

154. Roland Scholl, Kurt Meyer und Christian Seer: Über die Struktur der Anthrahydrochinon- α -carbonsäurelactone und ihrer Salze.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

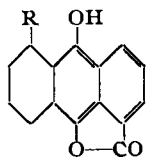
(Eingegangen am 21. April 1941.)

Die Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone und ihre Salze verdienen unsere Aufmerksamkeit, weil sie auffallende Farbumschläge aufweisen. Über die Struktur dieser Verbindungen gelangen wir auf Grund früherer Beobachtungen, die wir hier kurz nochmals wiedergeben und auf Grund neuer Feststellungen in teilweiser Abänderung und in weiterer Ausführung von früher Gesagtem¹⁾ zu folgender Auffassung.

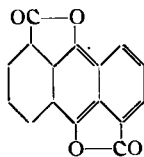
I) Die freien Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactone.

1) Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton, sein 2-Methyl- und 5-Carboxy-Derivat.

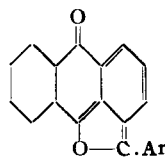
Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton²⁾ ist in festem Zustand und in indifferenten Mitteln gelbstichig rot, stimmt somit in der Farbe mit der amorphen, nicht lactonisierten Form der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) und Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.5)³⁾ sowie mit dem konstitutionell unveränderlichen Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.5)-dilacton⁴⁾ II überein. Bei dieser Gleichfarbigkeit besteht keine Veranlassung, ihm eine andere als die lactoide Formel I (R = H) zu geben, die sich aus seiner Entstehung aus Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) ergibt. Dem Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton schließen sich in der Farbe und daher auch in der Konstitution 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton, Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.5)-monolacton⁴⁾ (I, R = CO₂H) und seine Derivate an.



I. Rot, lactoid



II. Rot, lactoid



III. Violettblau, furoid

2) Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)- und (1.2)-monolacton.

Abweichend von den roten Oxylactonen sind Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)-monolacton⁵⁾ und das *pseudo*-Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.2)-lacton⁶⁾ reinblau und lösen sich in indifferenten Mitteln mit violettstichig blauer Farbe, in alkalischen Mitteln tiefblau. Die Lactonisierung der roten Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)⁵⁾ und der orangefarbenen

¹⁾ R. Scholl u. F. Renner, B. **62**, 1282 [1929]; R. Scholl u. O. Böttger, B. **63**, 2132 [1930].

²⁾ R. Scholl u. F. Renner, B. **62**, 1278 [1929].

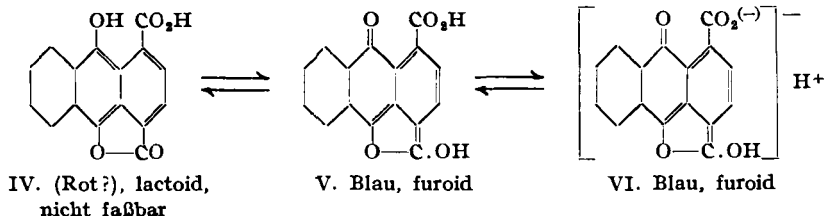
³⁾ R. Scholl, O. Böttger u. S. Hass, B. **62**, 1616 [1929].

⁴⁾ R. Scholl u. L. Wanka, B. **62**, 1424 [1929].

⁵⁾ R. Scholl u. O. Böttger, B. **63**, 2128 [1930].

⁶⁾ R. Scholl u. O. Böttger, B. **63**, 2432 [1930].

bis ziegelroten Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.2)⁶⁾ ist von einem Farbumschlag in Blau begleitet. Sie muß daher mit einer ihr folgenden Umlagerung verbunden sein. Es kann sich dabei nur um eine Wanderung des Wasserstoffs aus dem *meso*-ständigen Hydroxyl zum Lactoncarbonyl unter Bildung der furoiden Form handeln. Am Beispiel des Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)-lactons betrachtet erfolgt also eine Umlagerung der lactoiden Form IV in die furoide Form VI, die als 2-Oxy-6.7-benzoylen- β . β' -benzo-furan-carbonsäure-(5) bezeichnet werden kann.



