

3.) Bestimmung des Oxydationswertes: Die Bestimmung des Oxydationswertes gelingt am besten in über Kaliumpermanganat dest. Aceton. Dazu löst man in 30 ccm Aceton 2 ccm 50-proz. Kaliumjodid-Lösung und stellt diese Lösung in Eis. Dann wiegt man etwa 200 mg Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol ab und gibt diese Menge unter dauerndem Umschütteln in die Aceton-Lösung. Das Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol geht unter Jodausscheidung in Lösung. Man läßt dann noch etwa 10 Min. in Eis stehen. Die Umsetzung mit Kaliumjodid geht in etwa 5 Min. vor sich. Die Umsetzung in Dioxan ist nicht sicher, da dazu das Dioxan ganz besonders gereinigt werden muß. Bevor man nun titriert, werden noch 30 ccm Wasser (eiskalt) eingetragen.

65. Hans Brockmann und Guntmar Budde: Zur spektroskopischen Identifizierung des Stammkohlenwasserstoffes mehrkerniger Oxy-chinone

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 14. November 1952)

Durch acetylierende Reduktion von Oxy-anthrachinonen wurden vierzehn Acetoxy-anthracene dargestellt. Aus ihren UV-Absorptionskurven ergibt sich, daß Acetoxygruppen im Anthracen bathochrom wirken, die typische Gestalt der Anthracen-Kurve aber nicht wesentlich verändern. Infolgedessen besteht die Möglichkeit, bei Oxy-chinonen unbekannter Konstitution durch acetylierende Reduktion und spektroskopische Untersuchung des Reduktionsproduktes festzustellen, ob der Stammkohlenwasserstoff Anthracen ist.

Die beiden klassischen Verfahren zur Ermittlung des Stammkohlenwasserstoffes mehrkerniger Oxy-chinone, die Zinkstaub-Destillation und die Jodwasserstoff-Reduktion mit anschließender Dehydrierung, versagen, wenn bei der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur Cyclisierungen oder andere, das Kohlenstoffgerüst verändernde Reaktionen eintreten. Da uns solche Fälle beim Hypericin¹⁾, Fagopyrin²⁾ sowie verschiedenen Actinomyceten-Farbstoffen³⁾ und ihren Abbauprodukten begegnet sind, haben wir geprüft, ob sich an Stelle der Zinkstaub-Destillation⁴⁾ die ungleich schonender verlaufende acetylierende Zinkstaub-Reduktion in Kombination mit einer spektroskopischen Untersuchung des Reduktionsproduktes zur Ermittlung des Stammkohlenwasserstoffes anwenden läßt.

Durch acetylierende Reduktion mit Zinkstaub-Acetanhydrid werden, wie die Formeln I und II am Beispiel eines Oxy-anthrachinons zeigen, Oxy-chinone in Acetoxy-Derivate ihres aromatischen Stammkohlenwasserstoffes (bei II Anthracen) übergeführt.

Wenn die Absorptionskurven dieser Acetoxy-Derivate noch die gleiche typische Gestalt haben wie die Kurven des Stammkohlenwasserstoffes, wenn

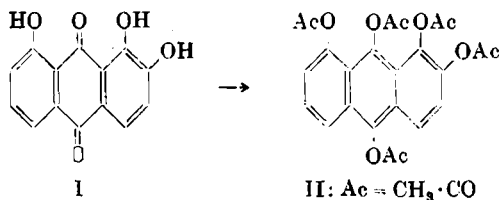
¹⁾ H. Brockmann, E. H. v. Falkenhausen, R. Neeff, A. Dorlars u. G. Budde, Chem. Ber. 84, 865 [1951].

²⁾ H. Brockmann, E. Weber u. G. Pampus, Liebigs Ann. Chem. 575, 53 [1952].

³⁾ H. Brockmann, H. Pini u. O. v. Plotho, Chem. Ber. 83, 162 [1950]; H. Brockmann, K. Bauer u. I. Borchers, Chem. Ber. 84, 700 [1951].

⁴⁾ Bei Verbindungen der genannten Art versagt auch die von E. Clar, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1645 [1939], vorgeschlagene Zinkstaub-Schmelze.

also die Acetoxygruppen in spektroskopischer Hinsicht nicht oder nur wenig „deformierend“ wirken, dann sollte sich aus dem Spektrum acetylierend reduzierter Oxy-chinone das Spektrum ihres Stammkohlenwasserstoffes herauslesen und dieser sich so identifizieren lassen. Um zu entscheiden, wie weit



dieses Verfahren anwendbar ist, muß man den spektroskopischen Einfluß von Acetoxygruppen bei aromatischen Verbindungen kennen. Für unsere Zwecke brauchbare Angaben darüber lagen nicht vor.

In früheren Arbeiten⁵⁾ haben wir den spektroskopischen Einfluß von Acetoxygruppen zunächst am roten, siebenkernigen Helianthren und am blauen, achtkernigen Mesonaphthodianthren untersucht, mit dem Ergebnis, daß die Acetoxygruppen weder die Farbe noch das photochemische Verhalten des Stammkohlenwasserstoffes, noch die Struktur seines Absorptionsspektrums wesentlich beeinflussen. Sie verschieben lediglich die Absorptionsbanden ins Langwellige, wobei die Größe dieses bathochromen Effektes innerhalb enger Grenzen von Zahl und Stellung der Acetoxygruppen abhängt; die typische Gestalt der Absorptionskurve dagegen bleibt erhalten. Infolgedessen lassen sich Oxy-helianthrene und Oxy-mesonaphthodianthrene durch acetylierende Reduktion und spektroskopische Untersuchung der dabei entstandenen Reduktionsprodukte erkennen und voneinander unterscheiden, eine Möglichkeit, die für die Konstitutionsaufklärung des Hypericins und Fagopyrins ausgenutzt werden konnte^{1,2)}.

Die nachfolgend geschilderten Versuche sollten entscheiden, ob dieses Verfahren auch für Oxy-anthrachinone anwendbar ist, d. h. es mußte geprüft werden, wie weit sich das charakteristische Absorptionsspektrum des Anthracens ändert, wenn seine Ringe Acetoxygruppen tragen. Zu diesem Zweck haben wir durch acetylierende Reduktion verschiedener, sorgfältig gereinigter Oxy-anthrachinone vierzehn, sich durch Zahl und Stellung ihrer Acetoxygruppen unterscheidende, größtenteils noch nicht beschriebene Acetoxy-anthracene dargestellt und ihre Absorptionskurven gemessen.

