

cyclo-Tri-1,4-anthrachinon, ein Vorprodukt für eine neue Decastarphen-(3.3.3)-Synthese

Hans Brockmann* und Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Windausweg 2
Eingegangen am 5. März 1973

Aus 1,4-Anthrachinon (7) und wenig 1,4-Dihydroxyanthracen (8a) entsteht in Pyridin bei Raumtemperatur und Luftabschluß neben 9a zu 80% *cyclo*-Tri-1,4-anthrachinon (19a). Lithiumaluminiumhydrid/Bortrifluorid reduziert 19a zu Decastarphen-(3.3.3) (23), Jodwasserstoffsäure/roter Phosphor überführt 19a in 24a und 25, das durch Chloranil zu 23 dehydriert wird. Reduzierende Acetylierung von 19a gibt 20a, das dank sterischer Behinderung der Acetoxygruppen kürzerwellig absorbiert als 23.

cyclo-Tri-1,4-anthraquinone, an Intermediate Product for a New Synthesis of Decastarphene-(3.3.3)

Anaerobic reaction of 1,4-anthraquinone (7) with small amounts of 1,4-dihydroxyanthracene (8a) gives 9a and *cyclo*-tri-1,4-anthraquinone (19a) (80%). Lithium aluminium hydride/boron trifluoride reduces 19a to decastarphene-(3.3.3) (23); hydroiodic acid and red phosphorus transforms 19a into 24a and 25. The latter is dehydrogenated by chloranil to 23. Reductive acetylation of 19a yields 20a, the absorption maxima of which occur at shorter wave lengths than those of 23 owing to steric hindrance of the acetoxy groups.

Aus 1,4-Naphthochinon (1a) und wenig 1,4-Dihydroxynaphthalin (2) entsteht in Pyridin bei Raumtemperatur und Luftabschluß unter Auftreten von Radikal-Anionen¹⁾ *cyclo*-Tri-1,4-naphthochinon (Triphthaloylbenzol) (4a). Unter gleichen Bedingungen bildet sich in Pyridin/Triäthanolamin aus Naphthazarin (1b) das *cyclo*-Trinaphthazarin (4b) und aus 5,6,7,8-Tetrahydrochinizarin das *cyclo*-Tris(5,6,7,8-tetrahydrochinizarin) (6a)²⁾.

Diese Befunde, die einen Weg zur Synthese der aus Pflanzen isolierten 4a-Derivate Trianellinon³⁾ und Xylospyrin⁴⁾ eröffnen⁵⁾, sowie die Fähigkeit des Chinizarins, in Äthanol/Piperidin in guter Ausbeute zu 2,2'-Bichinizarinyl (5) zu dimerisieren⁶⁾, haben uns veranlaßt, zu prüfen: 1. Ob über 5 das noch unbekannte *cyclo*-Trichinizarin (6b) zugänglich ist^{7,8)}, 2. ob sich auch 1,4-Anthrachinon (7) und seine Derivate *cyclo*-trimerisieren lassen^{7,8)}. Im folgenden berichten wir über die Synthese des noch nicht

1) H. Brockmann, H. Greve und K. Hoyerermann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1493.

2) H. Brockmann, H. Greve und W. Waldmüller †, *Chem. Ber.* **104**, 1436 (1971).

3) R. G. Cooke und J. G. Down, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 583.

4) G. J. Sidhu und K. K. Prasad, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1739.

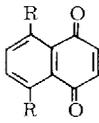
5) Die Synthese des Xylospyrins ist auf diesem Wege inzwischen gelungen: H. Laatsch, Dissertation, Univ. Göttingen 1973.

6) R. Schmidt, B. Stein und C. Bamberger, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **63**, 300 (1930).

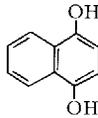
7) H. Laatsch, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1971.

8) Die Synthese des *cyclo*-Trichinizarins (6b) ist inzwischen über das noch nicht beschriebene 9,10-Dimethoxy-1,4-anthrachinon gelungen: H. Laatsch, Dissertation, Univ. Göttingen 1973.

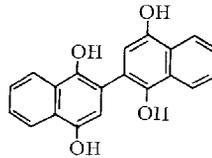
beschriebenen *cyclo*-Tri-1,4-anthracinon (**19a**) und seine Überführung in das schon auf anderem Wege dargestellte Anthra[2,3-*j*]heptaphen [Decastarphen-(3.3.3)] (**23**)⁹⁾.



1a: R = H
b: R = OH

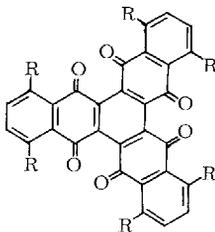


2

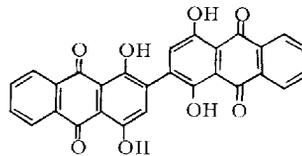


3a

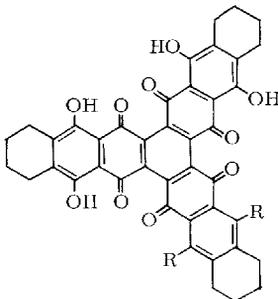
b: chinoid statt hydrochinoid



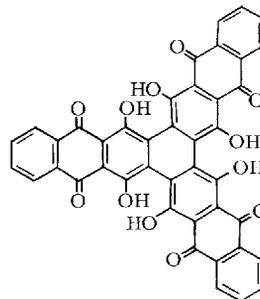
4a: R = H
b: R = OH



5



6a



6b

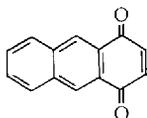
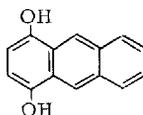
cyclo-Tri-1,4-anthracinon (**19a**)

Bei der anaeroben **4a**-Synthese aus **1a** und wenig **2** in Pyridin werden formal drei Moleküle **1a** durch drei Moleküle **1a** unter Entstehung von drei Molekülen **2** zu einem Molekül **4a** *cyclo*-dehydriert. Dabei bildet sich aus **1a** und **2** zunächst **3a**, und im weiteren Verlauf der **4a**-Synthese entstehen für das im ersten Schritt verbrauchte Naphthohydrochinon-Molekül vier neue. Spuren von **2** genügen daher, die *cyclo*-Trimerisierung in Gang zu bringen²⁾.