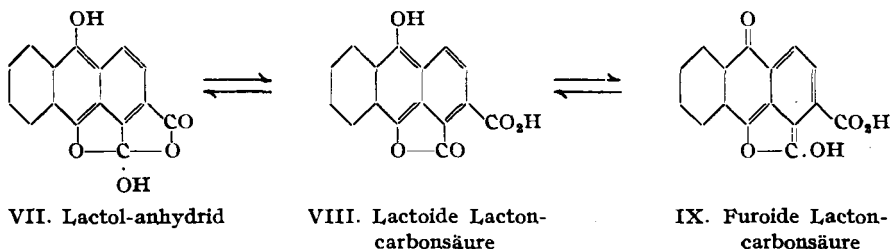
Diese Annahme findet in den Eigenschaften des blauen Dicarbonsäure-(1.4)-lactons eine Stütze. Es läßt sich, abweichend von der roten, leicht zum Dilacton II anhydrierbaren Lactoncarbonsäure, aus der Dicarbonsäure-(1.5) nicht oder innerhalb der üblichen Versuchsdauer nicht wahrnehmbar zu einem Dilacton anhydrieren, womit Formel IV nur schwer vereinbar wäre. Es stimmt weiterhin im Grundton der Farbe und in der Entstehungsweise überein mit den violettblauen aus den 1-Aroyl-anthrahydrochinonen durch Anhydrierung entstehenden 2-Aryl-6.7-benzoylen- β . β' -benzo-furanen⁷⁾ (III). An der strukturellen Übereinstimmung mit diesen konstitutiv unveränderlichen, tieffarbigten Verbindungen kann kaum gezweifelt werden.

Man darf annehmen, daß in den roten Lösungen des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons in indifferenten Mitteln neben der lactoiden Form I auch das furoide, nicht faßbare (wahrscheinlich blaue) Isomere (analog Formel V) im Keto-Enol-Gleichgewicht in geringer Menge, und umgekehrt in den blauen Lösungen des Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)-monolactons neben der blauen furoiden Form V auch das lactoide Isomere IV in geringer Menge enthalten ist.

Der furoiden Formulierung V des blauen Dicarbonsäure-(1.4)-monolactons ist auch das blaue Lacton der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.2) anzupassen. Für dieses Lacton ist früher⁶⁾ die lactoide Formel VII aufgestellt, und der Körper als *pseudo*-Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.2)-lacton oder Lactol-anhydrid bezeichnet worden. Maßgebend für diese Auffassung war, daß der Körper sowohl unter milden Bedingungen — kurzes Kochen in Eisessig oder schwaches Erwärmen in Sodalösung mit $Na_2S_2O_4$ — aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid erhalten als auch unter milden Bedingungen — kalter Eisessig + Eisenchlorid oder indifferentes Medium + Luft — in das Anhydrid zurückverwandelt werden kann; daß er ferner mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat ein gegen siedenden Eisessig beständiges Diacetylderivat gibt. Aus diesen Umsetzungen braucht aber keineswegs auf die Konstitution VII eines Lactol-anhydrids geschlossen zu werden.

⁷⁾ R. Scholl u. J. Donat, B. **66**, 514 [1933]; R. Scholl u. S. Hass, B. **69**, 194 [1936].

Daß ein solches bei den genannten Bildungsweisen des Körpers aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid zunächst entsteht, braucht nicht bezweifelt zu werden. Man darf aber annehmen, daß sein Anhydridring sowohl leicht geöffnet als auch leicht geschlossen werden kann, daß sich das Lactol-anhydrid also ins Lösungsgleichgewicht stellt mit der Oxylacton-carbonsäure VIII. Diese steht, wie oben für die Lactone der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) und -dicarbonsäure-(1.4) ausgeführt, ihrerseits wieder im Gleichgewicht mit der (blauen) furoiden Form IX. Im Lösungsgleichgewicht der drei Isomeren VII, VIII und IX überwiegt die furoide Lactoncarbonsäure IX. Sie allein ist in festem Zustand und in reiner Form bekannt und scheidet sich aus Eisessig, Essigester oder Dioxan in blauen Krystallen aus. Die 2 anderen



Isomeren, VII und VIII, sind wahrscheinlich rot, die Farbe der Gleichgewichtslösung ist violettstichig blau. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man das Diacetylderivat des Lactol-anhydrids VII, mit milden Oxydationsmitteln (FeCl_3 , Luft) das Oxydationsprodukt des Lactol-anhydrids, das Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid.

