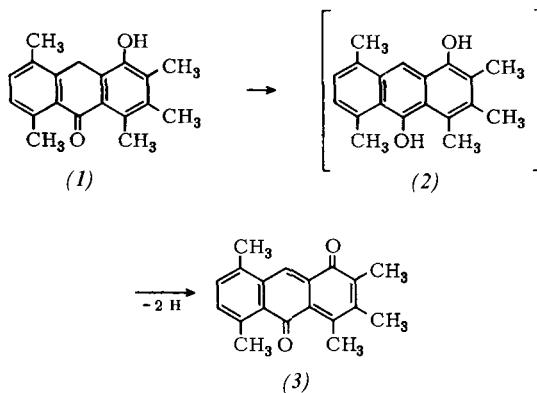


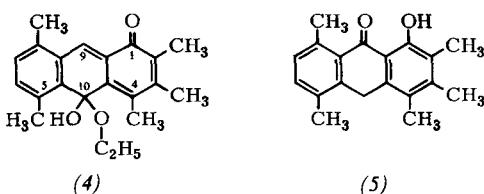
Synthese eines *ana*-Anthrachinons^[1]

Von P. Boldt und A. Topp [*]

Wir versuchten, das 2,3,4,5,8-Pentamethyl-1,10-anthrachinon (3) und damit erstmals eine Verbindung mit dem lange gesuchten^[2] *ana*-Anthrachinon-System^[3] durch Oxidation des konjugierten Hydrochinons (2) oder seines Tautomeren, des 4-Hydroxy-1,2,3,5,8-pentamethylanthrons (1) zu gewinnen.



(3) erwies sich als so zersetzblich, daß es nur in Lösung, nicht dagegen in Substanz rein zu gewinnen war. Es entstand als rote amorphe Verbindung in etwa 50-proz. Ausbeute neben Zersetzungprodukten bei der Dehydrierung von (1) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon bei 0 °C^[4] in Lösungsmitteln wie wasserfreiem Äther, in denen das entstandene (3) nur mäßig löslich ist. Nach der Reaktion (ca. 5 min) muß sofort auf -20 °C abgekühlt werden. Durch Chromatographie aus Chloroform (mit 0.3–0.5% Äthanol) bei -50 °C an Kieselgel und Eindampfen des Eluats unterhalb -20 °C ließ sich aus dem Rohprodukt eine rote kristalline Verbindung abtrennen, bei der es sich um 10-Äthoxy-10-hydroxy-2,3,4,5,8-pentamethyl-1(10H)-anthracenon (4) handeln muß.



Das geht aus dem NMR-Spektrum^[5] [2.25, 2.29, 2.49, 2.53, 2.64 (1H arom. CH₃)/s); 6.04 (H-9/s); 7.19, 7.27 (H-6/d, H-7/d) ($J_{6,7} = 7.8$ Hz); 1.0 (3H (1 aliph. CH₃)/t) ($J = 7.0$ Hz); 3.0 (2H (O-CH₂)/m); 7.52 (1H (OH)/s)], dem Massenspektrum [im wesentlichen nur drei Linien bei $m/e = 278$, 46 und 45, M⁺ von (3), M⁺ und [M-1]⁺ von Äthanol] und dem UV- und visuellen Spektrum [$\lambda_{max} = 496$ nm (CHCl₃)] hervor. Ferner ließ sich (4) mit Zink oder Toluhydrochinon — wenn auch nur mit 20-proz. Ausbeute — zu (1) reduzieren.

Das Vorliegen eines Molekülassoziates aus (3) und Äthanol (1 : 1), durch das Massenspektrum nahegelegt, läßt sich ausschließen: Durch wiederholte Chromatographie von reinem (4) mit CHCl₃/CH₃CD₂OH an Kieselgel bei -50 °C ließ sich das Äthanol nicht austauschen. — Da das längstwellige Maximum von (3), das ja in Abwesenheit von Wasser oder Äthanol dargestellt wurde, an der gleichen Stelle [$\lambda_{max} = 496$ nm (Äther)] wie das von (4) liegt, ist anzunehmen, daß die Hemiketal-Bildung an C-10 stattgefunden hat. Eine Hemik-

ketalbildung an C-1 müßte das chromophore System von (3) erheblich ändern.

