

Über die Umsetzung von Distickstoffpentoxyd mit Perhydroanthracen

VON WILHELM TREIBS und JÜRGEN RUNGE¹⁾

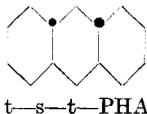
Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Distickstoffpentoxyd greift trans-syn-trans-Tetradecahydroanthracen radikalisch nicht am tertiären C-Atom an. Als primäre Reaktionsprodukte wurden vielmehr ein 9-Nitratester, ein Ketonitratester und ein Nitrokörper, als Sekundärprodukte alle 3 möglichen isomeren Monoketone samt den dazugehörigen epimeren Alkoholen isoliert.

A. J. TITOW und N. V. SCHITOW²⁾ hatten die überraschend leicht verlaufende Umsetzung reiner Kohlenwasserstoffe mit N_2O_5 zu Nitratestern und Nitroverbindungen neben wenig Oxydationsprodukten qualitativ, J. C. D. BRAND³⁾ dann auch quantitativ untersucht und einen radikalischen Ablauf festgestellt.

Da bei Temperaturen unterhalb 0 °C bevorzugt Nitratester entstehen, prüften wir die Reaktion auf präparative Verwendbarkeit. Die radikalisch verlaufende Autoxydation des Dekalins erfolgt bekanntlich am tertiären C-Atom und hat zu wichtigen Folgereaktionen geführt. In der Erwartung eines analogen Angriffs untersuchten wir zunächst die Einwirkung von N_2O_5 auf das bei der Perhydrierung von Anthracen hauptsächlich anfallende trans-syn-trans-isomere Perhydroanthracen (PHA) vom Schmp. 91,5°C.



Die Hydrierung des Anthracens nach K. FRIES und K. SCHILLING⁴⁾ sowie nach J. W. COOK, N. A. MCGINNIS und S. MITCHELL⁵⁾ verlief mit

¹⁾ Aus der Dissertation J. RUNGE, Leipzig 1960.

²⁾ A. J. TITOW u. N. V. SCHITOW, Doklady Akad. Nauk SSSR **81**, 1085 (1951).

³⁾ J. C. D. BRAND, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2703 (1955).

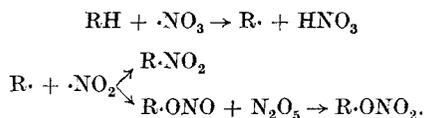
⁴⁾ K. FRIES u. K. SCHILLING, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1494 (1932).

⁵⁾ J. W. COOK, N. A. MCGINNIS u. S. MITCHELL, J. chem. Soc. (London) **1944**, 286.

Hilfe eines Nickel-Tonerdekatalysators der Leuna-Werke sauberer als mit RANEY-Nickel.

Durch Fraktionierung konnten wir neben den 3 bekannten Perhydroanthracenen⁵⁾ (c-s-t, Schmp. 39°C; c-s-c, Schmp. 61,5°C; t-s-t, Schmp. 91,5 °C) ein viertes der insgesamt 5 möglichen Isomeren vom Schmp. 124 °C abtrennen. Es dürfte mit dem von R. L. CLARKE und W. S. JOHNSON⁶⁾ kurz nach unserer Reingewinnung auf anderem Wege erhaltenen, als c-a-c-PHA bezeichneten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 122 °C identisch sein⁷⁾.

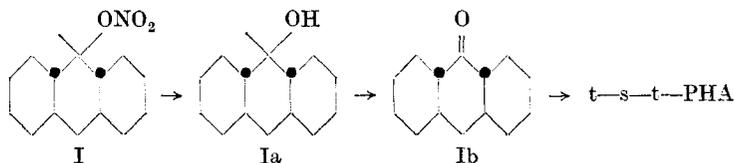
Zum vollständigen Umsatz mußten 4 Mol N₂O₅ je Mol Kohlenwasserstoff eingesetzt werden, während nach J. C. D. BRAND³⁾ 2 Mol N₂O₅ genügen sollten gemäß der Formulierung



Auch wurde die Bildung größerer Mengen von CO₂ und NO festgestellt.