Die Ursache der Umlagerung der (nicht bekannten) lactoiden Formen IV und VIII des Dicarbonsäure-(1.4)- und -(1.2)-lactons in die furoiden blauen Formen V und IX ist vielleicht wie bei den blauen hochhydroxylierten Oxyanthrachinonen (Abschnitt II der ersten der zwei vorangehenden Mitteilungen) darin zu suchen, daß die Dicarbonsäure-lactone durch die Stellung des Carbonyls im lactonisierten Kern zu relativ starken Säuren werden, und daß nun sowohl im Krystall als auch in indifferenten Lösungsmitteln die Wasserstoff-Ionen, in ähnlicher Weise wie in Abschnitt I, 11 der genannten Mitteilung ausgeführt worden ist, einen Elektronenzug auf die Lactoncarbonyle in IV und VIII im Sinne einer elektromeren Verschiebung in Richtung auf die furoiden Anordnungen ausüben. Nach dieser Annahme und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Dicarbonsäure-(1.4)-lacton nur ein primäres Pyridiniumsalz gibt — das Dicarbonsäure-(1.2)-lacton wurde in dieser Richtung nicht untersucht — würde die blaue Farbe der Säuren sowohl im Krystall als auch zum Teil im Dissoziationsgleichgewicht der Lösungen in indifferenten Mitteln auf das Auftreten einwertiger furoider Anionen (z. B. VI) zurückzuführen sein.

II) Die Salze der Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactone.

1) Salze des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons.

Das rote Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3$, (I , $\text{R} = \text{H}$) scheidet aus seiner roten pyridinischen Lösung ein rotes Pyridiniumsalz,

$C_{15}H_8O_3$. Pyab. Durch Wasser wird die rote pyridinische Lösung blau, die blaue Lösung durch Pyridin wieder rot. Ammoniak, Äthyl- und Diäthylamin lösen auch in wasserfreiem Zustand blau. Die Lösung in wasserfreiem Triäthylamin ist dagegen orangerot und wird wie die rote pyridinische Lösung durch Wasser blau. Auch die Lösungen des Lactons in Natronlauge und Natriumcarbonat sind blau. Die blauen Salze werden, auch in sodaalkalischer Lösung^{*)}, leicht zu den roten

Tafel 1.

Lösungsfarben des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons in Basen-anhydriden mit und ohne Wasser^{*)}.

	Ammoniak (flüssig)	Äthylamin	Diäthylamin	Triäthylamin	Pyridin
Wasserfrei	grünstichig blau (-33°), unter Zers. langsam rot	blau (20°), unter Zers. bald rot	blau unter Zers. bald mißfarbig	orangerot	rot
Wasserzusatz ..	blau, unter Zers. schnell rot	blau, unter Zers. schnell rot	blau, unter Zers. allmähl. rot	blau, unter Zers. langsam rot	blau, unter Zers. langsam rot

*) Die blauen Lösungen in wasserfreiem Ammoniak, Äthyl- und Diäthylamin werden bei Ausschluß von Luft durch Bildung der Anthrahydrochinon-carbonsäureamide rot, die roten Lösungen in den tertiären Aminen sind recht beständig. Die mit Wasser entstehenden blauen Lösungen werden rascher als die wasserfreien — am schnellsten die mit Ammoniak und Äthylamin — rot durch Bildung der Anthrahydrochinon-carbonsäureamide und anthrahydrochinon-carbonsauren Salze. An der Luft tritt über eine grüne Zwischenstufe (Chinhydrone) Entfärbung ein durch Bildung der Anthrachinon-carbonsäureamide (Ausscheidung weißer Pulver) und anthrachinon-carbonsauren Salze. Vergl. R. Scholl u. F. Renner, B. **62**, 1281, 1291 [1929].

