

1,8-Dihydroxyanthron und zwei isomere 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthrone

Walter Geiger

Bayer AG, Werk Elberfeld,
D-5600 Wuppertal 1, Postfach 130105

Eingegangen am 26. April 1974 *)

1,8-Dihydroxyanthron (**1**) ist im Tautomerengleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ vorherrschend, **2** läßt sich nur in Hexamethylphosphorsäuretriamid nachweisen. 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthron (**6**) wurde in isomeren Formen **6a** und **b** gewonnen. Die Anthronringe sind in **6a** pseudoaxial-pseudoaxial, in **6b** pseudoäquatorial-pseudoäquatorial verknüpft.

1,8-Dihydroxyanthrone and two Isomeric 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthrone

1,8-Dihydroxyanthrone (**1**) is predominant in the tautomeric equilibrium $1 \rightleftharpoons 2$. The isomer **2** can only be identified in hexamethylphosphoric triamide. 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthrone was obtained in the isomeric forms **6a** and **b**. The linkage of the anthrone rings is pseudoaxial-pseudoaxial in **6a**, pseudoequatorial-pseudoequatorial in **6b**.

1,8-Dihydroxyanthron (**1**)^{1,2)}, ein Reduktionsprodukt des 1,8-Dihydroxyanthrachinons (**7**), wird auch als das tautomere 1,8-Dihydroxyanthranol (**2**)³⁾ oder als Gemisch von **1** und **2**⁴⁾ beschrieben. Eine Unterscheidung von **1** und **2** und eine Bestimmung der Gleichgewichtslage $1 \rightleftharpoons 2$ in Lösung gelingen leicht aus den ¹H-NMR-Spektren. Das Resonanzsignal der Methylengruppe von **1** erscheint im Bereich τ 5.7–5.9, während **2** nur Resonanzen im Aromatenbereich aufweisen sollte. In allen untersuchten Lösungsmitteln mit Ausnahme des stark basischen Hexamethylphosphorsäuretriamids (HEMPA), konnte nur **1** nachgewiesen werden, s. Tab.

Die Neigung, die Anthranolform auszubilden, ist beim Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ geringer als bei dem bereits häufig untersuchten Gleichgewicht Anthron \rightleftharpoons Anthranol^{5–9)}. Zwischen den Hydroxylgruppen und der Ketogruppe bilden sich zwei sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen aus, die **1** stabilisieren, während **2**, das innermolekular zwischen drei benachbarten Hydroxylgruppen zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, nicht begünstigt ist.

*) Ergänzter Fassung eines am 25. September 1973 eingegangenen Manuskriptes.

1) Y. Hirose, Ber. Deut. Chem. Ges. 45, 2474 (1912).

2) K. Zahn und H. Koch, Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 172 (1938).

3) Pharmacopoea Helv. VI, S. 501, Eidgenössische Drucksachen und Materialzentrale, Bern 1971.

4) British Pharmacopoeia 1973, S. 176, Her Majesty's Stationery Office, London.

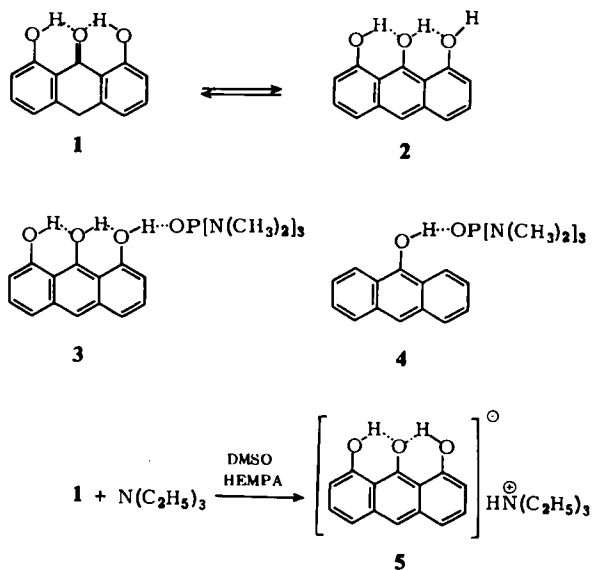
5) H. Sterk, Mh. Chem. 100, 916 (1969).

6) Y. Bansho und K. Nukada, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 579 (1960).

7) H. Baba und T. Takemura, Tetrahedron 24, 4779 (1968).

8) T. Takemura und H. Baba, Tetrahedron 24, 5311 (1968).

9) H. Mauser und G. Gauglitz, Chem. Ber. 106, 1985 (1973).



HEMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid

Das Resonanzsignal der Methylengruppe von **1** wurde stets als Singulett gefunden, so daß der Cyclohexadienonring mit fünf trigonalen und nur einem sp^3 -C-Atom zumindest als statistisch planar angenommen werden muß¹⁰⁾.

In HEMPA als Lösungsmittel liegen im Gleichgewicht 70% **1** und 30% **2** in komplex gebundener Form vor. Da die Resonanzen der Protonen an C-2,7 der Anthranolform zu einem komplizierten Aufspaltungsbild im Bereich τ 3.5–3.8 führen, wird diesem Komplex die unsymmetrische Struktur **3** zugeordnet.

Anthron selbst liegt in HEMPA praktisch vollständig als Anthranol vor. Aus einer solchen Lösung läßt sich leicht der kristalline 1:1-Komplex **4** erhalten.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **1** in Lösung (CHCl_3) und vom kristallinen Zustand (KBr)¹¹⁾ zeigt eine gute Übereinstimmung im Bereich der Carbonylbanden. Dies beweist, daß im Kristallgitter ausschließlich das Tautomere **1** vorliegt.

Bei Zusatz von Basen geht **1** in das rote Ion **5** über, das sich von der Enolform **2** ableitet. So ist **1** in 1 N NaOH löslich. Mit Triäthylamin als Base bildet sich **5** in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie z. B. HEMPA, während in dem indifferenten Chloroform unter gleichen Bedingungen **1** vorliegt, s. Tab. In Triäthylamin als Lösungsmittel liegt zunächst **1** vor, das sich rasch verändert.

Die Löslichkeit von **1** in Triäthylamin ist zur Aufnahme von NMR-Spektren nicht ausreichend. Die UV-Absorption (λ_{max} 366 nm, $\log \epsilon$ 3.98) beweist jedoch **1**.

Die NMR-Spektren von **5** (z. B. in 1 N NaOH) zeigen, wie zu erwarten, Signale von 7 aromatischen Protonen.

¹⁰⁾ P. Rys, P. Skrabal und H. Zollinger, *Angew. Chem.* **84**, 921 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 874 (1972).

¹¹⁾ Ausführliche Angaben spektroskopischer Daten im experimentellen Teil.

In **1** erfolgt rasch in 1 N NaOD bei 20°C ein basenkatalysierter Deuteriumaustausch an C-10 und an C-2,7 (halber Austausch erfolgt innerhalb 5 min). Ein säurenkatalysierter Austausch in **1** in Deuteriotrifluoressigsäure bei 20°C erfolgt nur langsam an C-10 (halber Austausch in 4 Tagen) und noch langsamer an C-2,4,5,7.

NMR-Spektroskopisch nachweisbarer Anteil von **1** (in %) am Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ bei 20°C und Anteil des Ions **5** (in %) unter Zusatz von Triäthylamin

Lösungsmittel ^{a)}	Anteil 1	Anteil 5 ^{b)}
[D ₁]Chloroform	100	0
Trifluoressigsäure	100	—
[D ₈]Tetramethylsulfon	100	100
[D ₇]Dimethylformamid	100	100
[D ₆]Dimethylsulfoxid	100	100
[D ₁₂]Tetramethylharnstoff	100	100
[D ₁₈]Hexamethylphosphorsäuretriamid	70	100

a) Konzentration 2–3%

b) **1** unter Zusatz von 1.2 Moläquiv. N(C₂H₅)₃.

1 unterliegt leicht Oxidationsreaktionen. Beim Aufbewahren in Aceton (konz. Lösung, 1proz.) fällt unter Einwirkung von Luftsauerstoff bei 20°C langsam ein unter Dehydrierung entstehendes Dimerisierungsprodukt **6** in Form von fast reinem **6a** aus. Diese Reaktion wird von Licht nicht beeinflusst. MS-, UV-, NMR- und IR-Spektren bestätigen die Struktur eines 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthrone (**6**).