(4) ist in fester Form bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht mehrere Tage haltbar (20 °C), zersetzt sich dagegen in Lösung trotz Abschirmung des chinoiden Molekülteils durch die Methylgruppen in einer Reaktion 2. Ordnung [bezogen auf (4)] sehr schnell ($k_2 \approx 50 \text{ } 1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 20 °C, CHCl₃].

(1) ließ sich durch Friedel-Crafts-Reaktion von 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid mit 2,3,4-Trimethylphenol, Cyclisierung der so dargestellten (46% Ausbeute) Benzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure zum 1-Hydroxy-2,3,4,5,8-pentamethyl-9,10-anthrachinon (87%), reduzierende Acetylierung zum 4-Acetoxy-2,3,4,5,8-pentamethylanthron (30%) und Verseifung (93%) darstellen.

Die Stellung der Carbonylgruppe in (1) wurde durch IR-spektroskopischen Vergleich mit dem durch Reduktion von 1-Hydroxy-2,3,4,5,8-pentamethyl-9,10-anthrachinon mit Zinn/Salzsäure zugänglichen 1-Hydroxy-2,3,4,5,8-pentamethylanthron (5) gesichert [(1), OH: scharfe, starke Bande 3350, CO 1635 cm⁻¹; (5), OH: breite, sehr schwache Bande 3420, CO 1614 cm⁻¹, in KBr]. Die Konstitution aller Zwischenprodukte steht im Einklang mit den Werten der Elementaranalysen und den NMR-Spektren.

Wie die feste Bindung des Äthans in Hemiketal (4), die geringe Änderung des Absorptionsmaximums bei der Hemiketalbildung [(3) → (4)] und die große Zersetzungskinetik von (3) und (4) zeigen, läßt sich (3) am besten als substituiertes *o*-Benzochinonmethid beschreiben.

Eingegangen am 4. Dezember 1969 [Z 134]

[*] Prof. Dr. P. Boldt
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

Dr. A. Topp, jetzige Anschrift:
Farbwerke Hoechst AG, 623 Frankfurt/M.-Höchst

[1] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Niedersachsen unterstützt.

[2] Siehe dazu H. Muxfeldt u. V. Koppe, Chem. Ber. 91, 838 (1958), und dort zit. Lit.

[3] K. Zahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2063 (1934), bezeichnete 1,10-Anthrachinon als „*ana*-Anthrachinon“.

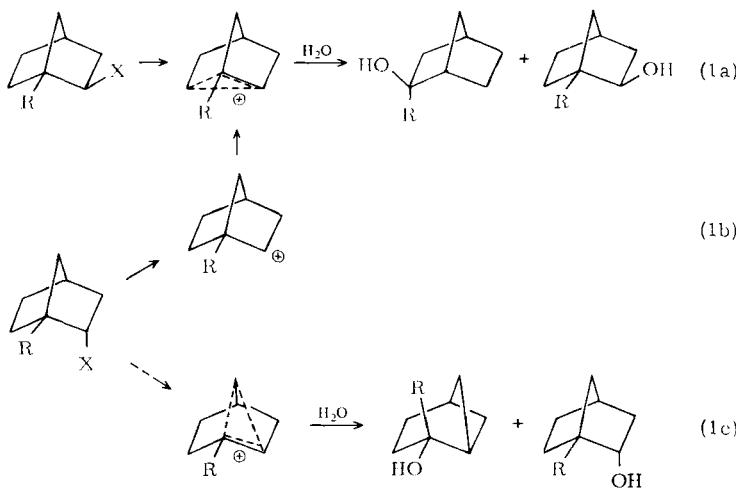
[4] Unterhalb 0 °C verläuft die Dehydrierung — möglicherweise wegen (1) → (2) — zu langsam.

[5] In Deuteriochloroform bei -25 °C, TMS innerer Standard, δ-Werte. Die Nachbarstellung der aliphatischen CH₃- und OCH₂-Gruppen wurde durch Doppelresonanz, die Zuordnung der OH-Bande durch Deuterieren gesichert.