Entgegen unseren Erwartungen erwiesen sich die chromatographisch unter beträchtlichen Verlusten (höher-substituierte Verbindungen?) aufgetrennten Produkte durchweg als sekundär substituiert. Rein erhalten wurden der Nitratester I, eine Nitroverbindung VIII, ein Ketonitratester IX und die in Tab. 1 in der Reihenfolge der Elution aufgeführten, erst nach Gesamt-Verseifung des Reaktionsproduktes isolierbaren Ketone und Alkohole. Die Ketone sind nach J. W. BAKER und D. M. EASTY⁸⁾ ebenfalls Verseifungsprodukte von Nitratestern.

Der Nitratester I wurde über den Alkohol Ia und das Keton Ib in den Ausgangskohlenwasserstoff zurückverwandelt und damit in seiner Konformation festgelegt. Die Stellung der funktionellen Gruppen ergab sich aus der Identifizierung von Ia mit dem Hauptprodukt der Hydrierung von Anthron-9:



⁶⁾ R. L. CLARKE u. W. S. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5706 (1959).

⁷⁾ Über die Synthese des 5. Isomeren (t-a-t, Schmp. 48,5–49,7 °C) berichtete soeben R. L. CLARKE, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 965 (1961).

⁸⁾ J. W. BAKER u. D. M. EASTY, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 1193, 1208.

Tabelle 1

	Schmp. °C	IR-Spekt. cm ⁻¹	Derivat	Schmp. °C	Oxydation	Schmp. °C	IR-Spekt. cm ⁻¹	Derivat	Schmp. °C	Derivat	Schmp. °C	CLEMENSEN- Reduktion
Keton Ib	131,5	C=O 1698 1705 f	2,4-DNPH	—	—	202	—	—	—	—	—	t—s—t
Keton II	116	C=O 1710	2,4-DNPH	—	—	219	—	—	—	—	—	t—s—t
Keton III	81	C=O 1710	2,4-DNPH	—	—	227	—	—	—	—	—	t—s—t
Alkohol IV	124,5	OH 3413 3470—3515	—	131—34	Keton Ib	—	—	—	131—34	—	—	—
Alkohol Ia	173	OH 32—3350	Phenyl- urethan	181,5	Keton Ib	210,5	—	—	181,5	2,4-DNPH	191,5	t—s—t
Alkohol V	119	OH 3280 3400	—	110—115	Keton II	—	—	—	110—115	2,4-DNPH	218	t—s—t
Alkohol VI	—	—	—	(95—100)	Keton II	—	—	—	(95—100)	2,4-DNPH	218	t—s—t
Alkohol VII	161	OH 32—3300	Phenyl- urethan	77—8	Keton III	215	—	—	77—8	2,4-DNPH	226	t—s—t

I und Ib erwiesen sich als außerordentlich reaktionsträge bei Verseifung bzw. CLEMMENSEN-Reduktion und bei der Überführung in das 2.4-Dinitrophenylhydrazon infolge der sterisch stark wirksamen H-Atome in 1- und 8-Stellung.

Die relativen Ausbeuteverhältnisse der Verbindungen in Tab. 1 entsprechen der Reihenfolge:



Die Zuordnung der zusammengehörenden (epimeren) Alkohole und Ketone geht aus der Tabelle hervor. Ein zu VII epimerer Alkohol konnte nicht isoliert werden. Die Zuordnung der Ketone II und III zu den Stellungen 1 und 2 des Ringsystems steht noch offen.

Wie Tab. 2 zeigt, bildet Ib je nach Herkunft verschiedene 2.4-Dinitrophenylhydrazone. Eine Deutung dieser Anomalie, die unsere Arbeit sehr erschwerte, ist uns zur Zeit nicht möglich. In der Literatur sind ähnliche Beobachtungen an 2.4-Dinitrophenylhydrazonen des Furfurols und von Pyrrolaldehyden beschrieben⁹⁾.