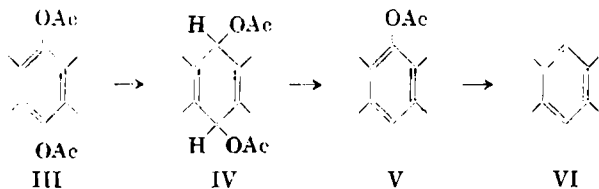
Bevor wir auf die Ergebnisse dieser Messungen eingehen, sollen einige Beobachtungen bei der Darstellung der Acetoxy-anthracene erwähnt werden, die für die Methodik der acetylierenden Reduktion von Interesse sind.

Acetylierende Reduktion mit Zinkstaub + Acetanhydrid verwandelt Oxy-anthrachinone zunächst in Anthrahydrochinon-acetate (III), eine Reaktion, die man bei Konstitutionsermittlungen bekanntlich zum Nachweis der Chinon-gruppierung verwendet. Aber schon C. Liebermann⁶⁾, der die acetylierende Reduktion in die Anthrachinon-Chemie einführte, fand, daß bei manchen Oxy-

⁵⁾ H. Brockmann, E. Lindemann, K. H. Ritter u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 583 [1950]; H. Brockmann u. R. Mühlmann, Chem. Ber. 82, 348 [1949]; H. Brockmann, R. Neff u. E. Mühlmann, Chem. Ber. 83, 467 [1950]; H. Brockmann u. R. Randebrock, Chem. Ber. 84, 533 [1951].

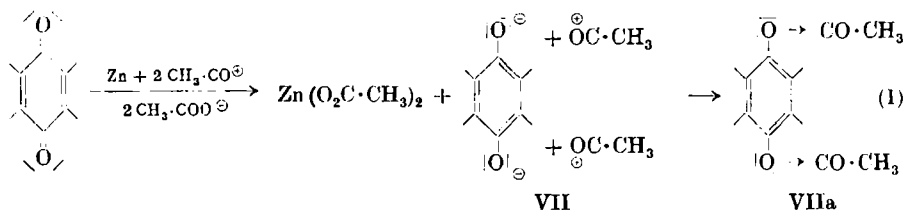
⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1172 [1888].

anthrachinonen die Reaktion über die Anthrahydrochinonstufe III hinausgeht und unter Abspaltung eines *meso*-Sauerstoffes zum Anthranol-acetat V führen kann, wobei IV Zwischenprodukt sein soll. Wiederholung dieser Reaktion am Anthranol (V) liefert unter Verlust des zweiten *meso*-Sauerstoffes Verbindungen vom Typ VI.



Für die spektroskopische Identifizierung als Anthracen-Derivat ist es gleichgültig, ob das Produkt der acetylierenden Reduktion die Konstitution III, V oder VI hat, wichtig allein ist seine Einheitlichkeit. Da die Lage der Absorptionsmaxima, wie unten gezeigt, von der Zahl und der Stellung der Acetoxygruppen abhängt, überlagern sich, wenn das Reduktionsprodukt ein Gemisch aus III, V und VI oder aus V und VI ist, die Absorptionskurven der Komponenten, und man erhält eine verwaschene, uncharakteristische Kurve.

Die Aussicht, ein einheitliches Reduktionsprodukt zu gewinnen, schien uns am größten, wenn die acetylierende Reduktion nur bis zur Hydrochinon-Stufe III geführt und jede Weiterreduktion zu V oder VI unterbunden wird. Das ist, wie wir fanden, auf Grund folgender Überlegung möglich. Die Umwandlung des Anthrahydrochinon-acetates III in die Dihydro-Verbindung IV und weiterhin in V und VI erfordert Wasserstoff und muß ausbleiben, wenn wasserstoff-liefernde Verbindungen wie Essigsäure, die gelegentlich als Zusatz bei der acetylierenden Reduktion empfohlen worden ist, sowie Wasser, das mit Acetanhydrid Essigsäure bildet, ausgeschlossen werden. Die Zinkstaub-Reduktion dagegen erfordert keinen Wasserstoff; sie besteht nach Gleichung 1 in einem Elektronenübergang vom Zink zum Chinonsauerstoff unter Bildung des Anthrahydrochinon-Anions VII. Durch Anlagerung von zwei Acetylium-Kationen aus dem Acetanhydrid geht VII in das Anthrahydrochinon-acetat VIIa über. Acetylierende Reduktion mit scharf getrocknetem Zinkstaub und

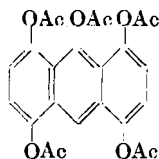


essigsäurefreiem Acetanhydrid sollte demnach als einziges Reduktionsprodukt das Anthrahydrochinon-acetat liefern. Bei der experimentellen Prüfung dieser Annahme war zu berücksichtigen, daß bei der Acetylierung der Oxy-anthra-

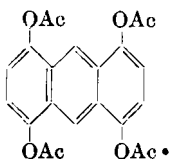
chinone, Essigsäure, d. h. eine Wasserstoff liefernde Verbindung, gebildet wird. Um dies zu verhindern, wurden die Oxy-anthrachinone vorher acetyliert und ihre Acetate der acetylierenden Reduktion unterworfen. Tatsächlich entstanden unter diesen Bedingungen aus den Acetaten von 1.2-, 1.4- und 1.8-Dioxy-anthrachinon sowie 1.2.8- und 1.4.5-Trioxy-anthrachinon auch bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Acetanhydrid ausschließlich die Hydrochinon-acetate, nämlich 1.2.9.10-, 1.4.9.10- und 1.8.9.10-Tetraacetoxy-anthracen, sowie 1.2.8.9.10-(II) und 1.4.5.9.10-Pentaacetoxy-anthracen, von denen, soweit wir sehen, nur das zuerst genannte schon bekannt war.

Die gut kristallisierenden Verbindungen sind hellgelb. In festem Zustand fluorescieren sie im UV-Licht gelbgrün, in Lösung dagegen blau. In konz. Schwefelsäure und in wäßrigem bzw. alkoholischem Alkali werden sie rasch zu den Anthrahydrochinonen verseift, die sich an der Luft, erkennbar an der Farbe und den Absorptionsbanden der Lösung, in die als Ausgangssubstanz verwendeten Oxy-anthrachinone zurückverwandeln. Durch diese Reaktion lassen sich Anthrahydrochinon-acetate leicht von den weiter reduzierten Verbindungen V und VI unterscheiden.

