

Peter Boldt¹⁾

Darstellung und Eigenschaften neuer Hydroxy-anthrachinone sowie des Anthradichinons-(1.2;5.6)²⁾

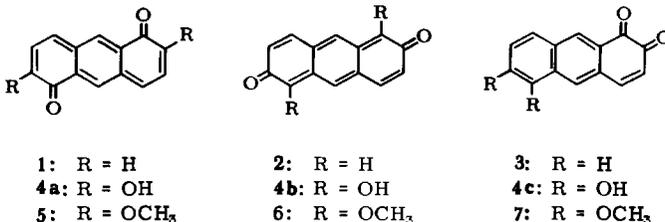
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 15. Januar 1966)

Mit Hilfe einer vierstufigen, allgemein zur Umwandlung von Derivaten des Anthrachinons-(9.10) in die entsprechenden Anthracen-Abkömmlinge anwendbaren Synthese dargestelltes 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthracen (**8**) lieferte bei der Dehydrierung ein neues Dihydroxy-anthrachinon **4**, das in Lösung nach Auskunft des NMR-Spektrums nur in einer der möglichen prototropen Formen, nämlich als 5.6-Dihydroxy-anthrachinon-(1.2) (**4c**) vorliegt. Durch Oxydation von **4c** sowie eines aus 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthron (**12**) zugänglichen Trihydroxy-anthrachinons **16** ließen sich zwei stabile Anthradichinone gewinnen.

Von den neun formal möglichen Anthrachinonen sind nur solche bekannt, deren Chinoncarbonylgruppen im gleichen Ring stehen³⁾. Die Darstellung weiterer Anthrachinone mit ausgedehnterem Chinonsystem interessierte unter anderem im Zusammenhang mit MO-Berechnungen der Redoxpotentiale von Chinonen^{4,5)}, da die für diese Rechnungen benötigten empirischen Parameter bisher nur für Verbindungen mit Carbonylgruppen im gleichen Ring festgelegt wurden⁵⁾.

Versuche zur Darstellung des in diesem Zusammenhang besonders interessanten Anthrachinons-(1.5) (**1**) oder des *amphi*-Anthrachinons (**2**) erschienen jedoch von vornherein wenig erfolgversprechend, da diese Verbindungen außerordentlich leicht mit Nucleophilen reagieren, dimerisieren oder polymerisieren sollten, so daß eine Bestimmung der sicher sehr hohen Redoxpotentiale⁴⁾ wahrscheinlich nicht durchführbar ist.



¹⁾ Teil der Habil.-Schrift, Univ. Göttingen 1964.

²⁾ 1. Mitteil. über Chinonsynthesen. Vorläufige Mitteil.: *P. Boldt*, *Naturwissenschaften* **51**, 137 (1964).

³⁾ Das Anthrachinon-(1.2), -(1.4) und -(9.10).

⁴⁾ *M. Diatkina* und *J. Syrkin*, *Acta physicochim. URSS XXI*, 921 (1946), *C. A.* **41**, 7180a (1947).

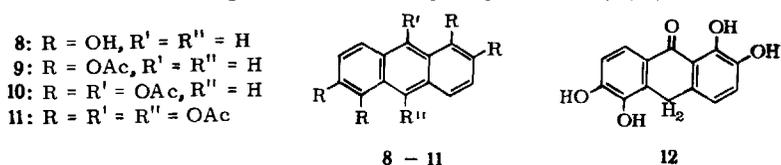
⁵⁾ *M. G. Evans* und *J. de Heer*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **4**, 94 (1950).

Es ist jedoch möglich, Chinone durch Einführung von Elektronendonator-Gruppen, die das Redoxpotential stark erniedrigen, oder raumerfüllenden Substituenten erheblich zu stabilisieren. Versuche, durch Einführung zweier großer Reste (Phenylgruppen) in 9.10-Stellung zu stabilen Derivaten von **2** oder des Anthrachinons-(2.3) zu gelangen, schlugen fehl⁶⁾. Im vorliegenden Fall wurde daher der erste Weg gewählt und die Synthese des 2.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.5) (**4a**) sowie des 1.5-Dihydroxy-anthrachinons-(2.6) (**4b**) angestrebt. Für den Fall, daß sich die beiden Tautomeren **4a** und **4b** nicht einzeln isolieren ließen oder — was wahrscheinlicher war — das Prototrope **4c** überwog, konnte man versuchen, z. B. durch Darstellung der Methyläther **5** und **6** zu fixierten Derivaten von **1** und **2** zu gelangen. Solche einfachen Chinoderivate sollten auch MO-Rechnungen zugänglich sein⁷⁾.

Synthese des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.2) (**4c**)

Zur Darstellung von **4** bietet sich als besonders schonende Methode die Dehydrierung des entsprechenden Hydrochinons, also des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthracens (**8**) an, dessen Synthese zunächst beschrieben wird.

Wie die systematische Untersuchung der reduzierenden Acetylierung von Acetoxy-anthracinonen durch *Brockmann* und *Budde*⁸⁾ gezeigt hat, sollte **8** bzw. sein Tetraacetat **9** aus 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthrachinon-(9.10) durch Kochen mit Acetanhydrid, Essigsäure, Natriumacetat und Zinkstaub darzustellen sein, da die Chinoncarbonylgruppen durch je einen α -ständigen Acetoxyrest flankiert sind. Es entstand jedoch in der Hauptsache eine Substanz, bei der es sich auf Grund des UV-Spektrums sowie nach den Werten der Acetylbestimmung und Elementaranalyse um das noch nicht beschriebene 1.2.5.6.9.10-Hexaacetoxy-anthracen (**11**) handelte. **9** ließ sich nur in geringer Menge chromatographisch als farblose Verbindung isolieren. Die Ursache für diesen anomalen Verlauf der reduzierenden Acetylierung könnte in der äußerst geringen Löslichkeit des Hexaacetoxy-anthracens **11** in Acetanhydrid (wie auch in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln) zu suchen sein. Jedoch auch bei Verwendung des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrone (**12**)⁹⁾, das unter den



Bedingungen der reduzierenden Acetylierung zunächst in das — wie sich zeigte — leichter lösliche 1.2.5.6.9-Pentaacetoxy-anthracen (**10**) übergehen kann¹⁰⁾, entstand **8** nur in geringer Menge, nunmehr im Gemisch mit einer fluoreszierenden Verbindung, bei der es sich den Werten der Elementaranalyse und der Acetylbestimmung sowie dem UV-Spektrum nach um **10** handelte. Um bessere Ausbeuten an **9** zu erzielen und die chromatographische Trennung der Acetoxy-anthracene **9** und **10** zu vermeiden, wurde versucht, das *meso*-ständige Sauerstoffatom von **10** durch katalytische Hydrierung zu entfernen.

⁶⁾ *A. Etienne* und *J. Salmon*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1127; *A. Etienne* und *J. Bourdon*, Bull. Soc. chim. France **1955**, 380.

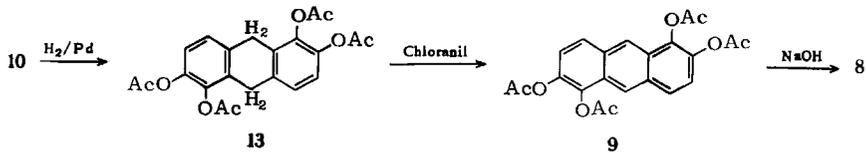
⁷⁾ *S. Weckherlin*, unveröffentlicht.

⁸⁾ *H. Brockmann* und *G. Budde*, Chem. Ber. **86**, 432 (1953).