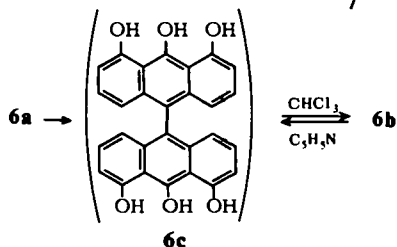
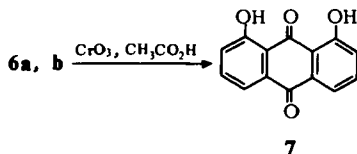
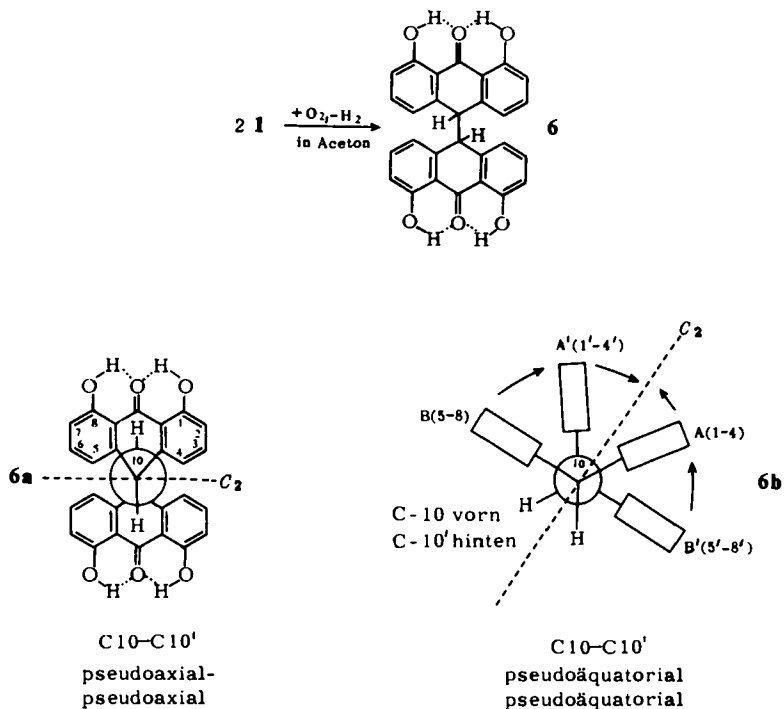
Das so gewonnene **6a** läßt sich zu einem isomeren Produkt **6b** umlagern. Diese Umlagerung erfolgt in Lösungsmitteln, die eine Enolisierung von **6a** begünstigen. In Aceton (konz. Lösung von **6a**, 0.15proz.) erfolgt sie bei 20°C innerhalb einer Woche, in Pyridin bei 20°C innerhalb 12 h, sehr rasch beim Erwärmen in Pyridin auf 100°C und innerhalb 5 min bei 120°C in Dimethylsulfoxid. Beim Aufbewahren einer verdünnten Lösung von **1** in Aceton (0.15proz.) fällt direkt **6b** aus. Es ist in Aceton sehr schwer löslich.

Auch die Spektren von **6b**¹¹⁾ stehen mit der Struktur eines Bianthrone (**6**) in Übereinstimmung. Wie eingehende spektroskopische Untersuchungen zeigen, unterscheiden sich **6a** und **b** durch ihre Verknüpfung von C-10 und C-10'. Das zunächst gewonnene Produkt ist das C-10,10'-pseudoaxial-pseudoaxial-verknüpfte **6a**, das umgelagerte das pseudoäquatorial-pseudoäquatorial-verknüpfte **6b**. Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz eines dritten Isomeren, das an C-10,10' pseudoaxial-pseudoäquatorial verknüpfte ist, wurde nicht gefunden.

Beim Erwärmen in Pyridin lagert sich 10,10'-Bianthron leicht zum 10,10'-Bianthranol um¹²⁾, das vollständig in der Enolform vorliegt. Rückumlagerung zum Bianthron gelingt nur schwer¹³⁾. Die Neigung des 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthrone, in die Anthranolform überzugehen, ist jedoch so gering, daß auch das umgelagerte Produkt **6b** im festen Zustand und in indifferenten und sauren Lösungsmitteln in Anthronform vorliegt und an C-10,10' Wasserstoffatome in pseudoaxialer Stellung trägt.

¹²⁾ E. Barnett und M. Matthews, J. Chem. Soc. **123**, 380 (1923).

¹³⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. **30**, 165 (1909).



Versuche, **1** unter den Bedingungen einer auf *Dimroth*¹⁴⁾ zurückgehenden Bianthrone-synthese in Eisessig zu dimerisieren, führten *Auterhoff* und *Scherff*¹⁵⁾ durch und erhielten so **6a**. Dimerisierung von **1** unter Zusatz von Basen (Aceton, Triäthylamin/Piperidin) ergibt komponentenreiche Gemische, die **6a** und **b** nur in geringer Menge enthalten, wie auch

¹⁴⁾ O. Dimroth, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 219 (1901).

¹⁵⁾ H. Auterhoff und F. C. Scherff, Arch. Pharm. (Weinheim) **293**, 918 (1960).

Versuche von *Brockmann*, *Neeff* und *Mühlmann*^{16,17)} zur Synthese hypericinähnlicher Bianthrone und die analoge Hypericinsynthese von *Brockmann* und *Eggers*¹⁸⁾ bestätigen.

