

## 19. Zur Kenntnis der BOHN-SCHMIDT'schen Reaktion

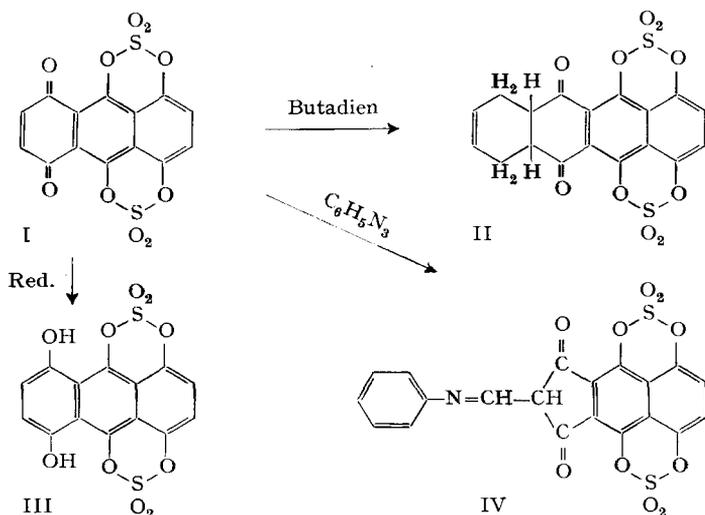
2. Mitteilung

## Reaktionen des Bis-sulfuryldioxy-(1,9;4,10)-anthracenchinons-(5,8)

von J. Winkler<sup>1)</sup> und W. Jenny

(5. XII. 64)

In einer ersten Mitteilung [1] haben wir unter anderem die Isolierung von Bis-sulfuryldioxy-(1,9;4,10)-anthracenchinon-(5,8) (I) aus der Oleumschmelze von 1,4,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon beschrieben. Die Struktur I wurde durch UV-, IR-, NMR- und Massen-Spektren bestätigt. Einige für 1,4-Chinone typische Reaktionen wurden mit I durchgeführt (vgl. Formelschema).



*Dien-Addition.* Bei der Umsetzung des gelben Chinons I mit einem grossen Überschuss an Butadien wird wie bei  $\alpha$ -Naphthochinon ein Monoadditionsprodukt erhalten, welches nach Kristallisation eine in weissen Nadeln anfallende Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2$  (II) ergab. Das IR.-Spektrum (Nujol) zeigt bei  $5,85 \mu$  ( $1709 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $6,10 \mu$  ( $1639 \text{ cm}^{-1}$ ) die Absorptionen der Carbonyl- und C=C-Streckschwingungen, ferner eine Bande der Schwingung der aromatischen Ringe bei  $6,26 \mu$  ( $1597 \text{ cm}^{-1}$ ). Bemerkenswert ist die Stabilität der S-haltigen Ringe bei der unter energischen Bedingungen durchgeführten DIELS-ALDER-Reaktion.

Die Umsetzung von I mit Dienen bildet einen neuen Weg in die Tetracenreihe.

*Reduktion.* Durch Zinkstaub/Eisessig wird I zu einem Produkt  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$  (III) reduziert, das im IR. in Nujol eine Absorption bei  $2,78 \mu$  ( $3597 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, die der OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation J. WINKLER, Universität Bern.

*Umsetzung mit Phenylazid.* Die Umsetzung von I mit einem grossen Überschuss an Phenylazid führte zum Bis-sulfuryldioxy-benzindandion-anil IV ( $C_{20}H_9O_{10}NS_2$ ). Das IR.-Spektrum (Nujol) ist mit der Struktur IV gut vereinbar. Die Resonanzaufspaltung zufolge Kopplung von Oszillatoren führt hier zu zwei Carbonyl-Streckschwingungen bei  $5,83 \mu$  ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $5,95 \mu$  ( $1681 \text{ cm}^{-1}$ ). Die C=N- und C=C-Streckschwingungen absorbieren bei  $6,15 \mu$  ( $1626 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $6,32 \mu$  ( $1582 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das aus  $\alpha$ -Naphthochinon analog erhaltene Indandion-(1,3)-aldehyd-(2)-anil [2] zeigt im IR.-Spektrum (Nujol) eine sehr ähnliche Lage der Absorptionsbanden: bei  $5,88 \mu$  ( $1701 \text{ cm}^{-1}$ ) und Schulter bei ca.  $6,0 \mu$  ( $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) die zwei Carbonyl-Streckschwingungen; die Banden  $6,11 \mu$  ( $1637 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $6,29 \mu$  ( $1590 \text{ cm}^{-1}$ ) entsprechen den C=N- und C=C-Streckschwingungen.

