</sup> dargestellt, dessen Absorptionsspektrum im Zusammenhang mit den oben genannten Arbeiten über Pyrromycinone und Rhodomycinone ebenfalls von

1) H. BROCKMANN, L. COSTA PLÁ und W. LENK, *Angew. Chem.* **69**, 477 [1957]; H. BROCKMANN und W. LENK, ebenda **69**, 477 [1957].

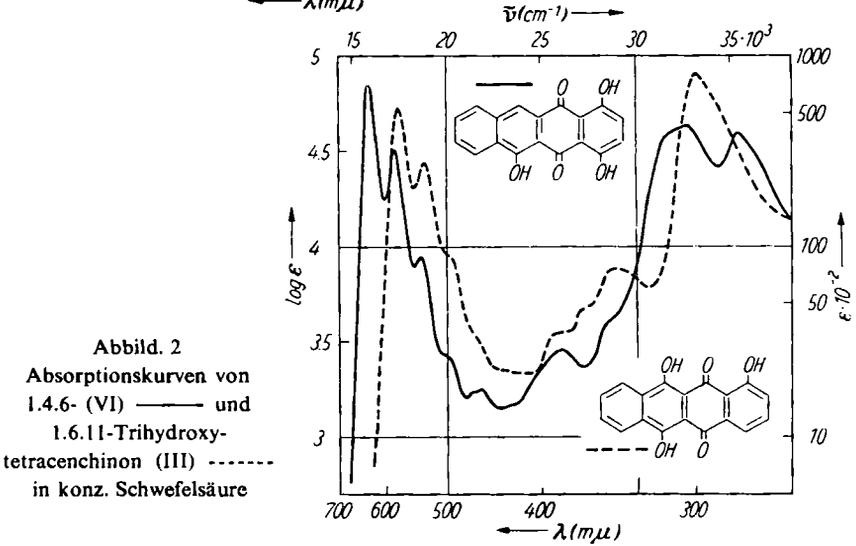
2) H. BROCKMANN und P. BOLDT, *Naturwissenschaften* **44**, 616 [1957].

3) Von Hydroxy-tetracenchinonen sind bisher nur wenige Vertreter bekannt: 6.11-Dihydroxy-Derivat, H. RAUDNITZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 509 [1929]; 1.2.6.11-Tetrahydroxy-Derivat, CH. WEIZMANN, L. HASKELBERG und T. BERLIN, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 398.

4) Eine Verbindung, der sie mit Vorbehalt die Konstitution VIII zuschrieben, haben K. ZAHN und P. OCHWAT, *Liebigs Ann. Chem.* **462**, 85 [1928], durch Friedel-Crafts-Kondensation von 2.3-Dihydro-naphthazarin mit Phthalsäureanhydrid erhalten.



Abbild. 1  
Absorptionskurven von  
1.6.11- (III) ----- und  
1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinon (VI) ———  
sowie von 1.4.5-Trihydroxy-anthracinon .....  
in Cyclohexan\*)

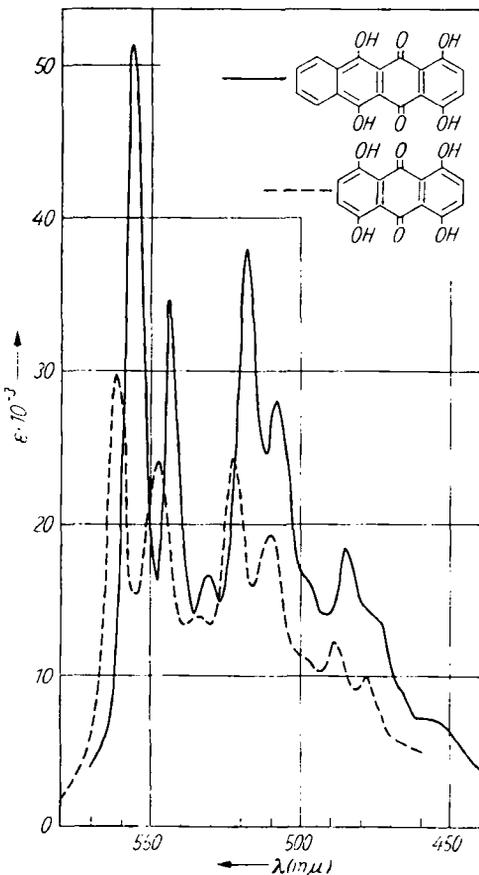


Abbild. 2  
Absorptionskurven von  
1.4.6- (VI) ——— und  
1.6.11-Trihydroxy-tetracenchinon (III) -----  
in konz. Schwefelsäure

\*) Anmerk. b. d. Korrr.: Die Extinktionswerte der Maxima von 1.4.5-Trihydroxy-anthracinon sind in der Kurve um 8% zu niedrig.