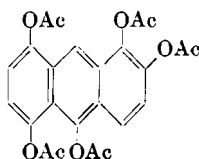
Um für die spektroskopische Untersuchung auch Anthracen-Derivate mit sechs Acetoxygruppen zur Verfügung zu haben, wurden 1.4.5.8- und 1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon acetylierend reduziert. Aus beiden Acetaten erhielten wir gut kristallisierende Verbindungen, die auch bei kurzer Einwirkung des Reduktionsmittels statt der erwarteten sechs Acetoxygruppen nur fünf enthielten und sich weder in Alkalilauge noch in konz. Schwefelsäure in die als Ausgangsmaterial verwendeten Oxy-anthrachinone zurückverwandeln. Sie sind demnach Anthranol-acetate (V). Über die Konstitution des aus 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon entstandenen Anthranol-acetates kann kein Zweifel bestehen; es ist das 1.4.5.8.9-Pentaacetoxy-anthracen (VIII). Bei dem aus 1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon gebildeten Anthranol-acetat fragt es sich, ob die *meso*-Acetoxygruppe an C⁹ oder C¹⁰ steht. Nimmt man an, daß die Zinkstaub-Reduktion hier analog verläuft wie die Zinn(II)-chlorid-Reduktion des 1.8-Diacetoxy-anthrachinons⁷⁾, bei welcher der den beiden Acetoxygruppen benachbarte Sauerstoff an C⁹ entfernt wird, so ist das Anthranol-acetat als 1.2.5.8.10-Pentaacetoxy-anthracen (X) zu formulieren.



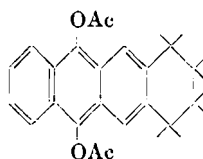
VIII



IX



X



XI

Da die Bildung dieser Anthranole nicht ohne Wasserstoff verlaufen kann, müssen unsere Reagenzien trotz ihrer Vorbehandlung noch kleine Mengen Essigsäure bzw. Wasser enthalten haben⁸⁾.

⁷⁾ E. J. Cross u. A. G. Perkin, J. chem. Soc. [London] 1930, 292.

⁸⁾ Bei den von uns eingesetzten Mengen Ausgangsmaterial würden 18–20 mg Wasser die erforderliche Wasserstoffmenge liefern.

Ob sich, wie man erwarten sollte, durch noch sorgfältigeren Ausschluß Wasserstoff liefernder Beimengungen auch aus den beiden Tetraoxy-anthrachinonen die entsprechenden Anthrahydrochinon-acetate gewinnen lassen, haben wir nicht geprüft, da es uns zunächst nur darauf ankam, den einfachsten Weg zu einheitlichen Acetoxy-anthracenen zu finden.

In welcher Weise kleine Essigsäuremengen den Reaktionsverlauf beeinflussen können, zeigen Versuche, bei denen die gleichen sieben Acetoxy-anthrachinone mit lufttrockenem Zinkstaub und reinem, aber nicht eigens von Essigsäure befreitem Acetanhydrid umgesetzt wurden. Nur beim 1.2- und 1.4-Diacetoxy-anthrachinon verlief die Reaktion ebenso wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe; auch bei stundenlangem Kochen der Reaktionslösung entstanden allein die entsprechenden Anthrahydrochinon-acetate. Aus 1.8-Diacetoxy- und 1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon dagegen erhielten wir kristallisierte Verbindungen, die um eine Acetoxygruppe ärmer waren als die Anthrahydrochinon-acetate und die in Alkalilauge und konz. Schwefelsäure nicht in das als Ausgangsprodukt verwendete Oxy-anthrachinon übergingen. Sie sind demnach Anthranol-acetate. Läßt man auch hier die schon erwähnte Analogie zur Zinn(II)-chlorid-Reduktion gelten, so sind die beiden Reduktionsprodukte als 1.8.10-Triacetoxy- und 1.2.8.10-Tetraacetoxy-anthrachen zu formulieren. 1.4.5-Triacetoxy-anthrachinon lieferte in mehrfach wiederholten Ansätzen ein amorphes, uncinheitliches Reduktionsprodukt, aus dem wir keine kristallisierte Fraktion abtrennen konnten; es verhält sich hier anders als bei Anwendung essigsäurefreien Acetanhydrids. 1.2.5.8- und 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon gingen ebenso wie bei der vorher genannten Versuchsreihe in die Anthranol-acetate über.

Zusatz von Essigsäure zum Reaktionsgemisch verstärkt die Reduktionswirkung derart, daß auch der *meso*-Sauerstoff des Anthranols abgespalten wird und Verbindungen vom Typ VI entstehen. So erhielten wir beim Kochen mit Zinkstaub in Acetanhydrid + Essigsäure (1 : 1) aus 1.2-Diacetoxy-anthrachinon das schon bekannte 1.2-Diacetoxy-anthracen⁹⁾. Aus 1.2.8- und 1.4.5-Triacetoxy-anthrachinon sowie aus 1.2.5.8- und 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon gewannen wir 1.2.8- und 1.4.5-Triacetoxy-anthracen, 1.2.5.8- und 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthracen (IX), farblose, gut kristallisierende, noch nicht beschriebene Verbindungen. Eine Ausnahme machte das 1.8-Diacetoxy-anthrachinon, dessen Reduktion nur bis zum 1.8.10-Triacetoxy-anthracen ging. Aus 1.4-Diacetoxy-anthrachinon konnten wir kein einheitliches Reduktionsprodukt erhalten.

Ob sich der Chinonsauerstoff von Oxy-anthrachinonen durch Zinkstaub + Eisessig leicht oder schwer abspalten läßt, hängt also, wie unsere Versuche zeigen, weitgehend von der Zahl und Stellung der vorhandenen Oxygruppen ab. Je leichter der Sauerstoff abgespalten wird, desto kleiner ist die zu dieser Abspaltung erforderliche Essigsäure-Konzentration und desto abhängiger ist der Verlauf der acetylierenden Reduktion von der Reinheit des Acetanhydrides und dem Wassergehalt des Zinkstaubs.