⁹⁾ Das noch unbekanntes Hydroxy-anthron **12** erhielten wir in guter Ausbeute durch Erhitzen von 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthrachinon-(9.10) mit Zinn/Salzsäure.

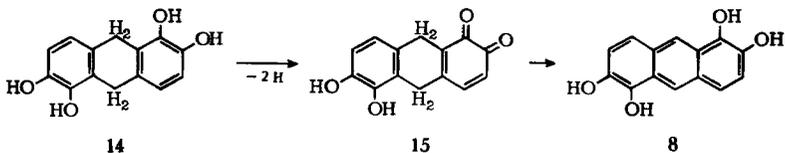
¹⁰⁾ Die Anthranolacetate sind nach *Brockmann* und *Budde*⁸⁾ Zwischenprodukte bei der Darstellung von Anthracinonen aus Anthrachinonen durch reduzierende Acetylierung.

Folgende Reaktionsschritte führten zum Ziel:



Das aus dem Anthron **12** mit Pyridin/Acetanhydrid leicht zugängliche Anthranolacetat **10** ließ sich zum 1.2.5.6-Tetraacetoxy-9.10-dihydro-anthracen (**13**) hydrieren, dessen Dehydrierung **9** mit 27% Ausbeute (bez. auf 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthra-chinon-(9.10)) lieferte. Die geschilderte Reaktionsfolge stellt ein allgemein anwendbares Verfahren zur Überführung von Derivaten des Anthrachinons-(9.10) in Anthra-cenderivate dar¹¹⁾. Durch alkalische Verseifung von **9** unter Sauerstoffausschluß erhielt man **8** als amorphes, farbloses Pulver. Versetzte man die äthanolische Lösung von **8** mit einem Äquivalent Benzochinon, so färbte sie sich sofort tiefrot und das Dihydroxy-anthrachinon **4** schied sich als mikrokristallines, schwarzes Pulver ab.

Dieselbe Verbindung (IR- und Elektronenabsorptionsspektrum) erhielt man, wenn man das aus **13** durch alkalische Verseifung unter Luftabschluß zugängliche, recht stabile, in farblosen Nadeln kristallisierende 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracen (**14**) mit zwei Mol Benzochinon bei Raumtemperatur dehydrierte¹³⁾. Die Abspaltung zweier Wasserstoffatome aus der 9.10-Stellung unter so milden Bedingungen wird verständlich, wenn man annimmt, daß **14** zunächst in das *o*-Benzochinon-derivat **15** übergeführt wird, das sich dann leicht in das Tautomere **8**, das konjugierte Hydrochinon von **4**, umlagern kann¹⁴⁾:



Die Konstitution der aus **8** oder **14** durch Dehydrierung mit Benzochinon gewonnenen Substanz als Dihydroxy-anthrachinon ergab sich aus der Art der Herstellung, der Elementaranalyse und der reduzierenden Acetylierung zu 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthra-cen (**9**). Ferner finden sich im IR-Spektrum bei 3300/cm (3.03 μ) und 1642/cm (6.09 μ) starke Absorptionsbanden, die Hydroxygruppen (mit polymerer intermolekularer Wasserstoffbrückenbindung) bzw. Chinoncarbonylgruppen zugeordnet werden können. **4** ist eine stabile Verbindung, schmilzt bis 320° nicht und ist in allen gebräuchli-chen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit roter Farbe löst sie sich in Dimethylform-amid, Dimethylsulfoxid und heißem Phenol. Wie weiter unten gezeigt wird, liegt Verbindung **4** in Lösung als 5.6-Dihydroxy-anthrachinon-(1.2) (**4c**) vor.

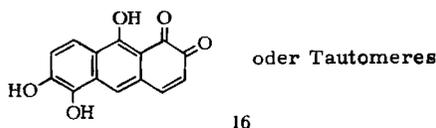
¹¹⁾ Auch das 2.3.6.7-Tetrahydroxy-anthracen ließ sich nach diesem Verfahren in guten Aus-beuten synthetisieren¹²⁾.

¹²⁾ P. Boldt, Naturwissenschaften **51**, 108 (1964).

¹³⁾ Da somit ein bequemer Weg zur Darstellung von **4** zur Verfügung stand, wurde die äußerst sauerstoffempfindliche Verbindung **8** nicht weiter untersucht.

¹⁴⁾ Für diesen Reaktionsverlauf spricht, daß der 2.6-Dimethyläther von **14** unter gleichen Bedingungen nicht dehydriert wird (P. Boldt und K.-P. Paul, Chem. Ber. **99**, 2337 (1966), nachstehend).

Durch Einwirkung von Benzochinon auf eine Äthanol-Suspension von **12** erhielten wir ein schwarzes Pulver, das nach der Elementaranalyse und der reduzierenden Acetylierung zu 1.2.5.6.9-Pentaacetoxy-anthracen (**10**) ein Trihydroxy-anthracinon (**16**) ist.

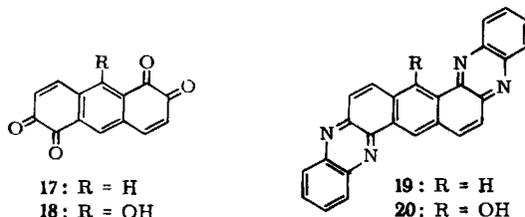


Allerdings muß man einen großen Überschuß Benzochinon 16 Stdn. auf **12** einwirken lassen, um vollständige Oxydation zu erzielen. Die Dehydrierung verläuft also wesentlich langsamer als beim 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthracen (**8**) oder seinem 9.10-Dihydroderivat (**14**). Neben der geringen Löslichkeit von **12** in Äthanol kann die Ursache darin liegen, daß die Umlagerung des Anthrons in das 1.2.5.6.9-Pentahydroxy-anthracen, dessen Dehydrierung zu **16** führt, in neutralem Medium sehr langsam verläuft.

Wie **4** könnte natürlich auch **16** in verschiedenen prototropen Formen vorliegen. Die 9-ständige Hydroxygruppe ermöglicht sogar die Formulierung dreier weiterer, chinoider Tautomerer. Eine Entscheidung darüber, welche dieser Formen in Lösung vorliegt, konnte noch nicht getroffen werden.

Darstellung des Anthradichinons-(1.2;5.6) (**17**) und des 9-Hydroxy-anthradichinons-(1.2;5.6) (**18**)

Dehydrierung des Dihydroxy-anthracinons **4c** mit Dichlor-dicyan-benzochinon gab in guter Ausbeute eine sehr stabile, rote, kristallisierte¹⁵⁾ Verbindung $C_{14}H_6O_4$. Ihr IR-Spektrum weist im Bereich der Hydroxylabsorption keine Bande auf; ferner findet sich ähnlich wie beim Anthrachinon-(1.2) (Banden bei 1695 und 1656/cm) die für *o*-Chinone typische¹⁶⁾, relativ starke, antisymmetrische Carbonylschwingungsbande bei 1695/cm (5.91μ)¹⁷⁾. Außerdem läßt sie sich durch reduzierende Acetylierung in 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracen (**9**) überführen und ferner — wie für ein Dichinon zu erwarten — mit zwei Moläquiv. *o*-Phenylendiamin zu einer Verbindung mit der für das Chinoxalinderivat **19** erwarteten Analyse $C_{26}H_{14}N_4$ umsetzen. — Damit ist für das Dehydrierungsprodukt von **4c** die Struktur als Anthradichinon-(1.2;5.6) (**17**) bewiesen.



