

Peter Boldt und Klaus-Peter Paul¹⁾

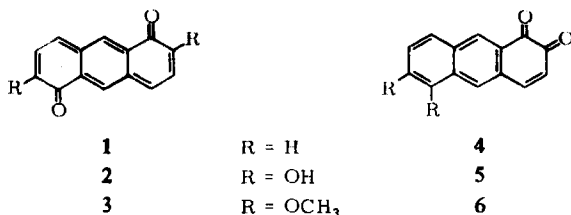
Versuche zur Darstellung des 2.6-Dimethoxy-anthrachinons-(1.5)²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 15. Januar 1966)

Methylierung des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons-(1.2) (**5**) lieferte 5.6-Dimethoxy-anthrachinon-(1.2) (**6**) und nicht das — im Zusammenhang mit der Prototropie von **5** und MO-Berechnungen der Redoxpotentiale von Chinonen interessierende — 2.6-Dimethoxy-anthrachinon-(1.5) (**3**). Analyse der Reaktionsprodukte führte zur Auffindung eines Verfahrens zur Darstellung empfindlicher Chinon-acetale. Die Neigung zur Ausbildung des ausgedehnten Chinonsystems von **3** ist so gering, daß auch bei milder Dehydrierung des konjugierten Hydrochinons **15** unter Ätherspaltung 5-Hydroxy-6-methoxy-anthrachinon-(1.2) (**16**) entsteht.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Erweiterung der MO-Berechnungen von Redoxpotentialen^{4,5)} sollten Anthrachinone mit ausgedehnten Chinonsystemen dargestellt werden, und zwar — in Anbetracht der zu erwartenden großen Unbeständigkeit dieser Verbindungen — zunächst solche mit stabilisierenden Substituenten. Im Hinblick auf die angestrebten Redoxpotential-Berechnungen kamen dafür vor allem die Hydroxy- und die Methoxy-Gruppe in Frage. Es wurde zunächst versucht, das 2.6-Dihydroxy-anthrachinon-(1.5) (**2**) bzw. 1.5-Dihydroxy-anthrachinon-(2.6) darzustellen. Es gelang jedoch nicht, diese beiden Verbindungen neben dem offenbar viel stabileren Prototropen **5** in Lösung nachzuweisen³⁾.



Um zu einem fixierten Derivat des Anthrachinons-(1.5) (**1**) zu gelangen, wurde nunmehr versucht, das 2.6-Dimethoxy-Derivat **3** darzustellen, und zwar zunächst durch direkte Methylierung des 5.6-Dihydroxy-anthrachinons (**5**) bzw. von dessen Salzen, wobei wie in ähnlichen Fällen⁶⁾ neben **3** auch die anderen möglichen zwei

¹⁾ K.-P. Paul, Diplomarb. Univ. Göttingen 1965.

²⁾ 2. Mitteil. über Chinonsynthesen, 1. Mitteil.³⁾

³⁾ P. Boldt, Chem. Ber. **99**, 2322 (1966), vorstehend.

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

⁵⁾ S. Weckherlin, unveröffentlicht.

⁶⁾ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2922 (1926).

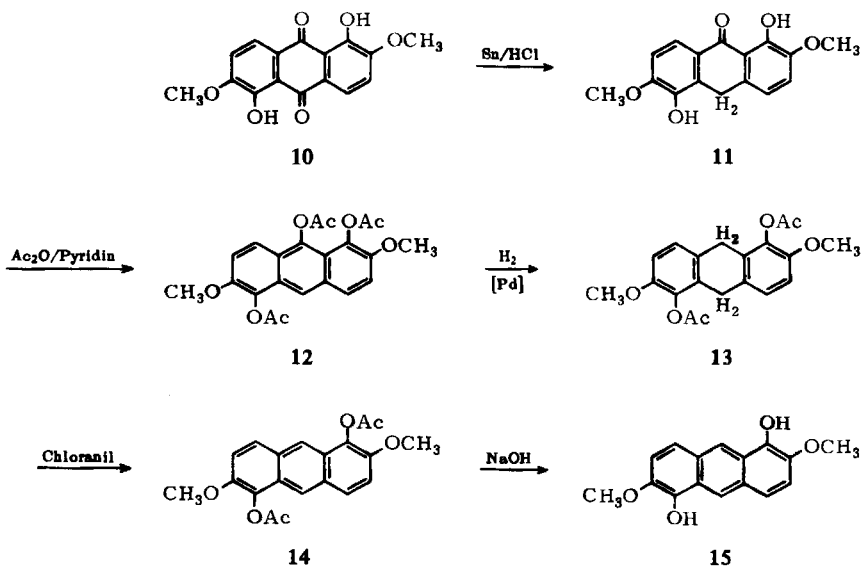
wenn man außerdem ein Oxydationsmittel (*o*-Chloranil) zusetzte. Weiterhin ließ sich die Reaktion auch auf **4** übertragen: Sowohl mit Dimethylsulfat/Alkali und *o*-Chloranil als auch mit Methanol/Schwefelsäure erhielten wir in mäßiger Ausbeute eine Substanz, deren Konstitution **9** als gesichert angesehen werden kann (s. Anhang). Die Säureempfindlichkeit von Acetalen macht verständlich, daß sich **8** und **9** nicht durch Umsetzung von **4** bzw. **5** mit Methanol und Schwefelsäure allein darstellen ließen. Es kam vielmehr darauf an, nach der Reaktion die überschüssige Schwefelsäure zu beseitigen, ohne dabei das Alkalisalz des Anlagerungsproduktes zu erhalten, aus dem man das Acetal nur wieder durch Ansäuern freisetzen könnte. Die Neutralisation gelang in beiden Fällen gut mit festem Kaliumcarbonat. Damit bietet sich ein möglicherweise allgemein gangbarer, einfacher Weg zur Synthese von Derivaten des 3-Hydroxy-1.1-dimethoxy-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) aus *o*-Chinonen.

Das – im Hinblick auf die Darstellung des Anthrachinon-(1.5)-Derivates **3** – negative Ergebnis der Methylierungsversuche konnte dadurch verursacht sein, daß **3** zwar entstanden war, sich aber unter den Reaktionsbedingungen zersetzte. Daher wurde versucht, **3** unter besonders schonenden Reaktionsbedingungen, nämlich durch Dehydrierung des 1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthracens (**15**), zu gewinnen.

