

SYNTHESE VON ANTHRACHINONYL-METHANOSULFONSÄUREN ALS KATALYSATOREN FÜR PHOTOREDOXREAKTIONEN

H.-D. SCHARF* und R. WEITZ

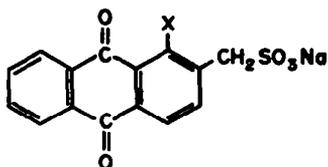
Lehrstuhl II und Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, D 5100 Aachen,
 Deutschland

(Received in Germany 27 October 1978)

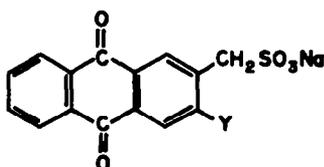
Abstract—Anthraquinone derivatives as watersoluble catalysts for photoredoxreactions have been synthesized. We report about (monohalogenomethyl)-anthraquinones, the pyrolysis of their pyridinium salts and their conversion to anthraquinone-methanosulfonic acids.

Anthrachinonderivate, die sich in Wasser und Alkohol lösen, sind bei Bestrahlung auch mit Sonnenlicht in der Lage, vielversprechende Photoredoxreaktionen¹ einzugehen und z.B. Polymerisationsreaktionen photochemisch einzuleiten.² So werden z.B. Sulfonsäuren verwendet, in denen sich die Sulfonatgruppe in 2-Stellung am Anthrachinonkern befindet. Nachteil dieser Anthrachinon-2-sulfonsäuren ist jedoch die in bestimmten Fällen ablaufende nukleophile Photosubstitution der Sulfonsäuregruppe.^{1,3} Diese Photosubstitution, welche die Wasserlöslichkeit des Anthrachinonderivates aufhebt, wurde durch den Einbau einer Methylengruppe zwischen dem Sulfonat und dem Anthrachinonkern verhindert.⁴ So wurden neben der Anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure 1 und deren Isomeren der Anthrachinonyl-1-methanosulfonsäure 2 weitere in 1-Stellung und 3-Stellung substituierte Methanosulfonsäuren 3–7 synthetisiert. 3 ist in Lit.⁴ als Zwischenprodukt erwähnt. Jedoch sind weder die Ausbeute, noch die Reinheit bzw. die Eigenschaften von 3 angegeben. Nach unserer Erfahrung dürfte 3 kaum sauber, d.h. frei von anorganischen Salzen, vorgelegen haben.

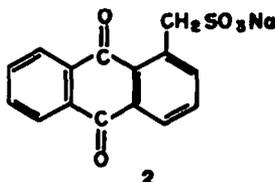
Das Anthrachinonderivat 5 entsteht beim Versuch, 8 ($X = \text{NO}_2$) darzustellen.⁵ Es wurden folgende Synthesewege verwendet:



- 1: X = H
- 3: X = Cl
- 4: X = Br
- 5: X = SO₃Na
- 8: X = NO₂



- 6: Y = CH₃
- 7: Y = CH₂SO₃Na



1-Nitro-2-(bromomethyl)anthrachinon 20 wird durch direkte Bromierung⁵ von 1-Nitro-2-methylanthrachinon 15 erhalten. Sämtliche (Halogenomethyl)-anthrachinone 16–23 (ausser 19–20) lassen sich leicht durch Umsetzung mit Natriumsulfit in die entsprechenden Anthrachinonyl-methanosulfonsäuren 1 bis 7 überführen. Die Hauptschwierigkeit bei der Synthese liegt in der Reindarstellung der (Halogenomethyl)anthrachinone 16 bis 23. Wir fanden, dass während 9 oder 11 bei der Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) erst nach Reaktionszeiten von 48 h und mehr in mässigen Ausbeuten die 2-(Bromomethyl)-anthrachinone 16 und 18 ergaben,⁶ die Bromierung mit N-Bromsaccharin viel schneller und auch glatter verläuft. N-Bromsaccharin wurde nach Sanchez⁷ dargestellt.

Die Abtrennung der bei der Synthese von 16 bis 22 immer anfallenden (Dibromomethyl)-anthrachinone durch Umkristallisation gestaltet sich sehr schwierig und äusserst mühsam. Die Reindarstellung von 16 bis 18, 21 und 22 wird in kleinem Massstab am besten wie folgt durchgeführt.

Die rohen (Bromomethyl)anthrachinone 16 bis 22 werden mit Pyridin in die entsprechenden Pyridiniumsalze 25 bis 31 überführt, die sich leicht reinigen lassen. Durch thermische Spaltung im Hochvakuum werden

daraus die (Bromomethyl)anthrachinone rein erhalten.

Lediglich bei der Thermolyse von **28** ($X = J$) verläuft die Spaltung nicht eindeutig.