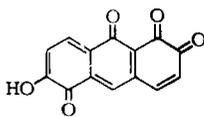
Das gleiche gilt sinngemäß für die in Lösung rote, in kristallisierter Form schwarzviolette Verbindung **18**, die man durch Einwirken von Tetrachlor-*o*-benzochinon auf das Trihydroxy-anthracinon **16** oder das 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthron (**12**)

¹⁵⁾ Aus Dioxan kristallisieren **17** und **18** mit zwei Moll. Kristalllösungsmittel.

¹⁶⁾ W. Otting und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 828 (1955).

¹⁷⁾ Die symmetrische liegt bei 1667/cm (6.00μ).

erhält: Reduzierende Acetylierung gab **10**. Eine Schulter im IR-Spektrum von **18** bei 1701/cm (5.88 μ) könnte hier der antisymmetrischen Carbonylschwingung zugeordnet werden, während die symmetrische durch Chelierung der einen Carbonylgruppe mit der Hydroxygruppe, wie zu erwarten, aufgespalten ist: 1669 (5.99 μ) und 1642/cm (6.09 μ).



21

Die für **18** formal auch mögliche tautomere Form **21** ist auszuschließen, da **21** ebenso wie 2.5-Dihydroxy-benzochinon (Abbild. 2) eine starke Absorption bei 3333/cm (3 μ , Streckschwingung einer intermolekular chelierten Hydroxygruppe) aufweisen müßte, was – wie für **18** zu erwarten¹⁸⁾ – nicht der Fall ist.

Ebenso wie **17** liefert **18** ein Kondensationsprodukt mit *o*-Phenylendiamin, das zu C₂₆H₁₄N₄O analysiert wurde und dem daher Formel **20** zukommt. Die 9-Hydroxygruppe in **20** ist offenbar ebenfalls so stark cheliert, daß im IR-Spektrum (bei Messung in Kaliumbromid) keine zur OH-Streckschwingung gehörende Absorptionsbande zu beobachten ist.

Die Redoxpotentiale von **17** und **18** wurden potentiometrisch¹⁹⁾ (in 90-proz. Essigsäure, 3% Dimethylformamid enthaltend) mit Titantrichlorid zu +0.688 bzw. +0.749 V bestimmt²⁰⁾. Interessant ist das Verhalten von **17** und **18** gegen Basen, in denen sie sich mit gelbgrüner bzw. rotvioletter Farbe lösen. Wie aus Tab. 1 (S. 2328) zu ersehen, verbraucht 9-Hydroxy-anthradichinon-(1.2;5.6) (**18**) zur Neutralisation zwei Äquivalente Base, obwohl nur eine Hydroxygruppe im Molekül vorhanden ist, und das hydroxygruppenfreie Anthradichinon-(1.2;5.6) (**17**) ein Äquivalent. Demnach fungieren **17** und **18** gegenüber Hydroxyl-Ionen als Lewis-Säuren, indem sie Basen zu einem mesomeriestabilisierten Anion anlagern.

17 ist das erste bisher beschriebene Anthradichinon ohne Substituenten in *meso*-Stellung^{21a, b)}. Bei den von *Dimroth* und *Hilcken*²²⁾ dargestellten Anthradichinonen handelte es sich stets um Abkömmlinge des Anthrachinons-(9.10), während das von *Etienne* und *Salmon* synthetisierte Anthradichinon-(1.2;5.6) Phenylreste in *meso*-Stellung trägt²³⁾.

Zur Prototropie des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.2) (**4c**) und des Trihydroxy-anthrachinons **16**

Struktur im festen Zustand: Beide Hydroxy-anthrachinone gleichen in ihrer Farbe und Löslichkeit dem von *Horner* und *Weber*²⁴⁾ dargestellten 3.3'-Dihydroxy-5.5'-dimethyl-diphenochinon-(4.4') (**22**).

18) *H. Musso* und *I. Seeger*, Chem. Ber. **93**, 796 (1960).

19) *P. Boldt* und *H. Lackner*, Chemie-Ing.-Techn. **35**, 707 (1963).

20) Das trotz der zusätzlichen Hydroxygruppe höhere Redoxpotential von **18** konnte noch nicht geklärt werden. Möglicherweise wird das konjugierte Hydrochinon durch Bildung eines Titansalzes mit zwei *peri*-ständigen Hydroxygruppen stabilisiert.

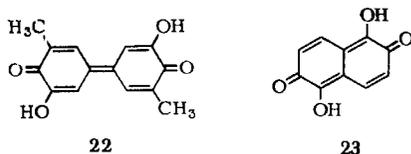
21a) Kürzlich wurde die Synthese des Anthradichinons-(1.4;5.8) beschrieben: *P. Boldt* und *F. Vardakis*, Angew. Chem. **77**, 1137 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1078 (1965).

21b) *Anm. b. d. Korr.* (14. 5. 1966): Inzwischen wurde **17** auch auf anderem Wege synthetisiert: *M. V. Gorelik*, Zhurnal Organicheskoi Khimii **1**, 589 (1965); J. of Org. Chemistry of the USSR **1**, 584 (1965) (engl. Übersetzung).

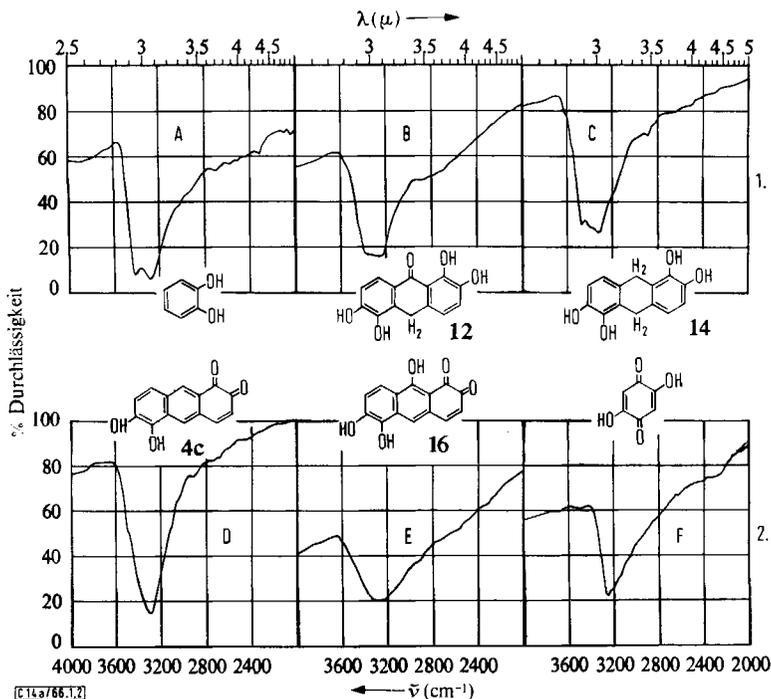
22) *O. Dimroth* und *V. Hilcken*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3050 (1921).

23) *A. Etienne* und *J. Salmon*, Bull. Soc. chim. France **1954**, 1133.

24) *L. Horner* und *K.-H. Weber*, Chem. Ber. **96**, 1568 (1963).