Darstellung und Dehydrierung des 1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthracens (**15**)

15 ließ sich auf dem in Schema 1 gezeigten Weg ausgehend vom 1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthrachinon-(9.10) (**10**) gewinnen, das sich durch Umsetzung des 1.2.5.6-

Schema 1



Tetrahydroxy-anthrachinons-(9.10) mit überschüssigem Diazomethan¹⁰⁾ in Diäthylenglykoldimethyläther zu 90% bildete. Daß es sich bei dem in roten Nadeln kristalli-

¹⁰⁾ J. Herzig und K. Klimosch, Mh. Chem. 30, 535 (1909).

sierenden Dimethyläther um **10** und nicht um einen isomeren Äther mit einer oder zwei Methoxygruppen in α -Stellung handelte, ging aus der Lage der Carbonylschwingungsbande bei 1621/cm (6.17μ)¹¹⁾ und der Pyroboracetatreaktion¹²⁾ (Rotfärbung) hervor.

10 ließ sich ferner auf folgendem Wege darstellen: Kurzes Aufkochen des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrachinons-(9.10) in Acetanhydrid, das einen großen Überschuß Pyroboracetat enthielt¹³⁾, gab in guter Ausbeute eine in gelben Nadeln kristallisierende Substanz, bei der es sich nach Elementaranalyse, Acetylbestimmung, Reaktion mit Pyroboracetat und IR-Spektrum¹⁴⁾ um das 1.5-Dihydroxy-2.6-diacetoxy-anthrachinon-(9.10) handelte. Umsetzung mit ätherischer, methanolhaltiger Diazomethanlösung führte zu einer gelben, kristallisierten Verbindung, die nach Elementaranalyse, Methoxyl- sowie Acetylbestimmung und IR-Spektrum¹⁵⁾ ein Dimethoxy-diacetoxy-Derivat des Anthrachinons war und zwar — wie zu erwarten¹⁶⁾ — das 2.6-Dimethoxy-1.5-diacetoxy-anthrachinon-(9.10), dessen alkalische Verseifung **10** lieferte.

Das durch alkalische Verseifung unter Luftausschluß aus **13** leicht zugängliche 1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-anthracen ließ sich im Gegensatz zum 1.2.5.6-Tetrahydroxy-9.10-dihydro-anthracen³⁾ nicht mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyanbenzochinon bei 20° dehydrieren.

Die Konstitution der nach Schema 1 aus **10** dargestellten gelben, kristallisierten Verbindung **15** als 1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthracen ging aus den Werten der Elementaranalyse und Methoxylbestimmung sowie dem NMR-Spektrum⁸⁾ hervor (Abbild. 1): Bei -3.95 (6) ppm liegt das Singulett der Methoxy-Protonen, während das Singulett der beiden Hydroxyl-Protonen mit einer Halbwertsbreite von 0.03 ppm bei -9.32 (0.9) ppm zu finden ist. Die beiden *meso*-ständigen, nicht koppelnden aromatischen Protonen liefern ein Singulett bei -8.63 (2) ppm und die Protonen in 3.4- und 7.8-Stellung zwei Dubletts bei -7.40 und -7.64 (zusammen 4) ppm ($J = 9$ Hz). Das IR-Spektrum weist zudem eine starke Hydroxyl-Absorptionsbande bei 3436/cm (2.91μ) auf.

Oxydation von **15** mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon in Äthylenglykoldimethyläther lieferte nicht das erwartete 2.6-Dimethoxy-anthrachinon-(1.5) (**3**), sondern eine rotgelbe Substanz, bei der es sich nach dem NMR-Spektrum¹⁷⁾ um 5-Hydroxy-6-methoxy-anthrachinon-(1.2) (**16**) handelte.

Durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum des 5.6-Dimethoxy-anthrachinons-(1.2) (**6**) zeigte sich nämlich, daß Ring A des Oxydationsproduktes von Verbindung **15** ebenso wie in **6** gebaut sein muß, denn es finden sich zwei Dubletts bei -6.45 und -7.88 ppm ($J = 10$ Hz), also an genau der gleichen Stelle wie bei **6**. Ferner schließt allein das Auftreten von zwei Singulettis im Bereich der *meso*-Protonen bei -8.22 und -8.51 ppm eine symmetrische Struktur wie **3** aus. Aufspaltung und Lage dieser Signale beweist dagegen auch für Ring B der

11) M. S. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.

12) O. Dimroth und T. Faust, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3020 (1921).

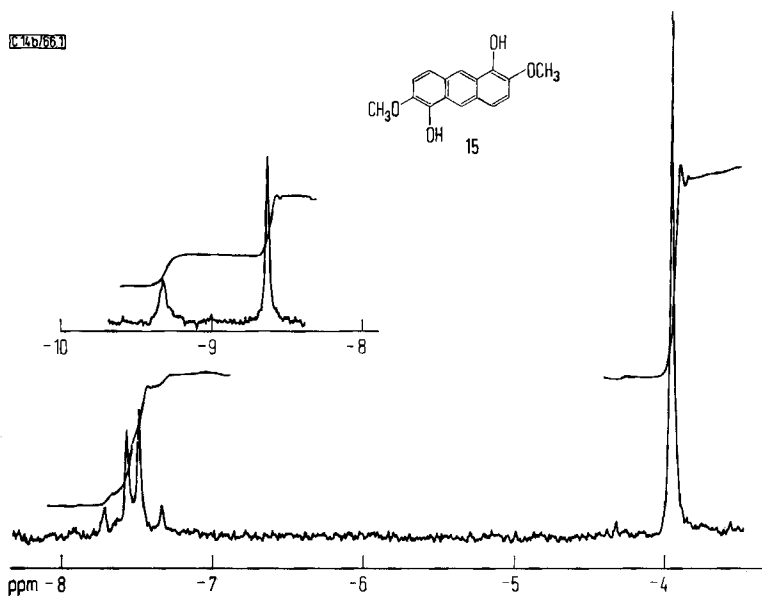
13) O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **446**, 97 (1926).

14) Außer der Estercarbonylbande bei 1764/cm (5.67μ) findet sich eine Bande bei 1626/cm (6.15μ), wie für ein Anthrachinon mit einfach chelierten Carbonylgruppen zu erwarten¹¹⁾.

15) Absorption der unchelierten Chinoncarbonylgruppe bei 1669/cm (5.99μ)¹¹⁾ und des Acetylcarbonyls bei 1761/cm (5.68μ).

16) O. Kubota und A. G. Perkin, J. chem. Soc. [London] **127**, 1889 (1925).