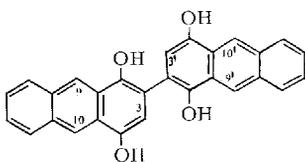
Die Addition von **2** an **1a** ist schneller als die Weiterreaktion des entstandenen **3a** mit **1a** zum Trimeren von **2**; d. h. **1a** ist verbraucht, bevor sich alles **3a** mit ihm umsetzen konnte. Im Endprodukt findet man daher neben **4a** und **2** auch **3a**²⁾.

⁹⁾ E. Clar und A. Mullen, Tetrahedron **24**, 6719 (1968); wir haben den von den Autoren für Anthra[2,3-*j*]heptaphen (**23**) vorgeschlagenen Namen Decastarphen-(3.3.3) übernommen.

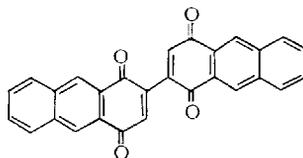
Analoges gilt, wie zu erwarten, für 1,4-Anthrachinon (**7**). Aus der anaerob bei Raumtemperatur gehaltenen Pyridinlösung eines **7/8a**-Gemisches (Molverhältnis 114:1) war nach 40 h ein kristalliner, nach Auskochen mit Chlorbenzol gelber Niederschlag ausgefallen, der durch Analysenzahlen, Massenspektrum und (s. unten) IR-Spektrum, reduzierende Acetylierung sowie Überführung in **23** als Anthra[2,3-]heptaphen-6,23:7,14:15,22-trichinon (*cyclo*-Tri-1,4-anthrachinon) (**19a**) charakterisiert wurde.

**7****8a**

b: OAc statt OH

**9a**

b: OAc statt OH

**10**

Einleiten von Sauerstoff in die von **19a** befreite Reaktionslösung oxidierte das als Nebenprodukt erwartete **9a** zum kristallisiert abgetrennten **10**¹⁰⁾. Insgesamt erhielt man 62% des eingesetzten **7** in Form von **10** und **19a**. Die **19a**-Ausbeute betrug 81% der nach 6 mol **7** → 1 mol **19a** + 3 mol **8a** berechneten.

Um zu beweisen, daß **10** aus **9a** entstanden war und die Reaktionslösung mehr **8a** als eingesetzt enthielt, wurde eine 40 h anaerob bei Raumtemperatur gehaltene Pyridinlösung eines **7/8a**-Gemisches (Molverhältnis 10:1) samt ausgefallenem **19a** unter Stickstoff mit Acetanhydrid versetzt und nach 15 h chromatographisch aufgearbeitet. Außer **19a** (81%) und **7** (3%) isolierten wir kristallisiertes, durch NMR-Spektrum identifiziertes **8b** und **9b**. Insgesamt erhielt man 65% des eingesetzten **7/8a**-Gemisches in Form kristallisierter Verbindungen und an **8b** viermal mehr als für die eingesetzte **8a**-Menge berechnet.

1a *cyclo*-trimerisiert in Gegenwart von **2** auch in siedendem Eisessig zu **4a**²⁾. Analog reagiert **7**. Aus der siedenden Eisessiglösung eines **7/8a**-Gemisches (Molverhältnis 4:1) war nach 2,5 h in 30proz. Ausbeute **19a** ausgefallen.

19a, bis 500°C nicht schmelzend und i. Hochvak. nur unter teilweiser Zersetzung sublimierbar, ist selbst in siedendem *m*-Kresol oder *o*-Dichlorbenzol extrem schwerlöslich. Von konz. Schwefelsäure dagegen wird es mit bläulichgrüner Farbe aufgenommen.

Die sterische Behinderung der Chinoncarbonylgruppen führt zur Überlappung wie in **19a** oder **19c** und damit zur Moleküldissymmetrie. Von **19a** sind zwei Enantiomere mit dreizähliger

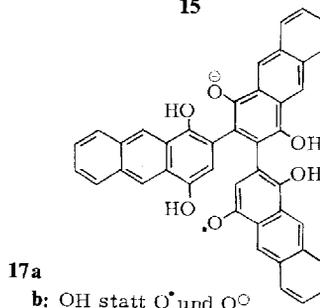
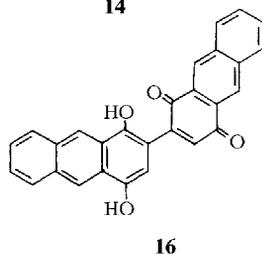
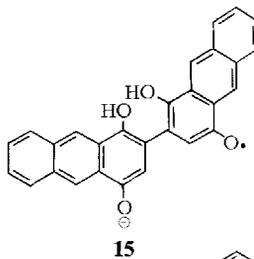
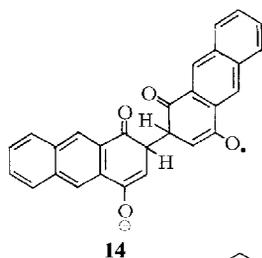
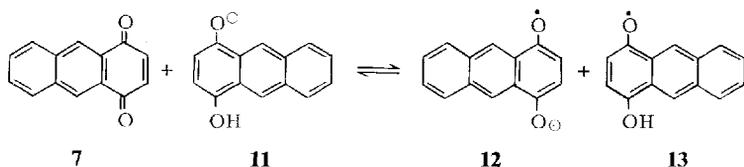
¹⁰⁾ Y. Lepage, Bull. Soc. Chim. France **1961**, 991.

