

Wasser wurde das Aceton im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung (Ausschüttlung mit Chloroform etc.) ergab 1,20 g Rohprodukt, das an 35 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde. Petroläther-Benzol (1:3) bis Benzol-Chloroform-(3:7) eluierten total 794 mg Substanz. Aus wenig Aceton resultierten auf Zusatz von Äther 715 mg prismatische Plättchen von VIII, die nach dem Umlösen bei 171–176° schmolzen. Durch wiederholtes Umkristallisieren liess sich der Smp. bis 175–179° hinauf-treiben.  $[\alpha]_D^{25} = +37,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,06$  in Chloroform). IR.-Spektrum: siehe Theoret. Teil.

14 $\beta$ ,15 $\beta$ -Epoxy- $\beta$ -anhydrodigitoxigenin (VII) aus III. 360 mg  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenin vom Smp. 190–197° wurden in 15 ml Aceton gelöst, mit der Lösung von 250 mg N-Bromacetamid in 4 ml Wasser versetzt und 20 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde das Aceton im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung (Ausschüttlung mit Chloroform etc.) gab 440 mg Rohprodukt, das an 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde. Benzol-Chloroform-(19:1) bis -(3:2) eluierten 214 mg Substanz. Aus Aceton-Äther 176 mg Prismen von VII; nach dem Umlösen Smp. 218–226°;  $[\alpha]_D^{25} = +37,1^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,32$  in Chloroform). Acetylierung einer Probe in Pyridin-Acetanhydrid gab den oben beschriebenen Ester VIII.

$\text{KMnO}_4$ -Abbau von VIII in Aceton, 3 $\beta$ -Acetoxy-14,15 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\alpha$ H-Ätiansäure (IX) und Methyl ester X. 170 mg VIII vom Smp. 171–176° wurden wie bei VI beschrieben mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton abgebaut. Es wurden 35 mg neutrale Anteile und 109 mg rohe Säure erhalten. Letztere gab aus Äther-Pentan 46 mg Prismen (= IX)<sup>17)</sup>. Diese wurden mit ätherischer Diazomethan-lösung verestert. Aus Aceton-Äther Prismen von X vom Smp. 165–168°; Misch-Smp. mit authentischem Ester X<sup>17)</sup> (Smp. 167–170°): 166–170°.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Bereitung der beiden an C-14/C-15 epimeren Epoxide des  $\beta$ -Anhydrodigitoxigenins und der Abbau ihrer Acetylverbindungen zu bekannten Ätiansäurederivaten wird beschrieben.

Pharmazeutisches Institut der Universität Basel

<sup>17)</sup> K. MEYER, *Helv.* 35, 2444 (1952); vgl. auch H. LINDE & K. MEYER, *Helv.* 42, 807 (1959).

## 123. Zur Kenntnis der Reaktivität polycyclischer Chinone

2. Mitteilung

von H. Hopff und H. R. Schweizer<sup>1)</sup>

(7. III. 62)

### Berechnungen an polycyclischen Chinonen und ihre Anwendung

Das bereits in der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> diskutierte und angewandte Verfahren zur Berechnung der Lokalisierungsenergien von Chinonen wird im folgenden auf eine grössere Anzahl mehrkerniger Chinone ausgedehnt, über deren chemisches Verhalten teilweise nur spärliche experimentelle Unterlagen vorliegen.

#### I. Benzanthrachinone, Tetracen-5, 11-diachinon und Pentacen-5, 7, 12, 14-dichinon

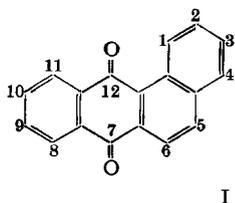
In der Tabelle I sind die berechneten Lokalisierungsenergien des 1,2-Benzanthrachinons (I), 1,2;5,6- (II) und 1,2;7,8-Dibenzanthrachinons (III), Tetracen-5,12-chinons (IV), Tetracen-5,11-diachinons (V), Pentacen-6,13-chinons (VI) und Penta-

<sup>1)</sup> Jetzige Adresse: EASTMAN RESEARCH AG., Zürich 9.

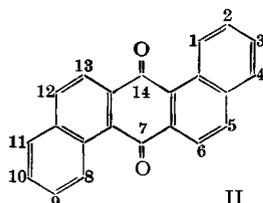
<sup>2)</sup> H. HOPFF & H. R. SCHWEIZER, *Helv.* 45, 312 (1962).

cen-5,7,12,14-dichinons (VII) zusammengestellt<sup>3)</sup>. Die jeweils niedrigsten Werte der Lokalisierungsenergien sind hervorgehoben.

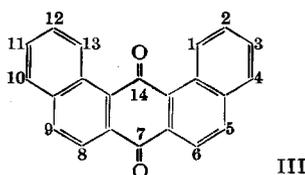
Die *elektrophile Substitution* erfolgt beim 1,2-Benzanthrachinon (I) in den Stellungen 1 und 4<sup>4)</sup>, was mit der Berechnung übereinstimmt, da dort die niedrigsten  $\Delta E_k$ -Werte erhalten werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die 1-Stellung infolge der Nachbarschaft des Sauerstoffatoms vermutlich sterisch gehindert sein dürfte. Die Nitrierung tritt deshalb in den Stellungen 1 und 4 ein<sup>4)5)</sup>, Bromierung und Chlorierung nur in der 4-Stellung<sup>5)6)</sup>. Die Sulfonierung führt bei niedriger Temperatur zum 4-Derivat<sup>7)8)</sup>, bei höheren Temperaturen entsteht daneben auch das 2-Isomere<sup>8)9)</sup>. Wie IOFFE & FEDOROVA<sup>10)</sup> feststellten, tritt in der Wärme eine Desulfonierung auf, die bei der 4-Sulfonsäure etwa fünfzehnmals rascher verläuft als bei der 2-Sulfonsäure, so dass der Anteil der letzteren schliesslich überwiegt, obwohl sie nur langsam gebildet



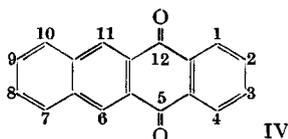
I



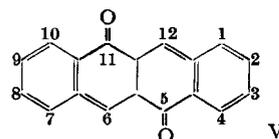
II



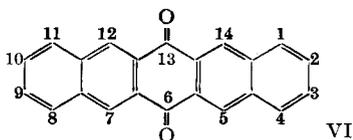
III



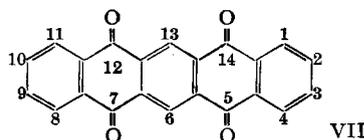
IV



V



VI



VII

<sup>3)</sup> Die Bezifferung der aufgeführten Chinone erfolgte nach dem System der Chemical Abstracts und die Angaben über die Verhaltensweise wurden entsprechend vorgenommen.

<sup>4)</sup> R. SCHOLL, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2374 (1911).

<sup>5)</sup> G. M. BADGER & A. R. M. GIBB, J. chem. Soc. 1949, 799.

<sup>6)</sup> A. DESCAMPS & R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges 61, 223 (1952); Chem. Abstr. 47, 11176 (1953).

<sup>7)</sup> A. SEMPRONI, Gazz. chim. ital. 69, 448 (1939); Chem. Abstr. 34, 417 (1940).

<sup>8)</sup> G. M. BADGER, J. chem. Soc. 1947, 940.

<sup>9)</sup> I. S. IOFFE & N. M. FEDOROVA, Ž. obšč. Chim 17, 619 (1941); Chem. Abstr. 35, 6952 (1941).

<sup>10)</sup> I. S. IOFFE & N. M. FEDOROVA, Ž. obšč. Chim. 14, 88 (1944); Chem. Abstr. 39, 927 (1945).

Tabelle 1. Lokalisierungsenergien von 1,2-Benzanthrachinon (I), 1,2;5,6- (II) und 1,2;7,8-Dibenzanthrachinon (III), Tetracen-5,12-chinon (IV), Tetracen-5,11-diachinon (V), Pentacen-6,13-chinon (VI) und Pentacen-5,7,12,14-dichinon (VII)

| Verb. | Ort     | $\Delta q_0$ | $\Delta E_A/\beta$ | $\Delta E_R/\beta$ | $\Delta E_K/\beta$ |
|-------|---------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| I     | 1, 4    | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
|       | 2, 3, 6 | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|       | 5       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
|       | 8,9     | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
| II    | 1, 4    | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
|       | 2, 3, 6 | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|       | 5       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
| III   | 1, 4    | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
|       | 2, 3, 6 | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|       | 5       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
| IV    | 1, 2    | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
|       | 6       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
|       | 7       | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
|       | 8       | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
| V     | 1, 3    | 0,164        | 1,163              | 1,426              | 1,689              |
|       | 2, 4    | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
|       | 6       | 0,290        | 0,552              | 1,076              | 1,480              |
| VI    | 1       | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
|       | 2       | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|       | 5       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
| VII   | 1, 2    | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
|       | 6       | 0,250        | 1,600              | 2,000              | 2,400              |

wird. Die Beobachtung von OGATA & ODA<sup>11)</sup>, dass bei der Nitrierung mit Kaliumnitrat in 91-proz. Schwefelsäure das 2- und 4-Nitroderivat entstehen, lässt sich möglicherweise durch eine intermediäre Bildung der 2-Sulfonsäure erklären, die im weiteren Verlauf der Reaktion gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird.

Sowohl die Sulfonierung als auch die Nitrierung treten beim 1,2-Benzanthrachinon wesentlich leichter als beim Anthrachinon ein<sup>12)</sup>, was mit dem niedrigeren  $\Delta E_K$ -Wert des ersteren übereinstimmt.

Über das Verhalten des 1,2;5,6- (II) und 1,2;7,8-Dibenzanthrachinons (III) liegt nur eine Angabe von CASON & FIESER<sup>13)</sup> vor, wonach das erstere bei der Sulfonierung mit 30-proz. Oleum die 4,11-Disulfonsäure liefert, was mit den berechneten Werten übereinstimmt. Vergleicht man die Werte der Tabelle 1 untereinander, so erkennt man unschwer, dass sich die beiden Dibenzanthrachinone analog dem 1,2-Benzanthrachinon verhalten dürften.

Über die elektrophile Substitution des Tetracen-5,12-chinons (IV), welches auch als Naphthacenchinon bezeichnet wird, ist nur wenig bekannt. GABRIEL & LEUPOLD<sup>14)</sup>

<sup>11)</sup> Y. OGATA & R. ODA, Bull. Inst. physic chem. Research (Tokyo) 21, 238 (1942); Chem. Abstr. 43, 7918 (1949).