In unserem Falle geht die Identität der betreffenden Ketone eindeutig hervor

aus den Mischschmelzpunkten,

aus ihrem gleichartigen Verhalten beim Erhitzen auf dem Heizblock (Kristallumwandlungen bei 103 und 125 °C),

aus der in allen Einzelheiten vorhandenen Übereinstimmung ihrer IR-Spektren (das des wegen Substanzmangel nicht gereinigten Ketons aus IV mit eingeschlossen).

p-Nitrophenylhydrazone und Semikarbazone konnten in keinem Falle erhalten werden.

Tabelle 2

2.4-DNPH	Schmp. °C	
aus Ib / aus Anthron	191,5	mandelförmige, orangefarbige Kristalle
aus Ib nach pausch. Verseifung (Zone A*)	201—202	haarfeine, gelbe Nadeln
aus Ib der Zone C*)	214—216	gefiederte, gelbe Nadeln

*) s. exper. Teil

Das Nitroperhydroanthracen VIII unbekannter Struktur konnte weder durch Zn/Essigsäure noch durch LiAlH₄ in definierte Reduktionsprodukte überführt werden.

Der Ketonitratester IX ergab kein definiertes Dinitrophenylhydrazon und ließ sich leicht in den Ketonalkohol IXa, das Dike-

⁹⁾ N. N. „Organic Reagents for Organic Analysis“, Chadwell Heath 1950, S. 70.

ton IXb und das Monoketon IXc überführen. IXc war, auch unter drastischen Bedingungen, nach CLEMMENSEN bisher nicht reduzierbar und gab kein 2.4-Dinitrophenylhydrazon, ebensowenig IXa. Diese Reaktionsträgheit spricht für die 9-Stellung der Ketogruppe in IX analog zu Ib. Die Stellung der Nitraterstergruppe und die Konformation des Grundgerüsts sind noch unbekannt.

Neben anderen Verbindungen konnten also nach Verseifung des primären Reaktionsproduktes alle drei möglichen Ketone und, mit einer Ausnahme, die dazugehörigen Alkohole gewonnen werden. Statt der erwarteten bevorzugten Substitution an den tertiären wurde nur Substitution an den sekundären C-Atomen festgestellt, unter deutlicher Bevorzugung der 9-Stellung. Daß sterische Gründe hierfür nicht allein verantwortlich sein können, beweisen unter anderem die Photooxydation des Dekalins zum 9-Hydroperoxyd (R. CRIEGEE¹⁰) und die Nitrierung des Dekalins mit NO₂ unter anderem in 9-Stellung¹¹). Möglicherweise werden zunächst entstandene tertiäre Verbindungen durch N₂O₅ leicht weiteroxydiert, wofür der überraschend hohe Verbrauch an N₂O₅ im Gegensatz zu dem bei Cyclohexan²)³) beobachteten spricht. Bei der Oxydation des Triphenylmethans mit N₂O₅ zu Triphenylcarbinol wurde etwas Ähnliches allerdings nicht festgestellt. Eine geringe Menge Olefin im Verseifungsprodukt könnte aus tert. Nitraterster entstanden sein.

Nun haben E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL¹²) bei der Photooximierung des trans-Dekalins ebenfalls nur Substitution am sek. C-Atom gefunden, allerdings verbunden mit einem „Umklappen“ des Ring-systems in die cis-Form. Ihre Deutung, das zuerst angegriffene C-Atom 9 habe infolge Wanderung eines H-Atoms seinen Radikalzustand „transanular“ an ein sekundäres C-Atom abgegeben, halten wir m. m. auch in unserem Falle für möglich; sie könnte die bevorzugte Substitution gerade in der sonst wenig reaktiven 9-Stellung des Perhydroanthracens erklären. Daß das Grundgerüst dabei nicht verändert wurde, dürfte mit der größeren Starrheit des Systems verbunden sein. Jedoch kann das Keton IXc, das mit keinem der oben beschriebenen Ketone identisch ist, nicht der t-s-t-Konfiguration angehören.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Den Leuna-Werken „Walter Ulbricht“ danken wir für die Überlassung von Kontakten, die IR-Spektren wurden dankenswerterweise von den Herren R. BORS DORF und M. SCHOLZ angefertigt (UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena).