Interesse war. Alle drei Hydroxy-tetracenchinone wurden kristallisiert erhalten und ließen sich i. Hochvak. unzersetzt sublimieren. Die Ausbeuten waren mäßig (etwa 7% d. Th.). Auf Versuche, sie zu erhöhen, haben wir, da wir nur wenig Substanz brauchten, verzichtet.

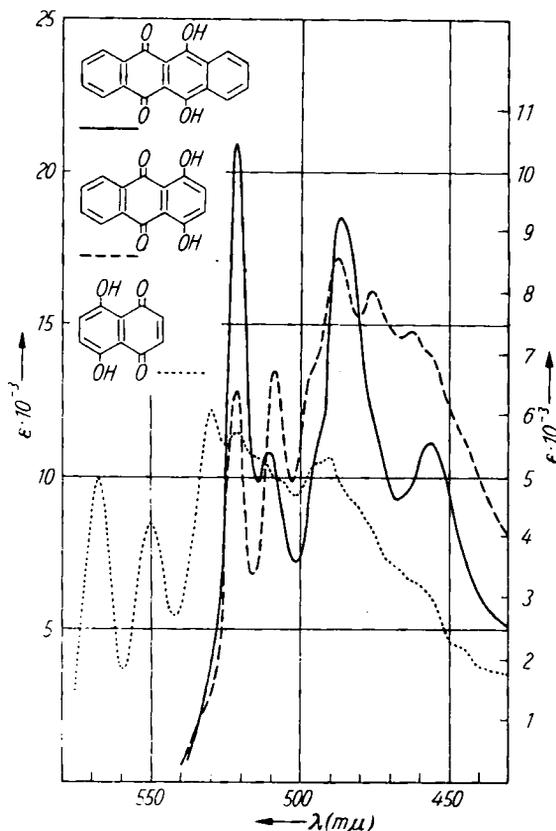
Die in Cyclohexan gemessenen Absorptionsspektren der beiden isomeren Trihydroxy-tetracenchinone III und VI unterscheiden sich charakteristisch im langwelligeren Gebiet (Abbild. 1) sowie zwischen 220 und 280  $m\mu$ . Sehr deutlich ist auch der Unterschied in konz. Schwefelsäure (Abbild. 2), in der die langwelligeren Maxima von VI gegenüber denen von III um 70  $m\mu$  nach Rot verschoben sind. An Hand dieser Differenzen konnten die Spektren des  $\eta$ -Pyrromycinons<sup>1)</sup> und des HJ-Produktes aus  $\beta$ -Rhodomycinon<sup>2)</sup> eindeutig denen von VI bzw. III zugeordnet werden.



Abbild. 3  
Absorptionskurven von  
1.4.6.11-Tetrahydroxy-  
tetracenchinon (VIII) ———  
und 1.4.5.8-Tetrahydroxy-  
anthraquinon - - - - -  
in Cyclohexan

Wie sich der Absorptionskurve des 1.4.6.11-Tetrahydroxy-tetracenchinons (Abbild. 3) entnehmen läßt, führt Substitution von III oder VI mit einer vierten  $\alpha$ -Hydroxygruppe zu einer Verschiebung der Maxima nach Rot und einer erheblichen Erhöhung ihrer Extinktion. Aus der zum Vergleich eingezeichneten Kurve des

1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinons geht hervor, daß die lineare Anellierung eines Benzolringes an diese Verbindung die Maxima — unter Erhöhung ihrer Extinktion — um wenige  $m\mu$  nach kürzeren Wellen verschiebt, wobei die charakteristische Form der Kurve erhalten bleibt.