Oxidative Spaltung von **6a** und **b** mit Chromsäure, analog den Untersuchungen von *Stoll*^{19,20)} an Sennidinen, führt mit guter Ausbeute (85 bzw. 70%) zu 1,8-Dihydroxy-anthrachinon (**7**).

6a zeigt in der Resonanzlage der Protonen an C-10,10' (CDCl₃, TMS, 10,10'-H $\tau = 5.42$) gute Übereinstimmung mit dem bekannten 10,10'-Bianthron^{21,22)} (CDCl₃, TMS, 10,10'-H $\tau = 5.30$), dessen Röntgenstruktur *Ehrenberg*²³⁾ bestimmte.

Danach besitzt 10,10'-Bianthron im Kristallgitter eine Achse C₂ senkrecht zu C-10,10'. Beide Anthronsysteme sind um die Achsen C-9,10 bzw. C-9',10' entgegengesetzt gefaltet. Die Cyclohexadienonringe liegen in Bootform vor. Die Bindung C-10,10' ist durch sterische Behinderung der beiden Ringsysteme ungewöhnlich aufgeweitet (1.60 Å) und pseudoaxial-pseudoaxial verknüpft. In der Richtung der aufgeweiteten Bindung C-10,10' muß eine starke Spannung herrschen. Betrachtungen an Dreiding-Modellen zeigen, daß bei einer pseudoäquatorial-pseudoäquatorialen Verknüpfung von C-10,10', wie sie für **6b** angenommen wird, eine Aufweitung dieser Bindung nicht notwendig ist, also eine spannungsfreiere Verknüpfung der Ringsysteme möglich ist.

6a und **b** unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. In Chloroform sind sie mit gelber Farbe löslich (**6a** λ_{\max} 366 nm, **b** 372 nm). Ihre Infrarotspektren zeigen gute Übereinstimmung im Bereich der Carbonylbanden vom festen Zustand (KBr, **6a** 1628, **b** 1630 cm⁻¹) und von Lösungen (CHCl₃, **6a** 1632, **b** 1632 cm⁻¹).

6a und **b** sind in saurem Medium (Chloroform/Trifluoressigsäure oder methanol. Salzsäure) beständig. In Deuteriotrifluoressigsäure erfolgt rasch ein Austausch von vier Hydroxylprotonen. Thermisch sind sie sehr stabil und können nach längerem Erhitzen auf 215°C in Hexachlorbutadien unverändert wiedergewonnen werden.

In 1 N NaOH ist **6a** als Phenolat mit gelber Farbe löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß die pseudoäquatorialen Protonen an C-10,10' in Natronlauge nicht mehr tautomeriefähig sind (1 N NaOD, DSS, 10,10'-H $\tau = 6.00$), innerhalb 12 h erfolgt praktisch bei 20°C kein Austausch an C-10,10'. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde unverändertes **6a** (ca. 60% Ausb.) wiedergewonnen. Unter der Einwirkung von Luftsauerstoff treten in Lauge Zersetzungsreaktionen ein, die zu einem Produktgemisch führen, das **7** enthält, wie auch *Auterhoff* beobachtete²⁴⁾.

In Pyridin ist **6a** bei 20°C zunächst mit gelber Farbe unverändert löslich (C₅D₅N, TMS, 10,10'-H $\tau = 5.35$). Im Verlauf von 12 h färbt sich die Lösung zunehmend rot, nach anschließendem Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde **6b** (ca. 60% Ausb.) isoliert.

16) *H. Brockmann*, *R. Neeff* und *E. Mühlmann*, Chem. Ber. **83**, 467 (1950).

17) *H. Brockmann* in *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. **14**, S. 141, Springer Verlag, Wien 1957.

18) *H. Brockmann* und *E. Eggers*, Chem. Ber. **91**, 547 (1958).

19) *A. Stoll*, *B. Becker* und *W. Kußmaul*, Helv. Chim. Acta **32**, 1892 (1949).

20) *A. Stoll* und *B. Becker* in *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. **7**, S. 248, Springer Verlag, Wien 1950.

21) *Beilstein*, Handbuch d. Org. Chem., 4. Aufl., E III, Bd. 7/V, S. 4472, Springer Verlag, Berlin 1969.

22) *D. Cohen*, *J. T. Milar* und *K. E. Richards*, J. Chem. Soc. C **1968**, 793.

23) *M. Ehrenberg*, Acta Crystallogr. **22**, 482 (1967).

24) *H. Auterhoff* und *R. Sachdev*, Arch. Pharm. (Weinheim) **295**, 850 (1962).