<sup>12)</sup> I. S. IOFFE & E. N. KASNITZKAJA, Ž. obšč. Chim. 9, 1124 (1939); Chem. Abstr. 33, 8605 (1939); R. ODA & U. UEDA, Bull. Inst. physic chem. Research (Tokyo) 20, 335 (1941); Chem. Abstr. 36, 4814 (1942).

<sup>13)</sup> J. CASON & L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 62, 2681 (1940).

<sup>14)</sup> S. GABRIEL & E. LEUPOLD, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1278 (1898).

erhielten bei der Nitrierung in Eisessig ein Nitroderivat unbekannter Konstitution. Nach den Berechnungen kann sich dabei das 7-Nitrotetracenchinon gebildet haben.

Das Tetracen-5,11-diachinon (V) wird bei der Umsetzung mit Brom nicht substituiert, sondern es tritt eine Anlagerung in der Stellung 6 und der äquivalenten Stellung 12 ein<sup>15)</sup>, was gut mit dem niedrigen Wert  $\Delta E_A$  für radikalische Substitution übereinstimmt.

Über das Verhalten des Pentacen-6,13-chinons (VI) ist nur wenig bekannt; elektrophile Substitutionen sind keine beschrieben. Sie dürften in Stellung 1 am leichtesten eintreten.

Das Pentacen-5,7,12,14-dichinon (VII) besitzt nach der Berechnung in den Stellungen 1 und 2 die niedrigste Lokalisierungsenergie für elektrophile Substitution. Seine Sulfonierung liefert eine Disulfonsäure, die vermutlich ein 1,8-Derivat darstellt und deren Kalischmelze ein Tetrahydroxyderivat unbekannter Struktur gibt<sup>16)</sup>. Bei der Nitrierung entsteht ein Dinitroderivat, wobei die Nitrogruppen vermutlich dieselben Stellungen einnehmen wie bei der Disulfonsäure, keinesfalls jedoch die Stellungen 6 und 13<sup>17)</sup>. Bromierung führt zu einem 2,9- und einem 2,10-Dibrom-Derivat und zwei Tetrabromderivaten unbekannter Konstitution<sup>18)</sup>.

Über *nucleophile Substitutionen* der Benzanthrachinone I–III liegen keine experimentellen Angaben vor. Die berechneten Werte lassen unter energischen Bedingungen eine direkte Hydroxylierung in den Stellungen 5 erwarten (vgl. Tab. 1).

Das Tetracen-5,12-chinon (IV) wird bei der Kalischmelze bei 300° in das 6,11-Dihydroxy-Derivat übergeführt<sup>19)</sup>, was mit dem berechneten niedrigsten  $\Delta E_A$ -Wert in der Stellung 6 (11) übereinstimmt. Dementsprechend sind auch 6-ständige Halogenatome nucleophil leicht austauschbar<sup>20)</sup>.

Bereits beim Erwärmen mit Anilin setzt sich das Tetracen-5,11-diachinon (V) zum 6-Anilinoderivat um<sup>15)</sup>, was mit dem ungewöhnlich niedrigen  $\Delta E_A$ -Wert sehr gut übereinstimmt.

Beim Pentacen-6,13-chinon (VI) lassen sich Halogenatome in Stellung 5 bzw. den gleichwertigen Stellungen 7, 12 und 14 leicht nucleophil ersetzen<sup>21)</sup>, was mit der Berechnung übereinstimmt. Dieselben Orte dürften auch einer energischen direkten Hydroxylierung zugänglich sein. Das Pentacen-5,7,12,14-dichinon (VII) besitzt in Stellung 6 (13) den niedrigsten  $\Delta E_A$ -Wert, doch tritt hier möglicherweise eine sterische Hinderung auf. Eine direkte Hydroxylierung scheint nur unter sehr energischen Bedingungen möglich, da der  $\Delta E_A$ -Wert mit 1,600  $\beta$  höher liegt als die entsprechenden Werte der andern Chinone.

<sup>15)</sup> CH. MARSCHALK, Bull. Soc. chim. France 1952, 155. Vgl. CH. MARSCHALK & CH. STUMM, *ibid.* 1948, 418; I. YA. POSTOVSKIJ & R. G. BEILES, Ž. obšč. Chim. 20, 522 (1950), Chem. Abstr. 45, 599 (1951).

<sup>16)</sup> F. HERULER & T. BRUNS, Mh. Chem. 53, 651 (1929).

<sup>17)</sup> G. MACHEK, Mh. Chem. 53, 659 (1929).

<sup>18)</sup> G. MACHEK, Mh. Chem. 56, 116 (1930).

<sup>19)</sup> S. GABRIEL & E. LEUPOLD, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1277 (1898); I. YA. POSTOVSKIJ & L. N. GOLDYREV, Ž. obšč. Chim. 11, 429 (1941); Chem. Abstr. 35, 6589 (1941).

<sup>20)</sup> H. WALDMANN & G. POLAK, J. prakt. Chem. [2] 150, 113 (1938); 156, 157 (1940); L. N. GOLDYREV & I. YA. POSTOVSKIJ, Ž. obšč. Chim. 11, 451 (1941); Chem. Abstr. 35, 6589 (1941); vgl. R. G. BEILES & I. YA. POSTOVSKIJ, Ž. obšč. Chim. 20, 1711 (1950); Chem. Abstr. 45, 2462 (1951).

<sup>21)</sup> CH. MARSCHALK, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1535 (1937).

Tabelle 2. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Chinone I-VII

| Verb. | Ort | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{O \beta}$ | $\Delta E_{OK \beta}$ | $\Delta q_c$ | Ort                |
|-------|-----|--------------|----------------------|-----------------------|--------------|--------------------|
| I     | 7   | 0,205        | 1,552                | 1,880                 | 0,075        | 8, 10              |
|       |     |              |                      |                       | 0,033        | 1, 3, 6            |
|       | 12  | 0,186        | 1,480                | 1,778                 | 0,122        | 5                  |
|       |     |              |                      |                       | 0,068        | 9, 11              |
| II    | 7   | 0,222        | 1,414                | 1,769                 | 0,030        | 2, 4               |
|       |     |              |                      |                       | 0,111        | 12                 |
|       |     |              |                      |                       | 0,028        | 1, 3, 6, 9, 11     |
| III   | 7   | 0,243        | 1,476                | 1,865                 | 0,030        | 1, 3, 6, 8, 11, 13 |
|       | 14  | 0,205        | 1,358                | 1,686                 | 0,103        | 5, 9               |
| IV    | 5   | 0,116        | 1,636                | 1,822                 | 0,026        | 2, 4, 10, 12       |
|       |     |              |                      |                       | 0,149        | 6                  |
|       |     |              |                      |                       | 0,084        | 2, 4               |
| V     | 5   | 0,116        | 1,092                | 1,278                 | 0,037        | 7, 9               |
|       |     |              |                      |                       | 0,335        | 6                  |
|       |     |              |                      |                       | 0,084        | 7, 9               |
| VI    | 6   | 0,074        | 1,632                | 1,750                 | 0,037        | 2, 4               |
|       |     |              |                      |                       | 0,148        | 5, 7               |
| VII   | 5   | 0,160 (14)   | 1,600                | 1,920                 | 0,037        | 2, 4, 8, 10        |
|       |     | 0,040 (12)   |                      |                       | 0,080        | 2, 4, 6            |

Tabelle 3. ortho-Lokalisierungsenergien der Chinone I-VII

| Verbindung | Bindung          | <i>o</i> -LE/ $\beta$ |
|------------|------------------|-----------------------|
| I          | 1-2, 3-4         | 2,552                 |
|            | 2-3              | 3,430                 |
|            | 5-6              | 2,482                 |
|            | 8-9, 9-10, 10-11 | 3,204                 |
| II         | 1-2, 3-4         | 2,552                 |
|            | 2-3              | 3,430                 |
|            | 5-6              | 2,482                 |
| III        | 1-2, 3-4         | 2,552                 |
|            | 2-3              | 3,430                 |
|            | 5-6              | 2,482                 |
| IV         | 1-2, 2-3         | 3,204                 |
|            | 7-8              | 2,552                 |
|            | 8-9              | 3,430                 |
| V          | 1-2, 2-3, 3-4    | 2,750                 |
| VI         | 1-2              | 2,552                 |
|            | 2-3              | 3,430                 |
| VII        | 1-2, 2-3         | 3,204                 |

Die Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Chinone I-VII sind in Tabelle 2, die *ortho*-Lokalisierungsenergien in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei die niedrigsten Werte hervorgehoben sind.

Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, dürfte eine *säurekatalysierte nucleophile Reaktion* wie die THIELE-Acetylierung verhältnismässig leicht beim Tetracen-5,11-diachinon (V) in der Stellung 6 (12) erfolgen, wo eine hohe nominelle Ladung auf-

treten kann. Ob sie auch beim Tetracen-5,12-chinon (IV, Stellung 6 bzw. 11) und beim Pentacen-6,13-chinon (VI, Stellungen 5 und 7 bzw. 12 und 14) noch einzutreten vermag, kann anhand der zurzeit vorliegenden Unterlagen nicht eindeutig beantwortet werden. Bei den anderen Chinonen treten noch geringere nominelle Partialladungen auf, so dass dort säurekatalysierte nucleophile Reaktionen auszuschliessen sind.

1,2-Additionsreaktionen wie auch die Bildungen von Epoxiden sind bei den Chinonen I–VII auszuschliessen, da die *ortho*-Lokalisierungsenergien ausnahmslos hohe Werte aufweisen.

## II. Drei Benzphenanthren-9,10-chinone

In Tabelle 4 sind die Lokalisierungsenergien, in Tabelle 5 die Sauerstoff- und in Tabelle 6 die *ortho*-Lokalisierungsenergien folgender drei Benzphenanthrenchinone zusammengestellt: 1,2-Benzanthrachinon-(3,4) (VIII, bzw. 2,3-Benzphenanthren-9,10-chinon), Chrysen-5,6-chinon (IX, bzw. 1,2-Benzphenanthren-9,10-chinon) und Picen-13,14-chinon (X, bzw. 1,2;7,8-Dibenzphenanthren-9,10-chinon). Die jeweils niedrigsten Werte sind hervorgehoben.