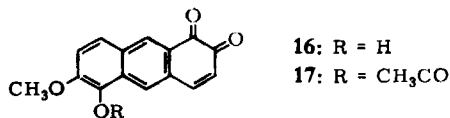
17) In Deuterodimethylsulfoxid, innerer Standard Tetramethylsilan = 0 ppm.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des 1,5-Dihydroxy-2,6-dimethoxy-anthracens (**15**) in Deuterodimethylsulfoxid

durch Dehydrierung von **15** gewonnenen Substanz die gleiche Struktur und ähnliche Anellierung wie in **6**. Schließlich finden sich noch zwei Dubletts ($J = 9$ Hz) bei -7.52 und -7.72 ppm, die zwar eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen wie die der aromatischen 7- und 8-ständigen Protonen in **6**, deren Lage aber noch besser mit einer Struktur des Ringes C wie in Verbindung **15** vereinbar ist.

Da **16** sich chromatographisch wegen der geringen Löslichkeit schlecht reinigen ließ¹⁸⁾, wurde es in das Acetat übergeführt, das nach chromatographischer Reinigung in roten Nadeln kristallisierte. Wenn die aus dem NMR-Spektrum abgeleitete Formel **16** für das Oxydations-

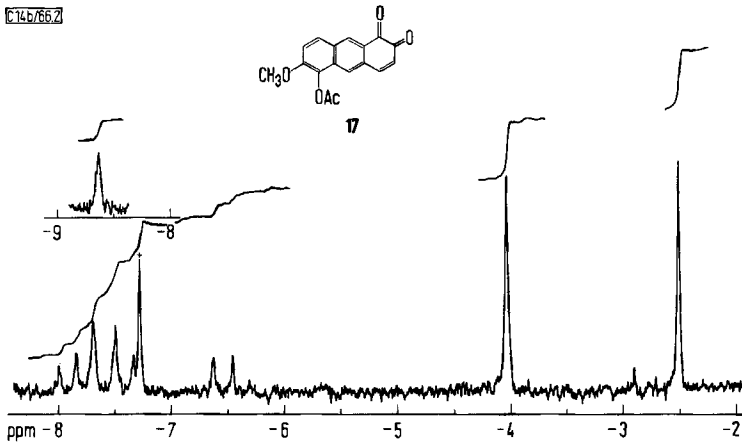


produkt der Verbindung **15** zutraf, mußte das Acetat die Konstitution 6-Methoxy-5-acetoxy-anthrachinon-(1.2) (**17**) besitzen, für die auch C,H-Analyse und Methoxylbestimmung sprachen.

Die NMR-Signale¹⁹⁾ bei -2.50 (3) und -4.02 (3) ppm (Abbild. 2) lassen sich dementsprechend den Protonen der Acetoxy- bzw. Methoxygruppe zuordnen, das zum Dublett ($J = 10$ Hz) des Protons in 2-Stellung bei -6.53 (1) ppm gehörende Dublett läßt sich bei -7.59 ppm auffinden, wenn man annimmt, daß die vergleichsweise hohe Intensität der beiden Signale dieses Dubletts durch Überlagerung mit anderen Signalen zustande kommt. Das Dublett bei -7.92 (1) ppm ($J = 10$ Hz) gehört zweifelsohne dem einen aromatischen Proton des Ringes C (die Dubletts der entsprechenden Protonen von Verbindung **14** liegen

¹⁸⁾ Durch Umkristallisieren konnte **16** nicht von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-hydrochinon befreit werden.

¹⁹⁾ Wie 1. c. ⁸⁾, jedoch in Deuterchloroform.

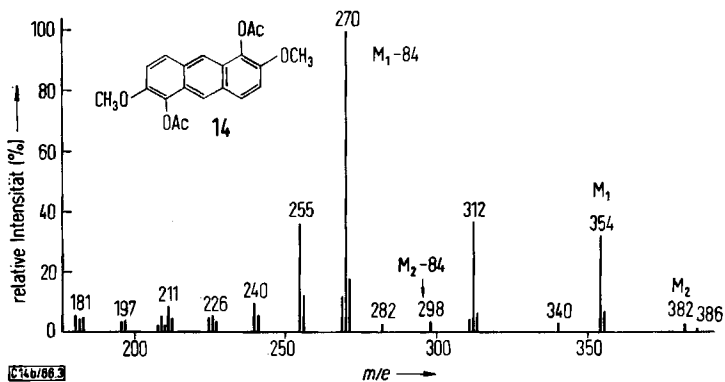


Abbild. 2. NMR-Spektrum des 6-Methoxy-5-acetoxy-anthracinons-(1.2) (**17**) in Deuteriochloroform (die Chloroform-Bande ist mit einem Kreuz markiert)

bei -7.42 und -7.94 ppm ($J = 10$ Hz)), das dazugehörige Dublett des anderen aromatischen Protons findet sich — wie demnach zu erwarten — bei -7.42 ppm. Die eine Bande dieses Dubletts bei -7.49 ppm überlagert sich allerdings mit der des Dubletts vom chinoiden Proton an C-3 (s. o.). Das Signal des einen *meso*-ständigen Protons überlagert sich — der relativen Intensität nach zu urteilen — ebenfalls mit der anderen Bande des Dubletts (bei -7.68 ppm) dieses chinoiden Protons (s. o.). Das Signal des zweiten *meso*-Protons liegt bei -8.63 ppm (1).

Damit ist Formel **16** für das Oxydationsprodukt des Dihydroxy-dimethoxy-anthracens **15** gesichert, und **16** mußte demnach durch oxydative Entmethylierung aus **15** entstanden sein.

Daß **16** von einer Verunreinigung von **15** mit 1.5.6-Trihydroxy-2-methoxy-anthracen stammt, kann ausgeschlossen werden, denn *erstens* sind nach NMR-Spektrum sowie Acetyl- und Methoxylbestimmung in **14**, der Vorstufe von **15**, gleichviel Acetyl- wie Methoxylgruppen vorhanden und *zweitens* wies das Massenspektrum von **14** (Abbild. 3) nur eine sehr kleine Spitze bei $m/e = 382$ (M_2 , dem Molgewicht des Triacetoxy-methoxy-anthracens), dagegen eine große bei $m/e = 354$ (M_1 , dem Molgewicht von **14**) auf.



Abbild. 3. Massenspektrum des 2.6-Dimethoxy-1.5-diacetoxy-anthracens (**14**)

Noch überzeugender ist der Vergleich der Spitzen, die durch Verlust von einem bzw. zwei Molekülen Keten (MZ 42) aus den Molekül-Ionen verursacht werden: Die Spitze bei $M_2 - 84$ besitzt nur 0.3% der Intensität derjenigen bei $M_1 - 84$. Eine Spitze, die durch Abspaltung von zwei Molekülen Keten und einem Methyl-Radikal aus dem Molekül-Ion verursacht wird, ist nur für **14** zu finden ($m/e = 255$). Demnach ist ein Methoxy-triacetoxy-anthracen nur als sehr geringe Verunreinigung in Verbindung **14** vorhanden gewesen.