Aus Analogiegründen ist daher für **4** Struktur **a** oder **b** und ebenso für **16** ein Prototropes mit ausgedehntem Chinonsystem vorzuziehen. Ein weiteres Argument hierfür liefert die Tatsache, daß *o*-Dihydroxy-aromaten im IR-Spektrum (Kaliumbromid) neben einer langwelligen Hydroxylbande bei etwa 3279/cm (3.05 μ), die einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zuzuordnen ist, noch eine Bande bei etwa 3450/cm (2.90 μ) aufweisen, die von einer schwachen innermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Hydroxygruppen stammen dürfte. Im IR-Spektrum des Brenzcatechins finden sich z. B. diese Banden bei 3401 (2.94 μ) und 3268/cm (3.06 μ), des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrons (**12**) bei 3367 (2.97 μ) und 3257/cm (3.07 μ) und des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracens (**14**) bei 3460 (2.89 μ) und 3311/cm (3.02 μ) (s. Abbild. 1). In den IR-Spektren beider Hydroxy-anthrachinone ist dagegen nur *eine* Hydroxyl-Absorptionsbande bei 3300/cm (3.03 μ , Verbindung **4**) bzw. 3268/cm (3.06 μ , Verbindung **16**) zu erkennen, die ähnlich wie beim 2.5-Dihydroxybenzochinon und bei Carbonsäuren bis etwa 2500/cm (4 μ) verbreitert ist (s. Abbild. 2).

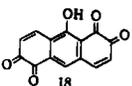
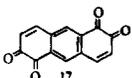
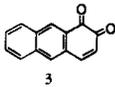


Abbild. 1. Hydroxyl-Absorptionsbanden von Brenzcatechin (A), 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthron (**12**) (B) und 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracen (**14**) (C), KBr-Preßling
Abbild. 2. Hydroxyl-Absorptionsbanden des Dihydroxy-anthrachinons **4** (D), Trihydroxy-anthrachinons **16** (E) und 2.5-Dihydroxy-benzochinon (F), KBr-Preßling

Doch reichen diese Befunde nicht aus, um mit Sicherheit zwischen den möglichen prototropen Formen zu unterscheiden und außerdem beziehen sie sich nur auf den festen Zustand.

Struktur in Lösung: Das Dihydroxy-anthrachinon **4** löst sich schon in schwachen Basen (Pyridin, $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$)²⁵⁾ mit dunkelgrüner Farbe. Darin ähnelt **4** Verbindung **22** und einem kürzlich beschriebenen²⁶⁾ Dihydroxy-naphthochinon, das durch Dehydrierung aus 1.2.5.6-Tetrahydroxy-naphthalin erhalten und als vinyloge Carbonsäure **23** formuliert wurde. Außerdem weist **4** einen nur um 0.1 Einheiten geringeren pK -Wert als 2.5-Dihydroxy-benzochinon²⁷⁾ auf (Tab. 1). Zur Bestimmung der pK -Werte wurde die „Standard-Methodik“ Simons²⁸⁾ verwendet (s. a. experimenteller Teil).

Tab. 1. pK -Werte in Methylcellosolve/Wasser (4:1)²⁸⁾

Verbindung	Äquivv. Base	$pK_1^*_{MCS}$	$pK_2^*_{MCS}$	Verbindung	Äquivv. Base	$pK_1^*_{MCS}$	$pK_2^*_{MCS}$
	1	7.9	—		2	6.95	9.35
4	1	~8.0	—		1	8.2	—
16	2	7.05	9.5		—	—	—

Wie aus Tab. 1 weiter hervorgeht, ist der pK -Wert von **16** noch um eine Einheit kleiner. Damit ist zwar gezeigt, daß **4** als vinyloge Carbonsäure **4a** oder **b** vorliegen könnte, doch ist die Beweiskraft dieses Ergebnisses beschränkt, da auch ein Gleichgewichtsgemisch aller möglichen Tautomeren das gleiche Verhalten zeigen müßte. Das gleiche gilt sinngemäß für **16**. Ferner ist *ein* aciditätsbestimmender Faktor für alle tautomeren Formen, nämlich die Mesomerie-Stabilisierung der konjugierten Basen, gleich groß.

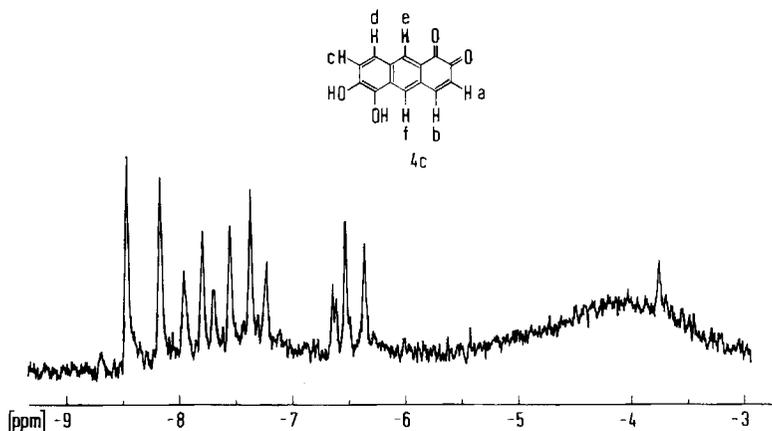
25) Das Natriumsalz ist allerdings im Gegensatz zum Kaliumsalz schwer löslich.

26) L. Horner und K.-H. Weber, Chem. Ber. **98**, 1246 (1965).

27) Im verwendeten Lösungsmittel wird nur die erste Dissoziationsstufe beider Verbindungen erfaßt. Der pK -Wert muß daher größer als 10 sein.

28) W. Simon, G. H. Lyssy, A. Mörkhofer, E. Heilbronner und P. F. Sommer, „Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser“, Band I und II, Juris-Verlag, Zürich 1959 und 1961. Die reproduzierbar mit der „Standard-Methodik“ von Simon et al. bestimmten Werte werden mit pK^*_{MCS} bezeichnet.

Direkten Aufschluß über die Struktur von **4** in Lösung gab jedoch das NMR-Spektrum (Abbild. 3).



Abbild. 3. NMR-Spektrum des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.2) (**4c**)²⁹⁾

Die beiden Dubletts ($J = 10$ Hz) bei -6.45 und -7.88 ppm lassen sich den Protonen a und b und die bei -7.30 und -7.63 ppm ($J = 8.5$ Hz) den Protonen d und c zuordnen. Die beiden Signale der nicht koppelnden Protonen f und e finden sich bei -8.18 bzw. -8.46 ppm und die der beiden Hydroxylprotonen als breites Signal bei -4.1 ppm. Diese Zuordnung wird gestützt durch das Spektrum des Anthrachinons-(1.2)³⁰⁾ (**3**). Hier finden sich die beiden Dubletts der Chinonprotonen bei -6.58 bzw. -7.91 ppm, ebenfalls mit $J = 10$ Hz, und die Singulets der Protonen in 9.10-Stellung bei -8.18 und -8.70 ppm, während die Absorption der fünf anderen aromatischen Protonen zwischen -7.68 und -8.42 ppm zu erkennen ist. Die noch nicht zugeordneten Banden -6.64 und -3.76 ppm (Abbild. 3)³¹⁾ gehören zu einer Verunreinigung durch **14**³²⁾, die sich auch durch mehrfaches Waschen mit heißem Äthanol nicht entfernen ließ. Die Herkunft einer weiteren Bande bei -6.61 ppm ließ sich noch nicht klären, es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sie auf das Vorliegen von **4a** oder **b** zurückzuführen ist, da dann noch weitere, gleich starke Banden zu beobachten sein müßten.

Damit ist gezeigt, daß **4** in Lösung überwiegend, wenn nicht vollständig, als 5.6-Dihydroxy-anthrachinon-(1.2) (**4c**) vorliegt³³⁾.