1-Methylantrachinon wurde photochemisch chloriert, da die Bromierung mit N-Bromsuccinylid nicht erfolgreich blieb. Das Gemisch aus **23** und **24** einer auf die Synthese von **23** optimierten Chlorierung wird direkt mit Na_2SO_3 zur Anthrachinonyl-1-methansulfonsäure **2** umgesetzt, wobei sich **24** leicht abtrennen lässt.

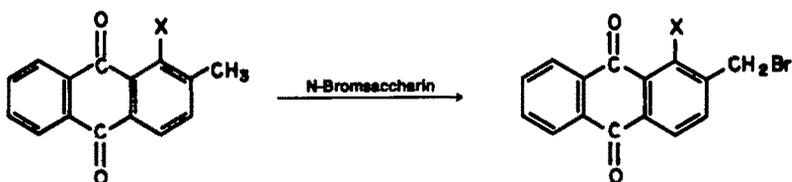
Das Pyridiniumchlorid **32** von **23** sowie das entsprechende Pyridinium-bromid **32b** zerfallen bei der

thermolytischen Spaltung in ein Gemisch von **14** und **23** bzw. **14** und 1-(Bromomethyl)anthrachinon (**33**).

Alle Sulfonsäuren lassen sich säulenchromatographisch reinigen. Sie wurden mit Dimethylsulfat in ihre Methylester überführt, die sich massenspektrometrisch vermessen ließen.

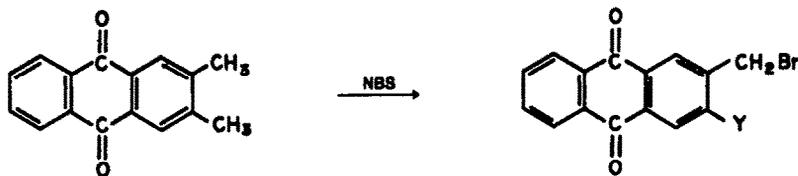
EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren. Perkin-Elmer 221. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Varian T 60 oder EM 390 mit TMS als innerem Standard. Die Schmelzpunkte (Schmelzpunktapparat Fa. Büchi bzw. für Schmp. $> 240^\circ$



- 9:** X = H
10: X = Cl
11: X = Br
12: X = J
15: X = NO₂

- 16:** X = H
17: X = Cl
18: X = Br
19: X = J
20: X = NO₂



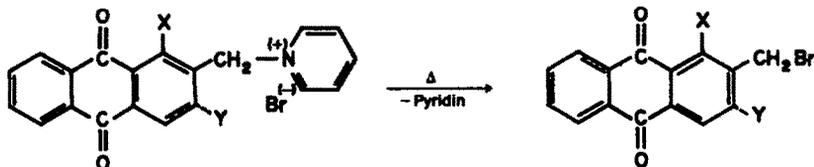
13

- 21:** Y = CH₃
22: Y = CH₂Br



14

- 23:** R = CH₂Cl
24: R = CHCl₂
33: R = CH₂Br
32: R = CH₂⁽⁺⁾NC₅H₅Cl⁽⁻⁾
32b: R = CH₂⁽⁺⁾NC₅H₅Br⁽⁻⁾



- 25:** X = H^a
26: X = Cl
27: X = Br^a
28: X = J¹²
29: X = NO₂¹²
30: Y = CH₃
31: Y = CH₂⁽⁺⁾NC₅H₅Br⁽⁻⁾

16 bis 22

Schmelzblock Fa. Gallenkamp) sind nicht korrigiert. MS: CH-7 Varian (Ionenquelle 70 eV, 300 μ A, Direktinfluss T 150–250), Registrierung: Rechner Mincal 621 Fa. Dietz.

Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte an Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumplatten 20 \times 20 cm (Fa. Merck), Säulenchromatographie (SC) an Kieselgel, Akt.-St. 1, Korngröße 100–200 μ m (Fa. Woelm). Für SC: Glassäulen von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser.

Die Methylantrachinone 9,⁸ 10,³ 11,⁶ 12,⁹ 13,¹⁰ 14¹¹ und 15¹² wurden vor dem Einsatz in die Halogenierung durch Umkristallisation aus Eisessig und/oder Äthanol gereinigt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(Bromomethyl)-anthrachinone 16 bis 19