Dies Ergebnis, das mit unseren früheren Befunden⁵⁾ an Oxy-helianthronen und Oxy-mesonaphthodianthronen übereinstimmt, erklärt manche Widersprüche in den Literaturangaben und macht verständlich, daß bei manchen Oxy-chinonen die acetylierende Reduktion nicht zu einheitlichen Reduktionsprodukten geführt hat. Soll die acetylierende Reduktion zum Nachweis eines Chinon-Systemes oder zur spektroskopischen Identifizierung des Stammkohlenwasserstoffes dienen, so empfiehlt es sich nach unseren Erfahrungen, von der acetylierten Verbindung auszugehen und unter sorgfältigem Ausschluß von Essigsäure und Wasser zu arbeiten, weil auf diesem Wege am sichersten ein einheitliches Reduktionsprodukt zu erwarten ist.

⁹⁾ J. Hall, J. chem. Soc. [London] 1923, 2029; K. Lagodzinski, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4020 [1903].

Die in Dioxan gemessenen Absorptionskurven¹⁰⁾ der vierzehn, chromatographisch gereinigten Acetoxy-anthracene sind einander sehr ähnlich, so daß in Abbild. 1, 2 und 3 nur eine Auswahl wiedergegeben ist. Sie zeigen alle die charakteristische Gestalt der Anthracenkurve.

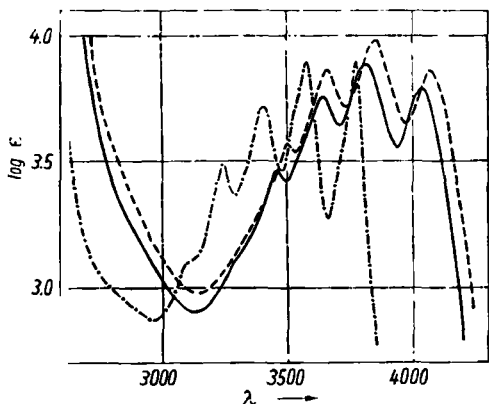


Abbildung 1. Absorptionsspektrum von --- Anthracen, --- 1.4.5.9.10-Pentaacetoxy-anthracen, — 1.4.5.8.10-Pentaacetoxy-anthracen

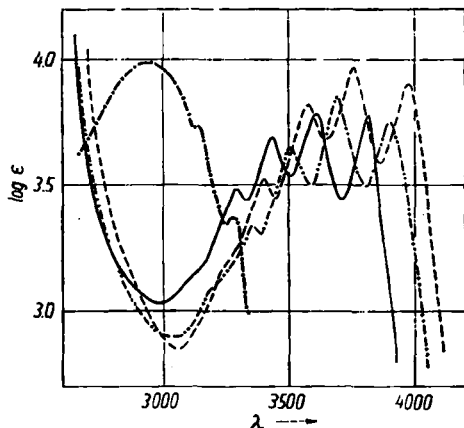


Abbildung 2. Absorptionsspektren von --- 1.2.9.10-Tetraacetoxy-anthracen, --- 1.4.5-Triacetoxy-anthracen, — 1.2-Diacetoxy-anthracen, --- 1.4.5.8-Tetraacetoxy-naphthalin

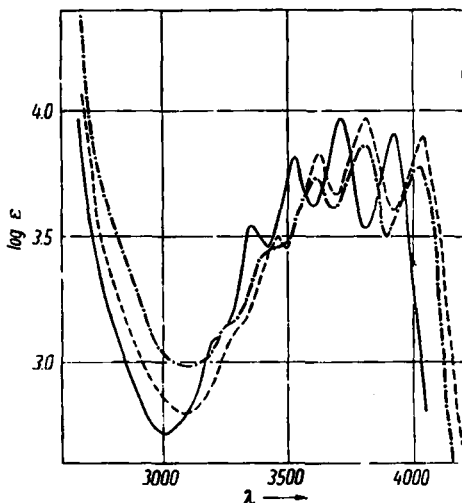


Abbildung 3. Absorptionsspektren von --- 1.2.3.4-Tetrahydro-9.10-diacetoxy-anthracen, --- 1.8.9.10-Tetraacetoxy-anthracen, — 1.8.10-Triacetoxy-anthracen

¹⁰⁾ Die Spektren 1–15 wurden mit einem Quarzspektrographen der Firma A. Hilger, London, aufgenommen. Spektrum 16 wurde uns freundlicherweise von Hrn. B. Franek zur Verfügung gestellt.

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}; \quad c = \text{Mol/l}$$

Abbild. 1, 2 und 3 und die in der Tafel 1 zusammengestellten λ_{\max} - und ϵ_{\max} -Werte sämtlicher Kurven zeigen, daß spektroskopisch die Substitution des Anthracens mit Acetoxygruppen im wesentlichen in einer von Zahl und

Tafel 1. λ_{\max} - und ϵ_{\max} -Werte von Acetoxy-anthracenen

Anthracen-Derivate	1. Maximum		2. Maximum		3. Maximum		4. Maximum	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
1) 1.2-Diacetoxy-	3815	6025	3615	6100	3430	4890	3280	3052
2) 1.2.8-Triacetoxy-	3865	5445	3660	6305	3480	4780	3315	2815
3) 1.8.10- „	3920	8075	3715	9280	3525	6575	3350	3465
4) 1.4.5- „	3900	5680	3690	7085	3500	4465	3350	2212
5) 1.2.5.8-Tetraacetoxy-	3910	6880	3705	7845	3525	5965	3350	3415
6) 1.4.5.8- „	3950	6915	3740	8600	3530	5565	3380	3065
7) 1.2.8.10- „	3940	7245	3730	8265	3550	5880	3360	3095
8) 1.2.9.10- „	3980	8045	3770	9330	3580	6610	3400	3347
9) 1.4.9.10- „	4015	7410	3800	9245	3605	6480	3430	3190
10) 1.8.9.10- „	4030	7805	3805	9285	3625	6755	3460	3175
11) 1.2.5.8.10-Pentaacetoxy- ...	3990	7585	3780	7950	3580	6130	3400	3160
12) 1.2.8.9.10- „ ...	4030	5495	3820	8675	3640	5825	3480	3385
13) 1.4.5.8.9- „ ...	4040	6255	3820	7770	3640	5755	3450	2895
14) 1.4.5.9.10- „ ...	4070	7315	3850	9630	3670	7320	3490	3735
15) Anthracen	3780	7855	3580	7765	3405	5170	3245	3075
16) 1.2.3.4-Tetrahydro- 9.10-diacetoxy-	4020	6010	3820	7280	3620	5270	—	—

Stellung der Gruppen abhängigen Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen zum Ausdruck kommt. Der Einfluß auf die Extinktion ist nicht sehr ausgeprägt. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß 1. der ϵ -Wert des ersten Maximums etwas kleiner ist als der ϵ -Wert des zweiten Maximums (mit Ausnahme des 1.2-Diacetoxy-anthracens) und daß 2. bei allen Acetoxy-Derivaten die Unterschiede zwischen Absorptionsmaxima und -minima weniger stark ausgeprägt sind als beim Anthracen selbst.