Gab man *drittens* zu einer Lösung von **15** in Deuterodimethylsulfoxid ein Äquivalent Dichlor-dicyan-benzochinon, so zeigte sich nach kurzem Schütteln außer dem NMR-Spektrum von **16** nur noch ein Signal bei -3.20 ppm, das von den Protonen des Dichlor-dicyanhydrochinons stammt. Dies Ergebnis zeigt, daß **15** vollständig in **16** umgewandelt wurde.

Damit war der Versuch, Verbindung **3** darzustellen, gescheitert. Immerhin erlaubt der Verlauf der Dehydrierung von **15** Aussagen über die Prototropie des Dihydroxychinons **2**, und zwar unabhängig davon, ob **16** aus zunächst entstandenem **3** durch Wasseranlagerung²⁰⁾ und Abspaltung von Methanol gebildet worden war²¹⁾ oder ob Wasseranlagerung²⁰⁾ an ein durch Hydrid-Ion-Abspaltung aus **15** entstandenes Kation zu **16** geführt hat²⁴⁾. Entsteht nämlich selbst dann keine 1.5-chinoide Verbindung, wenn in 2.6-Stellung Methoxygruppen stehen, so sollte die Dehydrierung des 1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthracens³⁾ noch leichter auf direktem Wege das offenbar besonders stabile *o*-chinoide Prototrope, also nur **5** liefern.

Anhang: Konstitution der Acetale **8** und **9**

Das mit Dimethylsulfat aus 5.6-Dihydroxy-anthrachinon **5** bzw. durch säurekatalysierte Anlagerung von Methanol an dessen Dimethyläther **6** zugängliche Produkt ist so zersetzlich, daß es sich nur schwer reinigen ließ und die Elementaranalyse schwankende Werte lieferte. Anhand des NMR-Spektrums¹⁹⁾ (Abbild. 4) ließ sich jedoch zeigen, daß es die Konstitution 2-Hydroxy-4.4.5.6-tetramethoxy-1-oxo-1.4-dihydro-anthracen (**8**) besitzt, wenn man die vernünftige Annahme macht, daß die Reaktion am chinoiden Teil (Ring A) von **6** stattgefunden hatte.

Dementsprechend finden sich zu den Ringen B und C gehörende Signale des Äthers **6** auch im Spektrum von **8**: Die beiden Singulets bei -8.55 (1) und -8.33 (1) ppm gehören offenbar ähnlich wie bei **5** und **6** zu den *meso*-ständigen Protonen, während sich die für die Protonen in 7- und 8-Stellung zu erwartenden Dubletts ($J = 9$ Hz) bei -7.37 (1) und -7.73 (ca. 1) ppm finden. Ferner liegt ein starkes Singulett bei -4.04 (6), also genau an der gleichen Stelle wie das der Methoxy-Protonen in **6**. (Zum Vergleich die Werte von **6**¹⁹⁾: -4.04 S (6), -6.47 D (1, $J = 10$), -7.33 D ($J = 9$), -7.57 D ($J = 10$), -7.70 D (zusammen 3, $J = 9$), -7.98 S (1) und -8.51 S (1) ppm²⁶⁾).

²⁰⁾ Die für derartige Reaktionen benötigten geringen molaren Mengen Wasser dürften auch bei Zufügen eines Trockenmittels im Reaktionsgemisch zur Verfügung stehen.

²¹⁾ Ein ähnlicher Mechanismus wird für die Umwandlung von Chloranil in das Hydroxytrichlor-benzochinon diskutiert²²⁾, ferner ist die reversible Anlagerung von Alkoholen an *o*-Chinone beschrieben worden²³⁾.

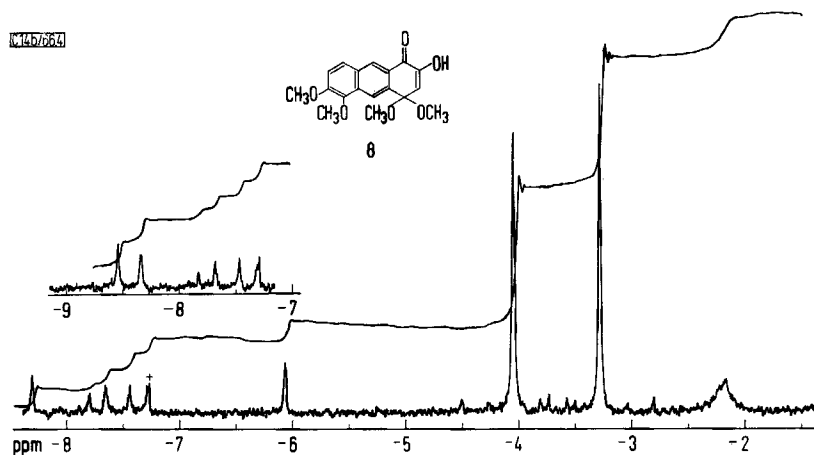
²²⁾ C. A. Bishop und L. K. J. Tong, Tetrahedron Letters [London] **41**, 3043 (1964).

²³⁾ L. Horner und S. Göwecke, Chem. Ber. **94**, 1291 (1961).

²⁴⁾ Eine analoge Reaktion wird für die Umwandlung von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol in 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon²⁵⁾ diskutiert.

²⁵⁾ H.-D. Becker, J. org. Chemistry **30**, 982 (1965).

²⁶⁾ D = Dublett, S = Singulett.



Abbild. 4. NMR-Spektrum von 2-Hydroxy-4.4.5.6-tetramethoxy-1-oxo-1.4-dihydro-anthracen (**8**) in Deuteriochloroform (das Signal des Chloroform-Protons ist mit einem Kreuz markiert)

Von den beiden Protonensignalen des Ringes A von **6** im Vinylbereich ist jedoch offenbar nur eines übriggeblieben, das kein Proton als Nachbarn mehr haben kann (Singulett bei -6.07 (1) ppm). Ferner sind gegenüber **6** zwei weitere gleichwertige Methoxygruppen (-3.28 (6) ppm) vorhanden und ein Singulett bei -2.16 (1) ppm, das nach Lage und Halbwertsbreite einer Hydroxygruppe angehören kann. Diese Zuordnung wird durch eine starke Bande im IR-Spektrum von **8** bei $3413/\text{cm}$ (2.93μ) gestützt.