Umlagerungen von der Norbornan- in die Norpinan-Reihe

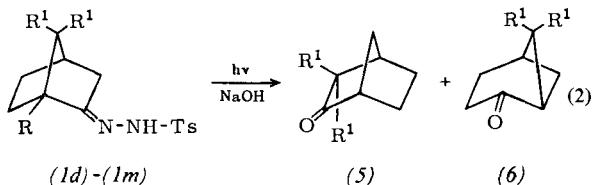
Von W. Kirmse, G. Arend und R. Siegfried [*]

Wagner-Meerwein-Umlagerungen von *exo*-Norbornylderivaten verlaufen unter Beteiligung der C-1—C-6-Bindung [Gl. (1a)]^[1]. Kaum bekannt sind dagegen Reaktionen von *endo*-Norbornylderivaten unter Beteiligung der C-1—C-7-Bindung [Gl. (1c)]^[2, 3]. Dieses Verhalten beruht auf der höheren Ringspannung des Bicyclo[3.1.1]heptan-Gerüsts (oder der dorthin führenden verbrückten Ionen). In der Regel solvolyseren *endo*-Norbornylderivate zu den gleichen Produkten wie die *exo*-Isomeren, obwohl dabei die Zwischenstufe eines klassischen Norbornyl-Kations [Gl. (1b)] durchlaufen werden muß.

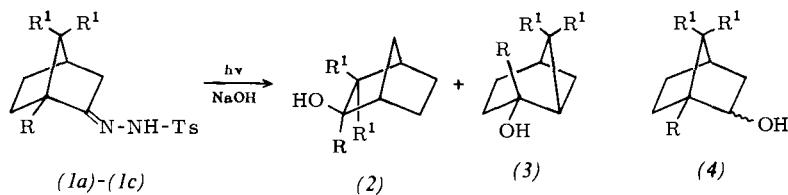


Wie wir fanden, lässt sich mit $\text{X} = -\text{N}_2^+$ als Abgangsgruppe und mit Donor-Substituenten als R die Reaktion im Sinne von Gl. (1c) realisieren. Bei der Belichtung 1-substituierter Norcampher- und Apocampher-tosylhydrazone (1a)–(1c) in alkalischer Lösung beobachteten wir in unterschiedlichem Ausmaß Umlagerung zu Bicyclo[3.1.1]heptanderivaten (3).

Neben (2)–(4) erhielten wir aus (1a)–(1c) auch Olefine, die sich von den kationischen Zwischenstufen der Umlagerung durch Eliminierung eines Protons ableiten. Aus (1c) entstanden ferner Ringöffnungsprodukte (Limonen, Terpinolen, α -Terpineol). Übersichtlicher verläuft die Reaktion mit Sauerstoff- und Stickstoff-Funktionen an C-1; man erhält als Endprodukte die Ketone (5) und (6) [Gl. (2)]. Außerdem sind bei Verbindungen, die Substituenten mit nichtbindendem Elektronenpaar tragen, die Ausbeuten an Bicyclo[3.1.1]-heptanderivaten höher als bei (1a)–(1c). Die Wirksamkeit nimmt in der Reihenfolge $\text{HO} < \text{NH-COR} < \text{NH}_2$ zu.



(1d)–(1m)	(5)	(6)
(d), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{OCH}_3$	94 [5]	6
(e), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{OH}$	89	11
(f), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	88	12 [6]
(g), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{NH}_2$	74	26
(h), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{OCOCH}_3$	92	8
(i), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{OH}$	86	14
(k), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	60	40 [6]
(l), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{NH}-\text{COCH}_3$	15	85 [6]
(m), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{NH}_2$	3	90

