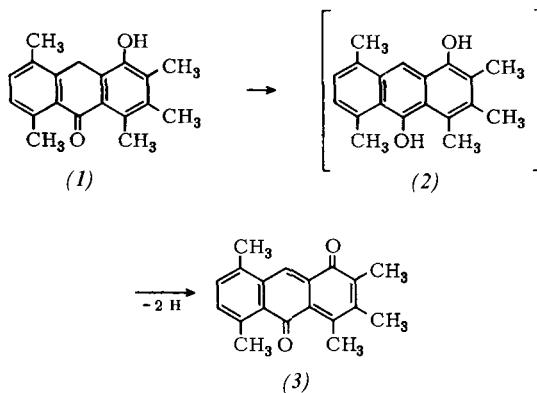


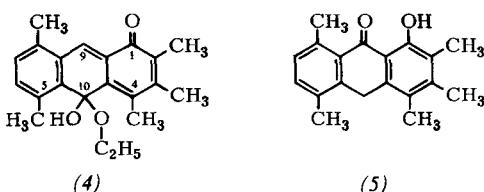
Synthese eines *ana*-Anthrachinons^[1]

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 Hemiketalbildung 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.