*Einwirkung von Oleum.* Von besonderem Interesse war die Reaktion von I unter BOHN-SCHMIDT'schen Bedingungen. I ergab mit Oleum ein braunrotes Produkt, welches sich nach Hochvakuumsublimation als aus drei Komponenten bestehend erwies.

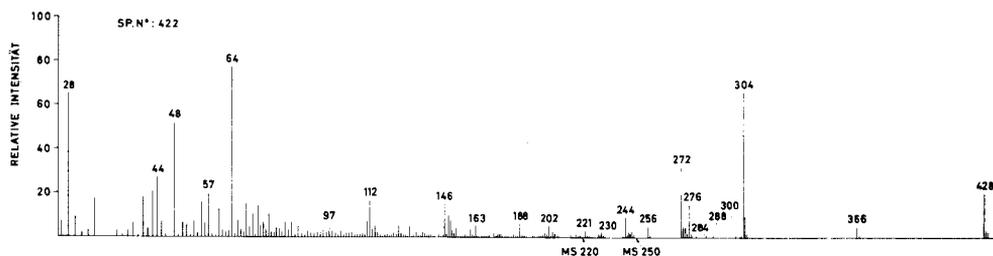


Fig. 1. Massenspektrum des durch Einwirkung von Oleum auf I erhaltenen Gemisches

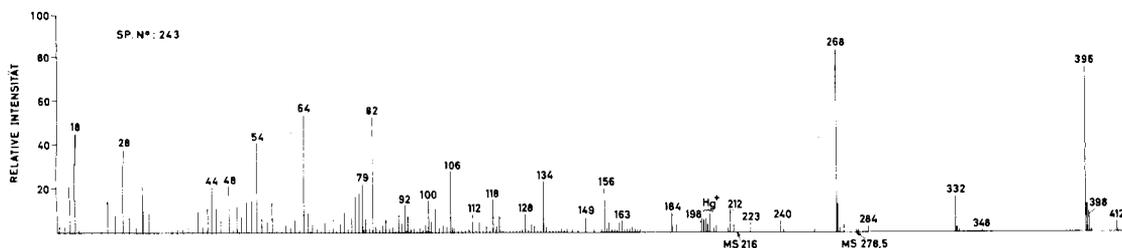
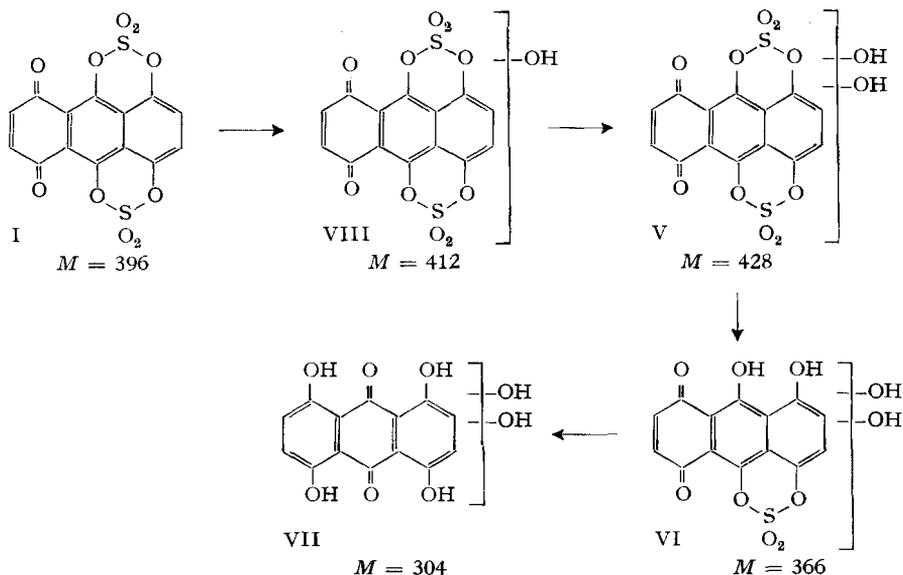