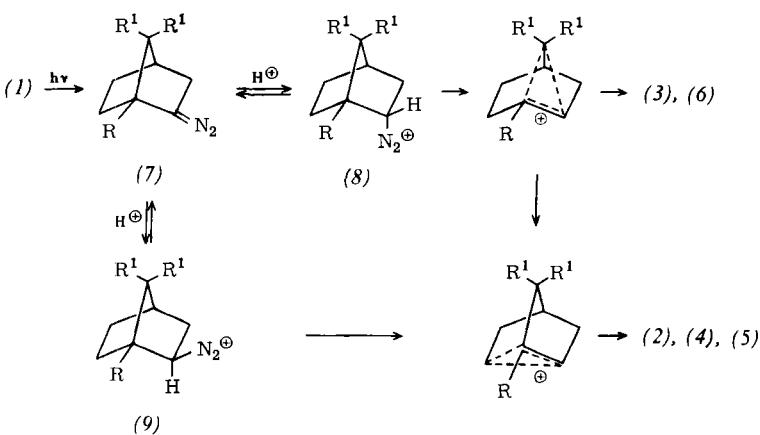


(1a)–(1c)	(2)	(3)	(4)
(a), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{CH}_3$	79.5 [4]	7.5	<i>exo</i> 1.6; <i>endo</i> 5.9
(b), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	69.3	1.9	<i>exo</i> 0.3; <i>endo</i> 0.2
(c), $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R} = \text{CH}_3$	31.4	3.1	<i>exo</i> 0.9; <i>endo</i> 0.4

Auch der Ersatz von H an C-7 durch Methyl fördert die Bildung von Bicyclo[3.1.1]heptanderivaten [vgl. (1f) und (1k), (1g) und (1m)].

Wilt und Wagner^[7] erhielten bei der Solvolysen von 1-Amino- und 1-Acetoxy-2-*exo*-bromnorbornan ausschließlich Norcampher (5), $\text{R}^1 = \text{H}$.

Wir erklären unsere Ergebnisse mit vorwiegender *exo*-Protonierung der aus (1) primär entstehenden Diazoverbindung (7). Im *endo*-Diazonium-Ion (8) ist die sterische Situation günstig für einen Zerfall in (3) oder (6) unter anchimerer Beteiligung der C-1–C-7-Bindung. Wird dieser Prozeß nicht hinreichend durch Donor-Substituenten an C-1 und C-7



unterstützt, so bilden sich über das isomere Diazonium-Ion (9) die stabileren Produkte (2), (4) oder (5).

Eingegangen am 26. November 1969,
ergänzt am 16. Dezember 1969 [Z 135]

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. G. Arend und Dr. R. Siegfried
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] J. A. Berson in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience New York 1963, Bd. 1, S. 111ff; D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, London 1967, S. 223ff.
[2] P. Yates u. R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 88, 1561 (1966).

[3] C. J. Collins, V. F. Raaen, B. M. Benjamin u. I. T. Glover, J. Amer. chem. Soc. 89, 3940 (1967).

[4] Die Zahlen sind Relativausbeuten unter Berücksichtigung der ebenfalls entstehenden Olefine (Olefine = 100 – Summe der Alkohole); gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute 80–95%.

[5] Die Zahlen sind Relativausbeuten; gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeuten: 50–90%.

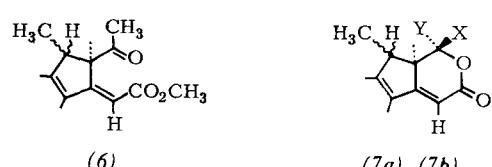
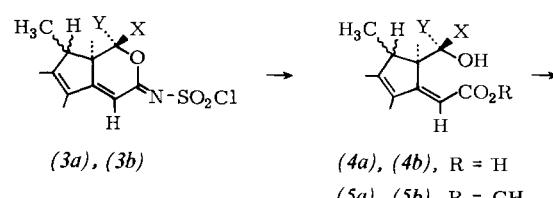
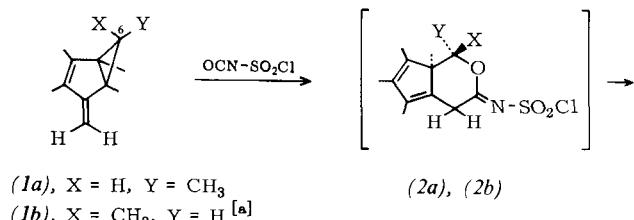
[6] Bei dieser Verbindung nimmt der Anteil von (6) mit steigender NaOH-Konzentration zu, die Gesamtausbeute ab. Die angegebenen Werte gelten für 0.2 N NaOH.