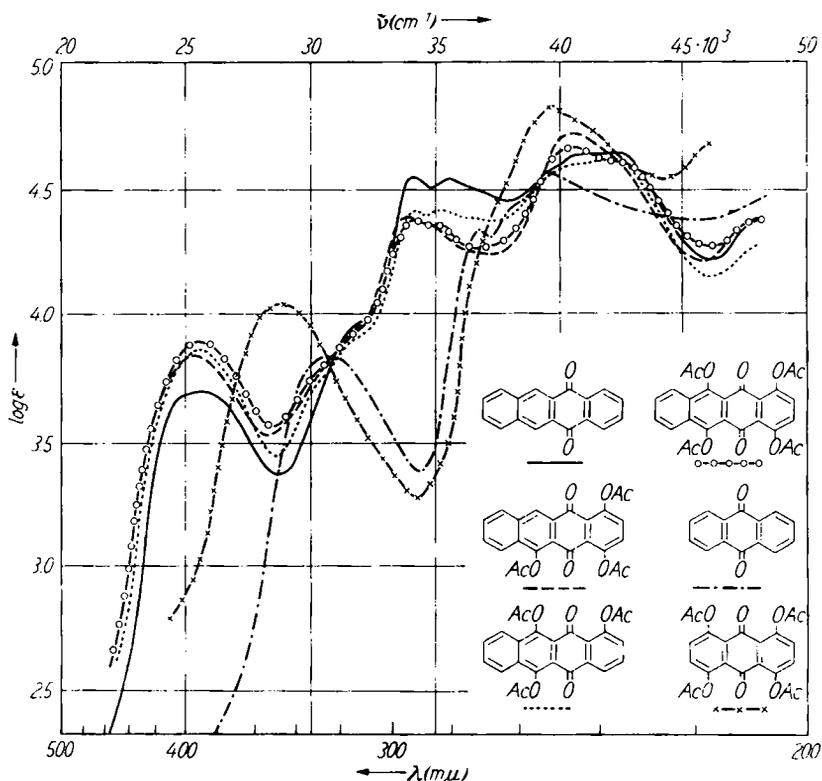


Abbild. 4. Absorptionskurven von 1.4-Dihydroxy-naphthochinon-(5.8) (Naphthazarin)  $\cdots\cdots$ , 1.4-Dihydroxy-anthrachinon (Chinizarin)  $-\cdots-$  und 6.11-Dihydroxy-tetracenchinon  $-\text{---}$  in Cyclohexan. Der Maßstab auf der linken Seite gilt für das 6.11-Dihydroxy-tetracenchinon; der auf der rechten Seite für das 1.4-Dihydroxy-naphthochinon-(5.8) und für das 1.4-Dihydroxy-anthrachinon

Abbild. 4 zeigt, wie sich die lineare Anellierung von einem bzw. zwei Benzolringen an das Naphthazarin spektroskopisch auswirkt. Angliederung eines Ringes und der damit verbundene Verlust der Resonanzsymmetrie verschiebt die Maxima weitgehend nach Blau, während die Extinktion nur unerheblich zunimmt. Wird durch Angliederung eines zweiten Ringes die Resonanzsymmetrie wieder hergestellt, so steigt die Extinktion der langwelligen Banden beträchtlich an, während ihre Lage fast unverändert bleibt.

Die kristallisierten gelben Acetate unserer drei Hydroxy-tetracenchinone haben in Methanol Absorptionskurven, die einander sehr ähnlich sind und sich von

der des Tetracenchinons nur wenig unterscheiden (Abbild. 5). Die Acetoxygruppen wirken sich besonders wenig auf die Lage und Extinktion des langwelligen Maximums aus. Stärker dagegen, und zwar bathochrom und mit der Zahl der  $\alpha$ -Acetoxygruppen zunehmend, ist ihr Einfluß beim Anthrachinon. Doch ist auch bei vier  $\alpha$ -Acetoxy-Gruppen das langwellige Maximum noch um 45 m $\mu$  kürzerwellig als beim Tetracenchinon. Auf Grund dieser Differenz läßt sich die z. B. für die Konstitu-



Abbild. 5. Absorptionskurven von Tetracenchinon —, 1,4,6- - - - - und 1,6,11 Triacetoxy-tetracenchinon ·····; 1,4,6,11 Tetraacetoxy-tetracenchinon o-o-o-o; Anthracinon - · - · - · und 1,4,5,8-Tetraacetoxy-anthracinon -x-x-x- in Methanol

tionsaufklärung der Pyromycinone wichtige Frage, ob eine Verbindung unbekannter Konstitution ein Hydroxy-anthrachinon oder Hydroxy-tetracenchinon ist, dadurch beantworten, daß man das Absorptionsspektrum ihres Acetates mit dem des Anthrachinons bzw. Tetracenchinons vergleicht.