Der bathochrome Gesamteffekt mehrerer Acetoxygruppen setzt sich, wie wir fanden, additiv aus den bathochromen Anteilen der einzelnen Acetoxygruppen zusammen. Die Größe dieses Anteils hängt von der Stellung ab.

Ein Vergleich an Hand der Tafel 1 zwischen den Verbindungen 1 und 2, 2 und 5, 8 und 12, sowie 3 und 13 zeigt, daß der bathochrome Effekt einer α -ständigen Acetoxygruppe 4–5 $m\mu$ beträgt. Für eine β -ständige ergibt sich aus dem Vergleich von 3 und 7 etwa 2 $m\mu$. Am größten ist der bathochrome Effekt in der *meso*-Stellung¹¹⁾; er beträgt, wie aus dem Vergleich von 1 und 8, 2 und 7, 6 und 13 sowie 2 und 12 hervorgeht, etwa 8 $m\mu$. Aus diesen bathochromen Anteilen lassen sich die λ_{\max} -Werte aller Acetoxy-anthracene (Tafel) aus den entsprechenden λ_{\max} -Werten des Anthracens in der Weise berechnen, daß zu dem λ_{\max} -Wert der betreffenden Anthracenbande die bathochromen Anteile der Acetoxygruppen (2 $m\mu$ für β -, 4 $m\mu$ für α - und 8 $m\mu$ für *meso*-Stellung) addiert werden. Beim 1.4.5.8.9-Pentaacetoxy-anthracen z. B. ergibt sich für die 4 α -Acetoxygruppen ein Effekt von $4 \times 4 m\mu = 16 m\mu$ und für die *meso*-Acetoxygruppe ein Anteil von 8 $m\mu$, insgesamt also 24 $m\mu$. Zählt man diesen Betrag zu dem λ_{\max} -Wert 378 $m\mu$ der ersten Anthracenbande hinzu, so erhält man 402 $m\mu$, während 404 $m\mu$ gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist recht gut, wenn man berücksichtigt, daß die Maxima nur auf etwa 1 $m\mu$ genau gemessen werden konnten.

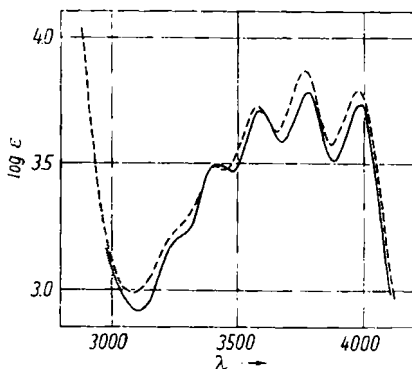
¹¹⁾ Der große bathochrome Effekt der *meso*-Acetoxygruppen äußert sich auch darin, daß die Anthrahydrochinon-acetate im festen Zustand gelb sind.

Die Acetoxy-anthracene sind eine Verbindungsklasse, in der sich mehrere gleiche Substituenten nach Zahl und Stellung verhältnismäßig leicht und in ungewöhnlichem Ausmaß variieren lassen. Uns ist kein Fall bekannt, in dem die Substitution eines aromatischen Kohlenwasserstoffes durch mehrere gleiche Gruppen in vierzehnfacher Variation durchgeführt und in ihrer Auswirkung auf das Absorptionsspektrum untersucht ist.

Wie deutlich sich Oxy-anthrachinone spektroskopisch von Oxy-naphthochinonen unterscheiden lassen, zeigt die Absorptionskurve des 1.4.5.8-Tetraacetoxy-naphthalins (Abbild. 2). Diese Verbindung, die durch acetylierende Reduktion von 1.4-Dioxy-naphthochinon-(5.8) (Naphthazarin) entsteht, ist in ihrem Absorptionsspektrum dem Naphthalin sehr ähnlich und kann spektroskopisch unmöglich mit den Acetoxy-anthracenen verwechselt werden.

Die Frage, ob sich die acetylierende Reduktion in Kombination mit der spektroskopischen Untersuchung des Reduktionsproduktes überhaupt bei der Konstitutionsermittlung natürlich vorkommender Oxy-chinone zur Erkennung von Anthracen- bzw. Naphthalin-Derivaten verwenden läßt, kann an Hand unserer Absorptionskurven bejaht werden. In welchem Umfange die Methode brauchbar ist, wird bestimmt durch den spektroskopischen Einfluß der neben den Oxygruppen vorhandenen Substituenten. Als solche sind bei Naturstoffen in erster Linie Alkyle, Methoxy- und Carboxygruppen zu erwarten, ferner Carbonyl- und Aminogruppen. Den Einfluß von Alkylsubstituenten zeigt die Absorptionskurve (Abbild. 3) des 1.2.3.4-Tetrahydro-9.10-diacetoxy-tetracens (XI), in dem das Anthracengerüst in 2.3-Stellung mit einem Ring aus vier Methylengruppen verknüpft ist. Die Verbindung hat ein typisches Anthracenspektrum. Um den spektroskopischen Einfluß von Methoxy- und Acetaminogruppen kennenzulernen, haben wir 2.3-Dimethoxy-1-amino-anthrachinon reduzierend acetyliert. Dabei wird, wie aus den Analysen des hellgelben, gut kristallisierenden Reduktionsproduktes hervorgeht, die Aminogruppe entfernt; das Reduktionsprodukt ist das 2.3-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-anthracen. Aus seiner Absorptionskurve (Abbild. 4) geht hervor, daß die beiden Methoxygruppen in spektroskopischer Hinsicht nicht deformierend auf die Anthracenkurve wirken. Reduzierende Acetylierung des 1.2-Dioxy-3-amino-anthrachinons lieferte das gut kristallisierende 1.2.9.10-Tetraacetoxy-3-acetamino-anthracen, dessen Kurve (Abbild. 4) die vier typischen Maxima des Anthracens zeigt.