Das NMR-Spektrum von **8** unterscheidet sich also von dem des Äthers **6** nur in bezug auf die Protonensignale des Ringes A. Gegenüber **6** fehlt dort ein Proton, dafür sind zwei Methoxygruppen, eine Hydroxygruppe und ein nicht koppelndes Vinylproton, sowie nach dem IR-Spektrum (Bande bei $1675/\text{cm}$ (5.97μ)) mindestens eine Carbonylgruppe vorhanden. Somit kommt nur Struktur **8** in Frage.

Das aus Anthrachinon-(1.2) (**4**) zugängliche Methanol-Additionsprodukt ähnelte in Farbe, R_F -Wert, Löslichkeit und IR-Spektrum (Banden bei $3436/\text{cm}$ (2.91μ) sowie $1684/\text{cm}$ (5.94μ)) weitgehend **8**. Die Resonanzsignale der Methoxy-Protonen (-3.28 (6) ppm) und des Vinyl-Protons (-6.07 (1) ppm) liegen genau an der gleichen Stelle wie bei **8**, die der beiden *meso*-Protonen finden sich bei -8.05 (1) und -8.60 (1) ppm, während das des Hydroxyl-Protons der Intensität der Signale nach mit bei denen der aromatischen Protonen der Ringe B und C (-7.5 bis -8.0 ppm (6, zusammen mit dem Signal des *meso*-Protons bei -8.05 ppm) liegt¹⁹).

Wenn auch hier infolge der Zersetzlichkeit keine genau stimmende Elementaranalyse zu erhalten war, dürfte es sich demnach um das 2-Hydroxy-4.4-dimethoxy-1-oxo-1.4-dihydro-anthracen (**9**) handeln.

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Spittler für die Diskussion der Massenspektren, dem Verband der Chemischen Industrie für die Überlassung von Chemikalien und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

5,6-Dimethoxy-anthrachinon-(1,2) (6) aus 5

1) Mit Dimethylsulfat-Kaliumcarbonat: Eine Suspension von 200 mg 5 in 20 ccm Dimethylformamid versetzte man innerhalb 2 Stdn. unter Rühren bei 40° abwechselnd mit kleinen Mengen Kaliumcarbonat (insgesamt 6 g) und Dimethylsulfat (insgesamt 6.5 ccm), bis die Lösung orangerot blieb. Nach einstdg. Stehenlassen bei 40° mit überschüss. Kaliumcarbonat (4 g) nahm man die farbigen Reaktionsprodukte in 100 ccm Chloroform auf und chromatographierte den Abdampfrückstand aus Chloroform (äthanolfrei)/Äthylacetat (10:1) an neutralem Kieselgel. Das Eluat der roten Hauptzone lieferte nach Einengen und Umkristallisieren aus Chloroform/Cyclohexan (1:3) 158 mg (68%) dunkelrote Oktaeder von 6, die sich ab 150° zersetzen.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 473, 306, 255 m μ . IR-Spektrum²⁷⁾.

• Gut löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Cyclohexan und Ligroin. R_F -Wert 0.42²⁸⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 2 OCH₃ 23.1

Gef. *) C 71.40 H 4.60 OCH₃ 22.2

*¹⁾ Bei 50° 30 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

2) Mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester²⁹⁾: Eine Suspension von 100 mg 5 (0.373 mMol) in 20 ccm Äthanol versetzte man mit 2 Äquivv. äthanol. Natriumäthylat. Dabei schlug die tiefrote Farbe der Suspension nach Dunkelgrün um. Der Niederschlag wog nach Waschen und Trocknen 112 mg. Das Natriumsalz wurde mit 2 ccm getrocknetem (Sikkon) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, 5 ccm Äthylenglykol-dimethyläther (über Natrium destilliert) und etwas Sikkon unter Stickstoff (gereinigt mit BTS-Katalysator, Fa. BASF) gekocht. Nach 20 Min. hatte sich die gelbgrüne Suspension rot gefärbt. Nach weiterem Kochen (1 Stde.) und Abkühlen dekantierte man vom Unlöslichen und fällte das Reaktionsprodukt mit Petroläther. Der Niederschlag erwies sich (NMR-Spektrum) als Ausgangsprodukt.

3) Mit Methyljodid/Silberoxid: 50 mg 5 (0.187 mMol) wurden mit 100 mg Silberoxid (2.3 mMol) und 1 ccm Methyljodid in 20 ccm Äthylenglykol-dimethyläther 0.5 Stdn. geschüttelt. Nach Zugabe von weiterem Methyljodid (1 ccm) schüttelte man eine weitere halbe Stde. Die grünliche Suspension war inzwischen hellrot geworden. Dünnschichtchromatographisch³⁰⁾ ließ sich im Eindampfrückstand der Lösung neben 6 (ca. 10%) Anthradichinon-(1,2; 5,6)³⁾ nachweisen. Die Ausbeute an 6 ließ sich auf etwa 20% steigern, wenn man dem Reaktionsgemisch einige Tropfen Pyridin, Tri-*n*-butylamin oder 30 mg Kaliumcarbonat zusetzte. Im Reaktionsprodukt ließ sich dann kein Dichinon mehr finden.

4) Mit Methyljodid/Kaliumcarbonat: Man schüttelte 50 mg 5 in 20 ccm Dimethylformamid mit 100 mg Kaliumcarbonat und 1 ccm Methyljodid unter weiterer Zugabe von Kaliumcarbonat und Methyljodid (insgesamt 400 mg und 4 ccm Methyljodid) 4 Stdn. Nach Aufarbeiten wie unter 1): 44 mg (40%) 6.

5) Mit Diazomethan: Eine Suspension von 75 mg 5 in 30 ccm Dimethylformamid versetzte man unter Rühren mit äther. Diazomethan-Lösung. Nach 10 Min. wurde überschüss. Diazomethan mit einigen Tropfen Eisessig zerstört und mit 100 ccm Chloroform versetzt. Es wurde wie unter 1) aufgearbeitet. Man erhielt aus dem Eluat der 1. Hauptzone 51 mg (61%) 6 und

27) Kartel „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, 1966, im Druck.

28) Dünnschichtchromatogramm. Neutrales Kieselgel G nach Stahl, Chloroform/Aceton (19:1).

29) Z. Földi, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1839 (1920).

30) Salzsaurer Kieselgel G, Benzol/Äthanol (5:1).

aus dem der zweiten Zone (von unten gerechnet) 13 mg einer Substanz (R_F -Wert²⁸) 0.35), die nicht eindeutig zu identifizieren war. Banden im NMR-Spektrum bei -3.95 , -4.01 , -4.12 , -7.55 , -7.81 , -7.96 , -8.21 , -8.35 , -8.47 ppm¹⁷).