Symmetrieachse möglich, von **19c** zwei mit zweizähliger Achse. Ob die Aktivierungsenergie der Racemisierung und damit die Lebensdauer der Enantiomeren ausreicht, um eine Racemat-spaltung zu ermöglichen, bleibt offen.

Im IR-Spektrum macht sich die sterische Behinderung der Carbonyle durch eine Doppelspitze der CO-Bande bei 1667 und 1690 cm^{-1} bemerkbar, während **10** eine scharfe Bande bei 1667 cm^{-1} zeigt. Analoges fand man bei **4a** (CO: 1667, 1690 cm^{-1}) und 2,2'-Binaphthyl-1,4:1',4'-dichinon (**3b**) (CO: 1660 cm^{-1})²⁾.

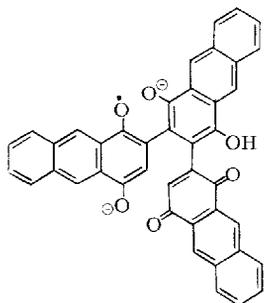
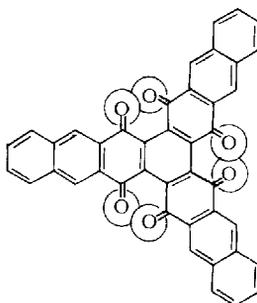
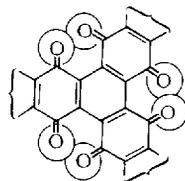
Versuche, **19a** durch Zinkstaubdestillation in den Stammkohlenwasserstoff **23** zu überführen, waren wegen Schwerflüchtigkeit des Chinons erfolglos. Dagegen lieferte Reduktion in der Zinkstaubschmelze zu 3–4% **23**⁹⁾, identifiziert durch Elektronen- und Massenspektren.

In anaerob angesetzten Pyridinlösungen von **1a/2**-Gemischen entstehen laut ESR-Spektrum in ansteigender, später wieder abnehmender stationärer Konzentration Semichinon-Anionen^{1,2)}. Analoges fanden wir für Pyridinlösungen von **7/8a**-Gemischen. Da **8a** in solchen Lösungen zum Teil (wahrscheinlich in einem Ionenpaar) als Anion **11** vorliegt, können Semichinon-Anionen **12** im Gleichgewicht $7 + 11 \rightleftharpoons 12 + 13$ entstehen und sich – während **13** zu **7** und **11** disproportioniert – mit **7** über **14** zu **15** umsetzen. Ob bei der Dimerisierung und ebenso bei der *cyclo*-Trimerisierung die Ringsysteme ausschließlich durch Semichinon-Anion/Chinon-Addition verbunden werden oder daneben auch durch Phenolat/Chinon-Addition, bleibt offen.



b: OH statt O^{\bullet} und O^{\ominus}

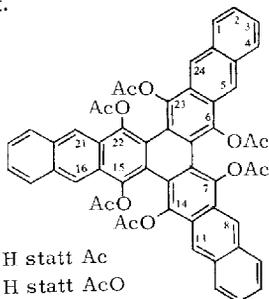
Überträgt man das für die *cyclo*-Trimerisierung von **1a** gesagte²⁾ auf **7**, so läßt sich bei radikalischem Mechanismus die *cyclo*-Trimerisierung von **7** zu **23** folgendermaßen beschreiben: 1. Addition von **12** an **7** über **14** zu **15** und Oxidation von **15** mit **7** (aus dem dabei **12** entsteht) zu **16**, 2. Addition von **12** an **16** zu **17a**, 3. Oxidation von **17a** durch **7** zu **18a**, 4. Cyclisierung von **18a**, 5. Oxidation des Cyclisierungsproduktes durch **7** zu **19a**. Und bei Ringverknüpfung durch Phenol/Chinon-Addition: 1. Addition von **11** an **7** zu **9a**, 2. Addition von **7** an **9a** zu **17b**, 3. Oxidation von **17b** zu **18b**, 4. Cyclisierung von **18b** zu **20b**, 5. Oxidation von **20b** zu **19a**.

**18a**b: OH statt O[•] und O^{•-}**19a**b: CH₂ statt CO**19c**

6,7,14,15,22,23-Hexaacetoxycastarphen-(3.3.3) (**20a**)

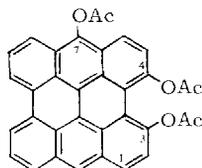
Chinone und Hydroxychinone polycyclischer Aromaten geben bei reduzierender Acetylierung Acetoxyderivate ihres aromatischen Stammkohlenwasserstoffes mit ähnlichen Absorptionskurven wie der Stammkohlenwasserstoff und Maxima (p-Banden), die längerwellig liegen als bei diesem¹¹⁾. Voraussetzung für diesen bathochromen Effekt der Acetoxygruppen ist, daß sie in der Ebene des Ringsystems liegen. Ist dies sterisch nicht möglich, dann deformieren sie das Ringsystem und wirken dadurch hypsochrom. So liegen die langwelligeren Maxima (p-Banden) des blauen Bisanthenderivates **21a** wegen Überlappung der 3- und 4-Acetoxygruppen trotz der bathochromen 7-Acetoxygruppe kürzerwellig (λ_{\max} 639, 581 nm, Benzol) als die des Bisanthens **21b** (λ_{\max} 660, 605, Benzol)¹²⁾.

Dementsprechend sollte das Hexaacetat **20a** des **19a**-Hydrochinons (**20b**) eine Absorptionskurve geben, die der des Decastarphens-(3.3.3) (**20c** \equiv **23**) ähnlich ist, aber kürzerwellige Maxima hat.

