

Überbrückung des Anthrachinons in 1,8-Stellung

Egon Buhleier und Fritz Vögtle*

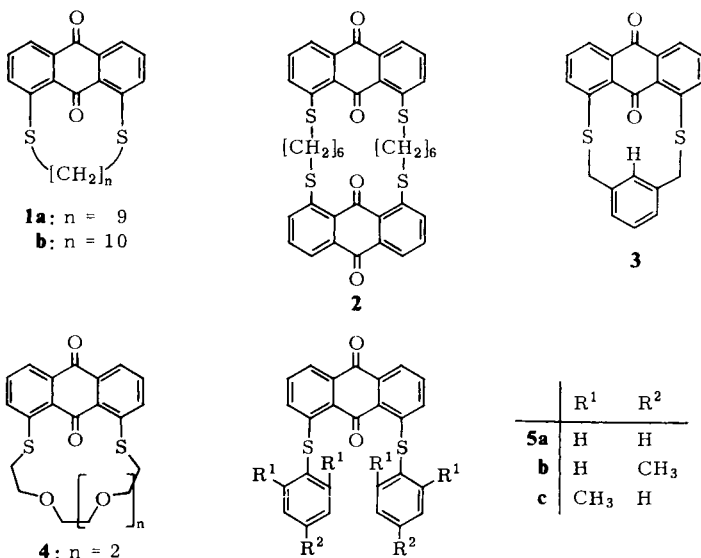
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 9. Januar 1978

Synthesis of 1,8-Bridged Anthraquinones

The 1,8-position of the anthraquinone system has been bridged by nucleophilic aromatic substitution of 1,8-dichloroanthraquinone with 1, ω -dithiolates, without using high dilution methods. Crown ether systems of type **4** are also obtained by this method.

Carbonylgruppen können als Donorfunktionen in Neutralliganden vom Kronenethertyp fungieren¹⁾. Die Überbrückung des Anthrachinonsystems in 1,8-Stellung interessiert in diesem Zusammenhang einmal wegen der starren Anordnung der Carbonylgruppen, zum anderen wegen der Farbe des Anthrachinons sowie der Möglichkeit, chemische Reaktionen an der (intraannularen) Chinonfunktion durchzuführen²⁾. Trotz zahlreicher Untersuchungen über das Anthrachinonsystem und seiner Bedeutung für Farbstoffsynthesen³⁾ ist die vielgliedrige 1,8-Überbrückung des Anthrachinons bisher nicht beschrieben.



¹⁾ Vgl. z. B.: J. M. Lehn, B. Dietrich und J. P. Sauvage, Chem. Unserer Zeit **4**, 120 (1973).

²⁾ Vgl. z. B.: ^{2a)} H. G. Goldschmidt und H. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2063 (1884). – ^{2b)} H. Hodgson und K. A. Kershaw, J. Chem. Soc. **1929**, 1553.

³⁾ Vgl. z. B.: Prof. Dr. H. Grunewald, Organische Zwischenprodukte – Bausteine der Chemie, Antrittsvorlesung an der Universität Bonn am 10. 6. 1975.

Tab.: Synthetisierte 1,8-Anthracinonophane und Vergleichsverbindungen

Nr.	Bezeichnung	% Ausb.	Schmp. [°C] (aus Solvens)	λ_{max} [nm] in CHCl_3	Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS)	Analyse bzw. hoch- aufgelöstes MS C H
1a	1,11-Dithia[1](1,8)anthra- chinonophan	2	187 (Aceton, extr.)	460	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$ (396,4)	396	Ber. 69,68 6,10 Gef. 69,59 6,09
1b	1,12-Dithia[12](1,8)anthra- chinonophan	3	209 (Aceton, extr.)	457	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ (410,4)	410	Ber. 70,23 6,39 Gef. 70,22 6,39
2	1,8,19,25-Tetrathia[8,8]- (1,8)anthracinonophan	4	310 (Aceton, extr.)	460	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_4$ (708,7)	708	Ber. 67,79 5,12 Gef. 67,51 5,11
3	2,13-Dithia[2](1,8)anthra- chinono[2](1,3)benzenophan	2	186 (Aceton, extr.)	450	$\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ (374,3)	374	Ber. 374,0435 Gef. 374,0442
4	4,7,10-Trioxa-1,13-dithia- [13]anthracinonophan	8	142 (CHCl_3 /Aceton)	457	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}_2$ (430,7)	430	Ber. 61,31 5,15 Gef. 61,07 5,11
5a	1,8-Bis(phenylthio)anthra- chinon	53	187 (CHCl_3 /Aceton)	463	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ (424,5)	424	Ber. 73,56 3,80 Gef. 73,70 3,74
5b	1,8-Bis(4-methylphenylthio)- anthracinon	41	138–141 (Aceton)	463	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ (452,5)	452	Ber. 74,38 4,46 Gef. 74,52 4,42
5c	1,8-Bis(2,6-dimethylphenyl- thio)anthracinon	43	242 (Benzol)	463	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$ (480,5)	480	Ber. 74,98 5,03 Gef. 75,40 5,06