Fig. 2. Massenspektrum des Chinons I

Das Massenspektrum des Gemisches (Fig. 1) zeigt im oberen Massenbereich Ionen bei  $m/e$  428 (2 S-Atome enthaltend),  $m/e$  366 (1 S-Atom enthaltend) und  $m/e$  304 (ohne S). Da Bruchstücke von 62 ME mit einem S-Atom bei diesen Substanzen nicht zu erwarten sind, muss es sich um ein Gemisch von drei Komponenten mit den Molekulargewichten 428, 366 und 304 handeln. Molekulargewichte, durchschnittlicher Schwefelgehalt der Probe und Farbe der Komponenten stehen in Einklang mit den Strukturen V, VI und VII. Laut Massenspektrum des Chinons I (Fig. 2), welches in der ersten Mitteilung [1] diskutiert wurde, enthielt das untersuchte Präparat eine Begleitsubstanz mit dem Molekulargewicht 412 (2 S-Atome enthaltend). Wir nehmen an, dass ein Monohydroxyderivat VIII vorliegt. Das Fehlen der Molekeln VIII ( $M = 412$ ) und I ( $M = 396$ ) im Massenspektrum des aus I mit Oleum erhaltenen Gemisches

(Fig. 1) könnte darauf beruhen, dass bei den angewandten Reaktionsbedingungen nicht nur das Monohydroxyderivat VIII weiter hydroxyliert, sondern auch die Ausgangsverbindung I vollständig dihydroxyliert wurde.

Die komplexe Reaktion von I in Oleum lässt sich damit folgendermassen formulieren:



Für das Hexahydroxyderivat VII kommen drei Isomere in Frage, von denen eines durch den folgenden Befund ausgeschlossen wird. Vicinale Hydroxylgruppen bilden in Oleum leicht cyclische Schwefelsäureester [3]. Da im Massenspektrum keine Molekeln mit mehr als zwei Schwefelatomen oberhalb  $m/e$  428 nachgewiesen wurden, können die beiden neu eingetretenen Hydroxylgruppen nicht vicinal zueinander stehen. Für VII bleiben also nur zwei Möglichkeiten, das 1,2,4,5,6,8- oder das 1,2,4,5,7,8-Hexahydroxyanthracinon. Beide sind bekannte Endprodukte der BOHN-SCHMIDT'schen Reaktion [4].

### Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden mit einem REICHERT-Smp.-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert. – Die IR.- und Massenspektren wurden in der Physikalischen Abteilung der CIBA aufgenommen. Die IR.-Spektren<sup>2)</sup> wurden mit einem PERKIN-ELMER-Instrument Mod. 221 aufgenommen. Die Massenspektren<sup>3)</sup> wurden mit einem ATLAS-Massenspektrometer CH4 mit Ofenionenquelle und SEV-Ionenauffänger aufgenommen (Elektronenenergie 70 eV). Die Proben wurden direkt in der Ionenquelle verdampft. – Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. W. PADOWETZ) der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, ausgeführt.

DIELS-ALDER-Addukt von Bis-sulfonyldioxy-(1,9; 4,10)-anthracenchinon-(5,8) (I) mit Butadien (II): 1,00 g I, 15 ml dest. Chlorbenzol, ca. 2 ml flüssiges Butadien (*puriss.* FLUKA) liess man in einem Bombenrohr 4 Std. bei 80–90°, dann 1 Std. bei 140–150° reagieren. Die ursprünglich gelbe Suspension war nach der Reaktion grenadinerot und enthielt einen weissen Bodenkörper. Suspension zur Trockne eingedampft: ca. 1,2 g. 215,4 mg zweimal aus Chloroform/*n*-Hexan kristallisiert.

<sup>2)</sup> Herrn Dr. R. F. ZÜRCHER danken wir für die Interpretation der Spektren.

<sup>3)</sup> Wir verdanken Herrn Dr. H. HÜRZELER die Diskussion der Massenspektren.

Trocknung 40 Std. bei 60–70°/0,002 Torr: 85,0 mg weisse Nadeln, Smp. ~ 240° (Zers.). Diskussion des IR.-Spektrums s. theoret. Teil.