0.1 mol des entsprechenden Methylantrachinons 9 bis 12 wird in wasserfreiem CCl_4 gelöst und 0.1 mol N-Bromsuccinimid⁷ (Schmp. 170–72°) unter gutem Rühren zugefügt. Die Mischung wird unter Feuchtigkeitsausschluss zum Rückfluss erhitzt und von aussen mit einer 500 W Wolframlampe bestrahlt (Alternative: mehrmalige Zugabe von wenig α,α' -Azo-isobutyronitril (AIBN)). Schnell setzt die Reaktion ein, erkennbar an der Vermehrung des Niederschlags und an einer leichten gelben Färbung des rückfließenden CCl_4 durch Brom. Die Reaktion wird beendet nach Entfärbung des Rückflusses. Die Mischung wird abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und scharf trocken gesaugt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gut aufgeschlämmt und heiss filtriert, bis im Filtrat kein Saccharin mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand wird *i. Vak.* über P_2O_5 getrocknet. Das Rohprodukt, das geringe Mengen Ausgangsprodukt sowie (Dibromomethyl)-anthrachinon enthält, kann schnell durch DC an Kieselgel mit Toluol als Fließmittel analysiert werden. Die R_f -Werte von 16 bis 19 sind etwas grösser als die der Edukte 9 bis 12 und kleiner als die R_f -Werte der (Dibromomethyl)-anthrachinone. Eine weitere Reinigung von 16 bis 19 geschieht durch Umkristallisation aus Eisessig bzw. über die Zersetzung der Pyridiniumbromide 25 bis 29.

Vorschrift zur Darstellung von 21 und 22

0.1 mol 2,3-Dimethylantrachinon 13 wird mit 0.1 mol N-Bromsuccinimid (NBS) bei 21 bzw. 0.2 mol NBS bei 22 wie oben umgesetzt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyridiniumbromide 25 bis 31 und Thermolyse zu den 2-(Bromomethyl)anthrachinonen 16 bis 22

10 mmol des entsprechenden Rohproduktes 16 bis 22 werden in 10–25 ml eines Gemisches aus abs. Pyridin:Nitromethan (1:1 nach Volumen) unter Rühren leicht auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit erhält man eine volltätige Lösung, aus der schon nach etwa 10 min. das Pyridiniumbromid auszufallen beginnt. Man rührt noch 3 h bei 50–60° oder 12 h bei 25° weiter, filtriert und wäscht mit wenig kaltem Äthanol. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man kristallisiert aus Wasser oder Äthanol (bei 31) um und trocknet bei 60° über P_2O_5 *i. Vak.* Das reine, trockene und feinpulvrig gemörserte Pyridiniumbromid wird in einer Sublimationsapparatur bei 200–240° *i. Vak.* (10^{-3} Torr) thermisch gespalten. Das langsam sublimierende 2-(Bromomethyl)-anthrachinon ist meist schon ohne weitere Umkristallisation aus Eisessig sauber. Die Ausbeute beträgt etwa 80%.

2-(Bromomethyl)anthrachinon (16). 32.2 g (170 mmol) 9 in 450 ml CCl_4 liefern 40 g Rohprodukt 16 (77%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 190–94°, Reaktionsdauer 2 h.

Anthrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid (25). Schmp. 270–72° (Lit.⁶ 270°), Thermolyse von 25 bei 200° ergibt: 16, Schmp. 201° (Lit.⁶ 200–201°); IR (KBr): 1671 (C=O), 1587, 1578, 1565 und 1558 (C=C), 1295, 1320 u. 1330 cm^{-1} (C–C=O); ¹H-NMR (D_6 DMSO): δ = 4.82 (s, 2H, CH_2), 7.75–8.3 (m, 7H, Aromaten-H); $C_{15}H_9BrO_2$ (301.2) Ber.: C, 59.84; H, 2.99. Gef.: C, 59.82; H, 3.03%.

1-Chlor-2-(bromomethyl)anthrachinon (17). 12 g (46.8 mmol) 10 in 350 ml CCl_4 ergeben 9.8 g 17 (63%), hellgelbe Kristalle, Reaktionsdauer 3 h, Schmp. 170–75°.

1-Chloranthrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid (26): Schmp. 260–62° (aus H_2O); IR (KBr): 1675 (C=O), 1622 (Py), 1575, 1555 (Ar), 1480 (Py), 1310, 1325, 1265 (C–C=O); Thermolyse von 26 bei 220° ergibt: 17 Schmp. 179–80°; IR (KBr): 1672 (C=O), 1582, 1552 (Ar), 1325, 1312, 1270 (C–C=O); ¹H-NMR (D_6 DMSO): δ = 4.95 (s, 2H, CH_2), 7.8–8.3 (m, 6H, Aromaten-H); $C_{15}H_9BrClO_2$ (335.5) Ber.: C, 53.70; H, 2.39. Gef.: C, 53.90; H, 2.66%.

1-Brom-2-(bromomethyl)anthrachinon (18). 10 g (33 mmol) 11 in 250 ml CCl_4 liefern 9 g 18 (71%), hellgelbe Kristalle, Reaktionsdauer 2 h, Schmp. 195°.