**20a**

b: H statt Ac

c: H statt AcO

**21a**

b: H statt AcO

¹¹⁾ H. Brockmann und G. Budde, Chem. Ber. **86**, 437 (1953).

¹²⁾ H. Brockmann, E. H. Frh. von Falkenhausen, R. Neeff, A. Dorlars und G. Budde, Chem. Ber. **84**, 865 (1951).

Für das Überlappen der **20a**-Acetoxygruppen und die dadurch bedingte Moleküldisymmetrie gilt Gleiches wie für **19a**. Dem Kalottenmodell nach behindern sich die Acetoxygruppen stärker als die Carbonylgruppen von **19a**. Nimmt man an, daß die Aktivierungsenergie für das „Passieren“ der Acetoxygruppen nicht kleiner ist als für Methylgruppen¹³⁾, so sollte die Lebensdauer der **19a**-Enantiomeren ausreichen, um eine Racematspaltung zu überdauern.

Die Überführung von **19a** in **20a** machte zunächst mehr Schwierigkeiten als erwartet. Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin/Acetanhydrid — bei **4a** zu 45% kristallisiertes Hexaacetat des Hydrochinons von **4a** liefernd — verwandelte **19a** in ein Gemisch, das sich chromatographisch in einige zwanzig Fraktionen auftrennen ließ. Herabsetzen der Reaktionszeit von 45 auf 5 min änderte wenig, und ebenso unbefriedigend verlief die Umsetzung mit Acetanhydrid/Zinn(II)-chlorid/Perchlorsäure. **19a** ist unter diesen Bedingungen offenbar instabiler als **4a**.

Zum Ziel führte schließlich Reduktion von **19a** mit Natriumstannit oder alkalischem Dithionit bei Raumtemperatur und Acetylierung des als Rohprodukt isolierten **20b** mit Acetanhydrid/Pyridin. Dabei erhielten wir zu 72% braunes, kristallisiertes **20a**, das in organischen Solvenzien erheblich löslicher ist als **19a**. Es wurde charakterisiert durch Analysenzahlen und 100 MHz-NMR-Spektrum.

Das Elektronenspektrum des aus **22** dargestellten **23** wurde wegen dessen Schwerlöslichkeit in *s*-Trichlorbenzol vermessen⁹⁾. Es stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem in *o*-Dichlorbenzol aufgenommenen (Abb. 1) überein. Die dem Hauptmaxi-

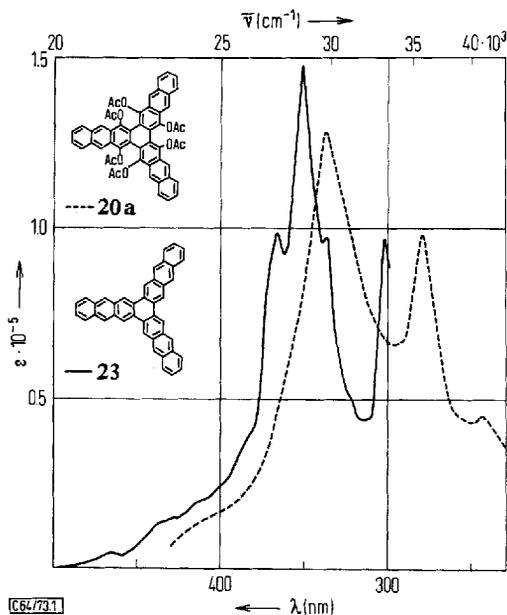


Abb. 1. Elektronenspektren von — — — 6,7,14,15,22,23-Hexaacetoxycastarphen-(3.3.3) (**20a**, λ_{\max} 337, 280, 244 nm, in Methylenchlorid); — Decastarphen-(3.3.3) (**23**, λ_{\max} 367, 352, 338, 303 nm, in *o*-Dichlorbenzol)

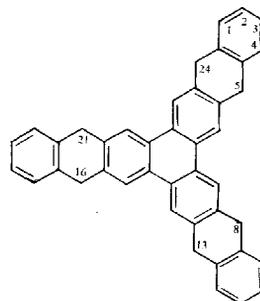
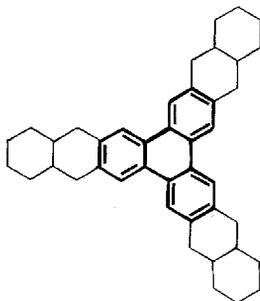
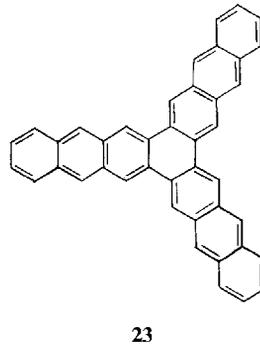
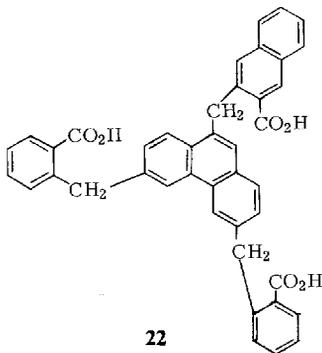
¹³⁾ Vgl. Racematspaltung von 4,5,8-Trimethyl-1-phenanthrylessigsäure, *M. S. Newman* und *A. S. Hussey*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3023 (1947).

rium von **23** (352 nm) entsprechende Bande von **20a** liegt um 11 nm kürzerwellig bei 341 nm. Danach war die dem 303 nm-Maximum von **23** entsprechende **20a**-Bande unterhalb 300 nm zu erwarten, in einem Gebiet, in dem man wegen Undurchlässigkeit des Solvens keine Bande mehr erkennt. In Abb. 1 ist daher das in Methylenchlorid aufgenommene **20a**-Spektrum angegeben, in dem man das der 303 nm-Bande von **23** entsprechende Maximum bei 280 nm findet. Wie erwartet, wirken die Acetoxygruppen somit hypsochrom.