[7] J. W. Wilt u. W. J. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 90, 6135 (1968).

Cycloaddition an Homofulvene

Von Rainer Askani [*]

Während [6+2]-Cycloadditionen mit Fulvenen als 6π -Elektronenpartner noch unbekannt sind, ließen sich die Homofulvenderivate *exo*- bzw. *endo*-1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*1a*) bzw. (*1b*)^[1] mit *N*-Chlorsulfonyl-isocyanat in einer Homo-[6+2]-Cycloaddition unter Inversion an C-6 zu den Addukten (*3a*) bzw. (*3b*) umsetzen. Dieser Befund steht mit den Forderungen für eine symmetrieverlaubte Synchronreaktion der Art $[(\pi_{2a} + \pi_{4s}) + \pi_{2s}]$ im Einklang, während eine entsprechende Reaktion der Fulvene als $[\pi_{6s} + \pi_{2s}]$ -Prozeß symmetrieverboten ist^[2]. Ein im Falle von *N*-Chlorsulfonyl-isocyanat ebenfalls zu diskutierender mehrstufiger Reaktionsverlauf erforderte eine stereospezifische Öffnung des dreigliedrigen Rings, da sich neben den



[a] Diese Zuordnung wird für die folgenden Formelbilder beibehalten; die von den Ringen ausgehenden Striche bedeuten Methylgruppen.

Verb. [a] Fp (°C)	NMR [b]	IR (cm ⁻¹)	UV (nm) (ε)
(<i>3a</i>) 123–124	4.10 (s) =C—H, 5.60 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.44 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.02 (m), 8.13 (m), 8.44 (d, J = 6.5 Hz), 8.83 (d, J = 7.0 Hz), 9.05 (s) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=C 1620 (m) 1590 (s) νC≡N 1500 (s) νSO ₂ 1350 (s) 1170 (s) (KBr)	328 (28300) (Dioxan)
(<i>3b</i>) 100–101	4.25 (s) =C—H, 5.00 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.26 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.05 (m), 8.12 (m), 8.64 (d, J = 6.5 Hz), 8.82 (s), 8.85 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=C 1620 (m) 1590 (s) νC≡N 1500 (s) νSO ₂ 1350 (s) 1170 (s) (KBr)	331 (28200) (Dioxan)
(<i>4a</i>) 164–165	4.13 (s) =C—H, 4.66 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.90 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.23 (m), 8.27 (s), 8.37 (m), 8.87 (d, J = 6.5 Hz), 8.89 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (Pyridin)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	283 (20000) (CH ₃ OH)
(<i>4b</i>) 160–161	3.93 (s) =C—H, 4.76 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.94 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.27 (m), 8.39 (m), 8.43 (s), 8.69 (d, J = 6.5 Hz), 9.00 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (Pyridin)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	285 (19500) (CH ₃ OH)
(<i>5a</i>) 86–87	4.62 (s) =C—H, 5.30 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.40 (s) OCH ₃ , 7.23 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.15 (m), 8.35 (m), 8.68 (s), 8.97 (d, J = 7.0 Hz), 9.18 (d, J = 6.5 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CCl ₄)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (CCl ₄)	283 (23800) (Äther)
(<i>5b</i>) Öl	4.47 (s) =C—H, 5.53 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.35 (s) OCH ₃ , 7.24 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.17 (m), 8.33 (m), 8.84 (s), 8.96 (d, J = 6.5 Hz), 8.97 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:3:1:3:3:3:3: (CCl ₄)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (CCl ₄)	285 (23600) (Äther)
(<i>6</i>) 87–88	4.25 (s) =C—H, 6.20 (s) OCH ₃ , 7.21 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 7.92 (s) COCH ₃ , 8.05 (m), 8.17 (m), 8.72 (s), 8.92 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:3:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	283 (22200) (Dioxan)
(<i>7a</i>) 177–178	4.50 (s) =C—H, 5.79 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.62 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.15 (m), 8.22 (m), 8.65 (d, J = 6.5 Hz), 8.92 (d, J = 7.0 Hz), 9.08 (s) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1600 (s) (KBr)	278 (20200) (Dioxan)