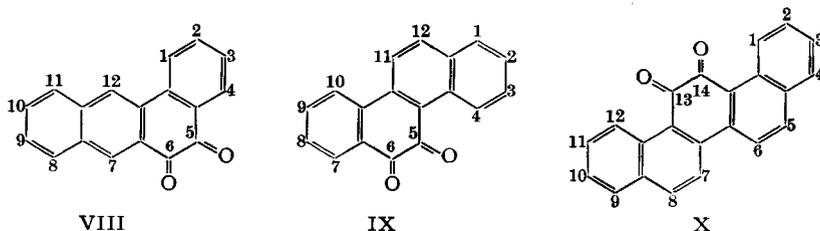


Tabelle 4. Lokalisierungsenergien von 1,2-Benzanthrachinon-(3,4) (VIII), Chrysen-5,6-chinon (IX) und Picen-13,14-chinon (X)

| Verb. | Ort     | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{A \beta}$ | $\Delta E_{R \beta}$ | $\Delta E_{K \beta}$ |
|-------|---------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| VIII  | 1, 3, 9 | 0,014        | 1,992                | 2,014                | 2,036                |
|       | 2,4     | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 7       | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
|       | 8       | 0,044        | 1,700                | 1,770                | 1,840                |
|       | 10      | 0,059        | 1,964                | 2,058                | 2,152                |
|       | 11      | 0,011        | 1,724                | 1,742                | 1,760                |
|       | 12      | 0,034        | 1,522                | 1,576                | 1,630                |
| IX    | 1       | 0,044        | 1,700                | 1,770                | 1,840                |
|       | 2, 11   | 0,014        | 1,992                | 2,014                | 2,036                |
|       | 3       | 0,059        | 1,964                | 2,058                | 2,152                |
|       | 4       | 0,011        | 1,724                | 1,742                | 1,760                |
|       | 7, 9    | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 8, 10   | 0,054        | 1,886                | 1,972                | 2,058                |
|       | 12      | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
| X     | 1       | 0,018        | 1,695                | 1,724                | 1,753                |
|       | 2       | 0,059        | 1,964                | 2,058                | 2,152                |
|       | 3, 6    | 0,024        | 1,949                | 1,988                | 2,027                |
|       | 4       | 0,044        | 1,700                | 1,770                | 1,840                |
|       | 5       | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |

Tabelle 5. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien von 1,2-Benzanthra-3,4-chinon (VIII), Chrysen-5,6-chinon (IX) und Picen-13,14-chinon (X)

| Verb. | Ort | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{O \beta}$ | $\Delta E_{OX \beta}$ | $\Delta q_C$ | Ort         |
|-------|-----|--------------|----------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| VIII  | 5   | 0,257        | 1,736                | 2,147                 | 0,094        | 2,4         |
|       |     |              |                      |                       | 0,042        | 12          |
|       |     |              |                      |                       | 0,010        | 9, 11       |
|       | 6   | 0,257        | 1,736                | 2,147                 | 0,168        | 7           |
|       |     |              |                      |                       | 0,042        | 8, 10       |
|       |     |              |                      |                       | 0,010        | 1, 3        |
| IX    | 5   | 0,258        | 1,524                | 1,937                 | 0,129        | 12          |
|       |     |              |                      |                       | 0,032        | 1, 3, 8, 10 |
|       |     |              |                      |                       | 0,087        | 7, 9        |
|       | 6   | 0,311        | 1,672                | 2,170                 | 0,009        | 2, 4, 11    |
|       |     |              |                      |                       | 0,121        | 8           |
|       |     |              |                      |                       | 0,030        | 9, 11       |
| X     | 13  | 0,285        | 1,478                | 1,934                 | 0,013        | 1, 3, 6     |

Tabelle 6. ortho-Lokalisierungsenergien der Chinone VIII-X

| Verb. | Bindung        | $o-LE \beta$ |
|-------|----------------|--------------|
| VIII  | 1-2, 2-3, 3-4  | 3,117        |
|       | 8-9            | 2,524        |
|       | 9-10           | 3,395        |
|       | 10-11          | 2,532        |
| IX    | 1-2            | 2,524        |
|       | 2-3            | 3,395        |
|       | 3-4            | 2,532        |
|       | 7-8, 8-9, 9-10 | 3,084        |
|       | 11-12          | 2,454        |
| X     | 1-2            | 2,522        |
|       | 2-3            | 3,372        |
|       | 3-4            | 2,506        |
|       | 5-6            | 2,436        |

Über die *elektrophile Substitution* des 1,2-Benzanthrachinons-(3,4) (VIII) liegen keine Angaben vor; nach der Berechnung dürfte sie am leichtesten in Stellung 12 erfolgen. Vom Chrysen-5,6-chinon (IX) wurden zwar verschiedene Brom-, Chlor- und Nitro-Derivate sowie eine Disulfonsäure beschrieben<sup>22)</sup>, doch wurde die Stellung der Substituenten nicht ermittelt. Nach den berechneten Werten dürfte die Stellung 4 am leichtesten substituierbar sein. Über das Verhalten des Picen-13,14-chinons (X) sind keine Angaben vorhanden; in Stellung 1 dürfte eine elektrophile Substitution am leichtesten eintreten.

Als *nucleophile Reaktion* dürfte zwar eine direkte Hydroxylierung unter energiereichen Bedingungen möglich sein, entsprechend dem relativ niedrigen  $\Delta E_A$ -Wert von

<sup>22)</sup> C. LIEBERMANN, Liebigs Ann. Chem. 158, 312 (1871); A. ADLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1892 (1879); K. M. P. SINGH & S. DUTT, Proc. Indian Acad. Sci. 8A, 187 (1938); Chem. Abstr. 33, 1943 (1939). Vgl. auch: P. KEHRMANN & L. MATTISSON, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 343 (1936); H. NERESHEIMER & R. ZELL, DRP. 623752 (1936).

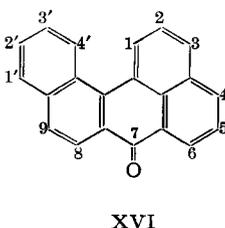
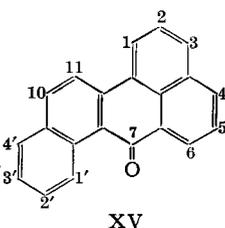
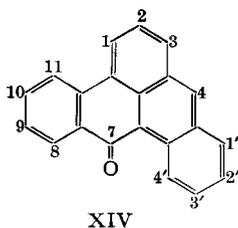
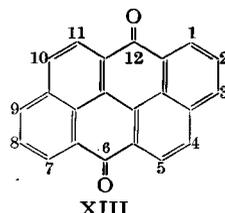
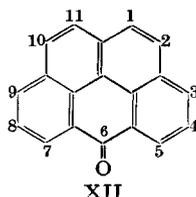
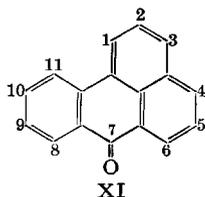
1,418 in den reaktivsten Stellungen der drei Chinone (vgl. Tab. 4). Indessen handelt es sich um *ortho*-Chinone, die bei der Behandlung mit Alkalien bereits unter verhältnismässig milden Bedingungen zwischen den beiden Chinogruppen aufgespalten werden.

*Säurekatalysierte nucleophile Umsetzungen* wie die THIELE-Acetylierung dürften allenfalls beim 1,2-Benzanthrachinon-(3,4) (VIII) in Stellung 7 erfolgen, bei den anderen beiden Chinonen sind sie weniger wahrscheinlich (vgl. Tab. 5).

Ausgesprochene *1,2-Additionen* sind ebenso wie eine Epoxylierung wenig wahrscheinlich, da die *ortho*-Lokalisierungsenergien aller drei Chinone verhältnismässig hoch sind (vgl. Tab. 6).

### III. Benzanthron und einige Benzologen

Die Lokalisierungsenergien von Benzanthron (XI), Naphtanthron (XII) und Anthanthron (XIII) sind in der Tabelle 7, diejenigen von 5,6- (XIV), 8,9- (XV) und 10,11-Benzo-benzanthron (XVI) in Tabelle 8 zusammengestellt, wobei die niedrigsten Werte hervorgehoben sind.



Bei *elektrophiler Substitution* wird Benzanthron (XI) stets zuerst in Stellung 3 angegriffen, was in Übereinstimmung mit der für diese Stellung berechneten niederen Lokalisierungsenergie liegt. So entsteht sowohl bei der Bromierung<sup>23)</sup> als auch bei milder Chlorierung<sup>24)25)</sup> das 3-Derivat. Bei der Chlorierung reagieren nachher die Stellungen 9 und 11, bei der Bromierung ausschliesslich die Stellung 9<sup>26)</sup>, wofür steri-

<sup>23)</sup> E. MÜLLER & W. WIESEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 2173 (1936); J. MARTINET & A. DROBATSCHKEFF, Chim. & Industrie 21, 227 (1929); DRP. 193959 (1906); DRP. 516535 (1926).

<sup>24)</sup> A. LÜTTINGHAUS & H. NERESHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 473, 259 (1929); G. CHARRIER & E. GHIGI, IX. Congr. intern. Chim. pura apl. IV, 309 (1934); Chem. Abstr. 30, 2955 (1936).

<sup>25)</sup> A. LÜTTINGHAUS & H. NERESHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 473, 285 (1929); A. PIERONI, Annali Chim. appl. 27, 155 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 235; K. LAUER & K. ATARASHI, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 1373 (1935); R. ODA & Y. SAKURAI, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 53, 215 (1950); Chem. Abstr. 47, 5926 (1953).

<sup>26)</sup> R. S. CAHN, W. O. JONES & J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. 1933, 444; USA P. 1955135 (1952); T. MAKI & Y. NAGAI, J. Soc. chem. Ind. Japan 38, Suppl. binding 487 (1935); Chem. Abstr. 29, 8337 (1935); vgl. ULLMANN, Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 3, S. 684 (3. Aufl. 1954); ferner H. G. RULE & F. R. SMITH, J. chem. Soc. 1937, 1099, und F. H. DAY, *ibid.* 1940, 1474.