Ein der **23**-p-Bande (367 nm) entsprechendes Maximum fehlt bei **20a**; vielleicht deshalb, weil Änderung in der Konjugation der π -Elektronen p-Banden stärker verschiebt als β -Banden und infolgedessen die p-Absorption von **20a** im Bereich der β -Banden liegt.

Überführung von *cyclo*-Tri-1,4-anthracinon (**19a**) in Decastarphen-(3.3.3) (**23**)

23 haben als erste *Clar* und *Mullen*⁹⁾ synthetisiert, um die Nichtexistenz einer dreifachen aromatischen Konjugation in linearen Benzologen des Triphenylens (**24b**) zu beweisen. **22**, über vier Stufen aus Phenanthren dargestellt, gab in der Natriumchlorid/Zinkchlorid/Zinkstaubschmelze unter Cyclisierung und Reduktion einen Kohlenwasserstoff, der bei Hochvak.-Sublimation kristallisiertes **23** lieferte. Angaben über die Totalausbeute fehlen.



24a

b: Fett gesetzter Teil
von **24a**

25

Da **19a** leichter zugänglich ist als **22**, haben wir versucht, die Reduktion von **19a** zu **23** ergiebiger zu machen als in der Zinkstaubschmelze (3–4%) und damit zu einer rationelleren **23**-Synthese zu kommen. Als Reduktionsmittel wurden geprüft: 1. Zinkstaub in Pyridin/Essigsäure, 2. Lithiumaluminiumhydrid/Bortrifluorid-ätherat, 3. Jodwasserstoffsäure/roter Phosphor; alle diese Systeme sind wiederholt verwendet worden, um schwerlösliche Chinone polycyclischer Aromaten zum Stammkohlenwasserstoff oder dessen Hydroderivat zu reduzieren.

Mit Zinkstaub in siedendem Pyridin/Essigsäure (15:1) umgesetzt, ging **19a** allmählich in Lösung und gab nach 20 min wie nach 5 h Reduktionsprodukte, die sich in Chloroform relativ gut lösten und weder **23** noch mit Chloranil zu **23** dehydrierbare Anteile (z. B. **19b**) enthielten.

Erfolgreicher war die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Bei dreifachem Hydridüberschuß ging das in 120°C heißem Diglykoldimethyläther suspendierte **19a** schnell in Lösung und lieferte nach Zugabe von Bortrifluorid-ätherat ein Reduktionsprodukt, aus dem Chromatographie an Kieselgel kristallisiertes, durch Elektronen- und Massenspektrum charakterisiertes **23** abtrennte. Die Ausbeute (11%) war dreimal größer als bei der Zinkstaubschmelze von **19a**. Längere Einwirkung des Reduktionsmittels gab weniger **23**.

Abspaltung des Chinonsauerstoffes polycyclischer Aromaten mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erfordert Temperaturen oberhalb 150°C und muß so geführt werden, daß eine dabei auftretende partielle Hydrierung des Ringsystems vorwiegend zu Hydroderivaten führt, die sich noch zum aromatischen Stammkohlenwasserstoff dehydrieren lassen. Bei **19a** war 3stdg. Erhitzen auf 220°C zu drastisch. Denn neben in Benzol leicht löslichen Produkten erhielten wir zu 35–58% eine blaßgelbe, kristallisierte Verbindung, die nach Analysenzahlen und hochaufgelöstem Massenspektrum ein Tetrakosihydro-decastarphen-(3.3.3) $C_{40}H_{48}$ war.

Für die π -Elektronen der neun Doppelbindungen von $C_{40}H_{48}$ ist eine Anordnung in drei miteinander konjugierten Sextetts wie im Triphenylen (**24b**) die stabilste. Und da die Hydrierung zweifellos thermodynamisch gesteuert wird, war anzunehmen, daß unsere Verbindung die Konstitution **24a** hat. Daß dies zutrifft, bewies die Ähnlichkeit ihres Elektronenspektrums (Abb. 2) mit dem von **24b**. Den Kurvenunterschied oberhalb 280 nm führen wir auf wasserstoffärmere Hydroderivate zurück, die sich durch Chromatographie, Umkristallisieren oder Hochvakuum-Sublimation nicht abtrennen ließen und offenbar für die blaßgelbe Farbe und grünelbe Fluoreszenz des Präparates verantwortlich sind; denn reines **24a** sollte farblos sein und blau fluoreszieren. Die gegenüber **24b** um 12 nm längerwellige Lage der β -Banden bei 271 und 262 nm überrascht nicht, da Alkylsubstituenten von Aromaten im allgemeinen bathochrom wirken. Auffallend ist die im Vergleich zu **24b** kleinere Extinktion der beiden Banden. Von **24a** sind acht Stereoisomere formulierbar.

Unter etwas mildereren Bedingungen (2 h/200°C) lieferte die Jodwasserstoff-Reduktion von **19a** zu 37% ein neues, blaßgelbes, kristallisiertes Reduktionsprodukt, nach Analysenzahlen und hochaufgelöstem Massenspektrum ein Hexahydrodecastarphen-(3.3.3).