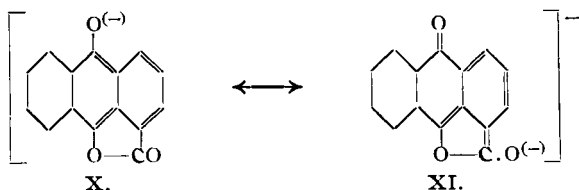
Salzen der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) hydrolysiert. 2-Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton, Anthrahydrochinon-dicarbonssäure-(1.5)-monolacton^{*)} (I, R = CO_2H) und seine Derivate zeigen ein ähnliches Verhalten.

Es besteht somit hinsichtlich des Auftretens und der Entstehungsweise der verschiedenfarbigen Salze des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons sowie des 2-Methyl- und des 5-Carboxy-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons weitgehende Übereinstimmung mit dem Gegenstand der zwei vorangehenden Mitteilungen, insbesondere mit Alizarin in Pyridin- und wäßriger Pyridin-Lösung sowie in Ammoniak und Alkylaminen. Es ist daher nicht zu bezweifeln, daß der dort geführte Beweis für die heteropolare Natur der Salze der Oxyanthrachinone mit Ammoniak und Aminen auch für die Salze der Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactone mit Ammoniak und Aminen gilt. Auftretende Farbverschiedenheit der Salze eines Oxlactons beruht also auch hier nicht auf dem Gegensatz von homöopolar zu heteropolar, wie früher angenommen wurde, vielmehr auch hier darauf, daß die mesomeren Anionen beim Lösen der Salze oder Wechsel des Lösungsmittels oder des Kations durch elektromere Verschiebung in verschiedenen elektrotropen Formen — *el.*-lactoiden und *el.*-furoiden (auch *el.*-carbeniatischen) Formen — auftreten.

^{*)} R. Scholl u. O. Böttger, B. **63**, 2132 [1930].

Daß dem so ist, muß auch aus dem Vergleich der Salze der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) und ihrer Lactone geschlossen werden. Die Salze der erstgenannten sind — abgesehen von geringen bathochromen Effekten — rot wie die Säure selbst. Das gleiche gilt für andere Anthrahydrochinon-carbonsäuren⁹⁾. Die Salze des Lactons dagegen sind rot wie das Lacton selbst (Salze mit tertiären wasserfreien Aminen) oder blau. Wäre der Farbumschlag bedingt durch den Unterschied von homöopolar und heteropolar, dann wäre unverständlich, warum er nicht auch bei der Anthrahydrochinon-carbonsäure beobachtet werden kann. Beruht der Farbumschlag aber auf dem Übergang der lactoiden in die furoide Form, dann ist sein Ausbleiben bei der Anthrahydrochinon-carbonsäure verständlich, weil diese eben keine furoide Form bilden kann.

Auch bei den Salzen der Lactone lassen sich die Näherungsgrenzformeln der verschiedenfarbigen elektrotropen Formen durch Farbvergleich mit Stoffen von bekannter Konstitution bestimmen. Die roten Salze und Salzlösungen stimmen in der Farbe überein mit dem roten freien lactoiden Carbonsäure-(1)-lacton (I, R = H), dessen 2-Methyl- und 5-Carboxyl-Derivat, die blauen Salze und Salzlösungen mit dem blauen freien furoiden Dicarbonsäure-(1.4)- und (1.2)-monolacton (V bzw. VI und IX). Der mesomere Spielraum der Anionen liegt somit zwischen lactoiden und furoiden Grenzformen. Die roten Salze des Carbonsäure-(1)-lactons (Pyridinium- und Triäthylammoniumsalz bei Abwesenheit von Wasser) entsprechen in mesomerer Annäherung der lactoiden Grenzformel X, sind nach den Vorschlägen in Abschnitt I, 6 der ersten der zwei vorangehenden Mitteilungen zu formulieren $X \longleftrightarrow XI$ und als *el.*-lactoid zu bezeichnen; seine blauen Salze entsprechen in mesomerer Annäherung der Grenzformel XI, sind zu formulieren $X \longleftrightarrow XI$ und als *el.*-furoid zu bezeichnen.