Tabelle 7. Lokalisierungsenergien von Benzanthron (XI), Naphtanthron (XII) und Anthanthron (XIII)

| Verb. | Ort   | $\Delta q_0$ | $\Delta E_A/\beta$ | $\Delta E_R/\beta$ | $\Delta E_K/\beta$ |
|-------|-------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| XI    | 1     | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
|       | 2,5   | —            | 2,120              | 2,120              | 2,120              |
|       | 3     | 0,125        | 1,300              | 1,500              | 1,700              |
|       | 4     | 0,210        | 1,220              | 1,556              | 1,892              |
|       | 6     | 0,263        | 1,322              | 1,742              | 2,162              |
|       | 8, 10 | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
|       | 9, 11 | —            | 1,948              | 1,948              | 1,948              |
|       | XII   | 1            | —                  | 1,860              | 1,860              |
| 2     |       | 0,091        | 1,560              | 1,706              | 1,852              |
| 3     |       | 0,191        | 1,344              | 1,650              | 1,956              |
| 4     |       | —            | 2,100              | 2,100              | 2,100              |
| 5     |       | 0,231        | 1,442              | 1,812              | 2,182              |
| XIII  | 1     | 0,278        | 1,233              | 1,678              | 2,123              |
|       | 2, 5  | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|       | 3     | 0,225        | 1,150              | 1,510              | 1,870              |
|       | 4     | 0,146        | 1,156              | 1,390              | 1,624              |

sche Gründe massgebend sein dürften. Die Nitrierung erfolgt analog der Chlorierung, indem unter milden Bedingungen zuerst das 3-Nitroderivat gebildet wird<sup>25)</sup>, während bei energischer Umsetzung eine zweite Nitrogruppe in die Stellung 9 oder 11 eintritt<sup>27)</sup>. Bei der Sulfonierung in konzentrierter Schwefelsäure wird die 9-Sulfonsäure erhalten<sup>28)</sup>, doch scheint auch hier die Reaktion zuerst in der Stellung 3 einzutreten, wobei diese Sulfogruppe in Gegenwart geringer Mengen Wasser durch eine Desulfonierungsreaktion wieder entfernt wird. Bei der Sulfonierung mit Oleum wird nämlich die Benzanthron-3,9-disulfonsäure erhalten, da in diesem Medium offensichtlich keine Desulfonierung eintritt; mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan entsteht die Benzanthron-3-sulfonsäure<sup>29)</sup>. Umsetzung nach FRIEDEL-CRAFTS führt vorwiegend zum 3-Derivat, daneben entsteht auch das 6-Derivat<sup>30)</sup>.

Das Naphtanthron (XII) gibt bei der Bromierung je nach Reaktionsbedingungen das 2-Brom- oder das 2,10-Dibrom-Derivat<sup>31)</sup>; das Anthanthron (XIII) wird in den Stellungen 4 und 10 angegriffen und gibt bei der Bromierung das 4,10-Dibromanthron<sup>32)</sup>, bei der Chlorierung das 4,10-Dichloranthron<sup>33)</sup>. Bei milder Nitrie-

<sup>27)</sup> BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. 7, 1. Ergb. 288 (1931); vgl. A. PIERONI, *l. c.*<sup>25)</sup>.

<sup>28)</sup> K. LAUER & K. IRIE, J. prakt. Chem. [2] 145, 281 (1936); R.R. PRITCHARD & J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. 1938, 2047.

<sup>29)</sup> J. S. JOFFE & Z. PAVLOVA, Ž. obšč. Chim. 14, 144 (1944); Chem. Abstr. 39, 2288 (1945).

<sup>30)</sup> N. K. MOSCHTSCHINSKAJA, Ž. obšč. Chim. 9, 1376 (1939); 11, 45 (1941); Chem. Zbl. 1940 I, 47; 1941 II, 1016; vgl. DRP 412053 (1922); DRP 430558 (1924).

<sup>31)</sup> W. BRADLEY & F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. 1951, 2119; vgl. R. SCHOLL & K. H. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 152 (1937).

<sup>32)</sup> W. BRADLEY & J. WALLER, J. chem. Soc. 1953, 3778; T. MAKI & H. HASHIMOTO, Bull. chem. Soc. Japan 26, 348 (1953); Chem. Abstr. 48, 5502 (1954); vgl. dazu: FIAT Final Report 1313, Vol. II, 89, 90.

<sup>33)</sup> ULLMANN, Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 3, 717 (3. Aufl. 1954).

rung entsteht ein Mononitroderivat, bei energischer ein Dinitroderivat und bei der Sulfonierung eine Monosulfonsäure<sup>34</sup>). Die Konstitution dieser letzteren drei Verbindungen wurde nicht aufgeklärt.

Das Verhalten der drei isomeren Benzobenzanthrone XIV–XVI wurde bisher nicht untersucht (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8. Lokalisierungsenergien von 5,6- (XIV), 8,9- (XV) und 10,11-Benzo-benzanthron (XVI)

| Verb.  | Ort   | $\Delta q_0$ | $\Delta E_A/\beta$ | $\Delta E_R/\beta$ | $\Delta E_K/\beta$ |
|--------|-------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| XIV    | 1     | 0,197        | 1,125              | 1,440              | 1,755              |
|        | 2, 2' | —            | 1,886              | 1,886              | 1,886              |
|        | 3     | 0,158        | 1,031              | 1,284              | 1,537              |
|        | 4     | 0,225        | 0,714              | 1,074              | 1,434              |
|        | 1'    | 0,106        | 1,304              | 1,474              | 1,644              |
|        | 3'    | 0,143        | 1,481              | 1,710              | 1,939              |
|        | 4'    | —            | 1,570              | 1,570              | 1,570              |
|        | 8, 10 | 0,143        | 1,907              | 2,136              | 2,365              |
|        | 9, 11 | —            | 1,860              | 1,860              | 1,860              |
|        | XV    | 1            | 0,191              | 1,282              | 1,588              |
| 2,5    |       | —            | 2,120              | 2,120              | 2,120              |
| 3      |       | 0,158        | 1,191              | 1,444              | 1,697              |
| 4      |       | 0,230        | 1,158              | 1,526              | 1,894              |
| 6      |       | 0,286        | 1,243              | 1,700              | 2,157              |
| 1'     |       | —            | 1,716              | 1,716              | 1,716              |
| 2'     |       | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
| 3', 11 |       | —            | 1,976              | 1,976              | 1,976              |
| 4'     |       | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |
| 10     |       | 0,154        | 1,418              | 1,664              | 1,910              |
| XVI    | 1     | 0,174        | 1,240              | 1,518              | 1,796              |
|        | 2, 5  | —            | 2,120              | 2,120              | 2,120              |
|        | 3     | 0,146        | 1,156              | 1,390              | 1,624              |
|        | 4     | 0,225        | 1,150              | 1,510              | 1,870              |
|        | 6     | 0,278        | 1,223              | 1,678              | 2,123              |
|        | 8, 2' | 0,059        | 1,964              | 2,058              | 2,152              |
|        | 9     | —            | 1,506              | 1,506              | 1,506              |
|        | 1'    | —            | 1,716              | 1,716              | 1,716              |
|        | 3'    | —            | 1,976              | 1,976              | 1,976              |
|        | 4'    | 0,044        | 1,700              | 1,770              | 1,840              |

Bei nucleophilen Reaktionen am Benzanthron wird vorwiegend die Stellung 4, daneben auch die Stellung 6 angegriffen. So entsteht bei der direkten Hydroxylierung das 4-, in viel geringerer Menge auch das 6-Hydroxyderivat<sup>35</sup>). Die direkte Aminierung mit Natriumamid in Gegenwart von Sauerstoff führt zum 6-Aminobenzanthron<sup>36</sup>), mit primären und sekundären Aminen bilden sich in schwach basischem Medium in Gegenwart von Natriumamid die entsprechenden 4- und 6-Derivate, letztere aller-

<sup>34</sup>) A. CORBELLINI & M. ATTI, *Chim. e Ind. (Milano)* 18, 295 (1936); *Chem. Zbl.* 1937 II, 222; vgl. DRP 492446, 516312 (1928).

<sup>35</sup>) W. BRADLEY & G. V. JADHAV, *J. chem. Soc.* 1937, 1791; S. S. MALHOTRA, B. D. TILAK & K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* 38A, 361 (1953); *Chem. Abstr.* 49, 1684 (1955).

<sup>36</sup>) W. BRADLEY, *J. chem. Soc.* 1948, 1175; A. PIERONI, *l. c.*<sup>25</sup>).

dings nur in ganz untergeordneter Menge<sup>36)37)</sup>. Verbindungen mit aktiven Methylen-  
gruppen führen zu den entsprechenden 4-Derivaten<sup>38)</sup>. Bezüglich der Bildung von  
6-Derivaten ist zu beachten, dass hier ein Einfluss der Sauerstoffatome denkbar ist,  
worauf beispielsweise die Unterschiede in der Aminierung mit Natriumamid und  
Aminen hinweisen.

Das Naphtanthron wird in der oxydativen Kalischmelze zum 3-Hydroxynapht-  
anthron hydroxyliert<sup>31)39)</sup>, während die direkte oxydative Hydroxylierung des Anth-  
anthrons zum 3,9-Dihydroxyderivat führt<sup>40)</sup>. Bemerkenswert ist, dass die Umsetzung  
des 2,8- wie auch des 4,10-Dibromanthanthrons mit Alkalien ebenfalls vorwiegend  
zum 3,9-Dihydroxyderivat führt<sup>40)</sup>. Eine direkte Aminierung konnte nicht erzielt  
werden, jedoch eine Umsetzung mit Piperidin in Gegenwart von Natriumamid und  
Sauerstoff<sup>41)</sup>.

Bei den Benzobenzanthronen sind die Lokalisierungsenergien für direkte nucle-  
ophile Umsetzungen in Stellung 4 am niedrigsten (vgl. Tab. 8). Die Reaktionsfähigkeit  
dieser Verbindungen ist indessen unterschiedlich. Das experimentell gefundene Ver-  
halten entspricht ungefähr den in Tabelle 8 aufgeführten Werten. So bildet sich aus  
5,6-Benzobenzanthron (XIV) bereits beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bei  
110° das 4-Hydroxyderivat, während Benzanthron selber und 8,9-Benzobenzanthron  
(XV) erst in der oxydativen Kalischmelze bei 220–250° zum 4-Hydroxyderivat  
umgesetzt werden. Das 10,11-Benzobenzanthron (XVI) bildet mit alkoholischer  
Kalilauge bei 110° kein Hydroxyderivat, sondern das entsprechende Dibenzo-  
isoviolanthron; sein Verhalten in der oxydativen Kalischmelze wurde nicht unter-  
sucht<sup>42)</sup>.