Von allen formal möglichen Hexahydroderivaten von **23** enthält allein **25** sechs π -Elektronensextetts und ist damit das stabilste. Ein bei thermodynamisch gesteuerter Hydrierung entstehendes Hexahydrodecastarphen-(3.3.3) sollte daher nicht das nach

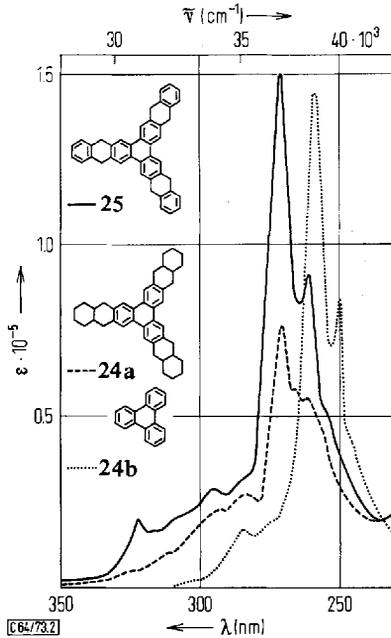


Abb. 2. Elektronenspektren in Methylchlorid von ——— Tetrakosihydrodecastarphen-(3.3.3) **24a** (λ_{\max} 285, 271, 266.5, 262.5); ······ Triphenylen (**24b**, λ_{\max} 285.5, 259, 250); ——— Hexahydrodecastarphen-(3.3.3) **25** (λ_{\max} 296, 271, 261)

Formel **19a** zu erwartende, nur vier π -Elektronensextetts besitzende **19b** sein, sondern das 5,8,13,16,21,24-Hexahydrodecastarphen-(3.3.3) (**25**). Die Bestätigung brachte das Elektronenspektrum (Abb. 2), das unsere Hexahydroverbindung eindeutig als das Triphenylderivat **25** identifizierte. Daß ihre Maxima längerwellig liegen als beim Triphenylen (**24b**), war zu erwarten.

24a und **25**, bis 360°C nicht schmelzend, sind ebenso wie **23** in den gebräuchlichen organischen Solventien schwerlöslich und erwartungsgemäß schwächer basisch als **23**, erkennbar daran, daß sie von Trifluormethansulfonsäure nicht aufgenommen werden, während sich **23** rot löst.

In siedendem *o*-Dichlorbenzol/Eisessig (3 : 1) wurde **25** durch Chloranil in 76proz. Ausbeute zu kristallin ausfallendem **23** dehydriert, das nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol chromatographisch rein war.

Wie Reihenversuche zeigten, war es Zufall, daß bei unserem ersten Versuch neben **25** praktisch kein **24a** entstanden war. Alle weiteren Ansätze lieferten **24a/25**-Gemische wechselnder Zusammensetzung. Da **25** im Gegensatz zu **24a** eine IR-Bande bei 759 cm^{-1} zeigt, ließ sich das **24a/25**-Verhältnis spektrometrisch grob abschätzen. Daß es von Fall zu Fall verschieden war, beruht offenbar darauf, daß die Reduktion wegen Unlöslichkeit von **19a**, **24a** und **25** im heterogenen System stattfindet.

Nach unseren Erfahrungen kann man aus zehn 0.1 g-Ansätzen von **19a** etwa 0.3 g **24a/25**-Gemisch gewinnen und daraus durch Dehydrierung mit Chloranil mindestens

100 mg **23** (12%), d. h. etwa ebensoviel wie bei der Reduktion von **19a** mit Lithiumaluminiumhydrid. Da 1,4-Anthrachinon (**7**) in 75proz. Ausbeute¹⁰ aus Chinizarin und **19a** zu etwa 80% aus **7** zugänglich ist, würden sich nach unserem Verfahren aus 100 g Chinizarin relativ bequem etwa 2.5 g Decastarphen-(3.3.3) (**23**) gewinnen lassen. Um die **23**-Ausbeute zu erhöhen, müßte man die Überführung von **19a** in **25** ergiebiger machen.

Die Massenspektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. Spittler, die NMR-Spektren Herrn Doz. Dr. H. Lackner. Dem Fonds der Chemie sind wir für Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind im Berl-Block bestimmt und korrigiert. Elektronenspektren: Zeiss PMQ II; IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer Modell 21; NMR-Spektren: Varian HA 100 (mit Tetramethylsilan als innerem Standard); Massenspektren: Atlas SM 1 B.

Kieselgel: Macherey-Nagel & Co.; 0,05--0,2 mm.

Dickschichtchromatographie: Eine Aufschlammung von 45 g Kieselgel PF₂₅₄ (E. Merck) in 120 ml Wasser gab man auf 20 × 40 cm-Glasplatten und erhitze die lufttrockenen Platten 3 h auf 130°C.

Dimerisierung und cyclo-Trimerisierung von 1,4-Anthrachinon (7)

Anthra[2,3-j]heptaphen-6,23:7,14:15,22-trichinon (cyclo-Tri-1,4-anthrachinon) (19a): Eine gelbe, unter Stickstoff angesetzte Suspension von 10.5 g **7**¹⁰ und 1,4-Anthrahydrochinon (**8a**) in 200 ml Pyridin (**8a** dargestellt aus 100 mg **7** in 20 ml Äther durch Schütteln mit 15 ml 6proz. wäßr. Natriumdithionit und Verdampfen des Äthers unter Stickstoff) hielt man 40 h bei Raumtemp., wobei die Lösung grünstichig braun wurde. Der unter Stickstoff abgesaugte, mit Pyridin und Chloroform gewaschene dunkelbraune Bodenkörper hinterließ nach zweimaligem Auskochen mit Chlorbenzol 4.2 g (81%) mikrokristallines, gelbes, in den gebräuchlichen Solventien unlösliches, bis 500°C nicht schmelzendes **19a**, das von konz. Schwefelsäure mit bläustichig grüner Farbe aufgenommen wird. Zur Analyse wurde aus siedendem *m*-Kresol umkristallisiert (100 mg **19a** in 100 ml), nach Zugabe von Benzol abzentrifugiert und 10 h bei 100°C i. Hochvak. getrocknet.