In basischem Medium enolisiert **6b** rasch zum Bianthranol (**6c**) bzw. zu von **6c** sich ableitenden Anionen. In 1 N NaOH und Pyridin ist **6b** zunächst mit gelber Farbe löslich, die jedoch sehr rasch innerhalb von 1 min nach Rot umschlägt (UV, Pyridin, λ_{max} 397, 436, 463, 495 nm). In $[D_5]$ Pyridin werden in **6b** bzw. **c** magnetische Resonanzen von 12 aromatischen und 6 austauschbaren Protonen nachgewiesen.

Nach dem NMR-Spektrum liegt **6b** in Chloroform völlig in der Anthronform vor, in Pyridin geht es vollständig in die Anthranolform **6c** über. Im Gemisch Pyridin/Chloroform stellt sich bei 20°C rasch ein Gleichgewicht $\mathbf{6b} \rightleftharpoons \mathbf{6c}$ ein.

NMR-Spektroskopisch lassen sich in einem Gemisch aus 6 Teilen Pyridin und 4 Teilen Chloroform etwa gleiche Anteile **6b** und **c** nachweisen.

Aus basischem Medium wird **6c** beim Ansäuern mit verd. Salzsäure als **6b** zurückgewonnen. Eine Rückbildung von **6a** konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Auch Versuche, **6b** thermisch in Dimethylsulfoxid in **6a** umzulagern, gelangen nicht.

6c ist äußerst luftempfindlich und konnte bisher nicht isoliert werden.

Unterschiedliche Geschwindigkeiten von Protonenübertragungsreaktionen unter dem Angriff basischer Agentien an pseudoäquatorialen bzw. pseudoaxialen Protonen am sp^3 -hybridisierten C-Atom von Cyclohexadienon-Derivaten, wie sie hier in **6a** und **b** vorliegen, entsprechen den Erwartungen heutiger Verstellungen über heterolytische aromatische Substitutionsreaktionen¹⁰⁾.

Betrachtungen an Dreiding-Modellen zeigen, daß in **6b** die Drehung um die Achse C-10,10' sterisch verhindert ist. In der sterisch günstigsten Lage nehmen die pseudoaxialen Protonen an C-10,10' eine synklinale Stellung ein. Die Faltung der Anthronsysteme um die Achse C-9,10 bzw. C-9',10' und die Rotationsbehinderung um C-10,10' bedingt eine Dissymmetrie der Molekel bei Erhaltung der C_2 -Symmetrie und eine Unterscheidbarkeit der beiden Benzolringe A und B bzw. A' und B' der Anthronsysteme. Das Proton an C-10 bzw. C-10' fällt in die Ebene des Ringes B' bzw. B des jeweils gegenüberliegenden Anthronsystems.

In **6a** ist eine so starke Behinderung der Drehbarkeit um die Achse C-10,10' nicht anzunehmen.

Eine Stütze dieser Ansicht ist die im Kristallgitter des Bianthrone²³⁾ nachgewiesene synklinale Stellung der H-Atome an C-10,10'.

Die im Vergleich mit **1** ($CDCl_3$, TMS, $\tau = 3.16$) hohe Resonanzlage der Protonen an C-4,5,4',5' von **6a** ($CDCl_3$, TMS, $\tau = 3.65$) läßt sich durch einen positiven Ringstromeffekt erklären, und sie weist auf eine Bevorzugung des Konformeren mit antiperiplanarer Stellung der H-Atome an C-10,10' von **6a** in Lösung hin.

6b zeigt in Deuteriochloroform verbreiterte NMR-Signale, die eine Analyse des Spektrums erschweren.

Um die Zuordnung der Resonanzen von **6b** zu sichern, wurde das partiell deuterierte 1,1',8,8'-Tetra-deuteriooxy-[2,2',7,7',10,10'-D₆]-10,10'-bianthron $[D_{10}]$ -**6b** hergestellt.

Ein breites Singulett ($CDCl_3$, TMS, 10,10'-H $\tau = 4.1$) konnte so den Protonen an C-10,10' von **6b** zugeordnet werden. Es ist durch einen negativen Ringstromeffekt im Vergleich zu den Protonen von **6a** ($CDCl_3$, TMS, 10,10'-H $\tau = 5.42$) zu ungewöhnlich tiefem Feld verschoben.

Die Signale der Aromatenprotonen von **6b** sind in zwei Gruppen im Intensitätsverhältnis 2:10 und die der Hydroxylgruppen im Verhältnis 2:2 aufgespalten, was

eine spektroskopische Unterscheidbarkeit der Ringe A und B bzw. A' und B' beweist. Die Resonanzen von 3-H (A), 3'-H (A') der näher zusammenliegenden Benzolringe A, A' sind durch den Ringstromeffekt nach hohem Feld verschoben, so daß die Resonanzen von 6-H (B), 6'-H (B') der entfernter liegenden Benzolringe B, B' als Triplett abgesetzt bei tiefem Feld erscheinen.