Versuche, ausgehend von 1,8-Dihydroxyanthrachinon durch Reaktion mit 1, ω -Dihalogenalkanen eine Überbrückung zu erreichen, schlugen fehl^{4, 5}). Die Synthese der 1,8-überbrückten Anthrachinone **1**–**4** gelang jedoch durch nucleophile aromatische Substitution von 1,8-Dichloranthrachinon bei der Umsetzung mit 1, ω -Dithiolen, und zwar ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips.

Gegen eine wesentliche Beteiligung des Templateffektes⁶) bei der Bildung des kronenetherartig überbrückten Anthrachinons **4** spricht die nicht nennenswert erhöhte Ausbeute gegenüber der Einführung von Brücken ohne Donorfunktionen⁷). Wie die Tabelle außerdem zeigt, liegen die Ausbeuten bei der entsprechenden nichtcyclisierenden Umsetzung zu offenkettigen Sulfiden **5** erwartungsgemäß weit höher. Als Lösungsmittel bewährte sich nur Isoamylalkohol; Ethanol, *n*-Butanol, Diglyme und Dimethylformamid eignen sich nicht.

Die Schwerlöslichkeit der Anthrachinonophane **1**–**4** verhinderte die Darstellung kristallisierter Komplexe ebenso wie potentiometrische Komplexkonstanten-Bestimmungen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines Verfahren zur Darstellung überbrückter Anthrachinone der Typen 1–4 sowie der Vergleichssubstanzen 5b und 5c: 10 mmol 1,8-Dichloranthrachinon, 10 mmol des 1, ω -Dithiols bzw. 20 mmol des Arylthiols und 20 mmol Kaliumhydroxid werden mit 125 ml Isoamylalkohol unter starkem Rühren 24 h zum Sieden erhitzt. Das hellgelbe Gemisch färbt sich im Laufe der Reaktion tiefrot. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand 3 mal mit je 250 ml Chloroform extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein dunkelrot gefärbtes Öl, dessen Chromatographie an basischem Aluminiumoxid das gewünschte Produkt (2. Fraktion) liefert (Tabelle).

1,8-Bis(phenylthio)anthrachinon(5a) durch Umsetzung mit Kupferthiophenolat: 2.76 g (10.0 mmol) 1,8-Dichloranthrachinon und 3.45 g (20.0 mmol) Kupferthiophenolat werden in 125 ml Dimethylformamid 24 h zum Sieden erhitzt. Nach 2 h Erhitzen setzt unter Rotfärbung eine heftige Reaktion ein, die nach ca. 20 min abklingt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml Chloroform versetzt und von ungelöstem Niederschlag abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute und physikalische Daten siehe Tabelle.

⁴) *A. Mangini*, Gazz. Chim. Ital. **61**, 820 (1931); *H. Brockmann, R. Neff* und *E. Mühlmann*, Chem. Ber. **83**, 479 (1956).

⁵) Dies gilt auch für die analoge Überbrückung des 2,2'-Dihydroxybenzophenons, die wir im Rahmen dieser Arbeit gleichfalls versucht haben.

⁶) Literaturhinweise siehe: *E. Weber* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **109**, 1803 (1976).

⁷) Im Gegensatz hierzu beobachteten wir bei der Überbrückung heteroaromatischer Systeme vom Phenanthrolin- und Bipyridin-Typ unter nucleophiler Substitution am aktivierten Aromaten bei Verwendung von Kronenetherbrücken-Bausteinen eine merkliche Ausbeuteerhöhung verglichen mit $[\text{CH}_2]_n$ -Ketten: *E. Buhleier, W. Wehner* und *F. Vögtle*, Chem. Ber. **111**, 200 (1978); *E. Buhleier* und *F. Vögtle*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1080.