Um ein endgültiges Urteil über den Anwendungsbereich unseres Verfahrens zu gewinnen, bedarf es weiterer Versuche über den spektroskopischen Einfluß von Substituen-



Abbild. 4. Absorptionsspektren von ---- 1.2.9.10-Tetraacetoxy-3-acetyl-amino-anthracen und — 2.3-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-anthracen

ten, doch darf nach den bisherigen Ergebnissen schon jetzt gesagt werden, daß die Methode zum Nachweis des Anthracengerüsts in vielen Fällen gute Dienste leisten wird.

Zum Schluß sei erwähnt, daß wir an sechs Oxy-anthrachinonen eine von O. Dimroth¹²⁾ angegebene Methode zur quantitativen Oxygruppen-Bestimmung überprüft haben, bei der bei Raumtemperatur mit Pyridin + Acetanhydrid verestert und nach Abdunsten des Lösungsmittels aus der Gewichtszunahme des Rückstandes die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen ermittelt wird. Die im Versuchsteil angeführten Zahlen geben ein Bild von der Genauigkeit der Methode. Sie kommt in Betracht für Naturstoffe mit Oxy-chinon-Struktur, bei denen die gebräuchliche Acetyl-Bestimmung wegen zu hoher Blindwerte versagt, setzt aber glatte Veresterung und Ausbleiben von Nebenreaktionen voraus.

Dem Fonds der Chemie sind wir für Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Reagenzien und Ausgangsmaterial: Frisch dest. Acetanhydrid wurde zur Entfernung von Essigsäure mehrere Tage über Natrium aufbewahrt, dann einige Stunden i. Vak. unter Rückfluß gekocht und anschließend über Natrium und Natriumacetat abdestilliert¹³⁾; n_D^{20} 1.3905. Das Natriumacetat war frisch geschmolzen, der Zinkstaub (p.a.) mehrere Stunden i. Hochvak. bei 120° getrocknet.

Die verwendeten Oxy-anthrachinone waren über die Acetate gereinigt. Diese hatten den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. Zur Verseifung löste man die Acetate in konz. Schwefelsäure und fällte die Oxy-anthrachinone durch Eingießen in kaltes Wasser aus. Anschließend erfolgte weitere Reinigung durch chromatographische Adsorption an Calciumsulfat. Das Calciumsulfat, durch Fällen einer Lösung von 1000 g Calciumchlorid in 15 l Wasser mit 530 ccm 90-proz. Schwefelsäure bei 95° hergestellt, wurde durch Erhitzen auf 160° (3 Stdn.) und dann auf 190° ($1/2$ Stde.) aktiviert.

Acetylierende Reduktion: Bei den ohne Eisessigzusatz durchgeführten Reduktionen wurden jeweils 0.5 g des Oxy-anthrachinon-acetates in 20–30 ccm essigsäurefreiem Acetanhydrid unter Zusatz von 1 g trockenem Zinkstaub und 100 mg wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Die Reaktionsdauer ist bei den einzelnen Präparaten angegeben. Aufgearbeitet wurde, sofern das Reduktionsprodukt nicht aus der kalten Lösung auskristallisierte, immer in der gleichen Weise. Man zersetzte das Acetanhydrid durch Eingießen in heißes Wasser und reinigte das ausgefallene Reaktionsprodukt durch chromatographische Adsorption aus Chloroform an Calciumsulfat. Die Hauptzone wurde durch Nachwaschen mit dem Lösungsmittel ins Filtrat gebracht und der Verdampfungsrückstand der Chloroform-Lösung in der bei den einzelnen Präparaten angegebenen Weise umkristallisiert.

1.2-Diacetoxy-anthracen⁹⁾: Aus 100 mg Alizarin-diacetat, 5 ccm Eisessig, 5 ccm Acetanhydrid, 50 mg wasserfreiem Natriumacetat und 200 mg Zinkstaub. Nach kurzem Sieden filtrierte man die fast farblose Lösung vom Zinkstaub ab und zersetzte mit Wasser. Das ausgefallene Rohprodukt (90 mg) wurde dreimal aus verd. Essigsäure umkristallisiert; farblose Prismen vom Schmp. 155–156°.

1.2.9.10-Tetraacetoxy-anthracen: Aus Alizarindiacetat; es kristallisierte aus dem eingeeengten Chloroform-Eluat der chromatographischen Adsorption nach Zugabe von Methanol in gelbgrünen Platten vom Schmp. 213–214° (Rotfärbung). In konz. Schwefelsäure rosa; Maxima: 620 495 m μ . In wäbr. Alkalilauge violett; Maxima: 613 569 527 m μ .

$C_{22}H_{18}O_8$ (410.4) Ber. C 64.39 H 4.42 Gef. C 64.27 H 4.69

¹²⁾ O. Dimroth, O. Friedemann u. H. Kämmerer, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 482 [1920]. ¹³⁾ J. H. Wilton u. L. L. Withrow, J. Amer. chem. Soc. 45, 2690 [1923].

1.4.9.10-Tetraacetoxy-anthracen: Aus Chinizarindiacetat; Reaktionsdauer 5 Stdn. Das Rohprodukt, mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, lieferte blaß-gelbgrüne Prismen vom Schmp. 242–243°. In konz. Schwefelsäure rot; Maxima: 547 509 (476) m μ . In wäBr. Alkalilauge violett; Maxima: 598 555 m μ .

1.8.10-Triacetoxy-anthracen: Aus 1.8-Diacetoxy-anthrachinon; aus Essigsäure + Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 220–221°. In konz. Schwefelsäure grün löslich, beim Erwärmen Umschlag nach Blau.

1.8.9.10-Tetraacetoxy-anthracen: Aus Chrysazindiacetat; Reaktionsdauer 3 Stunden. Aus der Reaktionslösung fiel beim Erkalten ein hellgelber Niederschlag (480 mg) aus. Nach chromatographischer Adsorption wurde die Hauptzone mit Chloroform + Aceton (9:1) eluiert. Aus dem eingengten Eluat schieden sich auf Zusatz von Methanol gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 245–247° ab. In konz. Schwefelsäure rot; Maxima: 593 534 (495) m μ . In wäBr. Alkalilauge gelbrot.