Das Zusammenfallen der Signale der Protonen an C-10,10' in **6a** bzw. **b** zu Singulett beweist die pseudoaxial-pseudoaxiale bzw. pseudoäquatorial-pseudoäquatoriale Verknüpfung und schließt das Vorliegen eines Isomeren mit pseudoaxial-pseudoäquatorialer Verknüpfung aus.

Die Massenspektren von **6a** und **b** zeigen beide einen Molekülpeak bei $m/e = 450$. Er ist bei **6b** intensiver als bei **6a**. Als Fragmentierungsreaktion tritt bei **6a** die häftige Spaltung ein, die zu $m/e = 225$ führt, während bei **6b** eine H-Umlagerung mit anschließender Spaltung, die zu $m/e = 226$ führt, leichter erfolgt, wobei ein Fragment mit der Masse von 1 entsteht.

Herrn H. Lander danke ich für die Ausführung und Diskussion spektroskopischer Messungen, Herrn Dr. C. Wünsche für die Massenspektren, Herrn Dr. D. Volkmann für präparative Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Gerät C-60H der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co., Ltd, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 221, die UV-Spektren mit einem DK2 der Fa. Beckman, die Massenspektren mit einem CH5 der Fa. Varian gemessen. Als innerer Standard dienen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CD}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}$ (DSS).

1,8-Dihydroxyanthron (I): Cignolin, Bayer AG; gelborangefarbene Kristalle, Schmp. 178°C . — IR (KBr)²⁵: 1630, 1612, 1595, 1480, 1460, 1445, 1394, 1369, 1332, 1270, 1215, 1165, 1070, 1025, 918, 869, 805, 775, 730, 718 cm^{-1} . — IR (CHCl_3 , 2,5%, 0,16 mm): 1632, 1617, 1605, 1487 cm^{-1} . — UV (CHCl_3): λ_{max} 360 nm ($\log \epsilon = 4.01$). — UV (9 Teile $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 1 Teil CHCl_3): λ_{max} 366 nm ($\log \epsilon = 3.98$, die Lösung ist nicht beständig, innerhalb 30 min erfolgt Abnahme der Extinktion um 20%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): OH $\tau = -2.3$ (s, scharf, 2H); 3,6-H 2.56 (d von d); 2,4,5,7-H 3.16 (d); 10-H₂ 5.76 (s). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS): OH $\tau = -2$ (s, breit, 2H); 3,6-H 2.44 (t); 4,5-H 3.05 (d); 2,7-H 3.17 (d); 10-H₂ 5.88 (s).

Spektroskopischer Nachweis von 3: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_{18}]\text{HEMPA}$, TMS): **1** (70%); OH $\tau = -2.1$ (s); 3,6-H 2.37 (t); 4,5-H 2.98 (d); 2,7-H 3.18 (d); 10-H₂ 5.22 (s); diesem Spektrum ist unterlagert: **3** (30%); OH $\tau = 1.0-2.5$ (s, sehr breit, 3H); 10-H 2.6 (s, 1H); 3,4,5,6-H 2.8-3.4 (4H); 2,7-H 3.5-3.8 (m, 2H).

Spektroskopischer Nachweis von 5: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS): **1** + 1.2 Moläquiv. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; OH $\tau = -5$ (s, breit, 2H); 3,6-H 3.08 (d von d); 10-H 3.20 (s); 4,5-H 3.25 (d von d); 2,7-H 4.08 (d von d). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_{18}]\text{HEMPA}$, TMS): **1** + 1.2 Moläquiv. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; OH $\tau = -5.2$ (s, breit, 2H); 3,6-H 3.18 (d von d); 10-H 3.46 (s); 4,5-H 3.48 (d von d); 2,7-H 4.18 (d von d). — $^1\text{H-NMR}$ (1 N NaOH, DSS): 10-H $\tau = 2.70$ (s); 3,6-H 2.72 (d von d); 4,5-H 2.95 (d von d); 2,7-H 3.63 (d von d). — $^1\text{H-NMR}$ (1 N NaOD, DSS): 3,6-H $\tau = 2.72$ (d); 4,5-H 2.95 (d); 2,7,10-H tauschen innerhalb 5 min aus.