Umsetzungen des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.2) (**4c**)

Es wurde noch versucht, durch Umsetzungen die Existenz der einzelnen Prototropen von **4** nachzuweisen. **4c** sollte z. B. als Phenol leicht ein Acetat geben: Durch Erwärmen einer Suspension von **4** in Acetanhydrid ließ sich in der Tat ein fast einheitliches, kristallisiertes dunkelgelbes Diacetat darstellen. Die Ähnlichkeit seines Absorptionsspektrums mit dem des Anthrachinons-(1.2) (Abbild. 4) zeigt, daß es sich um das

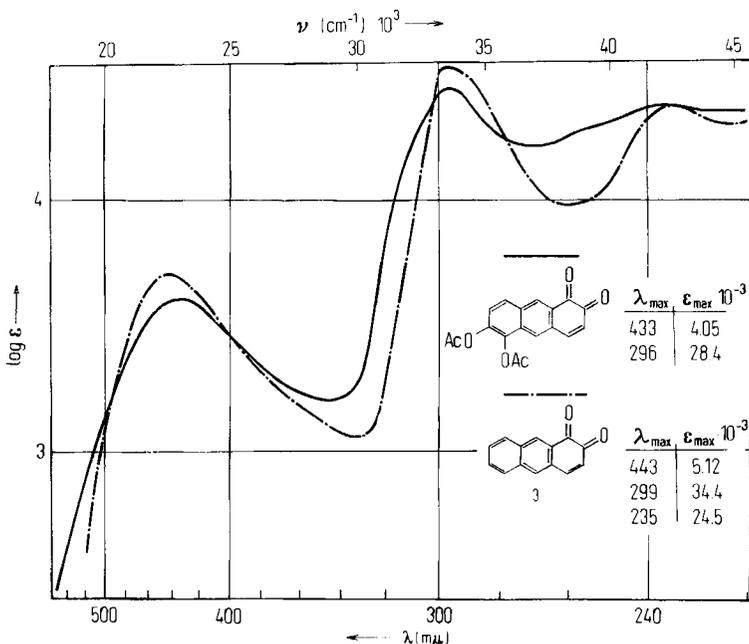
²⁹⁾ In Deuterodimethylsulfoxid, innerer Standard Tetramethylsilan = 0 ppm.

³⁰⁾ In Dimethylsulfoxid, innerer Standard Dimethylsulfoxid = -2.62 ppm.

³¹⁾ Eine weitere, früher beobachtete Bande bei -5.89 ppm erwies sich als Lösungsmittelverunreinigung³²⁾.

³²⁾ K.-P. Paul, Diplomarb., Göttingen 1965.

³³⁾ Das NMR-Spektrum von Verbindung **16** ist zu komplex, um eine einfache Deutung zuzulassen.



Abbild. 4. Absorptionsspektrum des 5,6-Diacetoxy-anthrachinons-(1.2) — und Anthrachinons-(1.2) (3) - - - in Methanol

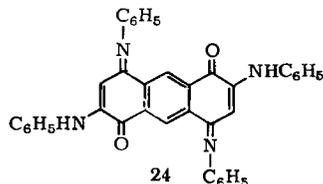
Acetat von **4c**, also das 5,6-Diacetoxy-anthrachinon-(1.2) handeln muß.

Ein direkter Nachweis der Prototropen **4a** und **b** müßte durch Umsetzung mit Aminen möglich sein³⁴). Kurzes Erhitzen von **4** mit Anilin lieferte mit 84% Ausb. eine dunkelrote, sehr schwer lösliche, kristallisierte Verbindung $C_{38}H_{26}N_4O_2$. Das Mol.-Gew. wurde massenspektroskopisch in Übereinstimmung mit dieser Summenformel zu 570 bestimmt. Nimmt man an, daß das Kohlenstoffgerüst von **4** bei der Reaktion unverändert geblieben ist, muß diese Verbindung formal durch Ersatz zweier Hydroxygruppen durch Anilinreste, Addition zweier weiterer Anilinmoleküle und Abspaltung von sechs Wasserstoffen aus **4** entstanden sein und damit Formel **24** besitzen. Dementsprechend fehlt im IR-Spektrum der Verbindung die starke Hydroxyl-Absorption der Ausgangssubstanz bei $3300/\text{cm}$ (3.03μ), statt dessen findet sich bei $3322/\text{cm}$ (3.01μ) eine scharfe, schwächere Bande, die einer N—H-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Außerdem ist **24** in Alkali unlöslich³⁶).

³⁴) Am Chinonring stehende Hydroxyle werden leicht durch Amino-Gruppen substituiert. 2,5-Dihydroxy-benzochinon gibt so beim Erwärmen mit Anilin 2,5-Dianilino-chinon. Phenole lassen sich dagegen erst bei $350-450^\circ \text{ z. T.}$ unter Zusatz von Katalysatoren direkt zu Aminen umsetzen³⁵).

³⁵) G. T. Morgan und D. D. Pratt, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **51**, 283 (1932).

³⁶) *o*-Chinoide Tautomere von **24** dürften wegen des höheren Redoxpotentials auszuschließen sein. Das Isomere von **24**, das durch Substitution der beiden Sauerstoffe in 1- und 5-Stellung aus **4** entstehen könnte und demnach noch zwei Hydroxygruppen in 2,6-Stellung aufweisen müßte, braucht wegen des Fehlens einer Hydroxylabsorptionsbande im IR-Spektrum nicht in Betracht gezogen zu werden.



Die Reaktion von **4** mit vier Molekülen Anilin läßt sich aber nicht nur ausgehend von **4a** erklären, sondern auch, wenn man annimmt, daß sich zunächst ein Anilin an **4c** zum 4-Anilino-1.2.5.6-tetrahydroxy-anthracen addiert, das über weitere Oxydations-³⁷⁾, Anlagerungs- und Austauschschritte zu **24** umgewandelt werden könnte³⁸⁾.

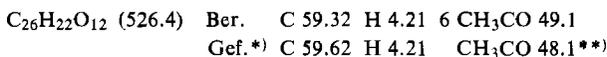
Versuche zur Darstellung des Dimethyläthers **5**, also eines Derivates des Anthrachinons-(1.5) (**1**), werden in der folgenden Arbeit geschildert.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* gilt mein Dank für die Überlassung von Chemikalien und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Reduzierende Acetylierung von 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracinon-(9.10): Man dekantierte eine Mischung von 1.33 g *1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracinon-(9.10)*, 2.6 g Zinkpulver, 0.7 g wasserfreiem Natriumacetat, 65 ccm Acetanhydrid und 65 ccm *Essigsäure* (99 bis 100-proz.) nach 10 Min. Kochen³⁹⁾ vom überschüssigen Zink in 300 ccm Eiswasser. Die Chloroform-suspension des so gewonnenen getrockneten Niederschlages lieferte einen weißlich-gelben *Filtrierrückstand* von 1.25 g kristallisiertem *1.2.5.6.9.10-Hexaacetoxy-anthracen* (**11**) (81%), das nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform (Heißextraktor) analysenrein war. **11** zersetzte sich bei 270°, ohne bis 340° zu schmelzen. In Benzol und Chloroform schwer, in siedendem Chloroform wie in Acetanhydrid mäßig löslich.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ 402 m μ (log ϵ 3.90), 381 (3.97), 362 (3.87), 348 (3.67, Schulter), 264 (5.16)⁴⁰⁾. IR-Spektrum⁴¹⁾.



*¹⁾ 12 Stdn. i. Hochvak. bei 100° getrocknet.