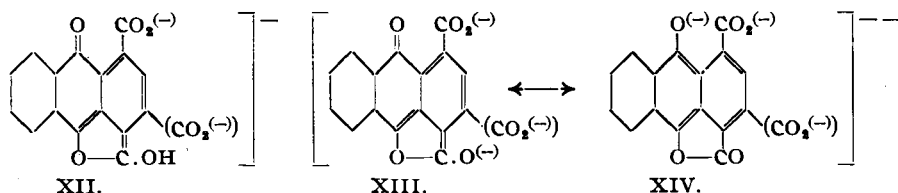
2) Salze des Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4)- und (1.2)-lactons.

Die Salze der blauen Lactone der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4) und (1.2) (V bzw. VI und IX) sind ohne Ausnahme blau wie die Lacton-carbonsäuren selbst. Das Dicarbonsäure-(1.4)-lacton löst sich in Pyridin blau und gibt ein blaues Monopyridiniumsalz, $C_{16}H_8O_2(OH) \cdot CO_2 \cdot PyH$. Die blaue Farbe der pyridinischen Lösung wird durch Wasser nicht verändert. Die Lösungen in Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat sind tiefblau. Das Dicarbonsäure-(1.2)-lacton ist gegen alkalische Mittel wenig beständig.

⁹⁾ Der stärkere bathochrome Effekt beim Lösen einiger Anthrahydrochinon-poly-carbonsäuren in Natronlauge ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen durch hydroxylierte oder amidierte Derivate zurückzuführen (R. Scholl, O. Böttger u. S. Hass, B. 62, 621, Fußn. 11 [1929]; vergl. R. Scholl u. O. Böttger, B. 63, 2132, Fußn. 19 [1930]).

Es löst sich in trockenem Pyridin und in verdünnter Sodalösung für kurze Zeit blau. Durch wäßriges Pyridin und wäßrigen Alkohol wird es rasch, in der Hitze sofort hydrolysiert, die blaue Farbe schlägt in Rot um.

a) Primäre Salze: Die primären festen Salze mit tertiären Aminen, z. B. Pyridin, enthalten zweifellos das einwertige Anion $[R^{II}(OH)CO_2^{(-)}]^-$ der freien Lactoncarbonsäuren und stimmen mit diesen in der Farbe und strukturell überein. Bei diesen Anionen (XII) kann (in den festen Salzen) keine Mesomerie zwischen furoiden und lactoiden Grenzformen bestehen, weil diese durch die Hydroxyl-Wasserstoffatome festgelegt sind. Die einwertigen Anionen der furoiden und lactoiden Formen wären vielmehr desmotropisomer wie das rote, lactoide (I) und das (unbekannte), zweifellos blaue, furoide freie Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lacton, und in den Lösungen der primären Salze im Gleichgewicht nebeneinander vorhanden, das blaue, furoide Anion als Hauptbestandteil, das unbekannte rote, lactoide Isomere in untergeordneter Menge. Außerdem werden aber in den Lösungen infolge des Wettstreites zwischen phenolischem Hydroxyl und Carboxyl um das Basenanhydrid auch die einwertigen Anionen $[R^{II}(O^{(-)}CO_2H)]^-$ in kleiner Menge enthalten sein, so daß hier Mesomerie zwischen lactoiden und furoiden Grenzformen auftreten kann. Das gleiche gilt natürlich für den Fall der Dissoziation der einwertigen Anionen in ein zweiwertiges Anion der sekundären Salze.