¹⁰) R. CRIEGEE, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 22 (1944).

¹¹) G. W. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6319 (1959).

¹²) E. MÜLLER u. U. HEUSCHKEL, Chem. Ber. **92**, 71 (1959).

Distickstoffpentoxyd: Darstellung nach G. V. CAESAR et al.¹³⁾. Kurz vor der Verwendung werden durch Behandlung der Lösung mit Ozon Reste niederer Stickoxyde beseitigt.

Hydrierung des Anthracens: 200 g Anthracen werden in 300 cm³ Cyclohexan oder Äthanol mit 10 g des Leunakontaktes Nr. 6523(Ni: Tonerde = 1:1), der ein farbloses Produkt liefert im Gegensatz zu RANEY-Nickel, in einem 2-l-Autoklaven bei Anfangsdrucken von 120 at Wasserstoff zunächst 2–4 Stunden auf 150 °C, dann 24 Stunden auf 250–300° erhitzt. Das ölige Hydrierungsprodukt, aus dem bereits wechselnde Mengen des t–s–t-Isomeren PHA kristallisieren, wird an einer 1,5 m langen, beheizten VIGREUX-Kolonnen aufgetrennt. Aus folgenden Fraktionen werden durch häufiges Fraktionieren, Kristallisieren und Abpressen bei erhöhter Temperatur die reinen Isomeren gewonnen:

1. Kp. 2mm/70–95 °C, n_D^{20} 1,4812–1,4956 (Krackprodukte und t–s–t, flüssig).
 2. Kp. 2 mm/92–103 °C, n_D^{20} 1,5000–1,5065 (t–s–t neben wenig c–s–t und c–s–c, fest).

3. Kp. 2 mm/104–108 °C, n_D^{20} bis 1,5235 (c–s–c, fest).

4. Kp. 2 mm/108–115 °C, n_D^{20} bis 1,5350 (flüssig, c–s–c, c–a–c).

5. Kp. 2 mm/118–124 °C (festes s-Oktahydranthracen).

t–s–t-PHA: Kp. 2 mm/96–97 °C; Fp. 91,5 °C, farblose rhombische Blättchen aus Äthanol, Kristallumwandlung bei 82 °C; Ausbeute 70–90%.

c–s–t-PHA⁵⁾: Fp. 38–40 °C, feine Nadeln aus Methanol; geringe Ausbeute.

c–s–c-PHA: Fp. 61,5 °C; robuste Nadeln aus Äthanol, Ausbeute 10–20%.

c–a–c-PHA⁶⁾: Fp. 124 °C, lange feine Nadeln aus Äthanol; durch Ausfrieren der Fraktion 4 und fraktioniertes Lösen in Äthanol. Weniger löslich als die übrigen Isomeren, sehr geringe Ausbeute.

Umsetzung von t–s–t-PHA mit N₂O₅: In eine Lösung von 98 g (0,91 Mol) N₂O₅ in 600 cm³ CHCl₃, die in der Kälte 5 Minuten lang mit Ozon behandelt wurde, werden bei –5 °C innerhalb von 45 Minuten 43,5 g (0,227 Mol) PHA eingetragen. Nach 3–4 Tagen bei 0 °C wird mit Wasser, wobei CO₂ und NO entweichen, dann mit wenig Bicarbonat neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. 57,5 g viskoses, angenehm riechendes Öl, das nur noch wenig PHA enthält, welches zurückbleibt, wenn man in eiskaltem Methanol löst.