$C_{22}H_{18}O_8$ (410.4) Ber. C 64.39 H 4.42 Gef. C 64.44 H 4.51

1.2.8-Triacetoxy-anthracen: Eine Lösung von 100 mg 1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon in 5 ccm Acetanhydrid wurde nach Zusatz von 50 mg Natriumacetat, 200 mg Zinkstaub und 2 ccm Eisessig 30 Min. gekocht, wobei die gelbe Lösung nahezu farblos wurde. Das Rohprodukt (110 mg) kristallisierte aus Eisessig in farblosen Nadeln, aus Alkohol-Eisessig in farblosen Platten, die bei 223° (Zers.) schmolzen. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wurde beim Erwärmen erst grün und dann schmutzig rot. In wäBr. Alkalilauge rotbraun.

$C_{20}H_{16}O_6$ (352.3) Ber. C 68.18 H 4.58 Gef. C 68.29 H 4.79

1.2.8.10-Tetraacetoxy-anthracen: 500 mg 1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon in 10 ccm Acetanhydrid (nicht essigsäurefrei) wurden nach Zusatz von 1 g Zinkstaub und 100 mg wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die orangefarbene, blau fluoreszierende Lösung schied beim Erkalten das Rohprodukt als farblosen Niederschlag ab (480 mg). Nach chromatographischer Reinigung an Calciumsulfat aus Chloroform + Methanol farblose Rhomben vom Schmp. 219–220°. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wurde beim Erwärmen grün und dann blau. In heißer, wäBr. Alkalilauge löste sich die Verbindung mit gelbbrauner Farbe, die dann nach Blaugrün umschlug.

$C_{22}H_{18}O_8$ (410.4) Ber. C 64.39 H 4.42 Gef. C 64.49 H 4.48

1.2.8.9.10-Pentaacetoxy-anthracen (II): Aus 1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon, Reaktionsdauer 30 Min.; das Rohprodukt bildete bei der Adsorption aus Chloroform an Calciumsulfat eine hellgelbe, blau fluoreszierende Zone, die mit Chloroform + 10% Aceton eluiert wurde. Der Rückstand des Eluates lieferte aus Eisessig umkristallisiert gelbe Prismen vom Schmp. 243–244°. In konz. Schwefelsäure weinrot; Maxima: 553 510 m μ . In wäBr. Alkalilauge violett; Maxima: 610 564 m μ .

$C_{24}H_{20}O_{10}$ (468.4) Ber. 5CH₃CO 45.95 Gef. CH₃CO 45.90

1.4.5-Triacetoxy-anthracen: Eine Lösung von 100 mg 1.4.5-Triacetoxy-anthrachinon in 10 ccm einer Mischung aus gleichen Voll. Acetanhydrid und Essigsäure wurde nach Zusatz von 300 mg Zinkstaub und 50 mg wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. rückfließend gekocht. Das nach Verseifen des Acetanhydrids erhaltene gelbe Rohprodukt wurde mit wenig Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus Eisessig oder Dioxan umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 199–200°. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich beim Erwärmen zuerst grün, dann braun. In wäBr. Alkalilauge löste sich die Verbindung langsam mit roter Farbe.

$C_{20}H_{16}O_6$ (352.3) Ber. C 68.18 H 4.58 Gef. C 68.22 H 4.64

1.4.5.9.10-Pentaacetoxy-anthracen: Aus 1.4.5-Triacetoxy-anthrachinon; Reaktionsdauer 2 Stdn. Die Verbindung kristallisierte aus dem Eluat der Hauptzone der chromatographischen Adsorption beim Einengen in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 270°. In konz. Schwefelsäure rot; Maxima: 589 545 m μ . In wäBr. Alkalilauge violett; Maxima: 604 570 m μ .

$C_{24}H_{20}O_{10}$ (468.4) Ber. C 61.54 H 4.30 Gef. C 61.86 H 4.59

1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthracen: Aus 100 mg 1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon nach kurzem Kochen mit Zinkstaub in einer Mischung von 5 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Eisessig. Der aus der Reaktionsmischung beim Erkalten ausfallende hellgelbe Niederschlag hinterließ nach chromatographischer Reinigung aus Chloroform an Calciumsulfat einen Rückstand, der aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 198–199° kristallisierte. In konz. Schwefelsäure rotbraun, beim Erwärmen keine Farbänderung.

($C_{22}H_{18}O_8$ (410.4) Ber. 4 CH_3CO 41.95 Gef. CH_3CO 41.70

1.2.5.8.10-Pentaacetoxy-anthracen: Aus 1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon; Reaktionsdauer 3 Stdn. Das chromatographisch gereinigte Reaktionsprodukt kristallisierte aus Eisessig in farblosen Nadeln, die sich von 230° ab unter Braunfärbung zersetzten. In konz. Schwefelsäure grün löslich, beim Erwärmen Umschlag nach Blau; in wäßr. Alkalilauge rotbraun.

($C_{27}H_{20}O_{10}$ (468.4) Ber. C 61.54 H 4.30 Gef. C 61.17 H 4.49

1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthracen: Durch Kochen einer Lösung von 1 g 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon in einer Mischung von 10 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Eisessig mit 2 g Zinkstaub und 100 mg Natriumacetat. Das Reduktionsprodukt kristallisierte aus der Reaktionslösung in großen, plattenförmigen Kristallen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform + Methanol farblose Nadeln, die sich ab 270° unter Braunfärbung zersetzten. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich beim Erwärmen erst grün und dann gelb; in wäßr. Alkalilauge braunrot.

($C_{22}H_{18}O_8$ (410.4) Ber. C 64.39 H 4.42 Gef. CH_3CO 63.75 H 4.49

1.4.5.8.9-Pentaacetoxy-anthracen: Aus 1.4.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon; Reaktionsdauer 3 Stdn. Das Reaktionsprodukt schied sich z.Tl. als gelber Niederschlag aus der Reaktionslösung ab, der Rest fiel nach Zersetzen des Acetanhydrids mit Methanol aus. Beide Fraktionen wurden vereinigt und mit Methanol ausgekocht. Die Chloroform-Lösung des getrockneten Rückstandes filtrierte man durch eine Calciumsulfat-Säule, brachte die blau fluoreszierende Hauptzone mit Chloroform ins Filtrat, versetzte dieses mit dem gleichen Vol. Methanol und engte ein. Die sich ausscheidenden hellgelben Prismen des Reduktionsproduktes schmolzen bei 257–258°. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wurde beim Erwärmen über Grün blau; in wäßr. Alkalilauge grün.