1-Bromanthrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid (27): Schmp. 267–69° (Lit.⁶ 263°); IR (KBr): 1672 (C=O), 1625 (Py), 1590, 1575, 1550 (Ar), 1678 (Py), 1322, 1308, 1280, 1265 (C–C=O). Thermolyse von 27 bei 230° ergibt: 18 Schmp. 206° (Lit.⁶ 206°); IR (KBr): 1673 (C=O), 1590, 1578, 1550 (Ar), 1325, 1310, 1270 (C–C=O); ¹H-NMR (d_5 - $PhNO_2$): δ = 4.8 (s, 2H, CH_2), 7.65–8.3 (m, 6H, Aromaten-H).

1-Jod-2-(bromomethyl)anthrachinon (19). 5 g 12 in 150 ml CCl_4 ergeben 2.5 g 19 (41%), gelbe Kristalle, Reaktionsdauer max. 2 h. Bei einem Überschreiten der Reaktionszeit wird photolytisch langsam Jod abgespalten.

1-Jodanthrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid (28): Schmp. 263–64° (Lit.¹³ kein Schmp. angegeben); IR (KBr): 1672 (C=O), 1630 (Py), 1590, 1575, 1550 (Ar), 1478 (Py), 1322, 1308, 1278, 1263 (C–C=O); $C_{20}H_{11}BrJNO_2$ (506.0) Ber.: C, 47.47; H, 2.57; N, 2.77. Gef.: C, 47.50; H, 2.80; N, 2.64%. Thermolyse von 28 bei 200° ergibt 19 im Gemisch mit 12; das heisst die thermolytische Spaltung verläuft nicht einheitlich.

1-Nitro-2-(bromomethyl)anthrachinon (20): 20 wird nicht nach obiger Vorschrift dargestellt, sondern nach Lit.², da sich 15 nicht in CCl_4 löst.

1-Nitroanthrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid¹³ (29). Die Thermolyse bei 190–200° ergibt 20; Schmp. 226° (Lit.⁵ 211°); IR (KBr): 1678 (C=O), 1595, 1587 (Ar), 1540, 1368 (NO_2), 1290, 1320, 1330 cm^{-1} (C–C=O); ¹H-NMR (D_6 DMSO): δ = 4.7 (s, 2H, CH_2), 7.8–8.35 (m, 6H, Aromaten-H); $C_{15}H_9BrN_2O_4$ (346.06) Ber.: C, 52.06; H, 2.31; N, 4.05. Gef.: C, 52.14; H, 2.24; N, 4.13%.

3-Methyl-2-(bromomethyl)anthrachinon (21). 23.6 g (0.1 mol) 13 in 500 ml CCl_4 ergeben 26.9 g (86%) Rohprodukt 21, hellgelber Feststoff, Reaktionsdauer 12 h, Schmp. 215°.

3-Methylantrachinonyl-2-methyl-pyridiniumbromid (30). Schmp. 258° (aus H_2O) gelbe Kristalle; IR (KBr): 1670 (C=O), 1630 (C=C Py), 1600, 1585, 1575, 1555 (Ar), 1495, 1485 (Py), 1330, 1310, 1300 cm^{-1} (C–C=O); $C_{21}H_{16}BrNO_2$ (394.1) Ber.: 63.99; H, 4.06; N, 3.56. Gef.: C, 64.01; H, 3.97; N, 3.61%. Thermolyse von 30 bei 200° liefert: 21 Schmp. 218°; IR (KBr): 1670 (C=O), 1297, 1328 (C–C=O); ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.6 (s, 3H, CH_3), 4.6 (s, 2H, CH_2), 7.65–8.35 (m, 6H, Aromaten-H); $C_{16}H_{11}BrO_2$ (315.1) Ber.: C, 60.98; H, 3.49. Gef.: C, 60.90; H, 3.61%.

2,3-Bis(bromomethyl)anthrachinon (22). 35.5 g (0.15 mol) 13 in 650 ml CCl_4 ergeben 53.1 g (90%) Rohprodukt 22, hellgelber Feststoff, Reaktionsdauer 12 h, Schmp. 210–35°.

Anthrachinonyl-2,3-bis(methyl-pyridiniumbromid) (31). Schmp. 250–52° (aus Äthanol, nach Abtrennung von 30) gelbe, feine Nadeln; IR (KBr): 1670 (C=O), 1630 (C=C Py), 1605, 1585 (Ar), 1495, 1480 (Py), 1300, 1330 (C–C=O); ¹H-NMR (D_2O): δ = 6.07 (s, 4H, CH_2), 7.30 (s, 2H, Py), 7.45 (s, 4H, Py), 8.05, 8.15 u. 8.4–8.95 (m, 4H u. 6H von Py und Aromaten-H); $C_{24}H_{20}Br_2N_2O_2$ (551.8) Ber.: C, 56.54; H, 3.62; N, 5.08. Gef.: C, 56.69; H, 3.76; N, 5.14%. Thermolyse von 31 bei 200° ergibt: 22 Schmp. 240–42°, hellgelbe Kristalle; IR (KBr): 1675 (C=O), 1598, 1588 (Ar), 1295, 1330 (C–C=O); $C_{16}H_{10}Br_2O_2$ (394.0) Ber.: C, 48.78; H, 2.54. Gef.: C, 48.49; H, 2.44%.