Einzelheiten darüber, wie sich die spektroskopischen Befunde dieser Arbeit für die Konstitutionsaufklärung der Pyromycinone und Rhodomycinone haben auswerten lassen, bringt die nächste Mitteilung<sup>5)</sup>.

Dem FONDS DER CHEMIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

<sup>5)</sup> H. BROCKMANN und W. LENK, Chem. Ber. 92, [1959], im Druck.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.6.II-Trihydroxy-tetracenchinon (III)*: In eine auf 200° erwärmte Schmelze aus 11.8 g Aluminiumchlorid und 2.4 g Natriumchlorid gab man innerhalb von 10 Min. unter Rühren ein feingepulvertes Gemisch von 1.5 g *1.4-Dihydroxy-naphthalin* und 1.4 g *3-Hydroxy-phthalsäureanhydrid* und erwärmte 1 Stde. auf 240°. Die erkaltete Schmelze behandelte man mit 50 ccm Wasser, extrahierte den schwarzen Rückstand zweimal mit je 200 ccm kochender 2*n* NaOH und säuerte den filtrierten Auszug mit verd. Salzsäure an. Den ausgefallenen und getrockneten Niederschlag zog man heiß mit Chloroform aus und filtrierte die Lösung durch eine Säule aus aktiviertem Kieselgel<sup>6)</sup>. Beim Nachwaschen mit Chloroform bildete sich eine Hauptzone, aus deren Eluat beim Einengen rotbraune, grünlichglänzende Nadeln (200 mg) von *III* ausfielen. Schmp. oberhalb von 300°. Mäßig löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Ligroin und Cyclohexan.

$C_{18}H_{10}O_5$  (306.3) Ber. C 70.59 H 3.29 Gef. \*) C 70.57 H 3.30

\*) Sublimiert i. Hochvak. bei 180–200°.

*1.6.II-Triacetoxo-tetracenchinon*: Eine Lösung von 30 mg *III* in 2 ccm Pyridin und 1 ccm *Acetanhydrid* erwärmte man auf 80–90°, bis sich die gelbe Lösung nicht weiter aufhellte, goß dann in 20 ccm Wasser und extrahierte mit 25 ccm Chloroform. Die mit Wasser gewaschene Chloroformlösung filtrierte man durch eine Säule von 2 ccm Aluminiumoxyd (Aktivität IV), wusch mit 20 ccm Chloroform nach, engte das Filtrat auf 3 ccm ein und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit Methanol. Das Acetat schied sich in hellgelben Nadeln ab, die sich ab 280° zersetzten.

$C_{24}H_{16}O_8$  (432.4) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. \*) C 66.93 H 3.99

\*) Getrocknet i. Hochvak. bei 120°.

*1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinon (VI)*: Eine auf 140° erwärmte Schmelze aus 11.8 g Aluminiumchlorid und 2.4 g Natriumchlorid verrührte man innerhalb von 5 Min. mit einem Gemisch aus 1 g  $\alpha$ -Naphthol und 1 g *3.6-Dihydroxy-phthalsäureanhydrid* und steigerte die Temperatur im Verlaufe einer halben Stunde auf 180°. Den in Wasser unlöslichen Teil der Schmelze extrahierte man mit kochender 10-proz. wäbr. Natronlauge, säuerte die blauviolette Lösung mit verd. Salzsäure an und extrahierte den getrockneten Niederschlag mit siedendem Benzol. Als die Benzollösung durch eine Säule von aktiviertem Kieselgel filtriert und mit Benzol nachgewaschen wurde, bildete sich eine Hauptzone, deren Eluat nach Einengen auf 20 ccm und Zugabe von 20 ccm Ligroin (Sdp. 90–100°) kupferrote Kristallschuppen (140 mg) von *VI* lieferte. Schmp. 294°. Löslich in Benzol, Chloroform, mäßig löslich in Cyclohexan und Methanol.