Chromatographische Trennung: Das Rohprodukt wird mit Benzol/Essigester (5%) an Silikagel (Durchmesser 0,4–0,06 mm) in die Zonen A (farblos, teilweise kristallines Öl, intensive NO₃-Banden bei 1282 und 1630/cm, schwächere NO₂-Banden bei 1370 und 1550/cm, keine C=O-Bande), B (hellgelb, teilweise kristallines Öl, starke NO₃-Absorption bei 1295 und 1642/cm, schwächere NO₂-Absorption bei 1350 und 1555/cm, sehr schwache C=O-Absorption bei 1730/cm) und C (gelbes, teilweise kristallines Öl, starke NO₃-Banden bei 1282 und 1640/cm, starke NO₂-Banden bei 1335–70 und 1557/cm, C=O-Banden bei 1710 und 1725/cm, schwache OH-Banden bei 3300 und 3500/cm) aufgetrennt.

t–s–t-Perhydroanthryl-9-nitrat (I): Das Kristallinat der Zone A wird durch frakt. Sublimation aufgeteilt: bei 85–90 °C farblose Blättchen von t–s–t-PHA; bei

¹³⁾ N. S. GRÜNHUT, M. GOLDFRANK, M. L. CUSHING u. G. V. CAESAR, „Inorganic Syntheses“ Bd. III, S. 78, New York 1950.

108–110 °C farblose Nadeln von I. Aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 111 °C. NO₃-Absorption bei 1290 und 1625/cm.

C₁₄H₂₃NO₃ (253,3) ber.: C 66,37; H 9,15; N 5,53;
gef.: C 66,68; H 8,94; N 5,77.

t-s-t-Perhydroanthrol-9 (Ia) durch Verseifen von 915 mg I mit 1 g KOH in 18,5 cm Äthanol und 2,5 cm³ Wasser in 80 Stunden. Um 600 mg (80% d. Th.) Nadelchen aus Äthanol/Wasser oder Cyclohexan, Schmp. 172,5–173 °C. Sublimiert bei 160 °C.

C₁₄H₂₄O (208,3) ber.: C 80,71; H 11,61;
gef.: C 80,70; H 11,91.

Phenylurethan: Feine Nadeln aus Äthanol, Schmp. 209,5–210,5 °C.

t-s-t-Perhydroanthron-9 (Ib) durch Oxydation von 209 mg Ia mit 80 mg CrO₃ in 20 cm³ 90proz. Essigsäure während 30 Minuten bei 50 °C. 180 mg (87% d. Th.) Schuppen oder feine Stäbchen aus Äthanol/Wasser, Schmp. 133–133,5 °C. Ab 103 °C nur noch Schuppen, bei 125 °C „Ausfließen“ der Kristalle.

C₁₄H₂₂O (206,3) ber.: C 81,50; H 10,75;
gef.: C 81,02; H 10,56.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Nach 12 Stunden in stark saurer Lösung orangefarbene, mandelförmige Schuppen, Schmp. 191,5 °C, 85% Ausbeute.

C₂₀H₂₆N₄O₄ (386,4) ber.: N 14,50; gef.: N 14,45.

CLEMMENSEN-Reduktion: Nach 60stündigem Kochen von 75 mg Ib und 1,5 g amalgamierten Zinkdrehspänen in 3 cm³ 20proz. HCl und 1 cm³ Toluol in etwa 50proz. Ausbeute t-s-t-PHA vom Schmp. und Mischschmp. 89–91 °C. Daneben ein alkoholunlöslicher amorpher Körper vom Schmp. 245 °C.

Gesamthydrolyse der Zone A: 18 g des von I befreiten Öls der Zone A ergeben nach 15stündigem Kochen mit 10 g KOH in 100 cm³ Äthanol und 20 cm³ Wasser und Extraktion mit Petroläther 10 g halbfestes Verseifungsprodukt. Der Rest verharzt oder wird durch Salzbildung (sek. Nitrogruppen) festgehalten. Chromatographie mit Benzol an Al₂O₃ ergibt neben 3,5 g nicht umgesetztem PHA und Spuren von Olefin (Gelbfärbung mit Tetranitromethan) die in Tab. 1 angeführten Alkohole und Ketone:

Keton Ib: etwa 250 mg farblose Schuppen, Schmp. 131,5 °C, Mischschmp. 130 bis 132 °C. Bei 125 °C „Ausfließen“ der Kristalle.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Nach einigen Stunden haarfeine, gelbe Nadeln, Schmp. 201–202 °C. Mischschmp. mit dem oben angegebenen 2,4-DNPH ab 170 °C.