Bei dem Vergleich der in der Tabelle 7 zusammengestellten Lokalisierungsenergien mit den  
experimentellen Befunden fällt auf, dass die für das Anthanthron berechneten Lokalisierungs-  
energien für nucleophile Umsetzung mit den experimentellen Daten nicht völlig übereinstimmen.  
So entsteht bei der Hydroxylierung des Anthanthrons nach den Angaben der Literatur eindeutig  
und ausschliesslich das 3,9-Dihydroxyderivat. Da zwischen den entsprechenden berechneten  
Werten für die Stellungen 3 (9) und 4 (10) nur ein geringer Unterschied besteht, wäre zu er-  
warten, dass die Hydroxylierung auch in den Stellungen 4 und 10 eintritt. Würde dem Korrektur-  
faktor  $\delta\alpha_h$  für nucleophile Substitutionen ein grösserer Wert zugeordnet, erhielte man eine bessere  
Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Verhalten und den berechneten Werten sowohl  
für die Stellungen 3 und 4 des Anthanthrons als auch für die Stellungen 3, 4 und 6 des Benzan-  
throns. Bei der elektrophilen Substitution ergäbe ein höherer Wert für  $\delta\alpha_h$  für die Stellungen 1  
und 2 des Naphtanthrons jedoch Unstimmigkeiten zwischen den berechneten Werten und den  
experimentellen Befunden<sup>31)</sup>, vorausgesetzt natürlich, dass diese letzteren zutreffen. Eine bessere  
Korrelation erhält man, wenn dem Korrekturfaktor  $\delta\alpha_h$  für nucleophile und für elektrophile  
Substitution nicht derselbe Wert zugeordnet wird. Obschon es naheliegt, dass  $\delta\alpha_h$  für verschiedene

37) W. BRADLEY, J. chem. Soc. 1937, 1091; W. BRADLEY & F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. 1954,  
708. Vgl. A. LÜTTINGHAUS & H. NERESHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 473, 275 (1929); E. CHU-  
BACHI, M. OKAWA & J. TANAKADATE, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect 56, 341 (1953);  
Chem. Abstr. 48, 10712 (1954); DRP 644 537 (1937).

38) E. KOIKE, J. TANAKADATE & T. KANAKO, J. chem. Soc. Japan 55, 478 (1952); Chem. Abstr.  
49, 265 (1955); vgl. DRP 499 320, 502 042 (1927), 501 082, 501 083 (1928), 568 783 (1931).

39) W. BRADLEY & F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. 1951, 2119.

40) W. BRADLEY & J. WALLER, J. chem. Soc. 1953, 3778, 3783.

41) W. BRADLEY, J. chem. Soc. 1948, 1178.

42) W. BRADLEY & F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. 1952, 1247; A. J. BACKHOUSE, W. BRADLEY  
& F. K. SUTCLIFFE, *ibid.* 1955, 91.

Substitutionstypen nicht denselben Wert besitzen kann<sup>43)</sup>, wurde in der vorliegenden Arbeit bewusst auf eine derartige Differenzierung verzichtet.

In Tabelle 9 sind die Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Chinone XI–XVI zusammengestellt, die alle verhältnismässig niedrig sind. Eine säurekatalysierte nucleophile Substitution wie die THIELE-Acetylierung ist beim 5,6-Benzobenzanthron in Stellung 4 zu erwarten, wo bei der Protonierung eine hohe formale Ladung auftritt. Ob auch bei den anderen Chinonen der Tabelle 9 eine derartige Umsetzung erwartet werden kann, lässt sich nach den vorliegenden Werten nicht mit Sicherheit beantworten. Sie liegt beim Benzanthron noch im Bereich des Möglichen und dürfte dort in den Stellungen 4 und 6 erfolgen. Experimentelle Unterlagen hierüber liegen nicht vor.

Tabelle 9. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Verbindungen XI–XVI

| Verb. | Ort | $\Delta q_O$ | $\Delta E_{O \beta}$ | $\Delta E_{OK \beta}$ | $\Delta q_C$ | Ort        |
|-------|-----|--------------|----------------------|-----------------------|--------------|------------|
| XI    | 7   | —            | 1,406                | 1,406                 | 0,171        | 4, 6       |
|       |     |              |                      |                       | 0,110        | 1, 3       |
|       |     |              |                      |                       | 0,062        | 8, 10      |
| XII   | 6   | —            | 1,392                | 1,392                 | 0,136        | 3, 5, 7, 9 |
|       |     |              |                      |                       | 0,061        | 2, 10      |
| XIII  | 6   | 0,116        | 1,228                | 1,414                 | 0,149        | 7, 8       |
|       |     |              |                      |                       | 0,114        | 10         |
|       |     |              |                      |                       | 0,021        | 2, 5       |
|       |     |              |                      |                       |              |            |
| XIV   | 7   | —            | 1,140                | 1,140                 | 0,254        | 4          |
|       |     |              |                      |                       | 0,124        | 1,3        |
|       |     |              |                      |                       | 0,063        | 1', 3'     |
|       |     |              |                      |                       | 0,041        | 8, 10      |
| XV    | 7   | —            | 1,262                | 1,262                 | 0,157        | 4, 6       |
|       |     |              |                      |                       | 0,120        | 1, 3       |
|       |     |              |                      |                       | 0,088        | 10         |
|       |     |              |                      |                       | 0,022        | 2', 4'     |
| XVI   | 7   | —            | 1,306                | 1,306                 | 0,167        | 4, 6       |
|       |     |              |                      |                       | 0,129        | 1, 3       |
|       |     |              |                      |                       | 0,024        | 8, 2', 4'  |

Die *ortho*-Lokalisierungsenergien der Chinone XI–XIII (s. Tab. 10; die niedrigsten Werte sind hervorgehoben) sind ohne Ausnahme ziemlich hoch, so dass *Additionsreaktionen* kaum zu erwarten sind, besonders da die Lokalisierungsenergien für direkte Substitution niedriger sind. Die Bildung von Epoxiden ist in keinem Falle zu erwarten.

Beim *oxydativen Abbau* ist ebenfalls mit einem gewissen Einfluss der *ortho*-Lokalisierungsenergien zu rechnen, indem Bindungen mit den niedrigsten *o-LE*-Werten leichter angegriffen werden dürften. Beim Benzanthron (XI) wird durch energische saure Oxydation mit Chromsäure der Benzorest angegriffen<sup>44)</sup>, während bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Spaltung der Molekel an der 4,5-Bindung erfolgt<sup>45)</sup>. Wie aus der Tabelle 9 ersichtlich ist,

<sup>43)</sup> Vgl. M. J. S. DEWAR, T. MOLE & T. WARFORD, J. chem. Soc. 1956, 3581.

<sup>44)</sup> C. LIEBERMANN & K. ROKA, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1425 (1908); vgl. USA P. 1725 927 (1927); Chem. Zbl. 1930 II, 138.

<sup>45)</sup> G. CHARRIER & E. GHIGI, Gazz. chim. ital. 63, 685 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1323. Vgl. G. CHARRIER, Chim. e Ind. 20, 658 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 1754.

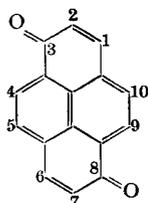
besitzen die Bindungen 2-3 und 4-5 niedrige *ortho*-Lokalisierungsenergien, was offensichtlich eine Voraussetzung für die oxydative Spaltung der Molekel darstellt. Die elektrophile saure Oxydation dürfte primär in der Stellung 3, die nucleophile alkalische Oxydation dagegen in der Stellung 4 angreifen, welche die beiden niedrigsten entsprechenden Lokalisierungsenergien aufweisen. Das Naphtanthron wird zu einem 1,2-Chinon oxydiert<sup>46)</sup>, also ebenfalls an der Bindung mit dem niedrigsten *o*-LE-Wert.

Tabelle 10. *ortho*-Lokalisierungsenergien von Benzanthron (XI), Naphtanthron (XII) und Anthanthron (XIII)

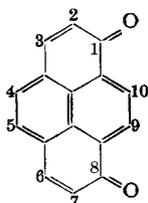
| Verb. | Ort              | <i>o</i> -LE/ $\beta$ |
|-------|------------------|-----------------------|
| XI    | 1-2              | 3,153                 |
|       | 2-3              | 2,412                 |
|       | 4-5              | 2,449                 |
|       | 5-6              | 3,215                 |
|       | 8-9, 9-10, 10-11 | 3,065                 |
| XII   | 1-2              | 2,228                 |
|       | 3-4              | 2,577                 |
|       | 4-5              | 3,179                 |
| XIII  | 1-2              | 3,110                 |
|       | 2-3              | 2,380                 |
|       | 4-5              | 2,296                 |

#### IV. Pyrenchinson und Perylenchinson

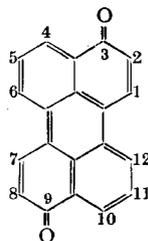
Das 3,8- (XVII) und 1,8-Pyrenchinson (XVIII) sowie das 3,9- (XIX) und 3,10-Perylenchinson (XX) unterscheiden sich von den bisher besprochenen Chinonen durch eine zur Chinongruppe  $\alpha$ -ständige, freie und substituierbare Bindung, wie sie auch verschiedene in der ersten Mitteilung besprochene Chinone aufweisen. Die berechneten Lokalisierungsenergien sind in den Tabellen 11-13 zusammengestellt, wobei die Werte hoher Reaktivität hervorgehoben sind.



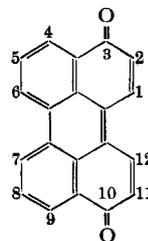
XVII



XVIII



XIX



XX

*Elektrophile Substitutionen* sind bei beiden Pyrenchinsonen in Stellung 2, bei den beiden Perylenchinsonen in Stellung 2 zu erwarten (vgl. Tab. 11). Da alle vier Chinone Bindungen mit niedriger *ortho*-Lokalisierungsenergie besitzen, ist auch mit Additionsreaktionen zu rechnen (vgl. Tab. 13).

Mit dem Pyren und seinen Derivaten beschäftigten sich vor allem VOLLMANN und Mitarb.<sup>47)</sup>, wobei sie auch das Pyren-3,8-chinon (XVII) untersuchten. Seine

<sup>46)</sup> H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL & H. STREECK, Liebigs Ann. Chem. 531, 56, 136 (1937).

<sup>47)</sup> H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL & H. STREECK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1-159 (1937);

<sup>47a)</sup> l. c., 22, 94; <sup>47b)</sup> l. c., 24, 98; <sup>47c)</sup> l. c., 10, 79.