**²⁾ 2.5 Stdn. unter Stickstoff alkalisch verseift.

Den Eindampfrückstand des *Filtrats* chromatographierte man aus Chloroform an neutralem Kieselgel. Beim Nachwaschen mit Chloroform, dem steigende Mengen (3–7%) Äthyl-

- 37) Die hohe Ausbeute an Dianilino-anthradichinondianil **24** zeigt, daß die Hydrochinon-Zwischenstufen durch Luftsauerstoff oxydiert worden sein müssen.
- 38) Mit **4c** als Ausgangspunkt ist somit der Eintritt der letzten beiden Anilinreste in 4.8-Stellung – und damit Formel **24** – gesichert. Das gleiche gilt aber auch für **4a** als Ausgangssubstanz: Die für nucleophile Additionen zunächst in Frage kommenden Stellungen 9 und 10 scheiden aus, da das IR-Spektrum des Produktes die Streckschwingungen einer unchelierten NH-Gruppe aufweist, und Stellungen 3 und 7 sollten analog zum 2.5-Dihydroxy-benzochinon oder 2.5-Dianilino-benzochinon nur schlecht nucleophile Angriff zugänglich sein.
- 39) Einstdg. Erhitzen führte zu den gleichen Reaktionsprodukten.
- 40) S. auch UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966, im Druck.
- 41) Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, 1966, im Druck.

acetat zugesetzt wurden, entwickelten sich drei im UV-Licht fluoreszierende Zonen. Der Eindampfrückstand des Eluats der am schnellsten laufenden Zone gab nach zweifachem Umkristallisieren aus Butanol 0.11 g *1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracen* (**9**) (9%). Farblose Nadeln vom Schmp. 235–236° (Zers., korr., Berl-Block), schwer löslich in Butanol, mäßig in Äthanol, gut in siedendem Butanol, Chloroform und Acetanhydrid.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ 386 m μ (log ϵ 3.47), 366 (3.50), 349 (3.44), 259 (4.98). IR-Spektrum ⁴¹).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (410.4) Ber. C 64.39 H 4.42 4 CH_3CO 41.9

Gef.*) C 64.33 H 4.40 CH_3CO 40.7

*) 12 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthron (**12**): Zur siedenden Suspension von 10.0 g fein zerriebenem *1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthrachinon*-(9.10) und 20 g Zinnpulver in 25 ccm Essigsäure gab man innerhalb einer Stde. 15 ccm konz. Salzsäure, kühlte ab und erhielt durch Filtrieren der vom überschüssigen Zinn dekantierten Lösung 4.55 g glänzende, rotbraune Blättchen von **12** (80%), die sich zwischen 220 und 260° zersetzten, ohne zu schmelzen. Gut löslich in Äthanol, schwer in Benzol. IR-Spektrum ⁴¹).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (258.2) Ber. C 65.12 H 3.90 Gef.*) C 65.39 H 3.92

*) Aus Dioxan umkristallisiert und bei 200° i. Hochvak. sublimiert.

Reduzierende Acetylierung des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrone (**12**): 4.5 g **12** wurden, wie für *1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthrachinon*-(9.10) beschrieben, reduzierend acetyliert. Den nach Zersetzung des überschüss. Acetanhydrids mit 500 ccm Eiswasser ausgefallenen Niederschlag chromatographierte man aus äthanolfreiem Chloroform (5–10% Äthylacetat enthaltend) an einer Säule (90 × 4 cm) mit neutralem Kieselgel. Dabei entwickelten sich drei im UV-Licht stark fluoreszierende Zonen. Der Eindampfrückstand des Eluats der zweiten (von unten gerechnet) gab nach zweifachem Umkristallisieren aus Butanol 400 mg **9** (5%, Schmp., Misch-Schmp., UV-Spektrum), der des Eluats der dritten 623 mg *1.2.5.6.9-Pentaacetoxy-anthracen* (**10**) (7.5%). Farblose Nadelchen (aus Chloroform). Schmp. 224–225° (Zers., korr., Berl-Block), löslich in siedendem Xylol, Acetanhydrid und Äthanol, schwer löslich in Benzol und Butanol.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ 393 m μ (log ϵ 3.73), 373 (3.78), 355 (3.69), 340 (3.48, Schulter), 312 (3.55), 301 (3.61), 261 (5.13). IR-Spektrum ⁴¹).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (468.4) Ber. C 61.54 H 4.30 5 CH_3CO 45.9

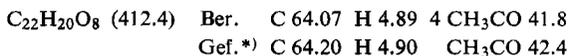
Gef.*) C 61.60 H 4.40 CH_3CO 46.1

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

1.2.5.6.9-Pentaacetoxy-anthracen (**10**) aus **12**: Das durch Acetylieren (Pyridin/Acetanhydrid) von **12** nach einmaligem Umkristallisieren (Chloroform/Heißextraktor) gewonnene Produkt (92%) erwies sich als reines **10** (IR- und UV-Spektrum, R_F -Wert (Rundpapierchromatogramm: Tetralin/Eisessig/Wasser, 10:10:1) und Verhalten beim Schmelzen).

1.2.5.6-Tetraacetoxy-9,10-dihydro-anthracen (**13**): Eine Lösung von 2.0 g **10** in 25 ccm Dioxan schüttelte man 4 Stdn. bei 110° mit Palladium/Bariumsulfat (Fa. Degussa, 5% Palladium) unter Wasserstoff (120 at) und filtrierte nach dem Erkalten. Den Äthanolextrakt des Rückstandes vereinigte man mit dem Filtrat, dampfte i. Vak. zur Trockene und chromatographierte den Rückstand aus äthanolfreiem Chloroform (5–10% Äthylacetat enthaltend) an neutralem Kieselgel. Das Eluat der (von unten gezählt) ersten, farblosen Zone (an erhöhter Transparenz der Säule erkennbar) hinterließ nach dem Eindampfen 30 mg farbloses Öl, das der zweiten, schwach im UV-Licht fluoreszierenden Zone einen farblosen, festen Rückstand von **13**, der nach Umkristallisieren (Butanol) 0.78 g wog. Der Eindampfrückstand des Eluats

der dritten Zone (starke Fluoreszenz im UV-Licht) erwies sich als identisch mit Ausgangsprodukt (80 mg, UV-Spektrum, R_F -Wert: Tetralin/Eisessig/Wasser, 10:10:1). 13 kristallisiert aus Butanol oder Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 193.5° (korr., Berl-Block). IR-Spektrum ⁴¹⁾.



^{*)} Bei 180° i. Hochvak. sublimiert.

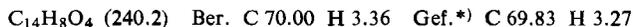
Dehydrierung von 1.2.5.6-Tetraacetoxy-9.10-dihydro-anthracen (13): Man kochte 0.61 g 13 und 0.71 g (2 Moläquvv.) Chloranil 8 Stdn. in 8 ccm Xylol. Der mit Benzol gewaschene Filtrierückstand des erkalteten Reaktionsgemisches gab aus Acetanhydrid 0.525 g 9 (85%) in farblosen Nadeln vom Schmp. 235–236° (Zers., korr., Berl-Block).

1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthracen (8): 1.0 g amorphes⁴²⁾ 1.2.5.6-Tetraacetoxy-anthracen (9) erwärmte man unter Stickstoff in 40 ccm Äthanol mit 20 ccm *n* NaOH auf 90° (ca. 5 Min.), versetzte mit 25 ccm 2*n* HCl und dampfte das Äthanol i. Vak. ab. Beim Erkalten fielen 0.52 g 8 (92%) als farbloses Pulver, das sich bei 280° zersetzt, ohne zu schmelzen. Lösungen von 8 (es ist gut löslich in Äthanol, Aceton und Dioxan, schlecht in Chloroform und Benzol) färben sich an der Luft schnell rot¹³⁾.