6) Mit *Dimethylsulfat/Bariumhydroxid*: Analog Versuch 1) wurde nur statt Kaliumcarbonat Bariumhydroxid verwendet. Ausb. 30%.

9.10-Dimethoxy-naphtho[2.3-a]phenazin: Das aus 50 mg **6** und 30 mg *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen in Äthanol gewonnene Produkt chromatographierte man aus Chloroform (äthanolfrei)/Äthylacetat (10 : 1) an neutralem Kieselgel. Der Eindampfrückstand des Eluats der gelben Hauptzone gab aus Aceton/Cyclohexan (1 : 4) 45 mg *9.10-Dimethoxy-naphtho[2.3-a]phenazin* (71%). Schmp. 169° (korr., Beri-Block). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und niederen Alkoholen, schwer in Cyclohexan, Ligroin und Petroläther. R_F -Wert 0.54²⁸). IR-Spektrum²⁷).

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 555, 459, 410, 332, 279, 257 m μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.4) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 2 OCH₃ 18.22
Gef.*) C 77.56 H 4.73 N 8.21 OCH₃ 17.35

*) 24 Stdn. i. Hochvak. getrocknet (80°).

2-Hydroxy-4.4.5.6-tetramethoxy-1-oxo-1.4-dihydro-anthracen (8)

a) Beim weiteren Waschen der bei Versuch 1) zur chromatographischen Abtrennung von **6** benutzten Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (5 : 1) entwickelten sich vier weitere Zonen. Der Inhaltsstoff der letzten, orangefarbenen lieferte nach nochmaligem Filtrieren aus Chloroform (äthanolfrei)/Essigester (3 : 1) über eine kurze Säule mit neutralem Kieselgel 10 mg **8**³¹) als gelbrotes, amorphes Pulver. Zers. ab 95°, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Butanol, Äthanol, schlecht in Petroläther, Cyclohexan, Toluol und Ligroin. R_F -Wert 0.33 (Dünnschichtchromatogramm: neutrales Kieselgel, Benzol/Äthanol, 5 : 1). IR-Spektrum²⁷).

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 437, 312, 296 m μ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (330.3) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef.*) C 66.26 H 5.38³²)

*) 10 Stdn. bei 45° i. Hochvak. getrocknet.

b) Eine Lösung von 50 mg **6**, 60 mg *Tetrachlor-o-chinon*, 0.5 ccm *Methanol* und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* in 5 ccm Dimethylformamid versetzte man mit 0.3 g *Kaliumcarbonat*, ließ 24 Stdn. stehen und arbeitete wie bei der Darstellung von **6**, 1), auf, nur verwendete man zur Chromatographie Benzol/Äthanol (5 : 1). Der Eindampfrückstand des Eluats der 2. Zone (von unten) (14 mg, 23%) erwies sich (Elektronenspektrum, R_F -Wert) als **8**. Ausgangsprodukt war im Reaktionsgemisch dünn-schichtchromatographisch (neutrales Kieselgel G, Benzol/Äthanol, 5 : 1) nicht mehr festzustellen. Die gleiche Ausb. erhielt man, wenn man das Gemisch von 50 mg **6**, 60 mg *o*-Chloranil, 0.5 ccm *Methanol*, 0.2 ccm konz. *Schwefelsäure*, 5 ccm Dimethylformamid nach 24 Stdn. (20°) mit 0.3 g *Kaliumcarbonat* versetzte und weitere 2 Tage stehen ließ³³).

2-Hydroxy-4.4-dimethoxy-1-oxo-1.4-dihydro-anthracen (9): Das Reaktionsgemisch aus 150 mg *Anthrachinon-(1.2)* (**4**), 5 ccm Dimethylformamid, 1 ccm *Dimethylsulfat*, 1 ccm *Methanol* und 0.5 g *Kaliumcarbonat* arbeitete man nach 15 Stdn. (20°), wie für **8**, Vers. b) beschrieben, auf und erhielt aus dem Eluat der 3. orangefarbenen Zone (von unten gerechnet) 40 mg (22%) **9**. Schmp. 184° (Zers.). Gut löslich in Chloroform, Acetanhydrid, Benzol und Äthanol, schwer in Ligroin, Cyclohexan und Toluol. R_F -Wert (Dünnschichtchromatogramm, neutrales Kieselgel, Benzol/Äthanol, 5 : 1) 0.27.

³¹) Die Ausbeuten schwankten stark.

³²) Die Werte der Elementaranalyse sind wegen der leichten Zersetzlichkeit der hygroskopischen Substanz nur sehr ungenau.

³³) Besonders günstig für die Reaktion scheint helles Tageslicht zu sein, denn Proben, die im Dunkeln standen, gaben nur Ausbeuten von etwa 10% und weniger.

Man erhält ebenfalls mit *Methanol* und *Schwefelsäure* (statt Dimethylsulfat) **9** aus **4**, wenn man (wie für **8** beschrieben) anschließend 2 Tage mit *Kaliumcarbonat* stehen läßt. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 444, 301, 278, 244 m μ .

1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthrachinon-(9.10) (**10**): Man versetzte eine Suspension von 5.0 g *1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10)* in 100 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther in drei Portionen mit äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 42 g *N-Nitroso-N-methyl-tosylamid*) und dampfte jeweils nach Verbrauch des *Diazomethans* den Äther ab. Nach Zugabe der dritten Portion rührte man 5 Stdn. (20°). Der Eindampfrückstand der mit Essigsäure vom überschüss. *Diazomethan* befreiten Suspension gab nach Umkristallisieren aus Anisol 4.96 g (90%) **10** in roten Nadeln, die bis 320° nicht schmelzen. Gut löslich in heißem Anisol und Acetanhydrid, mäßig in Chloroform, Aceton und niederen Alkoholen, schwer in Benzol, Methylenchlorid und Cyclohexan. R_F -Wert 0.47²⁸⁾. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 453, 307, 297, 279, 249 m μ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 2 OCH₃ 20.66
Gef.*) C 63.77 H 3.98 OCH₃ 20.19

* I. Hochvak. bei 205° sublimiert.

1.5-Dihydroxy-2.6-diacetoxy-anthrachinon-(9.10): Man kochte 1.0 g *1.2.5.6-Tetrahydroxy-anthrachinon-(9.10)* 3 Min. in einer Lösung von 20 g Borsäure in 150 ccm *Acetanhydrid* und goß in 1.5 l Eiswasser. Der Niederschlag gab aus Butanol 0.96 g gelbe Nadeln vom Schmp. 280° (Zers., Berl-Block). Gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, siedendem Butanol und Acetanhydrid, schlecht in Benzol, Cyclohexan und niederen Alkoholen. R_F -Wert 0.47²⁸⁾. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 420, 290, 280, 257 m μ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (356.3) Ber. C 60.68 H 3.40 2 CH₃CO 24.16
Gef.*) C 60.80 H 3.46 CH₃CO 23.30

* Bei 310° i. Hochvak. sublimiert.