Tabelle 11. Lokalisierungsenergien von 3,8- (XVII) und 1,8-Pyrenchinon (XVIII) und von 3,9- (XIX) und 3,10-Perylenchinon (XX)

| Verb. | Ort  | $\Delta q_0$ | $\Delta E_A/\beta$ | $\Delta E_R/\beta$ | $\Delta E_K/\beta$ |
|-------|------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| XVII  | 1, 4 | 0,333        | 1,102              | 1,634              | 2,165              |
|       | 2    | 0,177        | 0,905              | 1,188              | 1,471              |
|       | 5    | 0,273        | 1,039              | 1,476              | 1,915              |
| XVIII | 2    | 0,158        | 0,871              | 1,124              | 1,377              |
|       | 3, 9 | 0,333        | 1,102              | 1,634              | 2,165              |
|       | 4    | 0,273        | 1,039              | 1,476              | 1,915              |
| XIX   | 1    | 0,333        | 1,102              | 1,634              | 2,165              |
|       | 2    | 0,200        | 0,524              | 0,844              | 1,164              |
|       | 4    | 0,362        | 0,783              | 1,362              | 1,941              |
|       | 5    | 0,170        | 1,280              | 1,552              | 1,824              |
|       | 6    | 0,294        | 0,758              | 1,228              | 1,698              |
| XX    | 1    | 0,333        | 1,102              | 1,634              | 2,165              |
|       | 2    | 0,200        | 0,734              | 1,054              | 1,374              |
|       | 4    | 0,267        | 1,399              | 1,826              | 2,253              |
|       | 5    | 0,138        | 1,535              | 1,756              | 1,977              |
|       | 6    | 0,123        | 1,493              | 1,690              | 1,887              |

Tabelle 12. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Chinone XVII–XX

| Verb. | Ort | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{O \beta}$ | $\Delta E_{OK}/\beta$ | $\Delta q_c$ | Ort         |
|-------|-----|--------------|----------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| XVII  | 3   | 0,222        | 0,943                | 1,298                 | 0,111        | 1, 4, 7, 10 |
| XVIII | 1   | 0,222        | 0,943                | 1,298                 | 0,111        | 3, 4, 7, 10 |
| XIX   | 3   | 0,182        | 0,758                | 1,049                 | 0,162        | 8           |
|       |     |              |                      |                       | 0,112        | 4, 6        |
|       |     |              |                      |                       | 0,072        | 1           |
|       |     |              |                      |                       | 0,040        | 11          |
| XX    | 3   | 0,182        | 0,998                | 1,289                 | 0,162        | 11          |
|       |     |              |                      |                       | 0,112        | 1           |
|       |     |              |                      |                       | 0,072        | 4, 6        |
|       |     |              |                      |                       | 0,040        | 8           |

Tabelle 13. ortho-Lokalisierungsenergien der Chinone XVII–XX

| Verb. | Ort        | $o\text{-LE}/\beta$ |
|-------|------------|---------------------|
| XVII  | 1–2, 6–7   | 1,111               |
|       | 4–5, 9–10  | 2,590               |
| XVIII | 2–3, 6–7   | 1,378               |
|       | 4–5        | 2,460               |
|       | 9–10       | 2,720               |
| XIX   | 1–2, 7–8   | 1,239               |
|       | 4–5, 10–11 | 2,548               |
|       | 5–6, 11–12 | 1,738               |
| XX    | 1–2, 11–12 | 1,345               |
|       | 4–5, 8–9   | 2,864               |
|       | 5–6, 7–8   | 2,412               |

Nitrierung gibt ein Mononitroderivat, wobei die Nitrogruppe in Stellung 2 oder 1 eintritt<sup>47a</sup>). Bei der Chlorierung in der Kälte wird Chlor an der 1,2- und 6,7-Bindung addiert, in der Wärme bildet sich das 2,7-Dichlorchinon und bei energischer Chlorierung das 1,2,6,7-Tetrachlorchinon<sup>47b</sup>). Die Substituierbarkeit in der Stellung 2 (7) und die Additionsreaktionen stimmen mit der Berechnung gut überein. Über die elektrophile Substitution am Pyren-1,8-chinon und an den Perylenchinonen liegen keine Angaben vor.

Über *nucleophile Reaktionen* ist ebenfalls wenig bekannt. Sowohl das 3,8- als auch das 1,8-Pyrenchinon reagieren beim Erwärmen mit Alkalien unter Luftausschluss, wobei das Chinon teilweise in ein Hydroxyderivat und teilweise ins Hydrochinon übergeführt wird<sup>47c</sup>). Mit primären Aminen wurde keine Umsetzung beobachtet. Die leichte Hydroxylierbarkeit stimmt mit der Berechnung überein. Das 3,10-Perylenchinon gibt bei der direkten Hydroxylierung sowie bei der Umsetzung mit Aminen in Pyridinlösung das entsprechende 1-Derivat<sup>48</sup>). Dies steht im Gegensatz zur Berechnung, nach welcher die Stellung 2 den niedrigsten  $\Delta E_A$ -Wert besitzt.

Es kann sich hier um einen sterischen Effekt handeln, wobei unter Umständen die Solvation des Sauerstoffatoms eine gewisse Rolle spielt. Andererseits ist es möglich, dass bei diesen nucleophilen Umsetzungen ein Gleichgewicht zwischen Aminierung und Entaminierung besteht, wobei die Entaminierung natürlich durch eine niedrige Lokalisierungsenergie ebenso begünstigt wird wie die Aminierung selber. Damit würde ein ähnlicher Fall wie bei den Sulfonierungsreaktionen vorliegen, bei denen die Sulfogruppe sehr oft in der Stellung mit der zweit- oder drittniedrigsten Lokalisierungsenergie vorgefunden wird, da sie von den anderen Stellungen infolge des Desulfonierungsprozesses wieder verdrängt wurde, worauf schon bei der Besprechung des Benzanthrone hingewiesen wurde.

Eine *säurekatalysierte nucleophile Reaktion* wie die THIELE-Acetylierung scheint bei den Perylenchinonen nicht ausgeschlossen, während bei den Pyrenchinonen die auftretende formell positive Lösung verhältnismässig niedrig ist (vgl. Tab. 12).

Infolge der niedrigen *ortho*-Lokalisierungsenergien verschiedener Bindungen (vgl. Tab. 13) sind bei allen vier Chinonen *Additionsreaktionen* an den entsprechenden Bindungen zu erwarten, wie sie beim Pyren-3,8-chinon auch festgestellt wurden<sup>47b</sup>). Eine Epoxylierung dürfte bei allen vier Chinonen möglich sein, ist aber bisher nicht beschrieben worden.

Beim sauren *oxydativen Abbau* entsteht aus dem 3,9-Perylenchinon (XIX) die Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure<sup>49</sup>); die Spaltung tritt demnach an der 1,2- und der 7,8-Bindung ein, die den niedrigsten *o-LE*-Wert besitzen. Das 3,10-Perylenchinon (XX) wird bei der sauren Oxydation zwischen den Stellungen 1 und 3 aufgespalten, wobei der angegriffene Ring zum nächst niedrigeren Anhydrid abgebaut wird<sup>50</sup>). Dies steht in Übereinstimmung mit dem niedrigen  $\Delta E_k$ -Wert der 2-Stellung und der ebenfalls sehr niedrigen *ortho*-Lokalisierungsenergie der 1,2-Bindung.

### V. *Cis*- und *trans*-Dibenzpyrenchinon, Pyranthron und *amphi*-Isopyranthron

Die Lokalisierungsenergien von *cis*- (XXI) und *trans*-Dibenzpyrenchinon (XXII), Pyranthron (XXIII) und *amphi*-Isopyranthron (XXIV) sind in den Tabellen 14–16 zusammengestellt, wobei die reaktionsfähigsten Werte hervorgehoben wurden.

Über die *elektrophile Substitution* der vier genannten Chinone liegen nur dürftige Angaben vor. Das *cis*-Dibenzpyrenchinon (XXI) gibt bei der Bromierung ein Dibrom-

<sup>48</sup>) B. R. BROWN & A. R. TODD, J. chem. Soc. 1954, 1280.

<sup>49</sup>) A. ZINKE & R. WENGER, Mh. Chem. 55, 52 (1930).

<sup>50</sup>) A. ZINKE & R. WENGER, Mh. Chem. 56, 143 (1930).

derivat, das früher als Küpenfarbstoff im Handel war, doch wurde die Stellung der Halogenatome nicht bekanntgegeben<sup>51</sup>). Über die Halogenierung des *trans*-Dibenzpyrenchinon (XXII) liegen zwar einige Angaben vor<sup>52</sup>), doch sind diese nicht sehr zuverlässig, da die Struktur der entstandenen Halogenderivate nicht eindeutig abgeklärt, sondern oft nur mit der Veränderung der Farbnuance begründet wurde.

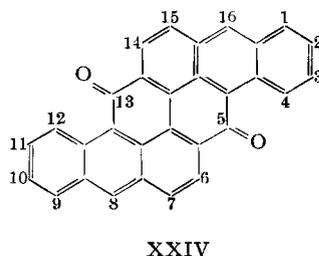
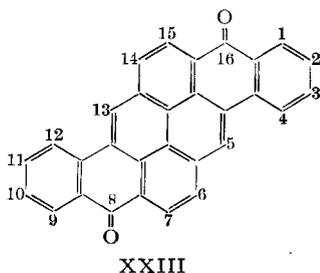
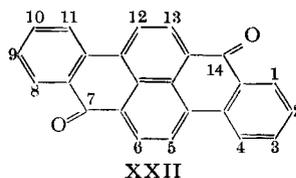
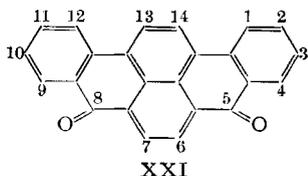


Tabelle 14. Lokalisierungsenergien von *cis*- (XXI) und *trans*-Dibenzpyrenchinon (XXII), Pyranthron (XXIII) und amph-Isopyranthron (XXIV)

| Verb. | Ort | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{A \beta}$ | $\Delta R_{R \beta}$ | $\Delta E_{K \beta}$ |
|-------|-----|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| XXI   | 1,3 | 0,047        | 1,755                | 1,830                | 1,905                |
|       | 2,4 | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 6   | 0,263        | 1,322                | 1,742                | 2,162                |
|       | 14  | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
| XXII  | 1,3 | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 2,4 | 0,075        | 1,736                | 1,856                | 1,976                |
|       | 5   | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
|       | 6   | 0,263        | 1,322                | 1,742                | 2,162                |
| XXIII | 1,3 | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 2,4 | 0,037        | 1,805                | 1,864                | 1,923                |
|       | 5   | 0,178        | 1,017                | 1,302                | 1,587                |
|       | 6   | 0,127        | 1,139                | 1,342                | 1,545                |
|       | 7   | 0,181        | 1,772                | 2,062                | 2,352                |
| XXIV  | 1   | 0,120        | 1,236                | 1,428                | 1,620                |
|       | 2,6 | 0,027        | 1,817                | 1,860                | 1,903                |
|       | 3   | 0,162        | 1,395                | 1,654                | 1,913                |
|       | 4   | 0,019        | 1,524                | 1,554                | 1,584                |
|       | 7   | 0,182        | 0,845                | 1,135                | 1,427                |
|       | 8   | 0,246        | 0,626                | 1,020                | 1,414                |

<sup>51</sup>) K. VENKATARAMAN, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. II, S. 956, New York 1952.