C₄₂H₁₈O₆ (618.3) Ber. C 81.62 H 2.96 O 15.51 Gef. C 81.64 H 2.99 O 15.35

C₄₂H₁₈O₆ (618.11031) Gef. Mol.-Masse 618.1103 (Hochaufgelöstes Massenspektrum)

2,2'-Bianthryl-1,4:1',4'-dichinon (10) aus 7: Durch die vom Bodenkörper abgesaugte, mit dem Waschpyridin vereinigte Reaktionslösung des vorstehenden Versuches leitete man 3 h Sauerstoff. Das ausgefallene, mit Chloroform gewaschene **10** (2.4 g) kristallisierte aus *m*-Kresol oder Nitrobenzol in bräunlich-gelben Nadeln vom Schmp. 389°C (Lit.¹⁰): 389–390°C). Seine anfangs stahlblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird später dunkelgrün.

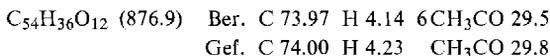
1,4,1',4'-Tetraacetoxy-2,2'-bianthryl (9b): Eine 40 h anaerob bei 20°C gehaltene Lösung von 2 g **7** und 200 mg **8a** in 100 ml Pyridin, aus der **19a** ausgefallen war, versetzte man unter Stickstoff mit 25 ml Acetanhydrid, saugte nach 15 h von **19a** (800 mg, 81%) ab und verdampfte das Filtrat bei 80°C i. Vak. zur Trockne. Bei präparativer Schichtchromatographie des Rückstandes aus Chloroform an Kieselgel PF₂₅₄ (mehrmalige Entwicklung nach Zwischentrocknung bis zur völligen Trennung der zahlreichen Zonen) erhielt man aus der schneller wandernden von zwei im UV-Licht hlau fluoreszierenden Zonen kristallines **8b** (600 mg), identifiziert durch

Schmp., R_F -Wert, Fluoreszenz- und NMR-Spektrum; die andere Zone lieferte **9b** (180 mg), identifiziert durch Schmp., NMR-Spektrum und stahlblaue Lösung in konz. Schwefelsäure. Eine der am schnellsten wandernden gelben Zonen lieferte durch IR-Spektrum charakterisiertes **7** (60 mg, 3%).

9b: NMR (CDCl_3): s δ 8.48 (2) (10-, 10'-H); s 8.42 (2) (9-, 9'-H); m 8.00 (4) (5-, 8-, 5', 8'-H); m 7.48 (4) (6-, 7-, 6'-, 7'-H); s 7.33 (2) (3-, 3'-H); s 2.28 (6) ($2\text{CH}_3\text{CO}$); s 2.50 ppm (6) ($2\text{CH}_3\text{CO}$).

cyclo-Trimerisierung von 7 in Eisessig: Eine Lösung von 200 mg **7** und 50 mg **8a** in 10 ml Eisessig hielt man 2.5 h am Sieden, kochte den mit Chloroform gewaschenen Niederschlag (40 mg) der grünen Reaktionslösung mit 4 ml *o*-Dichlorbenzol aus, löste den Rückstand in 60 ml siedendem *m*-Kresol und erhielt aus der mit 120 ml Benzol versetzten Lösung 30 mg (30%) durch IR-Spektrum charakterisiertes **19a** in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln.

6,7,14,15,22,23-Hexaacetoxycyclohexa-3,3,3 (**20a**): 500 mg **19a**, 3 g Zinn(II)-chlorid. $2\text{H}_2\text{O}$, 10 ml Methanol und 45 ml 10proz. wäbr. Natriumhydroxid rührte man 15 h unter Stickstoff und versetzte die dunkelbraune Lösung unter N_2 mit 100 ml 10proz. Salzsäure. Das ausgefallene, mit Salzsäure, Wasser und wenig Methanol gewaschene, getrocknete **20b** (480 mg) erwärmte man in 45 ml Pyridin/Acetanhydrid (2:1) 10 min auf 45°C , gab die gelb gewordene Lösung nach 1 h in 200 ml Wasser, kochte die Chloroformlösung des ausgefallenen **20a** kurz mit Aktivkohle auf und chromatographierte sie unter Stickstoff an Kieselgel PF₂₅₄-Platten (Laufmittel Chloroform). Das **20a** (510 mg) der blaßgelben Hauptzone kristallisierte aus Chloroform/Methanol in hellbraunen Prismen, die sich ab 240°C zersetzten. **20a** ist gut löslich in Chloroform; Benzol und Methanol werden auch beim Erhitzen nur wenig angefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe aufgenommen. Zur Analyse wurde 18 h i. Hochvak. bei 50°C getrocknet.



UV (Methylenchlorid): λ_{max} 337 ($\epsilon = 128000$), 280 (98000), 244 (45000) nm. — IR (KBr, $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$): 3030 w, 2910 w, 1773 s, 1625 w, 1527 w, 1368 m, 1325 m, 1176 s, 1013 cm^{-1} m. — NMR (CDCl_3): s δ 8.45 ppm (6) (5-, 8-, 13-, 16-, 21-, 24-H); m 7.99 (6) (1-, 4-, 9-, 12-, 17-, 20-H), m 7.48 (6) (2-, 3-, 10-, 11-, 18-, 19-H), s 2.43 (18) ($6\text{CH}_3\text{CO}$).