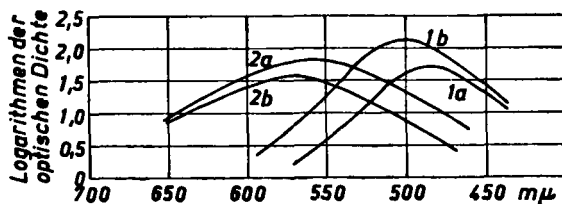


b) Sekundäre Salze: Die sekundären Salze (Alkalisalze, wahrscheinlich NH_4 -Salz) enthalten das zweiwertige Anion $[R^{II}(O^{(-)}CO_2^{(-)})]^{--}$. Der mesomere Spielraum dieses Anions liegt zwischen furoiden und lactoiden Grenzformen entsprechend den Formeln XIII \leftrightarrow XIV. In mesomerer Annäherung entsprechen die Salze wegen der Übereinstimmung der Farbe mit der Farbe der freien blauen Lactoncarbonsäuren der furoiden Formel XIII, sind als *el.*-furoid zu bezeichnen und zu formulieren XIII \leftrightarrow XIV.

Zur Frage nach der Ursache der Umlagerung der roten *el.*-lactoiden Salze des Carbonsäure-(1)-lactons in die blauen *el.*-furoiden Formen und des Auftretens der Salze des Dicarbonsäure-(1.2)- und (1.4)-lactons ausschließlich in der blauen *el.*-furoiden Form sei auf die Ausführungen über die blaue Farbe des freien Dicarbonsäure-(1.2)- und (1.4)-lactons und auf die früheren Ausführungen über den Zusammenhang zwischen den Lösungsfarben und der Natur der Lösungsmittel in Abschnitt I, 11 der ersten der zwei vorangehenden Mitteilungen verwiesen. Danach sind wir der Auffassung, daß die Ursache der Umlagerung der lactoiden in die furoiden Formen auch hier darin zu suchen ist, daß die ionogen an Stickstoff und an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffe bzw. die Protonen einen mit ihrer Zahl zunehmenden Elektronenzug auf den Lactoncarbonyl-Sauerstoff der Anionen ausüben mit dem Erfolg der Verschiebung der Elektronenkette in Richtung der furoiden Formen.

III) Optisches Verhalten.

Die furoide Formulierung der Lactone der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.2) und -(1.4) und ihrer Salze sowie der blauen Salze des Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1)-lactons findet durch die optische Untersuchung eine Bestätigung. Die Festlegung der Absorptionen der Lactone der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) und -dicarbonsäure-(1.4) in Essigester und Pyridin im sichtbaren Gebiet (Zeiss-Ikon-Spektralphotometer) ergab folgende Kurven:



Absorptionsspektren von

- 1a. Lacton der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) in Essigester;
 2a. Lacton der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4) in Essigester;
 1b und 2b. Die Lactone in Pyridin.

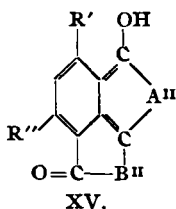
In Essigester zeigen die Lactone die Absorptionsmaxima 485 und 560 mμ. Beim Lösen in Pyridin tritt bei beiden Lactonen eine bathochrome Verschiebung um etwa 15 mμ auf (500 und 575 mμ). Eine genaue Bestimmung der Absorptionskurven der alkalischen und sodaalkalischen Lösungen ließ sich bei keinem der Lactone durchführen, da die Verseifungsgeschwindigkeit bei den zur Messung nötigen sehr verdünnten Lösungen zu groß ist. Visuell betrachtet zeigen die alkalischen Lösungen beider Lactone den gleichen tiefblauen Farbton. Das Maximum der breiten Absorptionsbanden liegt bei etwa 620–630 mμ. Während also beim Übergang des roten Lactons der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) in sein blaues Alkalisalz ein bathochromer Effekt von etwa 140 mμ auftritt, beträgt dieser beim blauen Monolacton der Anthrahydrochinon-dicarbonsäure-(1.4) nur etwa 65 mμ.