1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthron, pseudoaxial-pseudoaxial (6a): Die Lösung von 5.0 g (22 mmol) **1** in 500 ml Aceton (Merck p. a.) wird im Schliffkolben bei 20°C 25 Tage

²⁵ Angegeben werden die stärksten Banden.

aufbewahrt. Der Kolben wird täglich einmal belüftet. Nach 3–4 Tagen beginnen sich Kristalle abzuscheiden, die portionsweise isoliert werden. Aus Benzol gelbe Kristalle. 2.75 g (55%) **6a**. Schmp. 230°C (Zers.) (Lit.¹⁵) 235–236°C).

Im Eindampfrückstand der Reaktionslösung werden NMR-spektroskopisch **6a**, **7** und **1** im Verhältnis 6:3:1 nachgewiesen.

IR (KBr)²⁵): 1628, 1610, 1595, 1477, 1445, 1367, 1329, 1271, 1215, 1166, 1151, 1070, 920, 851, 755 cm⁻¹. — IR (CHCl₃; 2.5%, 0.16 mm): 1632, 1613, 1605, 1485 cm⁻¹. — UV (CHCl₃): λ_{max} 366 nm (log ε = 4.29). — MS: *m/e* = 450 (0.2), M; 226 (79), M – C₁₄H₈O₃; 225 (100), M/2; 197 (51), 225 – CO; 169 (5.4), 225 – 2CO; 151 (16), 169 – H₂O; 141 (7.9), 169 – CO; 98 1/2 (8.0), (225 – CO)²⁺. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): OH τ = –1.8 (s, 4H); 3,6,3',6'-H 2.63 (t); 2,7,2',7'-H 3.12 (d von d); 4,5,4',5'-H 3.65 (d von d); 10,10'-H 5.42 (s). Zusatz von CF₃CO₂D: 4H (OH) sofort austauschbar. — ¹H-NMR ([D₁₈]HEMPA, TMS): OH τ = –1.6 (4H); 3,6,3',6'-H 2.70 (t); 2,4,5,7,2',4',5',7'-H 3.22 (t); 10,10'-H 5.10 (s). — ¹H-NMR (1 N NaOD, DSS): 3,6,3',6'-H 3.05 (t); 2,7,2',7'-H 3.52 (d); 4,5,4',5'-H 4.15 (d); 10,10'-H 6.00 (s); kein Austausch von 10,10'-H und 2,7,2',7'-H innerhalb 12 h. — ¹H-NMR (C₅D₅N, TMS, **6a** kalt gelöst): OH τ = –2 (breit, 4H); 3,6,3',6'-H 2.64 (t); 2,7,2',7'-H 3.06 (d); 4,5,4',5'-H 3.60 (d); 10,10'-H 5.35 (s). — Nach 12 h wird die Pyridinlösung mit Chloroform versetzt und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der Chloroformphase werden 60% **6b** und 15% **6a** gewonnen.

C₂₈H₁₈O₆ (450.4) Ber. C 74.7 H 4.0 O 21.3

6a Gef. C 75.0 H 4.2 O 20.1

6b Gef. C 74.8 H 4.2 O 20.5

1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bianthron, pseudoäquatorial-pseudoäquatorial (6b)

Umlagerung 6a → 6b

a) Die Lösung von 290 mg (0.65 mmol) **6a** in 200 ml Aceton wird im Schließkolben bei 20°C unter Luftabschluß 8 Tage aufbewahrt, der Niederschlag mit Chloroform aufgenommen, mit Methanol gefällt und zentrifugiert. 80 mg (28%) **6b**, gelbe sehr fein verteilte Substanz. Schmp. über 350°C (Zers.).

b) 300 mg **6a** werden in 5 ml Dimethylsulfoxid 5 min auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen werden 5 ml Methanol zugefügt. Nach 24 h wird ein sehr feiner, gelber Niederschlag von 230 mg (77%) **6b** abzentrifugiert. Schmp. über 350°C (Zers.).

c) 300 mg **6a** werden in 6 ml Pyridin 1 min auf 120°C erhitzt, nach Abkühlen werden 20 ml Chloroform zugesetzt. Anschließend wird mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phase wird eingeeengt, auf Zusatz von Methanol fällt ein fein verteilter gelber Niederschlag von 130 mg (43%) **6b**. Schmp. über 350°C (Zers.), identisches IR- und NMR-Spektrum mit dem nach a) und b) dargestellten Produkt.

Darstellung von 6b aus 1: Die Lösung von 290 mg (13 mmol) **1** in 200 ml Aceton wird im Schließkolben bei 20°C 25 Tage aufbewahrt. Es bildet sich ein feiner Niederschlag. Aus Chloroform/Methanol 40 mg (14%) **6b**. Schmp. über 350°C (Zers.), identisches IR- und NMR-Spektrum mit dem nach a) dargestellten Produkt.