2.6-Dimethoxy-1.5-diacetoxy-anthrachinon-(9.10): Man rührte eine Suspension von 1.0 g *1.5-Dihydroxy-2.6-diacetoxy-anthrachinon-(9.10)* in 100 ccm Tetrahydrofuran und 200 ccm Äther 3 Stdn. mit ätherischer *Diazomethan*-Lösung (aus 30 g *N-Nitroso-N-methyl-tosylamid*). Den Abdampfrückstand der so gewonnenen Lösung filtrierte man aus Tetrahydrofuran über Aluminiumoxid (Akt.-St. II). Dabei entwickelte sich am Kopf der Säule eine nicht wandernde rote Zone. Eindampfen des gelben Filtrats ergab aus Acetanhydrid 0.75 g gelbe Nadeln (70%). Schmp. 275° (Zers., Berl-Block). Gut löslich in Chloroform, heißem Acetanhydrid und Eisessig, schlecht in Toluol, Benzol und niederen Alkoholen. R_F -Wert 0.44²⁸⁾. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 355, 297, 269 m μ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (384.3) Ber. C 62.50 H 4.20 2 OCH₃ 16.3 2 CH₃CO 22.4
Gef.*) C 62.41 H 4.23 OCH₃ 16.0 CH₃CO 22.7

* Bei 190° i. Hochvak. sublimiert.

1.5-Dihydroxy-2.6-dimethoxy-anthron-(9) (**11**): Zu einer siedenden Suspension von 4.34 g **10** und 8 g *Zinnpulver* in 180 ccm Eisessig gab man unter Rühren innerhalb von 45 Min. 40 ccm konz. *Salzsäure*. Die heiß filtrierte Lösung gab man in 2 l Wasser. Der braune Niederschlag von **11** wog 3.97 g (96%). Zers. bei 174°. Gut löslich in Chloroform, Aceton, heißem Butanol und Eisessig, schlecht in Toluol, Benzol und niederen Alkoholen. R_F -Wert 0.48²⁸⁾. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 329, 304, 277, 249 m μ .

NMR³⁴⁾: 1-OH: S -12.38 (0.5), 2-OCH₃: S -3.97 (3), 3-H: D -7.30 (*J* = 8.5 Hz), 4-H: D -6.98 (*J* = 8.5 Hz), 5-OH: S -9.31 (0.5), 6-OCH₃: S -3.85 (3), 7-H: D -7.17 (*J* = 8.5 Hz), 8-H: D -7.79 (*J* = 8.5 Hz)(1), 10-H: S -4.14 (2) ppm.

C₁₆H₁₄O₅ (286.3) Ber. C 67.12 H 4.93 2 OCH₃ 21.83
Gef.*) C 67.31 H 4.71 OCH₃ 21.42

*) Zur Analyse mehrfach aus Butanol umkristallisiert und bei 175° i. Hochvak. sublimiert.

2.6-Dimethoxy-1.5.9-triacetoxy-anthracen (12): Acetylierung von 3.87 g 11 mit Acetanhydrid/Pyridin (10:1) gab 5.17 g 12. Schmp. 221° (korr., Berl-Block). Leicht löslich in Chloroform, Dioxan, niederen Alkoholen, Toluol und Benzol, schwer in Cyclohexan und Ligroin. *R_F*-Wert 0.40²⁸⁾. IR-Spektrum²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 410, 358, 339, 323, 270 m μ .

NMR³⁵⁾: 1- und 5-CH₃CO: S -2.53, 2- und 6-OCH₃: S -3.96 und S -3.98 (zusammen 6), 3-, 4-, 7-, 8-H: D (*J* = 9.5 Hz) bei -7.35, -7.40, -7.85 und 7.89, 9-CH₃CO: S -2.44, 10-H: -8.22 (1) ppm. Intensität aller CH₃CO-Gruppen 9.

C₂₂H₂₀O₈ (412.4) Ber. C 64.07 H 4.89 3 CH₃CO 31.3 2 OCH₃ 15.04
Gef.*) C 64.34 H 4.95 CH₃CO 31.6 OCH₃ 14.68

*) 15 Stdn. i. Hochvak. getrocknet.

2.6-Dimethoxy-1.5-diacetoxy-9.10-dihydro-anthracen (13): Eine Suspension von 1.26 g 12 und 1.3 g Pd/BaSO₄ in 25 ccm Dioxan schüttelte man 3 Stdn. bei 95° unter Wasserstoff (120 at) und chromatographierte dann den Abdampfrückstand des Filtrats aus Chloroform (äthanolfrei)/Äthylacetat (10:1) an neutralem Kieselgel. Das Eluat der ersten, schwach gelben Zone (von unten gerechnet) gab 242 mg 13 (22%), aus Xylol gelbe Blättchen. Schmp. 231° (korr., Berl-Block). Gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Aceton und heißem Xylol, schlecht in Ligroin und Toluol. *R_F*-Wert 0.58²⁸⁾. IR-Spektrum²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 278 m μ .

NMR³⁵⁾: 1- und 5-CH₃CO: -2.40 (6), 2- und 6-OCH₃, 9- und 10-H: -3.82 (10), 3- und 7-H: D (*J* = 9 Hz) -6.83 (2), 4- und 8-H: D (*J* = 9 Hz) -7.15 (2) ppm.

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 2 OCH₃ 17.41 2 CH₃CO 24.2
Gef.*) C 67.46 H 5.64 OCH₃ 17.10 CH₃CO 32.0**)

*) Bei 175° i. Hochvak. sublimiert.

**) Eine Erklärung für den zu hohen, reproduzierbaren Acetylwert kann nicht gegeben werden.

2.6-Dimethoxy-1.5-diacetoxy-anthracen (14): Eine Suspension von 100 mg 13 und 140 mg (2.2 Moläquivalent) 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-benzochinon³⁶⁾ in 5 ccm Benzol versetzte man nach 1 Stde. Kochen mit 60 ccm Chloroform. Der Eindampfrückstand der so gewonnenen, mit 2*n* Na₂S₂O₄, 2*n* Na₂CO₃ und Wasser gewaschenen Lösung lieferte aus Xylol 82 mg (82%) gelbe Blättchen. Schmp. 255° (Zers., Berl-Block). Löslich in Chloroform, Toluol, heißem Xylol und Acetanhydrid, unlöslich in Benzol und Cyclohexan. *R_F*-Wert 0.55²⁸⁾. IR-Spektrum²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 404, 353, 335, 319, 267 m μ .