1-(Chloromethyl)anthrachinon (23) und 1-(Dichloromethyl)anthrachinon (24). Das prozentuale Verhältnis von 23 und 24 und evtl. noch vorhandenem Edukt 14 lässt sich qualitativ während der Chlorierung am schnellsten durch DC an Kieselgel mit Toluol bestimmen. Da zur Synthese von 2 nur die Darstellung von 23 von Wert ist, wurde die Bestrahlungszeit bei der Chlorierung so kurz gewählt, dass kaum 24 entstand.

Eine 400 ml Bestrahlungsapparatur mit Gasableitungsfritte wird mit einem Pyrex-Tauchsacht versehen, durch den im Kreislauf Wasser von etwa 60° gepumpt wird. Man füllt eine

Lösung von 16 g (72 mmol) 14 in etwa 300 ml siedendem, trockenem CCl₄, ein und leitet getrocknetes Chlor ein (~5-7 Blasen/sec.). Man belichtet mit einer Quecksilberhochdrucklampe z.B. HPK 125 von Philips. Das Chlor wird vollkommen umgesetzt und nur Chlorwasserstoff entweicht. Man muss entweder genau 5.1 g Chlor einleiten oder aber die Belichtungszeit (etwa 10 min. bei der verwendeten Apparatur) auf eine hohe Ausbeute von 23 optimieren. Bei längeren Reaktionszeiten entsteht in zunehmendem Masse 24. Man kühlt die Lösung im Eisbad ab, filtriert den Niederschlag und erhält nach Einengen der Mutterlauge insgesamt 17 g Rohprodukt 23, im Gemisch mit 14 und wenig 24. 23 wurde bis jetzt nicht rein isoliert, sondern nur als Pyridiniumsalz charakterisiert. ¹H-NMR (CDCl₃) des Rohproduktes von 23: δ = 5.35 (s, 2H, CH₂), 7.5-8.5 (m, 7H, Aromaten-H), 2.85 (s, CH₃ von 14).

Anthrachinonyl-1-methylpyridiniumchlorid (32): Schmp.: 240° Zers. IR (KBr): 1670 (C=O), 1585, 1580, 1555 (Ar), 1625, 1475 (Py), 1325, 1305, 1277 (C-C=O); ¹H-NMR (D₂O): δ = 5.8 (s, 2H, CH₂), 6.9-9 (m, 12H, Aromaten-H u. Py).

32 wurde in das Pyridiniumbromid (32b) überführt. Schmp. 223-25°C (Zers.) aus H₂O/HBr; hellgelbe Kristalle; C₂₀H₁₄BrNO₂ (380.1) Ber.: C, 63.19; H, 3.68; N, 3.68. Gef.: C, 63.03; H, 3.57; N, 3.70%.

Thermolyse von 32 und 32b. Die Thermolyse bei 200° ergibt bei 32 ein Gemisch von 23 und 14; ebenso entsteht bei 32b sowohl 14 als auch 1-(Bromomethyl)anthrachinon 33. ¹H-NMR (CDCl₃) des Thermolyseproduktes von 42b: δ = 5.25 (s, CH₂ von 33), 2.85 (s, CH₃ von 14), 7.5-9 (m, Aromaten-H von 33 und 14).

1-(Dichloromethyl)anthrachinon (24): Aus dem Rohprodukt einer Photochlorierung von 14 mit längerer Bestrahlungszeit (für 50 mmol 14 etwa 30 min.) wird 23 als Pyridiniumsalz (32) durch Herauslösen mit H₂O abgetrennt und der Rückstand 24 aus Essigester umkristallisiert. Die hellgelben Kristallnadeln werden i. Vak. getrocknet. Aus 2 g Rohprodukt liessen sich auf diese nicht optimierte Weise 0.8 g 24 (40% bezogen auf 14) isolieren. Schmp. 175°; IR (KBr): 1677 (C=O), 1582, 1572, 1558 (Ar), 1335, 1327, 1285 (C-C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6-8.6 (m, 7H, Aromaten-H), 7.82 unsicher (s, 1H, CHCl₂); C₁₅H₈O₂Cl₂ (291.0) Ber.: C, 61.90; H, 2.75; Cl, 24.36. Gef.: C, 61.99; H, 2.94; Cl, 24.24%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Anthrachinonyl-methanosulfonsäuren 1 bis 7