Entgegen unserer früheren, auf die Ähnlichkeit der Absorptionskurven der Lactone der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1), -dicarbonsäure-(1.2)- und -(1.4) im Ultraviolett¹⁰⁾ gestützten Annahme müssen wir jetzt in Übereinstimmung mit den Ausführungen in den Abschnitten I und II schließen, daß das Lacton der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1) und sein rotes Pyridiniumsalz zwar lactoid sind, das Lacton der Dicarbonsäure-(1.4) und seine Salze sowie die blauen Salze des Lactons der Carbonsäure-(1) aber furoid bzw. *el.*-furoid sind. Andernfalls, d. h. bei lactoider Konstitution des Lactons der Dicarbonsäure-(1.4) wäre bei der Salzbildung mit Natronlauge eine Farbvertiefung von Blau nach Blaugrün oder Grün, entsprechend der Farbvertiefung von Rot in Blau beim Carbonsäure-(1)-lacton zu erwarten gewesen.

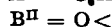
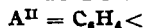
Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven im Ultraviolett führen wir jetzt darauf zurück, daß die lactoiden und furoiden Formen sich von dem gleichen

¹⁰⁾ R. Scholl u. O. Böttger, B. 68, 2131, 2434 [1930].

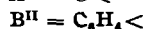
Grundkörper XV ableiten und nur durch die verschiedene Stellung der Substituenten $C_6H_4<$ (Phenylen) und $O<$ (ätherartig gebundener Sauerstoff) voneinander unterscheiden.



lactoide Formen



furoide Formen



- R' und $R'' = H$: Lacton der Anthrahydrochinon-carbonsäure-(1);
 $R' = CO_2H$, $R'' = H$: Lacton der Anthrahydrochinon-dicarbonssäure-(1.4);
 $R' = H$, $R'' = CO_2H$: Lacton der Anthrahydrochinon-dicarbonssäure-(1.2).

155. Morizo Ishidate und Tuneichi Sano: Über die Bildung von *d*-Santenon aus π -Oxocampher und die Konfiguration des Santenons bzw. der Santensäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]
 (Eingegangen am 16. Mai 1941.)

Der *trans*- π -Oxocampher¹⁾ (I), der herzwirksame Vertreter der Umwandlungsprodukte des Camphers im Organismus, zeichnet sich chemisch durch die leichte Autoxydierbarkeit²⁾ und durch das besondere Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd, d. h. eine peroxydaseähnliche Wirkung³⁾, aus, was wohl auf der eigenartigen Funktion des Carbonyls in π -Stellung des Moleküls beruht. Wie wir gefunden haben, erleidet diese Carbonyl-Gruppe des π -Oxocamphers eine merkwürdige Spaltung. Wenn man eine wäßrige Lösung des *trans*- π -Oxocamphers in Abwesenheit von Sauerstoff aufbewahrt, so bemerkt man nach mehreren Tagen die Entstehung einer deutlich nachweisbaren Menge von Santenon und Ameisensäure. Diese Reaktion wird sowohl mit steigender Konzentration des Hydroxyl-Ions als auch durch das Vorhandensein von Sauerstoff beschleunigt. Auch an der Luft geht der π -Oxocampher im festen Zustande viel schneller als in wäßriger Lösung teilweise in die genannten Komponenten über, wobei außerdem noch wegen der Autoxydation eine beträchtliche Menge von Isoketopinsäure entsteht; aus 4 g Oxocampher erhält man nämlich nach einer Woche etwa 0.6 g Santenon und 2.4 g Isoketopinsäure.

Da die Isoketopinsäure sowohl beim Erhitzen für sich als auch beim Erwärmen mit Kalilauge recht beständig ist, so muß man die Bildung des Santenons auf die Lockerung der Bindung zwischen C_7 und C_8 des Oxocamphers zurückführen. Ein ähnliches Beispiel hierfür liefert die alkalische

¹⁾ Asahina u. Ishidate, B. 68, 947 [1935]; Tamura, Kihara u. Ishidate, Proceed. Imp. Acad. [Tokyo] 11, 161 [1935]; Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 52, 326 [1935].

²⁾ Ishidate u. Kawahata, Proceed. Imp. Acad. [Tokyo] 15, 353 [1939].

³⁾ Ishidate u. Shishido, Proceed. Imp. Acad. [Tokyo] 15, 357 [1939].