($C_{24}H_{20}O_{10}$ (468.4) Ber. 5 CH_3CO 45.65 Gef. CH_3CO 46.30

Tafel 2. Gravimetrische Bestimmung der Acetylierung
bei Oxy-anthrachinonen

Oxy-anthrachinone	Einwaage mg	Auswaage mg	Acetylwert f. peracetylierte Verb. in Proz.	
			gef.	ber.
1.2-Di-	102.3	139.4	26.60	26.55
1.4-Di-	110.2	150.2	26.30	26.55
1.2.8-Tri-	103.6	156.0	33.50	33.80
1.4.5-Tri-	113.6	169.1	32.85	33.80
1.2.5.8-Tetra	111.6	168.3	37.40	39.10
1.4.5.8-Tetra	107.1	171.2	37.75	39.10

Gravimetrische Bestimmung des Acetylierungsgrades: Es werden etwa 100 mg reines Oxy-anthrachinon eingewogen. Zu jeder Einwaage gibt man 1 ccm reinstes Acetanhydrid und 2 ccm trockenes Pyridin. Die Reaktionsgefäße werden im Exsiccator bei schwachem Vakuum über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Wenn nach 3 Tagen das Lösungsmittel verdunstet ist, wird i.Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der beim Verdunsten der gleichen Menge Acetylierungsgemisch (Blindversuch) u. U. hinterbleibende Rückstand wird von der Auswaage abgezogen (s. Tafel 2).

Reduzierende Acetylierung des 2.3-Dimethoxy-1-amino-anthrachinons; 2.3-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-anthracen: Eine Lösung von 40 mg 2.3-Dimethoxy-1-amino-anthrachinon und 20 mg wasserfreiem Natriumacetat wurde in 10 ccm Acetanhydrid gekocht, dann, sobald sie gelb geworden war, mit 1 g Zinkstaub versetzt und noch 10 Min. am Sieden gehalten. Die hellgelbe, stark blau fluoreszierende, vom Zinkstaub abfiltrierte Reaktionslösung wurde zusammen mit dem Acetanhydrid-Auszug des Zinkstaubniederschlages i.Vak. eingeeengt, bis die Kristallisation des Reduktionsproduktes einsetzte. Das ausgeschiedene Rohprodukt wusch man gründlich mit Wasser, löste in Eisessig und gab zur siedenden Lösung Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das beim Erkalten kristallin ausfallende 2.3-Dimethoxy-9.10-diacetoxy-anthracen wurde durch Umkristallisieren aus Benzol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 229–231° erhalten.

$C_{20}H_{18}O_6$ (354.3) Ber. C 67.79 H 5.12 Gef. C 68.00 H 5.38*)

*) Getr. i. Hochvak. bei 80°.

Reduzierende Acetylierung von 1.2-Dioxy-3-amino-anthrachinon; 1.2.9.10-Tetraacetoxy-3-acetamino-anthracen: Eine Lösung von 30 mg 1.2-Dioxy-3-amino-anthrachinon und 20 mg wasserfreiem Natriumacetat wurde in 10 ccm Acetanhydrid nach Zusatz von 1 g Zinkstaub 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe, vom Zinkstaub abfiltrierte Reaktionslösung, die blau fluorescierte, goß man in heißes Wasser, um das Anhydrid zu verseifen, stumpfte mit Natriumhydrogencarbonat ab und schüttelte mit Benzol aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete Benzol-Lösung hinterließ einen gelben Rückstand, der in heißem Toluol aufgenommen wurde. Das in gelben Nadeln auskristallisierende Tetraacetoxy-acetamino-anthracen wurde zur Analyse nochmals aus Toluol umkristallisiert; Schmp. 214–215°.

$C_{24}H_{21}O_9N$ (467.3) Ber. C 61.67 H 4.53 N 3.00 Gef. C 61.67 H 4.47 N 3.14*)

*) Getr. i. Hochvak. bei 80°.

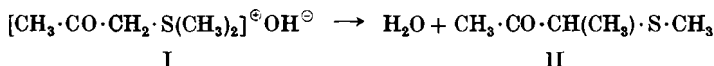
66. Horst Böhme und Paul Heller: Über β - und γ -Keto-sulfonium-Salze und ihren Zerfall in wäßriger Lösung

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn]

(Eingegangen am 11. November 1952)

β -Keto-sulfonium-Salze zerfallen in wäßriger Lösung beim Erhitzen mit 1 Äquivalent Alkali unter Abspaltung von Wasser und intramolekularer Umlagerung; mit überschüssigem Alkali beobachtet man die hydrolytische Spaltung einer C—C-Bindung und Bildung von Carbonsäure neben Methyl-dialkyl-sulfonium-hydroxyd. γ -Keto-sulfonium-Salze spalten sich in wäßriger Lösung in Dialkylsulfide und Alkyl- bzw. Aryl-vinyl-ketone. Die Stabilität der untersuchten Sulfonium-Verbindungen ist verschieden, je nachdem ob an der Carbonyl-Gruppe ein aliphatischer oder aromatischer Rest gebunden ist.

Dimethyl-phenacyl-sulfonium-hydroxyd (I; $C_6H_5 \cdot CO$ statt $CH_3 \cdot CO$) erleidet beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Abspaltung von Wasser und Wanderung einer Methylgruppe eine intramolekulare Umlagerung zu Methyl-[α -methyl-phenacyl]-sulfid (II; $C_6H_5 \cdot CO$ statt $CH_3 \cdot CO$)¹⁾. In ähnlicher Weise



reagiert, wie wir feststellen konnten, auch das Dimethyl-acetonyl-sulfonium-hydroxyd (I) unter Bildung von 3-Methylmercapto-butanon-(2) (II).

¹⁾ H. Böhme u. W. Krause, Chem. Ber. 82, 426 [1949]; F. Krollpfeiffer u. H. Hartmann, Chem. Ber. 83, 90 [1950].