33 mmol des entsprechenden (Halogenomethyl)anthrachinons werden in (je nach Löslichkeit) 150-200 ml Dioxan in der Wärme gelöst. Diese Lösung tropft man unter gutem Röhren zu einer Lösung von 40 g Na₂SO₃ (bzw. 20 g NaHSO₃ + 20 g Na₂SO₃ bei 3 und 4) in 200 ml H₂O, welches unter Rückfluss siedet. Die Zugabe erfolgt so schnell, dass im Kolben kein—für gute Durchmischung—zu voluminöser Niederschlag des (Halogenomethyl)anthrachinons ausfällt. Die Reaktion sollte unter Stickstoff und vor Licht geschützt durchgeführt werden. Die Substitution kann durch Zugabe einiger mg NaJ beschleunigt werden. Nach beendeter Zugabe rührt man unter Rückfluss weiter und verfolgt die Reaktion durch Abnehmen kleiner Proben und DC an Kieselgel mit Toluol. Ein Überschreiten der Reaktionszeit ist bei 3 und 4 zu vermeiden, da sonst in zunehmendem Masse das Halogen nukleophil durch Sulfat ausgetauscht wird. Man lässt auf 10° abkühlen, filtriert den Niederschlag ab und saugt gut trocken.

(a) Der Niederschlag wird zur Entfernung von Natriumsulfat gut mit 250 bis 300 ml kaltem Wasser unter starkem Röhren aufgeschlämmt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand aus Wasser umkristallisiert und bei 60° über P₂O₅ i. Vak. getrocknet.

(b) Für die Disulfonate 5 und 7, die in Wasser sehr gut löslich sind, muss man die Mutterlauge aus Dioxan-Wasser einengen und evtl. mit Äthanol versetzen. Die ausfallenden Disulfonate werden durch SC an Kieselgel mit der organischen Phase des Gemisches n-Butanol-Eisessig-H₂O (6:1:3) von anorganischen Salzen und anderen Verunreinigungen gesäubert. Anschliessend kristallisiert man aus Äthanol-H₂O um. Für die routinemässige DC der Sulfonate an Kieselgel wird das Gemisch aus n-Amylalkohol-Methanol-Benzol-Wasser 15:31:46:8 wegen der kürzeren Laufzeit dem Gemisch aus n-Butanol-Eisessig-Wasser vorgezogen.

Anthrachinonyl-methanosulfonsäuremethylester (1b-7b). Die Sulfonate 1-7 wurden durch Umsetzung mit Dimethylsulfoxid nach bekannter Methode¹⁴ in die Methylester überführt. Diese wurden gereinigt durch Umkristallisation aus Methanol, Methanol-Toluol und/oder Sublimation bei 10⁻³ Torr. Die Ausbeute liegt durchweg bei etwa 70 bis 80%.

Anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure (1). Ausb. 8-8.6 g (74-80%), hellgelber, silbrigfarbener Feststoff; IR (KBr): 1670 (C=O), 1588 (Ar), 1325, 1292, 1257 (C-C=O), 1225-1190 (breit, SO₂), 1047 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.98 (s, 2H, CH₂), 7.7-8.2 (m, 7H, Aromaten-H); C₁₅H₈NaO₃S (324.2) Ber.: C, 55.56; H, 2.78. Gef.: C, 55.1; H, 2.90%.

Anthrachinon-2-methanosulfonsäuremethylester (1b). Schmp. 172-73°, schwachgelbe Kristalle; IR (KBr): 1673 (C=O), 1588 (Ar), 1327, 1294, 1270 (C-C=O), 1351, 1168 (SO₂), 990 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.95 (s, 3H, CH₃), 5.05 (s, 2H, CH₂), 7.8-8.3 (m, 7H, Aromaten-H); MS (70 eV): m/e (%) = 316 (7, M⁺), 221 (100, M⁺-SO₂CH₃), 193 (44, C₁₄H₉O), 165 (19, C₁₃H₈); C₁₆H₁₂O₃S (316.2) Ber.: C, 60.77; H, 3.79. Gef.: C, 60.56; H, 3.84%.

Anthrachinonyl-1-methanosulfonsäure (2): Aus 17 g Rohprodukt 23 wurden 8.4 g 14 rein zurückgewonnen. Ausb. 7.5 g (60% bezogen auf umgesetztes 14 über 2 Stufen) schwachgelb, sich verflüchtende Kristalle; IR (KBr): 1670 (C=O), 1585, 1580 (Ar), 1328, 1278, 1255 (C-C=O), 1222, 1185 (SO₂), 1045 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 4.73 (s, 2H, CH₂), 7.65-8.2 (m, 7H, Aromaten-H); C₁₅H₈NaO₃S (324.2) Ber.: C, 55.56; H, 2.78. Gef.: C, 55.41; H, 2.82%.