$C_{18}H_{10}O_5$  (306.3) Ber. C 70.59 H 3.29 Gef. \*) C 71.04 H 3.49

\*) Sublimiert i. Hochvak. bei 180°.

*1.4.6-Triacetoxo-tetracenchinon*: *VI*, in gleicher Weise acetyliert wie *III*, lieferte ein in hellgelben Prismen kristallisierendes Acetat, das sich ab 270° zersetzte.

$C_{24}H_{16}O_8$  (432.4) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. \*) C 66.94 H 3.88

\*) Getrocknet bei 120° i. Hochvak.

*1.4.6.II-Tetrahydroxy-tetracenchinon (VIII)*: Eine auf 170° erhitzte Schmelze von 2.5 g Natriumchlorid und 12.5 g Aluminiumchlorid verrührte man innerhalb von 15 Min. mit einem gepulverten Gemisch aus 0.8 g *3.6-Dihydroxy-phthalsäureanhydrid* und 0.8 g *1.4-Di-*

<sup>6)</sup> H. BROCKMANN und W. MÜLLER, Chem. Ber. 91, 1929 [1958].

*hydroxy-naphthalin*, erhöhte die Temperatur innerhalb von 45 Min. auf 230° und versetzte die Schmelze mit 200 ccm Wasser. Den schwarzen Rückstand kochte man zweimal mit je 200 ccm 10-proz. wäbr. Natronlauge aus, filtrierte und digerierte den Rückstand 2 Stdn. mit 50 ccm konz. Schwefelsäure bei 90–100°. Nach Verdünnen mit Wasser vereinigte man den sauren mit den alkalischen Auszügen, kochte 10 Min., trocknete den ausgefallenen Rohfarbstoff, extrahierte ihn heiß mit Chloroform, verdampfte den Chloroformauszug zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus Nitrobenzol/Xylol (1:1) um. Die ausgefallenen dunkelroten Nadeln löste man in Chloroform und chromatographierte an aktiviertem Kieselgel. Die aus der Hauptzone eluierte Verbindung VIII kristallisierte aus Xylol in dunkelbraunen Nadeln (90 mg). Schmp. oberhalb von 300°. Mäßig löslich in Pyridin, Dimethylformamid, Chloroform, Xylol und Nitrobenzol. Wenig löslich in Methanol, Benzol und Cyclohexan.

$C_{18}H_{10}O_6$  (322.3) Ber. C 67.08 H 3.13 Gef. \*) C 67.56 H 3.10

\*) Sublimiert bei 200° i. Hochvak.

*1.4.6.11-Tetraacetoxy-tetracenchinon: VIII*, in gleicher Weise acetyliert wie III, lieferte hellgelbe Nadeln, die sich ab 290° zersetzen.

$C_{26}H_{18}O_{10}$  (490.4) Ber. C 63.67 H 3.70 Gef. \*) C 63.46 H 3.91

\*) Getrocknet bei 120° i. Hochvak.

*Verbesserte Darstellung von 3.6-Dihydroxy-phthalsäureanhydrid: 3.6-Dihydroxy-phthalodinitril* verseifte man nach W. HELFERICH<sup>7)</sup>, verdünnte mit dem 6fachen Vol. Wasser, versetzte mit so viel saurem Kationenaustauscher (Amberlite IR 120, H<sup>+</sup>-Form), daß alle Kalium-Ionen aufgenommen wurden, filtrierte ab, engte ein, kochte mit etwas Aktivkohle auf und erhielt bei weiterem Eindampfen die *3.6-Dihydroxy-phthalsäure* in hellgelben Nadeln. Aus der eingeeengten Mutterlauge fiel eine zweite reine Säurefraktion aus. Gesamtausbeute 60% d. Th.

Zur Überführung in das Anhydrid kochte man die Säure 30 Min. mit der 50fachen Menge Xylol. Beim Abkühlen der Lösung fiel das *Anhydrid* aus.

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 155 [1921].