Überführung von cyclo-Tri-1,4-anthracinon (19a) in Anthra[2,3-j]heptaphen [Decastarphen-(3,3,3)] (23)

a) *Durch Zinkstaubschmelze*: In eine auf 380°C erhitzte Schmelze aus 10 g wasserfreiem Zinkchlorid und 2 g Natriumchlorid gab man ein innig verriebenes Gemisch aus 2 g Zinkstaub und 103 mg **19a**, hielt 2 min auf 380°C und löste die erkaltete Schmelze in verd. Salzsäure. Den mit konz. Salzsäure von Zink befreiten Rückstand kochte man mehrmals mit *o*-Dichlorbenzol aus, gab die heiß filtrierten, vereinigten Lösungen auf eine $15 \times 1.5\text{ cm}$ -Kieselgelsäule und eluierte mit *o*-Dichlorbenzol eine gelbe, gelbgrün fluoreszierende Zone. Der mit Benzol mehrmals ausgekochte Verdampfungsrückstand des Eluates lieferte aus *o*-Dichlorbenzol durch UV-Spektrum identifiziertes **23** (3 mg, 3.5%) in mikroskopisch kleinen, rotgelben Nadeln.

b) *Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid*: Zu einer 120°C heißen Suspension von 300 mg **19a** in 100 ml Diäthylglykol-diäthyläther gab man anteilig 1 g Lithiumaluminiumhydrid und zur tiefbraun gewordenen, noch heißen Lösung nach 5 min Bortrifluoridätherat, bis nichts mehr ausfiel und sich die Lösung nicht weiter aufhellte. Nach Erkalten zersetzte man überschüssiges Hydrid mit Äthylacetat, säuerte mit 10proz. Salzsäure an, verdünnte mit 300 ml Wasser, schüttelte mit 100 ml Äther durch, wusch Oberphase samt an der Grenzfläche befind-

lichen Niederschlag mit Wasser und brachte die Suspension zur Trockne. Die Lösung des Rückstandes in 60 ml siedendem Chlorbenzol gab man nach Erkalten auf eine 20×1 cm-Kieselgel-Säule und wusch mit Xylol nach, bis alle grün fluoreszierenden Anteile von einer an der Säule verbleibenden breiten, dunkelbraunen Zone abgetrennt und ins Filtrat gelangt waren. Das rotgelbe Kristallisat des eingengten Eluates gab i. Hochvak. bei 400°C in haarfeinen Nadeln kristallisierendes, durch Elektronenspektrum charakterisiertes **23** (29 mg, 11%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}$ (528.18777) Gef. Mol.-Masse 528.1877 (Hochaufgelöstes Massenspektrum)

c) *Mit Jodwasserstoff/rotem Phosphor*: 100 mg eines aus **19a** dargestellten Jodwasserstoff-Reduktionsproduktes, das laut IR-Spektrum überwiegend **25** enthielt (s. dort), erhitze man mit 300 mg Chloranil in 40 ml *o*-Dichlorbenzol/Eisessig (3:1) 1 h zum Sieden. Das kristallin ausgefallene **23** (75 mg, 76%) war nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol chromatographisch einheitlich und löste sich in Trifluormethansulfonsäure eosinrot. Zur Analyse wurde 15 h bei 120°C i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}$ (528.7) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.30 H 4.61

1,2,3,4,4a,5,8,8a,9,10,11,12,12a,13,16,16a,17,18,19,20,20a,21,24,24a-Tetrakosihydrodecastarphen-(3.3.3) (**24a**): 2.5 g **19a** und 2.5 g roter Phosphor wurden in fünf Anteilen mit je 10 ml 48proz. Jodwasserstoffsäure 3 h im Bombenrohr auf 220°C erhitzt. Den weißen phosphorfreien Bodenkörper der vereinigten farblosen Reaktionslösung wusch man mit Wasser und Methanol und extrahierte ihn getrocknet im Kreisprozeß mit Benzol, bis dieses nur noch schwach fluoreszierend abließ. Der Extrakt samt ausgefallenem Kristallisat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 10 ml Benzol angerieben, abgesaugt und der ungelöste Anteil aus Chloroform an einer 40×3 cm-Säule aus basischem Aluminiumoxid I chromatographiert. Das beim Verdampfen des blau fluoreszierenden Eluates hinterbliebene **24a** kristallisierte aus *m*-Kresol in blaßgelben, gelbgrün fluoreszierenden, bis 360°C nicht schmelzenden Nadelchen (58%). Sie sind schwerlöslich in Benzol und Chloroform und unlöslich in Methanol sowie konz. Schwefelsäure. Zur Analyse wurde i. Hochvak. über freier Flamme sublimiert.

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}$ (552.4) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.97 H 8.72

Mol.-Masse Ber. 552.37568 Gef. 552.3745 (hochaufgelöstes Massenspektrum)

UV (Methylenchlorid): λ_{max} 325 nm ($\epsilon = 5000$), 312 (10000), 294 (23000), 285 (27000), 271 (76000), 266.5 (58000), 262.5 (55000). — IR: 2860 s, 2820 s, 1486 m, 1438 m, 738 cm^{-1} s.

5,8,13,16,21,24-Hexahydrodecastarphen-(3.3.3) (**25**): 500 mg **19a** und 500 mg roten Phosphor erhitze man in 10 ml 48proz. Jodwasserstoffsäure 2 h im Bombenrohr auf 200°C , arbeitete wie vorstehend auf und erhielt beim Chromatographieren der in Benzol schwerlöslichen Fraktion aus Chloroform an basischem Aluminiumoxid I aus dem blau fluoreszierenden Eluat 160 mg **25** (37%), das aus *m*-Kresol in blaßgelben, gelbgrün fluoreszierenden, bis 360°C nicht schmelzenden Nadelchen kristallisierte. Es ist unlöslich in Methanol und konz. Schwefelsäure und schwerlöslich in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde dreimal aus *m*-Kresol umkristallisiert.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ (534.7) Ber. C 94.34 H 5.65 Gef. C 93.91 H 5.95

Mol.-Masse Ber. 534.23472 Gef. 534.2347 (hochaufgelöstes Massenspektrum)

UV (Methylenchlorid): λ_{max} 323.5 nm ($\epsilon = 20000$), 310 s (20000), 296 (29000), 285 s (32000), 271 (150000), 261 (91000), 254 s (50000). — IR: 3010 w, 2900 w, 2850 w, 2800 w, 1490 m, 1426 cm^{-1} m. Im Gegensatz zu **24a** zwei Banden im „finger print“-Gebiet: 759 m, 738 cm^{-1} s.