C₂₀H₂₆N₄O₄ (386,4) ber.: N 14,50; gef.: N 14,63.

CLEMMENSEN-Reduktion wie oben angegeben.

Keton II: etwa 500 mg, Prismen aus Äthanol, Schmp. 116 °C.

C₁₄H₂₂O (206,3) ber.: C 81,50; H 10,75;
gef.: C 80,96; H 10,48.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Nach 15 Minuten seidige, orangegelbe Nadeln, bei 215 bis 216 °C Umwandlung in gebogene Nadeln, Schmp. 218,5–219,5 °C.

C₂₀H₂₆N₄O₄ (386,4) ber.: N 14,50; gef.: N 14,29.

CLEMMENSEN-Reduktion: Nach 18 Stunden t-s-t-PHA, Schmp. und Mischschmp. 90–91 °C.

Keton III: Nach Sublimation etwa 100 mg, Schuppen oder seidige Nadeln aus Äthanol/Wasser, Schmp. 80–81 °C.

$C_{14}H_{22}O$ (206,3) ber.: C 81,50; H 10,75;
gef.: C 81,36; H 10,51.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Nach 5 Minuten orangegelbe Flitter vom Schmp. 227 °C. Kurz vor dem Schmelzen Übergang in monokline Tafeln.

CLEMMENSEN-Reduktion: Nach 25 Stunden t-s-t-PHA, Schmp. und Mischschmp. 89–90 °C.

Alkohol IV: Nach Sublimation etwa 50 mg haarfeine Nadeln, aus Äthanol ebenfalls Nadeln, Schmp. 124,5 °C.

$C_{14}H_{24}O$ (208,3) ber.: C 80,71; H 11,61;
gef.: C 80,60; H 11,50.

Oxydation mit CrO_3 gab das Keton Ib, Schmp. 131–134 °C, unrein, wegen Substanzmangel kein Derivat und keine Reduktion. Bei 125 °C „Ausfließen“ der Kristalle. Identität mit Ib durch Vergleich der IR-Spektren.

Alkohol Ia: Weitere 200 mg, so daß die Gesamtmenge von I etwa 3,3 g oder 16% des Gemisches aus Zone A beträgt.

Alkohol V: etwa 200 mg, durch Sublimation oder aus Äthanol/Wasser voluminöser Bausch von langen seidigen Nadeln, Schmp. 118,5–119 °C.

$C_{14}H_{24}O$ (208,3) ber.: C 80,71; H 11,61;
gef.: C 80,80; H 11,85.

Oxydation führt zum unreinen Keton II, Schmp. 110–115 °C.

2,4-Dinitrophenylhydrazon und CLEMMENSEN-Reduktion wie oben angegeben.

Alkohole VI und VII: Da sie sehr fest in der Säule hafteten, konnten sie nur mit Methanol als Gemisch eluiert werden. Durch Umkristallisieren wurde reines VII in rechteckigen Blättchen gewonnen. Schmp. 161 °C.

$C_{14}H_{24}O$ (208,3) ber.: C 80,71; H 11,61;
gef.: C 79,93; H 11,72.

Phenylurethan aus VII: Nadeln (Dioxan), Schmp. 215 °C.

$C_{21}H_{29}NO_2$ (327,5) ber.: C 77,02; H 8,93;
gef.: C 76,96; H 8,96.

Oxydation von VII führt zum Keton III, lange Nadeln aus Äthanol/Wasser, Schmp. 77–78°, sublimiert. Verhalten, 2,4-Dinitrophenylhydrazon und Reduktion wie oben beschrieben.

Der Rückstand von VII, Schmp. 120–140 °C, wurde oxydiert, Schmp. 95–100 °C, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt und das gelbe Pulver mit Benzol an Silikagel chromatographiert. Als erste Fraktion wurde das Keton II-2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten. Verhalten beim Schmelzen wie oben, Schmp. 217,5–218,5 °C, Mischschmp. 216–218 °C.