5.6-Dihydroxy-anthrachinon-(1.2) (4c)

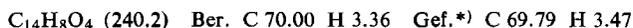
a) *Durch Dehydrierung von 8*: Die mit 0.12 g Benzochinon (in 5 ccm Äthanol) versetzte Lösung von 0.235 g frisch dargestelltem 8 in 20 ccm Äthanol gab nach halbstdg. Stehenlassen bei 20° einen schwarzen, mikrokristallinen Niederschlag von 4c, nach Waschen mit heißem Äthanol 0.18 g (76%). 4c schmilzt bis 320° nicht, ist schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln (einschließlich Formamid) außer Pyridin, *N*-Methyl-formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und heißem Phenol (mit roter Lösungsfarbe). Mäßig löslich in 2*n* Na₂CO₃ und 2*n* NaOH (geht zunächst in Lösung, dann fällt ein dunkelgrünes, schwer lösliches Natriumsalz aus), gut in 2*n* KOH. IR-Spektrum ⁴¹⁾.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dimethylsulfoxid}}$ 515 m μ (log ϵ 3.90), 310 (4.49)⁴⁰⁾, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ 466 (Schulter), 335 (Schulter), 304, 272, 260.5 m μ . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Aceton}}$ 480, 343 m μ . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Methanol}}$ ⁴³⁾ 515, 351 (Schulter), 307, 258 m μ . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Methanol, NaOH}}$ 850 (Schulter), 700, 404, 310 (Schulter), 273 m μ . $\lambda_{\text{max}}^{\text{Pyridin}}$ 840 (Schulter), 730, 515 m μ .



^{*)} Bei 100° 8 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

b) *Durch Dehydrierung von 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracen (14)*: 2 Stdn. nach Vereinigung der Lösungen von 1.88 g 14 in 30 ccm Äthanol und 1.14 g (2.2 Moläquvv.) Benzochinon in 45 ccm Äthanol hatte sich ein schwarzer, mikrokristalliner Niederschlag von 4c gebildet, nach mehrfachem Auskochen mit Äthanol 1.06 g (95%), identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt (Verhalten beim Erhitzen, IR-Spektrum und Elektronenabsorptionsspektren).



^{*)} 18 Stdn. bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracen (14): Eine Suspension von 1.58 g fein pulverisiertem 1.2.5.6-Tetraacetoxy-9.10-dihydro-anthracen (13) in 50 ccm Äthanol erhitze man mit 31 ccm (8 Moläquvv.) *n* NaOH unter absolutem Sauerstoffausschluß auf 90°, bis sich alles gelöst hatte (ca. 5 Min.), versetzte mit 33 ccm *n* HCl und dampfte den Alkohol fast vollständig

⁴²⁾ Mit Cyclohexan aus siedender Chloroformlösung gefällt. Kristallisiertes 9 löst sich — auch fein pulverisiert — nur sehr schlecht in wäbr. alkohol. Lauge.

⁴³⁾ Eine Spur Salzsäure enthaltend.

i. Vak. ab. Beim Erkalten fielen 0.85 g Nadeln von **14** (90%), die aus 2-proz. wäbr. Äthanol (unter Sauerstoffausschluß) farblos erhalten werden konnten. Schmp. 238.5° (korr., Berl-Block), leicht löslich in niederen Alkoholen, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Cyclohexan. Bei Sublimation i. Hochvak. (190°) teilweise Zers. IR-Spektrum ⁴¹⁾.

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. *) C 68.93 H 4.85

*) 48 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

Reduzierende Acetylierung von 4c: Nach reduzierender Acetylierung⁸⁾ von 0.1 g **4c** und Zersetzung des überschüss. Acetanhydrids in 50 ccm Eiswasser erhielt man einen blaßgelben Niederschlag, aus Butanol 0.05 g, in allen Eigenschaften mit **9** identisch (R_F -Wert in Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10:10:1, UV-, IR-Spektrum und Verhalten beim Schmelzen).

Dehydrierung des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrone (12): Eine Suspension von 0.83 g **12** und 1.76 g (5 Moläquiv.) *Benzochinon* in 45 ccm Äthanol gab nach 16stdg. Rühren (20°) einen schwarzen, amorphen Filtrierückstand von *5.6.9-Trihydroxy-anthrachinon-(1.2)* (**16**), nach mehrfachem Waschen mit Äthanol 0.68 g (81%). **16** zersetzt sich bei 265°, ohne bis 320° zu schmelzen und ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln bis auf Pyridin, Dimethylsulfoxid, *N*-Methyl-formamid und Dimethylformamid (rote Lösungsfarbe) sowie 2n Na₂CO₃ oder 2n NaOH (reinblau).

UV: $\lambda_{\max}^{\text{Dimethylsulfoxid}}$ 540 m μ (ϵ 10900).

$C_{14}H_8O_5$ (256.2) Ber. C 65.63 H 3.15 Gef. *) C 65.63 H 2.98

*) Bei 100° 12 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

Reduzierende Acetylierung von 16: 10 mg **16** wurden mit 20 mg *Zinkpulver*, 5 mg wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm essigsäurefreiem *Acetanhydrid*⁸⁾ 10 Min. gekocht. Nach Zersetzung des Acetanhydrids in 50 ccm Eiswasser extrahierte man mit 10 ccm Chloroform, wusch die Chloroformphase mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat und Wasser und dampfte zur Trockene. Der geringe Rückstand hatte im Rundpapierchromatogramm denselben R_F -Wert (Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10:10:1) und das gleiche UV-Spektrum wie **10**.

Anthradichinon-(1.2;5.6) (17): Eine Suspension von 0.435 g **4c** in einer Lösung von 0.565 g (1.2 Moläquiv.) *2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon* in 20 ccm Dioxan wurde 6 Stdn. bei 20° gerührt. Der Filtrierückstand dieses Reaktionsgemisches lieferte nach zweimaligem Waschen mit siedendem Äthanol 0.35 g **17** (80%) in leuchtend roten Nadeln, die sich ab 305° zersetzen, ohne bis 320° zu schmelzen. IR-Spektrum ⁴¹⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{Dimethylsulfoxid}}$ 471 m μ ($\log \epsilon$ 3.66), 349 (3.65), 277 (4.59)⁴⁰⁾. Massenspektrum: 238 (7.5), 210 (17), 182 (100), 154 (28), 126 (23) *m/e*⁴⁴⁾.

Schwer löslich in kaltem und heißem Äthanol sowie in Dioxan, Eisessig und Petroläther, mäßig in heißem Eisessig und Dioxan, ferner in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid sowie (mit gelbgrüner Farbe) in 2n NaOH. R_F -Wert 0.59 (Rundpapierchromatogramm Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10:10:1). Aus Dioxan kristallisiert **17** mit 2 Moläquiv. Kristalllösungsmittel in braungelben Nadeln, die das Dioxan langsam beim Liegen an der Luft, schneller i. Vak. über Schwefelsäure oder beim Erwärmen abgeben:

$C_{14}H_6O_4$ (238.2) Ber. C 70.59 H 2.54 Trockenverlust Ber. 2 Dioxan 43.4%
Gef. **) C 70.50 H 2.71 Gef. *) 41.4%

*) Lufttrockenes, aus Dioxan umkristallisiertes **17**, 1 Stde. in offener Schale auf 90° erhitzt.

**) Bei 150° 12 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

Umsetzung von 17 mit o-Phenylendiamin zum Chinoxalin-Derivat 19: Man mischte die Lösungen von 55 mg **17** in 15 ccm heißer Essigsäure und 100 mg (4 Moläquiv.) *o-Phenylendiamin* in Essigsäure (3 ccm), erhitzte kurz zum Sieden und ließ abkühlen. Der Niederschlag

⁴⁴⁾ Relative Intensitäten in Klammern.