$C_{18}H_{10}O_{10}S_2$  (450,40) Ber. C 48,00 H 2,24 S 14,24% Gef. C 47,66 H 2,04 S 14,43%

*Bis-sulfuryldioxy-(1,9; 4,10)-anthrahydrochinon-(5,8) (III)*: 116,4 mg I in 25 ml dest. CIBA-Eisessig suspendiert, mit 292 mg Zinkstaub (*p. a.* MÉRCK) 2 Std. mit Magnetrührer bei Zimmertemperatur gerührt. Die nun braunrote Suspension von Zink und Zinkacetat abfiltriert. Filtrat mit 70 ml Wasser auf 65–70° erwärmt. Nach ca. 2 Std. Stehen bei Raumtemperatur die braunen Kristalle abgesaugt; 5 Std. bei 80° im Vakuum getrocknet: 65 mg. Aus 3–4 ml dest. Chlorbenzol umkristallisiert und 21 Std. bei 90–95°/0,002 Torr getrocknet: 16,4 mg kleine dunkelbraune Nadelchen, Smp. über 280° (Zers.). Diskussion des IR.-Spektrums s. theoret. Teil.

$C_{14}H_6O_{10}S_2$  (398,3) Ber. S 16,10% Gef. S 15,86%

*Bis-sulfuryldioxy-benzindandionaldehyd-anil IV*: 419,0 mg I mit 10,0 g frisch dest. Phenylazid vermischt, unter Rühren mit Magnetrührer in einer Std. von 26° auf 101° erwärmt (Ölbadtemperatur), dann 24 Std. bei 101–102°. Die gelbe Suspension wurde braunschwarz. Nach Erkalten mit viel Äther versetzt. Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen, bis Filtrat farblos, und 3 Std. im Vakuum bei 80° getrocknet: 398,7 mg. Aus ca. 50 ml dest. *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und 17 Std. bei 80°/0,002 Torr getrocknet: 49,1 mg gelbgrüne, lange schmale Nadeln, Smp. über 295° (Zers.). Diskussion des IR.-Spektrums s. theoret. Teil.

$C_{20}H_9O_{10}NS_2$  (487,4) Ber. C 49,28 H 1,86 N 2,87% Gef. C 49,33 H 1,79 N 2,76%

*Hydroxylierung des Chinons I mit Oleum (V, VI und VII)*: 202,5 mg I in 5,0 ml 72-proz. Oleum mit Magnetrührer 19 Std. bei 36–38° gerührt. Abgekühlt und langsam unter Eiskühlung 8 ml 96-proz. chem. reine Schwefelsäure zugetropft. Auf ca. 40 g Eis ausgetragen, nach 2 Std. filtriert. Den rötlichen Niederschlag mit Wasser einige Male zentrifugiert, bis neutral. Getrocknet im Vakuum bei 90°: 165,0 mg. Aus dest. *o*-Dichlorbenzol/dest. Chlorbenzol (1:1) umkristallisiert und 18 Std. bei 85–90°/0,005 Torr getrocknet: 96,0 mg braune und dunkle Nadeln (heterogen). Analyse der Mischung: Gef. C = 39,7; H = 1,15; S = 14,1%.

Wir danken der DR. GADIENT ENGI-STIFTUNG der CIBA für die Gewährung eines Stipendiums (J. W.) sowie der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

Chemical reactions prove that the product of the reaction of oleum with 1,4,5,8-tetrahydroxy-anthraquinone is an anthracene-5,8-quinone. The product of the action of high-percent oleum on this quinone is investigated by mass spectroscopy.

Institut für organische Chemie  
der Universität Bern,  
Forschungslaboratorien  
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,  
Farbstoff-Abteilung

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitteilung: J. WINKLER & W. JENNY, *Helv.* 48, 119 (1965).
- [2] L. WOLFF, *Liebigs Ann. Chem.* 399, 278 (1913).
- [3] J. LICHTENBERGER & R. LICHTENBERGER, *Bull. Soc. chim. France* [5] 15, 1002–1012 (1948); J. LICHTENBERGER & R. KIRCHER, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 229, 1345 (1949); J. LICHTENBERGER & L. DÜRR, *Bull. Soc. chim. France* [5] 23, 664 (1956); J. LICHTENBERGER & J. HINKY, *ibid.* [5] 28, 1495 (1961).
- [4] J. HOUBEN, *Das Anthracen und die Anthrachinone*, Leipzig 1929, S. 330–331.