<sup>52</sup>) M. A. KUNZ, Bull. Soc. ind. Mulhouse 100, 30 (1934).

Tabelle 15. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien der Chinone XXI–XXIV

| Verb. | Ort | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{O \beta}$ | $\Delta E_{OK \beta}$ | $A_{QC}$ | Ort       |
|-------|-----|--------------|----------------------|-----------------------|----------|-----------|
| XXI   | 5   | 0,134        | 1,256                | 1,470                 | 0,137    | 6         |
|       |     |              |                      |                       | 0,088    | 14        |
|       |     |              |                      |                       | 0,049    | 2, 4      |
|       |     |              |                      |                       | 0,022    | 10, 12    |
| XXII  | 7   | 0,114        | 1,245                | 1,428                 | 0,134    | 6         |
|       |     |              |                      |                       | 0,086    | 12        |
|       |     |              |                      |                       | 0,048    | 8, 10     |
|       |     |              |                      |                       | 0,034    | 2, 4      |
| XXIII | 8   | 0,095        | 1,182                | 1,334                 | 0,147    | 13        |
|       |     |              |                      |                       | 0,098    | 14        |
|       |     |              |                      |                       | 0,059    | 7         |
|       |     |              |                      |                       | 0,044    | 9, 11     |
|       |     |              |                      |                       | 0,015    | 2, 4      |
| XXIV  | 5   | 0,136        | 0,942                | 1,160                 | 0,210    | 16        |
|       |     |              |                      |                       | 0,125    | 15        |
|       |     |              |                      |                       | 0,053    | 1, 3      |
|       |     |              |                      |                       | 0,007    | 6, 10, 12 |
|       |     |              |                      |                       |          |           |

Tabelle 16. ortho-Lokalisierungsenergien der Chinone XXI–XXIV

| Verb. | Ort           | $o-LE \beta$ |
|-------|---------------|--------------|
| XI    | 1–2, 2–3, 3–4 | 2,978        |
|       | 6–7           | 2,900        |
|       | 13–14         | 2,773        |
| XXII  | 1–2, 2–3, 3–4 | 2,996        |
|       | 5–6           | 2,837        |
| XXIII | 1–2, 2–3, 3–4 | 3,002        |
|       | 6–7           | 2,554        |
| XXIV  | 1–2           | 2,055        |
|       | 2–3           | 3,075        |
|       | 3–4           | 2,005        |
|       | 6–7           | 1,873        |

So soll die Bromierung in Chlorsulfonsäure und die Chlorierung in organischen Lösungsmitteln, beide mit Jod als Katalysator, zum 2,9-Dihalogenderivat, die Bromierung in Oleum in Abwesenheit eines Katalysators dagegen zum 3,10-Dibromderivat führen. Aus der Tabelle 14 geht demgegenüber hervor, dass die Stellung 5 (12) die niedrigste, die Stellungen 2 (9) und 4 (11) die zweitniedrigste Lokalisierungsenergie für elektrophilen Angriff aufweisen, wobei in der Stellung 4 (11) und 5 (12) analog wie beim Benzanthron eine sterische Hinderung auftreten dürfte.

Das Pyranthron (XXIII) und sein Dibromderivat sind wichtige Küpenfarbstoffe; ein Tetrabromderivat dient als Zwischenprodukt zu solchen. Die Stellung der Bromatome wird einerseits mit 4 und 12 im Dibromderivat und mit 4, 7, 12 und 15 im Tetrabromderivat angegeben<sup>53)</sup>, von anderer Seite dagegen offen gelassen<sup>54)</sup>. Nach den Berechnungen besitzt die Stellung 6 (14) die niedrigste Lokalisierungsenergie für elektrophile Substitution, gefolgt von der Stellung 5 (13) mit der zweitniedrigsten.

<sup>53)</sup> FIAT Final Report 1313, Vol. II, 113. Vgl. M. R. Fox, J. Soc. Dyers & Colourists 65, 518 (1949).

<sup>54)</sup> ULLMANN, *l. c.*<sup>33)</sup>, S. 716.

Das *amphi*-Isopyranthron (XXIV) hat keine technische Bedeutung. Angaben über elektrophile Substitutionen liegen keine vor.

Von *nucleophilen Reaktionen* wurde lediglich die direkte Hydroxylierung untersucht. Aus dem *trans*-Dibenzpyrenchinon (XXII) entsteht dabei ein Hydroxyderivat unbekannter Struktur in geringer Menge<sup>55)</sup>, aus dem Pyranthron (XXIII) bildet sich das 5,13-Dihydroxyderivat<sup>56)</sup> und aus dem *amphi*-Isopyranthron (XXIV) das 8,16-Dihydroxyderivat, wobei die Reaktion wesentlich leichter eintritt als beim Pyranthron<sup>56)</sup>. Die beiden letztgenannten Beobachtungen stimmen vorzüglich mit den berechneten  $\Delta E_A$ -Werten überein (vgl. Tab. 14).

Einer *säurekatalysierten nucleophilen Reaktion* wie der THIELE-Acetylierung dürfte das *amphi*-Isopyranthron (XXIV) in Stellung 16 zugänglich sein (vgl. Tab. 15).

*Additionsreaktionen* sind nicht zu erwarten, da die *o-LE*-Werte hoch sind. Eine Ausnahme macht die 6,7-Bindung des *amphi*-Isopyranthrons; die Bildung eines Epoxides ist infolge ihres hohen *o-LE*-Wertes aber wenig wahrscheinlich (vgl. Tab. 16).

Beim sauren *oxydativen Abbau* entsteht aus dem *cis*-Dibenzpyrenchinon (XXI) das Pentaphendichinon<sup>57)</sup>. Der Angriff erfolgt somit an der 13,14-Bindung, die die niedrigste *ortho*-Lokalisierungsenergie besitzt.

## VI. Dibenzanthron und Isodibenzanthron

Die Lokalisierungsenergien von Dibenzanthron (Violanthron, XXV) und Isodibenzanthron (Isoviolanthron, XXVI) sind in den Tabellen 17–19 zusammengestellt.

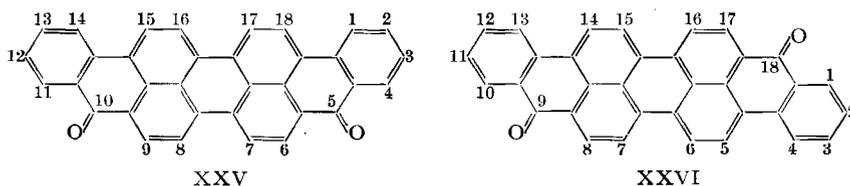


Tabelle 17. Lokalisierungsenergien von Dibenzanthron (XXV) und Isodibenzanthron (XXVI)

| Verb. | Ort  | $\Delta q_0$ | $\Delta E_{A \beta}$ | $\Delta E_{R \beta}$ | $\Delta E_{K \beta}$ |
|-------|------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| XXV   | 1, 3 | 0,045        | 1,594                | 1,666                | 1,738                |
|       | 2, 4 | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 6    | 0,263        | 1,322                | 1,742                | 2,162                |
|       | 7    | 0,128        | 1,095                | 1,300                | 1,505                |
|       | 16   | 0,108        | 1,117                | 1,290                | 1,463                |
|       | 18   | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
| XXVI  | 1, 3 | 0,143        | 1,907                | 2,136                | 2,365                |
|       | 2, 4 | 0,053        | 1,593                | 1,676                | 1,759                |
|       | 5    | 0,154        | 1,418                | 1,664                | 1,910                |
|       | 6    | 0,128        | 1,095                | 1,300                | 1,505                |
|       | 7    | 0,108        | 1,117                | 1,290                | 1,463                |
|       | 8    | 0,263        | 1,322                | 1,742                | 2,162                |

<sup>55)</sup> A. J. BACKHOUSE & W. BRADLEY, J. chem. Soc. 1955, 849; vgl. W. BRADLEY, *ibid.* 1948, 1175.

<sup>56)</sup> A. J. BACKHOUSE & W. BRADLEY, J. chem. Soc. 1954, 4506.

<sup>57)</sup> R. SCHOLL & A. NEUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 124 (1922).

Tabelle 18. Sauerstoff-Lokalisierungsenergien von Dibenzanthron (XXV) und Isodibenzanthron (XXVI)

| Verb. | Ort | $A_{q0}$ | $E_{O \beta}$ | $E_{OK \beta}$ | $A_{qc}$ | Ort    |
|-------|-----|----------|---------------|----------------|----------|--------|
| XXV   | 5   | 0,088    | 1,043         | 1,184          | 0,095    | 6      |
|       |     |          |               |                | 0,082    | 8      |
|       |     |          |               |                | 0,071    | 16     |
|       |     |          |               |                | 0,060    | 18     |
|       |     |          |               |                | 0,034    | 2, 4   |
|       |     |          |               |                | 0,018    | 12, 14 |
| XXVI  | 9   | 0,084    | 1,042         | 1,176          | 0,094    | 8      |
|       |     |          |               |                | 0,082    | 6      |
|       |     |          |               |                | 0,071    | 16     |
|       |     |          |               |                | 0,060    | 14     |
|       |     |          |               |                | 0,034    | 10, 12 |
|       |     |          |               |                | 0,021    | 2, 4   |

Tabelle 19. ortho-Lokalisierungsenergien von Dibenzanthron (XXV) und Isodibenzanthron (XXVI)

| Verb. | Bindung       | $o-LE \beta$ |
|-------|---------------|--------------|
| XXV   | 1-2, 2-3, 3-4 | 2,857        |
|       | 6-7           | 2,536        |
|       | 17-18         | 2,461        |
| XXVI  | 1-2, 2-3, 3-4 | 2,862        |
|       | 5-6           | 2,471        |
|       | 7-8           | 2,525        |

Das Dibenzanthron (XXV) und mehrere Derivate sind wichtige Küpenfarbstoffe. Das Isodibenzanthron (XXVI) hat als Farbstoff keine Bedeutung, wohl aber einige Halogenderivate. Infolge ihrer technischen Bedeutung wurden mit beiden Chinonen zahlreiche Umsetzungen vorgenommen, über den Eintrittsort der Substituenten besteht jedoch nur in wenigen Fällen Klarheit. Einige Autoren versuchten, das Verhalten der beiden Chinone bei der Substitution abzuklären; ihre Befunde widersprechen sich indessen teilweise.