Die freie Säure 2 entsteht durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Na-Salzes von 2 mit konz. Salzsäure. Der ausfallende Niederschlag enthält auch nach dem Trocknen bei 80° über P₂O₅ i. Vak. Kristallwasser. Die wasserfreie Säure kristallisiert aus Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid in feinen gelben Nadelbüscheln. Schmp. 242-43° (Zers.); C₁₅H₈O₃S (302.2) Ber.: C, 59.61; H, 3.31. Gef.: C, 59.50; H, 3.29%.

Anthrachinon-1-methanosulfonsäuremethylester (2b): Schmp. 210° (Methanol), schwachgelbe Kristalle; IR (KBr): 1670, 1662 (C=O), 1590, 1587, 1580 (Ar), 1320, 1275 (C-C=O), 1351, 1178, 1145 (SO₂), 980 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.9 (s, 3H, CH₃), 5.59 (s, 2H, CH₂), 7.8-8.4 (m, 7H, Aromaten-H); MS (70 eV): m/e (%) = 316 (20, M⁺), 284 (5), 221 (100), 220 (56), 193 (7), 192 (10), 165 (46), 164 (26), 163 (24); C₁₆H₁₂O₃S (316.2) Ber.: 60.77; H, 3.79. Gef.: C, 60.89; H, 3.95%.

1-Chlor-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure (3): Ausb. 6.5 g (55%), hellgelber Feststoff; IR (KBr): 1675 (C=O), 1585, 1578, 1554 (Ar), 1327, 1314, 1279 (C-C=O), 1200 breit, 1165 (SO₂), 1049 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 4.15 (s, 2H, CH₂), 7.7-8.3 (m, 6H, Aromaten-H); C₁₅H₈ClNaO₃S (358.7) Ber.: C, 50.22; H, 2.23. Gef.: C, 50.04; H, 2.54%.

1-Chlor-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäuremethylester (3b): Schmp. 192° (Methanol), hellgelbe Kristalle; IR (KBr): 1674 (C=O), 1590, 1578, 1555 (Ar), 1328, 1313, 1282 (C-C=O), 1350, 1177, 1168 (SO₂), 1000 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.95 (s, 3H, CH₃), 5.1 (s, 2H, CH₂), 7.7-8.3 (m, 6H, Aromaten-H); MS (70 eV): m/e (%) = 352 u. 350 (8 u. 22, M⁺), 257 u. 255 (33 u. 100), 229 u. 227 (8 u. 24), 201 u. 199 (1.7 u. 5), 163 (15); C₁₆H₁₁ClO₃S (250.67) Ber.: C, 54.80; H, 3.14. Gef.: C, 54.63; H, 3.19%.

1-Brom-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure (4): Ausb. 8.2 g (62%), gelber Feststoff. Bei längerer Reaktionsdauer als Folgeprodukt entstehendes 5 kann durch SC an Kieselgel mit n-Butanol-Eisessig-Wasser 6:1:3 abgetrennt werden. Das Sulfonat 4 ist nur sehr schwer von Kristallwasser zu befreien. IR (KBr): 1677 (C=O), 1590, 1577, 1550 (Ar), 1322, 1312, 1277 (C-C=O), 1200 (breit, SO₂), 1045 (S=O); C₁₅H₈BrNaO₃S (403.1) Ber.: C, 44.69; H, 1.99; Br, 19.82; S, 7.95. Gef.: C, 44.67; H, 2.41; Br, 20.99; S, 8.15%.

1-Brom-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäuremethylester (4b): Schmp. 190-92° (Subl.) gelbe Kristalle; IR (KBr): 1675 (C=O), 1592, 1578, 1550 (Ar), 1325, 1310, 1280 (C-C=O), 1350, 1177, 1170 (SO₂), 1000 (S=O); MS (70 eV): m/e (%) = 396, 394 (15, M⁺), 315 (50), 301, 299 (100), 273, 271 (52), 192 (10); C₁₆H₁₁BrO₃S (395.2) Ber.: C, 48.63; H, 2.78. Gef.: 48.48; H, 2.85%.

1-Sulfonato-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure (5): Das Di-Kaliumsalz von 5 kann auch nach Lit.⁵ dargestellt werden.

Das Di-Natriumsalz, welches hier entsteht, ist sehr schwer (nur durch SC) zu säubern, da 5 leicht hydroxyliert wird. Rohausb. 3.8 g (27%), Reinausb. nach SC: 2.1 g (15%) (aus Äthanol-Wasser), fast farbloser Feststoff. IR (KBr): 1673 (C=O), 1587, 1575 (Ar), 1322, 1310, 1280 (C-C=O), 1225-1200 breit (SO₃), 1051, 1039 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 4.67 (s, 2H, CH₂), 7.8-8.2 (m, 6H, Aromaten-H).