IR (KBr)²⁵): 1630, 1610, 1595 (Schulter), 1480, 1445, 1420, 1365, 1274, 1220, 1187, 1160, 1070, 1002, 920, 840, 760, 740 cm⁻¹. — IR (CHCl₃, 2.5%, 0.16 mm): 1632, 1622, 1602, 1484 cm⁻¹. — UV (CHCl₃): λ_{max} 372 nm (log ε = 4.33). — MS: *m/e* = 450 (1.4), M; 226 (100), M – C₁₄H₈O₃; 225 (5.7), M/2; 198 (13), 226 – CO; 197 (14), 225 – CO; 169 (3.5); 151 (6.8); 141 (3.4); 98 1/2 (1.4). — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): OH τ = –2.8 (s, 2H) und –2.3 (s, 2H); 6(B),6'(B')-H 2.72 (t, 2H); 2,3,4(A),5,7(B),2',3',4'(A'),5',7'(B')-H 3.1–3.7 (breit, 10H); 10,10'-H 4.1 (s, breit, 2H). Zusatz von CF₃CO₂D: 4H(OH) sofort austauschbar.

Spektroskopischer Nachweis von 6c: UV (Pyridin): **6b** (Farbumschlag von Gelb nach Rot innerhalb 1 min) λ_{\max} 375 (sh), 397, 436, 463, 495 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS): OH $\tau = -1.1$ (s, 6H). Aromatenprotonen 3.45 (mc, 12H); auf Zusatz von CDCl_3 erscheint das 10,10'-H-Signal von **6b** bei $\tau = 4.1$.

1,1',8,8'-Tetradeuteriooxy-[2,2',7,7',10,10'-D₆]-10,10'-bianthron, pseudoaxial-pseudoaxial [D₁₀]-6a: Zu 1.5 g (6.6 mmol) **1** in 25 ml 1 N NaOD bei 50°C gelöst, werden nach 10 min 10 ml 3 N D_2SO_4 zugefügt, dann wird abfiltriert und getrocknet. Aus Benzol 1.2 g (80%) 1,8-Dideuteriooxy-[2,7,10,10-D₄]anthron ([D₆]-**1**). Man gewinnt daraus analog **6a** in [D₆]Aceton [D₁₀]-**6a**. Schmp. 226°C (Zers.). — 1,1',8,8'-OD ca. 50% D; 2,2',7,7',10,10'-D über 95% D. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): 3,6,3',6'-H $\tau = 2.65$ (d); 4,5,4',5'-H 3.68 (d).

1,1',8,8'-Tetradeuteriooxy-[2,2',7,7',10,10'-D₆]-10,10'-bianthron, pseudoäquatorial-pseudoäquatorial [D₁₀]-6b: Aus [D₁₀]-**6a** in [D₆]Aceton hergestellt analog **6b**, Schmp. über 350°C (Zers.). — 1,1',8,8'-OD ca. 30% D; 2,2',7,7',10,10'-D über 90% D. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): 6(B),6'(B')-H $\tau = 2.70$ (d, 2H); 3,4(A),5(B),3',4'(A),5'(B')-H 3.1–3.7 (breit, 6H).

Oxidative Spaltung von 6a und b: Der siedenden Lösung von 50 mg (0.11 mmol) **6a** bzw. **b** in 10 ml Chloroform werden 5 ml Eisessig und während 15 min in Anteilen eine Lösung von 60 mg Chrom(VI)-oxid in 40 ml Essigsäure zugefügt. Nach Abkühlen setzt man 20 ml Chloroform zu, schüttelt mit Wasser aus und erhält aus der Chloroformphase 42 mg (85%) bzw. 35 mg (70%) **7**. Identisches IR-Spektrum mit der authent. Substanz²⁶⁾.

9-Anthranol-Hexamethylphosphorsäuretriamid-1:1-Komplex (4): Die Lösung von 2.0 g Anthron (10 mmol) in 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wird mit 15 ml n-Hexan versetzt. Bei 0°C kristallisieren in 24 h 1.5 g (40%) **4**. Derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 63°C.

IR (KBr)²⁵⁾: 3000 (breit, OH), 1624 (keine Carbonylbande), 1558, 1483, 1455, 1428, 1394, 1345, 1300, 1244, 1190, 1146, 1130, 1093, 985, 925, 877, 839, 791, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$ (373.4) Ber. N 11.3 P 8.3 Gef. N 11.1 P 8.4

²⁶⁾ DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim, IR Nr. 6142, 1960.

[358/73]