Die *elektrophile Substitution* sollte nach der Berechnung beim Dibenzanthron (XXV) zuerst in Stellung 16 (17) und nachher gegebenenfalls in Stellung 7 (8), beim Isobenzanthron zuerst in Stellung 7 (16) und nachher gegebenenfalls in Stellung 6 (15) eintreten (vgl. Tab. 17).

Bei der Nitrierung des Dibenzanthrons treten zwei Nitrogruppen ein, deren Stellung umstritten ist. Reduktion führt zu einem als Küpenfarbstoff benützten Diaminoderivat<sup>58)</sup>. MAKI *et al.*<sup>59)</sup> geben auf Grund eines nicht immer sehr klaren Abbaues als Struktur diejenige des 16,17-Derivates an, wie dies nach den Berechnungen auch zu

<sup>58)</sup> ULLMANN, *l. c.*<sup>38)</sup>, S. 721. Vgl. K. VENKATARAMAN, *l. c.*<sup>51)</sup>, S. 966; T. MAKI & Y. NAGAI, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1872 (1937).

<sup>59)</sup> T. MAKI, Y. NAGAI & HAYASHI, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 38, 710B (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 470.

erwarten wäre. BENNETT *et al.*<sup>60)</sup> bestritten diese Angabe und behaupteten, es handle sich um ein 3,12-Derivat. Indessen konnten VENKATARAMAN *et al.*<sup>61)</sup> durch eine anderweitige Synthese des 3,12-Diaminodibenzanthrons die Angaben von BENNETT bezüglich der Stellung der Aminogruppen widerlegen.

Die Chlorierung in Nitrobenzol liefert ein Dichlordibenzanthron, welches von FOX<sup>62)</sup> als das 16,17-Derivat angesehen wird, was auch mit den berechneten  $\Delta E_K$ -Werten übereinstimmt.

Andererseits behaupten MAKI & AOYAMA, durch direkte Chlorierung in Eisessig wie auch mittels Sulfurylchlorid in Nitrobenzol das 15,18-Dichlordibenzanthron erhalten zu haben<sup>63)</sup>. Nach denselben Autoren wird bei der Bromierung in konzentrierter Schwefelsäure mit Jod als Katalysator vorwiegend 1,14-Dibromdibenzanthron erhalten<sup>64)</sup>. Die beiden Dihalogenderivate wurden in die entsprechenden Dimethoxy- und Diamino-Derivate übergeführt und mit anderweitig hergestellten Diamino- und Dimethoxy-Derivaten verglichen<sup>63)64)</sup>. Als Identitätskriterium und zur Abklärung der Stellung der eingetretenen Substituenten stützten sich MAKI und Mitarbeiter vorwiegend auf den Farbton der erhaltenen Verbindungen, deren Küpenfarbe und deren Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Es wurden jedoch keine Vergleichsspektren aufgenommen, und ein Konstitutionsbeweis durch stufenweisen Abbau fand nicht statt.

Es sei deshalb in diesem Zusammenhang auf die Beobachtung von BRADLEY<sup>40)</sup> verwiesen, wonach sowohl das 2,8- als auch das 4,10-Dibromanthanthron beim Austausch des Halogens gegen Hydroxylgruppen mittels Alkali vorwiegend das 3,9-Dihydroxyanthanthron liefern. Eine derartige Umgruppierung erfolgt möglicherweise auch bei anderen Chinonen, so dass bei dem von MAKI und Mitarbeiter vorgenommenen Austausch der Halogenatome gegen Methoxy- und Amino-Gruppen eine gleichzeitige Änderung des Substitutionsortes nicht auszuschliessen ist. Bezüglich des direkten Vergleichs der Farbtöne der verschiedenen Verbindungen sei schliesslich festgestellt, dass nach neueren Erfahrungen an Pigmentfarbstoffen die kristalline Struktur und Teilchengrösse eines Farbpulvers den Farbton derart beeinflusst, dass ein Rückschluss auf die Identität oder Nicht-Identität zweier Verbindungen auf dieser Basis kaum mehr zu rechtfertigen ist.

Mit Sicherheit steht fest, dass Dibenzanthron mit Mangandioxid in konzentrierter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur zum 16,17-Chinon oxydiert wird, was mit der Berechnung für elektrophilen Angriff übereinstimmt. Das Chinon lässt sich durch Reduktion und Methylierung in das bekannte «Caledon Jade Green» überführen, dessen Konstitution durch anderweitige Synthese sichergestellt wurde<sup>65)</sup>.

Das Isobenzanthron (XXVI) gibt bei der Bromierung in Chlorsulfonsäure mit Jod als Katalysator ein zwei- bis dreifach bromiertes Produkt, welches als 6,15-Derivat angesehen wird<sup>62)66)</sup>. MAKI & NAGAI<sup>67)</sup> geben an, bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid das 5,14-Dichlor-, bei der Nitrierung dagegen das 6,15-Dinitro-isoviolanthron erhalten zu haben. Nach der Berechnung besitzt die Stellung 7 (16) den niedrigsten  $\Delta E_K$ -Wert. Bei milder saurer Oxydation entsteht ein Isodibenzanthrochinon, das als 6,15-Chinon angesehen wird<sup>62)68)</sup>.

<sup>60)</sup> D. J. BENNETT, R. R. PRITCHARD & J. L. SIMONSEN, *J. chem. Soc.* 1943, 31.

<sup>61)</sup> P. N. PANDIT, B. D. TILAK & K. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* 32A, 39 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 6179 g (1951).

<sup>62)</sup> M. R. FOX, *J. Soc. Dyers & Colourists* 65, 520 (1949).

<sup>63)</sup> T. MAKI & T. AOYAMA, *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* 37, 219B (1934); 38, 636 B (1935); *Chem. Zbl.* 1934 II, 1301; 1936 II, 469.

<sup>64)</sup> T. MAKI & A. KIKUCHI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 71, 2031 (1938).

<sup>65)</sup> K. VENKATARAMAN, *l. c.*<sup>61)</sup>, S. 969.

<sup>66)</sup> FIAT Final Report 7373, Vol. II, 170.

<sup>67)</sup> T. MAKI & Y. NAGAI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 70, 1867, 1872 (1937).

<sup>68)</sup> Vgl. DRP 442511 (1927); FP 607135 (1926), *Chem. Zbl.* 1927 I, 1229.

Über *nucleophile Reaktionen* ist noch weniger bekannt. Wie BRADLEY<sup>41)</sup> feststellte, erfolgt beim Dibenzanthron mit Natriumamid in Dimethylanilin unter Bedingungen, bei denen Benzanthron aminiert wird, noch keine Reaktion, obschon eine solche nach den Berechnungen leichter eintreten sollte (vgl. Tab. 17). Über das Verhalten des Isodibenzanthrons liegen keine Angaben vor.

Nach der Berechnung weist das Dibenzanthron in Stellung 7 (8) den niedrigsten  $\Delta E_A$ -Wert auf, gefolgt von der Stellung 16 (17); beim Isodibenzanthron sind dies die Stellungen 6 (15) bzw. 7 (16). Eine direkte Hydroxylierung dürfte nach den berechneten Werten leicht eintreten; Angaben hierüber liegen nicht vor.

*Säurekatalysierte nucleophile Umsetzungen* sind weder beim Dibenzanthron noch beim Isodibenzanthron zu erwarten, da eine Protonisierung am Sauerstoffatom nur zu verhältnismässig niedrigen formalen Ladungen an den Kohlenstoffatomen führt (vgl. Tab. 18).

Die *ortho-Lokalisierungsenergien* an beiden Chinonen sind hoch, wie aus Tabelle 19 ersichtlich ist, so dass keine Additionsreaktionen zu erwarten sind; die Bildung eines Epoxides erscheint ausgeschlossen.

Beim sauren *oxydativen Abbau* entsteht aus dem Isodibenzanthron das 1,2; 5,6-Diphtaloyl-anthrachinon<sup>69)</sup>, wobei also die Kohlenstoffatome 5,6,14 und 15 eliminiert werden. Nach den Berechnungen weist die 5,6- bzw. 14,15-Bindung den niedrigsten *o-LE*-Wert auf.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Lokalisierungsenergien verschiedener mehrkerniger Chinone wurden nach dem in der ersten Mitteilung besprochenen Verfahren berechnet und als Grundlage zur Diskussion ihrer Reaktivität benützt.

2. Die theoretisch zu erwartende Reaktionsfähigkeit zeigt in den meisten Fällen, in denen zuverlässige experimentelle Angaben vorliegen, eine vorzügliche Übereinstimmung mit diesen. Eine Ausnahme wurde bei der nucleophilen Substitution des 3,10-Perylenchinons festgestellt. Infolge des Fehlens experimenteller Unterlagen über den Reaktionsablauf war es indessen nicht möglich, die beobachtete Unstimmigkeit eingehend zu diskutieren.

3. Es zeigte sich, dass ein für elektrophile und nucleophile Substitutionen einheitlicher Korrekturfaktor  $\delta\alpha_n = 1,6\beta$ , mit dem der Unterschied zwischen den COULOMB-Integralen von Sauerstoff und Kohlenstoff kompensiert wurde, im allgemeinen genügt. Im Falle des Anthanthrons, Benzanthrons und Naphtanthrons könnte durch eine Differenzierung des Faktors  $\delta\alpha_n$  nach Reaktionstyp eine auch quantitativ bessere Übereinstimmung zwischen der berechneten Reaktionsfähigkeit und dem experimentell ermittelten Verhalten erzielt werden.

4. Über einige Derivate verschiedener Chinone, so der Dibenzpyrenchinone, des Pyranthrons und des Violanthrons liegen nur wenig fundierte oder sich widersprechende Angaben vor, die mit der berechneten Reaktionsfähigkeit oft wenig übereinstimmen. Eine Überprüfung derartiger Angaben drängt sich auf.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule  
Zürich

<sup>69)</sup> R. SCHOTT & K. H. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 2550 (1928).