(65 mg ockerfarbene Nadeln, 87%) wurde aus Nitrobenzol und Anisol umkristallisiert. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, Schmp. > 320°. IR-Spektrum ⁴¹⁾.

C₂₆H₁₄N₄ (382.4) Ber. C 81.66 H 3.69 N 14.65 Gef. *) C 81.41 H 3.73 N 14.49

*) Bei 150° 16 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

9-Hydroxy-anthradichinon-(1.2;5.6) (18)

a) Aus 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthron (12): Eine siedende Suspension von 0.27 g 12 in 25 ccm Dioxan versetzte man mit 0.51 g (2.08 Moläquivv.) *Tetrachlor-o-benzochinon* und erwärmte noch 10 Min. auf 90°. Über Nacht kristallisierte aus der erkalteten Lösung 18 in dunkelroten Nadeln, die nach zweifachem Auskochen mit Äthanol 0.176 g wogen. Aus dem Filtrat der Reaktionslösung ließen sich nach Einengen auf die gleiche Weise noch 38 mg gewinnen. Gesamtausb. 81%. Zers. bei 260° (ohne bis 320° zu schmelzen). Schwer löslich in heißem Äthanol sowie in Dioxan, Benzol und Cyclohexan, gut in siedendem Xylol, Butanol und Dioxan sowie in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Pyridin und mit rotvioletter Farbe in 2*n* NaOH.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 655, 623 m μ . $\lambda_{\max}^{\text{Dimethylsulfoxid}}$ 523 m μ (log ϵ 3.92)⁴⁰⁾.

R_F-Werte: 0.41 (Dünnschicht, Kieselgel G, 0.5% Oxalsäure enthaltend; Chloroform/Aceton, 9:1), 0.59 (Rundpapierchromatogramm, Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10:10:1). IR-Spektrum ⁴¹⁾.

C₁₄H₆O₅ (254.2) Ber. C 66.15 H 2.38 Trockenverlust: Ber. 2 Dioxan 60.3
Gef. **) C 66.31 H 2.24 Gef. *) 58.9

*) Wie bei 17 bestimmt.

**) Bei 100° i. Hochvak. 14 Stdn. getrocknet.

b) Aus 16: Man erhitzte eine Mischung von 65 mg 16, 80 mg *Tetrachlor-o-benzochinon* und 5 ccm Dioxan unter Rühren 6 Stdn. auf 90°. Aufarbeitung, wie unter a) beschrieben. Ausb. 60 mg 18 (95%).

Umsetzung von 18 mit *o*-Phenylendiamin zum *Chinoxalin-Derivat* 20: Zur siedenden Lösung von 0.5 g 18 in 40 ccm Dioxan gab man 0.65 g (3 Moläquivv.) *o*-Phenylendiamin (in 10 ccm Dioxan) und erwärmte noch 1 Stde. auf 90°. Der Niederschlag wurde aus Nitrobenzol und Anisol umkristallisiert. 0.61 g 20 (77%), rotbraune Nadeln, bei 20° in allen organischen Lösungsmitteln und in 2*n* NaOH schwer löslich. Schmp. > 320°. IR-Spektrum ⁴¹⁾.

C₂₆H₁₄N₄O (398.4) Ber. C 78.38 H 3.54 N 14.08 Gef. *) C 78.09 H 3.73 N 13.75

*) Bei 150° 16 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

Reduzierende Acetylierung von 17 und 18: Das aus 17 wie bei der reduzierenden Acetylierung von 16 gewonnene Produkt ließ sich chromatographisch (Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10:10:1) und UV-spektroskopisch als 9, das aus 18 gewonnene Produkt auf die gleiche Weise als 10 identifizieren.

Bestimmung von *pK*-Werten: Die „Standard-Methodik“²⁸⁾ mußte wegen der geringen Löslichkeit der Chinone geringfügig geändert werden: Man gab anfangs einen Überschuß Base (Tetramethylammoniumhydroxid) zu und titrierte zurück. Die so erhaltenen Werte lagen reproduzierbar um 0.45 *pH*-Einheiten unter den mit der „Standard-Methodik“ bestimmten. Die in Tab. 1 angegebenen Werte sind schon um diesen Betrag korrigiert. Der *pK*-Wert von Verbindung 4 könnte einen kleinen Fehler aufweisen, da im sauren Bereich Substanz ausfiel.

Zu 5 ccm einer etwa 1.2*m* Lösung der zu untersuchenden Substanz in 80-proz. Methylcellosolve setzte man unter Stickstoff 0.7 ccm 0.1*n* Tetramethylammoniumhydroxid zu und titrierte (unter weiterem Durchleiten von Stickstoff) mit 0.1*n* HCl unter Verwendung des „Titrigraphen“ der Firma Radiometer, Kopenhagen (Syringe 1.0 ccm, A 2.5, B 4, C 30, D 2, Compensation 0, chart speed 10 mm/Min., pen speed 60% Min.).

Titration ohne Vorgabe von Base

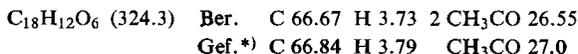
Substanz	pK_{MCS} Gef.	pK^*_{MCS} ²⁸⁾
Benzoessäure	6.60	6.63
Bernsteinsäure	6.05	6.07
	8.13	8.11

Rücktitration

Substanz	pK_{MCS} Gef.	pK^*_{MCS} ²⁸⁾	$pK_{MCS} - pK^*_{MCS}$
Benzoessäure	6.18	6.63	0.45
Bernsteinsäure*)	5.65	6.07	0.42
	7.65	8.11	0.46

*) pK_1/pK_2 Gef. 2.00, Literatur-Wert²⁸⁾ 2.04.

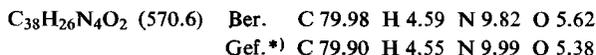
5.6-Diacetoxy-anthrachinon-(1.2): 52 mg **4** erhitzte man mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 0.06 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 90°, dampfte i. Vak. zur Trockene und chromatographierte den Rückstand aus äthanolfreiem Chloroform (5—15% Äthylacetat enthaltend) im Dunkeln⁴⁵⁾ an neutralem Kieselgel, wobei sich eine orangefarbene, breite Zone zwischen zwei schmalen, rötlichen ausbildete. Der Eindampfrückstand des Eluats der Hauptzone gab nach Umkristallisieren aus Äthylacetat/Cyclohexan 63 mg 5.6-Diacetoxy-anthrachinon-(1.2) in dunkelgelben Prismen (90%) vom Schmp. 225° (Zers., korr., Berl-Block). Gut löslich in Eisessig, Äthylacetat und Butanol, mäßig in Chloroform und schwer in Benzol. R_F -Wert 0.37 (Rundpapierchromatogramm, Tetralin/Essigsäure/Wasser, 10 : 10 : 1). IR-Spektrum⁴¹⁾.



*) Bei 110° i. Hochvak. 8 Stdn. getrocknet.

Umsetzung von 4c mit Anilin: Man erhitzte eine Lösung von 50 mg **4c** in 5 ccm *Anilin* 15 Min. zum Sieden. Beim Abkühlen schieden sich 67 mg dunkelrote Kristalle von **24** ab. Durch längeres Erhitzen der Lösung (150°, 30 Min.) ließen sich weitere 16 mg gewinnen (84%), Schmp. > 320°. Schwer löslich in Benzol, Methanol und Dioxan, mäßig in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Pyridin.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{Anisol}}$ 480 m μ .



*) Aus Nitrobenzol umkristallisiert und bei 160° 16 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

⁴⁵⁾ Im Licht zersetzt sich das 5.6-Diacetoxy-anthrachinon-(1.2) am Adsorbens unter Schwarzfärbung.

[14a/66]