Nitroperhydroanthracen VIII: Der kristalline Anteil aus dem Öl der Zone B; aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 118,5 °C, NO_2 -Absorption bei 1385 und 1555/cm, bildet ein Alkalisalz. Die NEF-Reaktion versagte, Reduktion mit Zn/Essigsäure und $LiAlH_4$ gab ein Gemisch nicht identifizierbarer Produkte.

$C_{14}H_{23}NO_2$ (237,3) ber.: C 70,85; H 9,77; N 5,90;
gef.: C 71,10; H 9,63; N 5,88.

Das zersetzliche Öl der Zone B ließ keine Auftrennung zu.

Ketoperhydroanthrylnitrat IX: Kristallinat aus dem Öl der Zone C. Farblose Prismen aus Äthanol/Wasser, Schmp. 107 °C. NO₂-Banden bei 1298 und 1640/cm, C=O-Bande bei 1730/cm (außergewöhnlich kurzwellig!).

C₁₄H₂₁NO₄ (267,3) ber.: C 62,90; H 7,92; N 5,24;
gef.: C 63,10; H 8,15; N 5,47.

Ketoperhydroanthrol IXa: 194 mg IX liefern durch 10stündiges Kochen in 20 cm³ 90% Äthanol mit 0,5 g KOH 120 mg (75% d. Th.) feine Nadeln vom Schmp. 136–137 °C (Äthanol/Wasser). Bei 100–110 °C Sublimation, bei 120 °C Umwandlung in Trapeze und Stäbchen. C=O-Absorption bei 1705/cm, scharfe OH-Absorption bei 3480/cm. CLEMMENSEN-Reduktion war nicht möglich.

C₁₄H₂₂O₂ (222,3) ber.: C 75,63; H 9,97;
gef.: C 74,61; H 10,02.

Diketoperhydroanthracen IXb durch Oxydation von IXa. Schmp. 98–102 °C, breite C=O-Bande bei 1690–1715/cm, breite OH-Bande bei 2600–3200/cm.

Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon: Nach 3 Stunden schmutzig gelbe Kristalle, Schmp. 223–226 °C (Zers.). C=O-Absorption bei 1716/cm.

C₂₀H₂₄N₄O₅ (400,4) Ber.: N 13,99; gef.: N 14,23.

Perhydroanthron IXc: Durch Reduktion von IXb in 30 Stunden. Weitere Reduktion trat auch nach 100 Stunden nicht ein. Monokline Schuppen, Schmp. 96–98 °C, schmale C=O-Bande bei 1705/cm.

Gesamthydrolyse der Zone C unter den bei IX beschriebenen Bedingungen. Extraktion des alkalischen Hydrolysats mit Petroläther und Einengen der Lösung liefert als Hauptprodukt das schwerer lösliche IXa (etwa 20% der Fraktion). Der Rückstand läßt sich unter beträchtlichen Verlusten chromatographieren und gibt in jeweils sehr geringer Menge in der Reihenfolge der Elution:

Keton Ib, Schmp. und Mischschmp. 131,5 °C. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Gefiederte gelbe Nadeln, Schmp. 214–216 °C.

Weiterhin: II, III, Ia, IXa.—

Hydrierung von Anthron-9: 4 g Anthron, Schmp. 156 °C, werden, wie beim Anthracen beschrieben, hydriert, Aus dem öligen Rohprodukt werden durch Ausfrieren 2 g (46,5% d. Th.) Perhydroanthrol-9 gewonnen. Leicht sublimierende Nadeln aus Petroläther, Schmp. 172 °C, Mischschmp. mit Ia 172,5–173 °C.

Perhydroanthron-9: durch Oxydation vorstehender Verbindung mit CrO₃. Feine Nadeln aus wäßrigem Äthanol, Schmp. und Mischschmp. mit Ib 132–133,5 °C.

CLEMMENSEN-Reduktion führt nach 60 Stunden zum t-s-t-PHA, Schmp. und Mischschmp. 89–91,5 °C.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1961.