3-Methyl-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäure (6): Ausb. 6.9 g (62%) aus Wasser, schwachgelbe, leicht sich verflüchtende Kristalle; IR (KBr): 1670 (C=O), 1589 (Ar), 1332, 1295 (C-C=O), 1225, 1200 breit (SO₃), 1045 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.95 (s, 2H, CH₂), 2.55 unter DMSO (s, CH₃), 7.7-8.2 (m, 6H, Aromaten-H); C₁₆H₁₁Na₂O₅S (338.2) Ber.: C, 56.82; H, 3.25. Gef.: C, 56.55; H, 3.82%.

3-Methyl-anthrachinonyl-2-methanosulfonsäuremethylester (6b): Schmp. 207° (Methanol), schwachgelbe Kristalle; IR (KBr): 1672 (C=O), 1590 (Ar), 1328, 1295 (C-C=O), 1350, 1160 (SO₃), 988 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 2.6 unter DMSO (s, CH₃), 4.0 (s, 3H, CH₃), 5.05 (s, 2H, CH₂), 7.8-8.3 (m, 6H, Aromaten-H); MS (70 eV): m/e (%) = 330 (23, M⁺), 235 (100), 234 (47), 207 (34), 178 (29), 152 (7); C₁₇H₁₄O₅S (330.23) Ber.: C, 61.83; H, 4.24. Gef.: C, 61.90; H, 4.38%.

Anthrachinon-2,3-bis-(methanosulfonsäure) (7): Ausb. 5.5 g (39%), schwachgelber Feststoff; IR (KBr): 1672 (C=O), 1589 (Ar), 1337, 1297 (C-C=O), 1225, 1200 breit (SO₃), 1040 (S=O); ¹H-NMR (D₂O-DCI): 4.6 (s, 4H, CH₂), 7.3-8.2 (m, 6H, Aromaten-H); C₁₄H₁₀Na₂O₆S₂ (440.3) Ber.: C, 42.65; H, 2.27; S, 14.56. Gef.: C, 42.03; H, 2.21; S, 13.53%.

Anthrachinon-2,3-bis-(methanosulfonsäuremethylester) (7b): Schmp. 265-68° (subl.), hellgelbe Kristalle; IR (KBr): 1671 (C=O), 1597, 1588 (Ar), 1332, 1297 (C-C=O), 1350, 1179 (SO₃), 985 (S=O);

¹H-NMR (D₂O-DMSO): δ = 3.8 (s, 6H, CH₃), 5.05 (s, 4H, CH₂), 7.7-8.3 (m, 6H, Aromaten-H). MS (70 eV): m/e (%) = 424 (18, M⁺), 329 (11), 265 (12), 236 (10), 235 (100), 207 (14), 178 (12); C₁₈H₁₄O₆S₂ (424.3) Ber.: C, 50.95; H, 3.77. Gef.: C, 50.84; H, 3.91%.

LITERATUR

- ¹H.-D. Scharf und R. Weitz, *Tetrahedron* **35**, 2255 (1979), und hier Zitate 1, 3 und 8.
- ²M. Santappa und Q. Anwaruddin, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **68**(4), 186 (1968).
- ³O. P. Studzinskii, N. I. Rtishchev, A. V. El'tsov und A. V. Devekki, *Zh. Org. Khim.* **8**(4), 774 (1972) u. hier Zitate 1 und 2.
- ⁴I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 622 311 (1934); *Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* (Berlin) **22**, 1049.
- ⁵A. Locher und H. E. Fierz, *Helv. Chim. Acta* **10**, 642 (1927).
- ⁶M. D. Bhavsar, B. D. Tilak und K. Venkataraman, *J. Sci. Industr. Res.* **16B**, 392 (1957).
- ⁷E. I. Sanchez und M. J. Fumarola, *Synthesis* **11**, 736 (1976).
- ⁸*Org. Synth. Coll. Vol. I*, 353 (1941) 2nd Edn.
- ⁹R. Scholl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1696 (1907).
- ¹⁰*Org. Synth. Coll. Vol. III*, 310 (1955).
- ¹¹R. Scholl und J. Donat, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 318 (1931);
^bF. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 376 (1942); ^cV. L. Plakidin, V. Ya. Fain, V. I. Trunov-Krasovskii, *Zh. Prikl. Khim.* **34**(7), 1643 (1961).
- ¹²G. D. Wood und A. T. Peters, *J. Chem. Soc.* 3373 (1962).
- ¹³P. Ruggli und E. Merz, *Helv. Chim. Acta* **12**, 71 (1929).
- ¹⁴F. Muth in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. IX, S. 669, Thieme, Stuttgart (1955).