34) Wie l. c.⁸⁾, S = Singulett, D = Dublett.

35) Wie l. c.³⁴⁾, jedoch in Deuteriochloroform.

36) Bei Dehydrierung mit Chloranil erhielt man neben 14 immer etwas Ausgangsprodukt.

NMR³⁵⁾: 1- und 5-CH₃CO: S -2.54 (6), 2- und 6-OCH₃: S -4.02 (6), 3- und 7-H: D ($J = 9.5$ Hz) -7.42 (2), 4- und 8-H: D ($J = 9.5$ Hz) -7.94 (2), 9- und 10-H: S -8.63 (2) ppm.

C₂₀H₁₈O₆ (354.3) Ber. C 67.79 H 5.12 2 OCH₃ 17.49 2 CH₃CO 24.3
Gef.*) C 67.58 H 5.17 OCH₃ 16.35 CH₃CO 24.6

*) Chromatographiert aus Chloroform (äthanolfrei)/Essigester (10:1) an neutralem Kieselgel (Säulenlänge 70 cm). Bei 180° i. Hochvak. sublimiert.

1,5-Dihydroxy-2,6-dimethoxy-anthracen (15): Man erhitzte 73 mg **14** in 12 ccm Äthanol und 5 ccm 2*n* NaOH 20 Min. unter Stickstoff zum Sieden, säuerte mit 10 ccm 2*n* HCl an und verdampfte das Äthanol i. Vak. Nach Erkalten fielen 52 mg **15** (93%) in Form gelber Prismen. Schmp. 140° (Zers., Berl-Block). An der Luft verfärbt sich **15** dunkelbraun. Es löst sich in Aceton, Acetanhydrid, Äthanol und Äthylenglykol-dimethyläther mit grüner Fluoreszenz. Schwer löslich in Methylenchlorid und Cyclohexan. IR-Spektrum²⁷⁾. R_F -Wert 0.47²⁸⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 564, 412, 360, 342, 267 m μ .

NMR³⁴⁾: 1- und 5-OH: S -9.32 (1), 2- und 6-OCH₃: S -3.95 (6), 3- und 7-H: D ($J = 9$ Hz) -7.40, 4- und 8-H: D ($J = 9$ Hz) -7.64 (beide Dubletts zusammen 4), 9- und 10-H: S -8.63 (2) ppm.

C₁₆H₁₄O₄ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 2 OCH₃ 22.93
Gef.*) C 70.92 H 5.19 OCH₃ 22.35

*) I. Hochvak. 24 Stdn. bei 110° getrocknet.

1,5-Dihydroxy-2,6-dimethoxy-9,10-dihydro-anthracen: Man kochte 75 mg **13** in 5 ccm Äthanol mit 4 ccm 1*n* NaOH unter Stickstoff 5 Min. und säuerte nach Erkalten mit 3 ccm 2*n* HCl an. Der blaßgelbe Niederschlag wog nach Filtrieren und Trocknen 53 mg (91%)³⁷⁾.

NMR³⁴⁾: 1- und 5-OH: S -8.50 (1,2), 2- und 6-OCH₃ sowie 9- und 10-H: S -3.77 (10), 3-, 4-, 7- und 8-H: S -6.75 (4).

Dehydrierung: Die vereinigten Lösungen von 30 mg *1,5-Dihydroxy-2,6-dimethoxy-9,10-dihydro-anthracen* und 53 mg *Dichlordicyanchinon* (2.1 Moläquivv.) in je 0.15 ccm deuteriertem Dimethylsulfoxid wiesen im NMR-Spektrum außer den Banden der Ausgangssubstanz im Vinyl- und Aromatenbereich unscharfe Banden auf, die Verbindung **16** zugeordnet werden konnten.

5-Hydroxy-6-methoxy-anthrachinon-(1,2) (16): Man versetzte eine Lösung von 30 mg **15** in 3 ccm Äthylenglykol-dimethyläther mit 28 mg *2,3-Dichlor-5,6-dicyan-chinon* (1 Moläquivv.) und dann dreimal mit je 4 ccm Petroläther. Nach jedem Petrolätherzusatz saugte man ab und gab schließlich etwa 20 ccm Petroläther zu dem Filtrat. Der zuletzt gewonnene Niederschlag von rohem **16** wog nach Filtrieren, Waschen mit Petroläther und Trocknen 6 mg (20%). Gut löslich in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Äthylenglykol-dimethyläther und Butanol, schlecht dagegen in Benzol und Methylenchlorid. Zers. ab 210°, ohne bis 320° zu schmelzen. R_F 0.29²⁸⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 492, 349, 308, 257 m μ . NMR-Spektrum s. theoretischer Teil.

6-Methoxy-5-acetoxy-anthrachinon-(1,2) (17): Man versetzte die vereinigten Lösungen von 42 mg **15** in 2 ccm Dimethylformamid und von 45 mg (1.2 Moläquivv.) *o-Chloranil* in 1 ccm Dimethylformamid nach 5 Min. Schütteln mit 3 ccm Benzol, etwas Sikkon und danach mit 60 ccm Petroläther. Den abzentrifugierten Niederschlag nahm man mit 5 ccm *Acetanhydrid*

37) Versuche, diese sehr sauerstoffempfindliche Substanz für die Analyse zu reinigen, wurden nicht unternommen.

Pyridin (10 : 1) auf, erhitzte 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad und goß dann die abgekühlte Lösung in 100 ccm Wasser. Den Niederschlag chromatographierte man an neutralem Kieselgel mit Chloroform (äthanolfrei)/Essigester (10 : 1). Das Eluat der 1. roten Hauptzone gab nach Abdampfen 21 mg (46%) **17**. Aus Essigester/Cyclohexan (1 : 3) rote Nadeln, in Chloroform, Essigester und Eisessig gut löslich, schwer dagegen in Cyclohexan und Ligroin. Schmp. 202° (Zers., korr., Berl-Block). R_F -Wert 0.47²⁸⁾. NMR-Spektrum s. theoretischer Teil. IR-Spektrum ²⁷⁾.

UV: $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 455, 326 (Schulter), 303 m μ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (296.3) Ber. C 68.91 H 4.08 1 OCH₃ 10.46

Gef. *) C 68.80 H 4.08 OCH₃ 10.49

*) I. Hochvak. 8 Stdn. bei 90° getrocknet.

[14b/66]