

HANS HERLOFF INHOFFEN, HANS MUXFELDT, VOLKER KOPPE
und JOST HEIMANN-TROSIEN

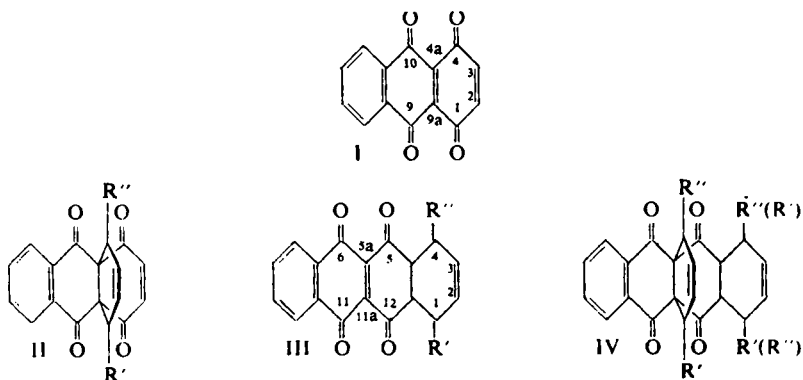
DIEN-REAKTIONEN MIT CHINIZARINCHINON

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 8. April 1957)

Die Dien-Reaktionen von 1-Acetoxy- und 1-Methoxy-butadien sowie *cis-trans*- und *trans-trans*-1.4-Diacetoxy-butadien (VIIIa und VIIIb) mit Chinizarinchinon (I) werden beschrieben.

In Fortführung von Untersuchungen¹⁾ über den Aufbau partiell hydrierter Derivate des Tetracens haben wir als Modell zunächst die Diels-Alder-Reaktion des Chinizarinchinons (I) mit verschiedenen acetoxylierten und methoxylierten Butadienen untersucht. Von den drei grundsätzlich möglichen Dienaddukten vom Typ II, III und IV waren für uns besonders die sich von III ableitenden interessant.



IIa, IIIa und IVa: $R' = H$; $R'' = OAc$

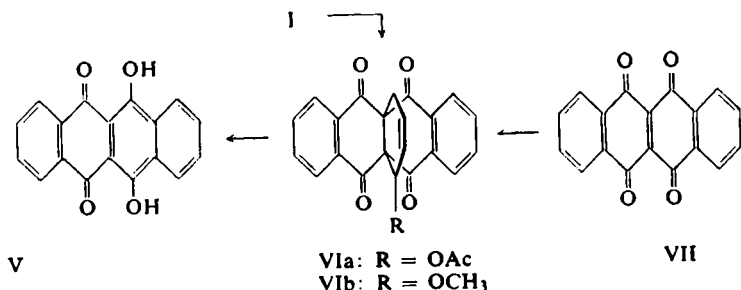
IIb, IIIb und IVb: $R' = H$; $R'' = OCH_3$

IIc, IIIc und IVc: $R' = R'' = OAc$

Nun war jedoch zu erwarten, daß die Doppelbindung zwischen C-4a und C-9a in I als dienophile Komponente reaktionsfähiger sein würde als die zwischen C-2 und C-3, was eine bevorzugte Entstehung der angular anellierten Addukte vom Typ II und IV zur Folge hätte. Andererseits durfte man annehmen, daß bei der Reaktion von I mit solchen Dienen, bei denen die Ausbildung der ebenen *s-cis*-Konstellation durch Substituenten erschwert ist, eine Addition an C-4a und C-9a stärker erschwert wird als die an C-2 und C-3. In diesen Fällen sollte also die Bildung der erwünschten Addukte des Typs III begünstigt sein. Um zunächst zu prüfen, ob Diene, deren Substituenten die Addition nicht behindern, am Chinizarinchinon (I) tatsächlich be-

¹⁾ H. H. INHOFFEN, J. HEIMANN-TROSIEN, H. MUXFELDT und H. KRÄMER, Chem. Ber. **90**, 187 [1957].

vorzugt an C-4a und C-9a addiert werden, setzten wir I mit 1-Acetoxy-butadien um. Dabei erhielten wir bereits bei Zimmertemperatur in deutlich exothermer Reaktion ein farbloses, gut kristallisierendes Addukt, das bei 190° ohne Zersetzung schmolz. Die Analysendaten dieser Verbindung paßten aber weder auf die Formel eines Monoadduktes IIa bzw. IIIa, noch auf die des Diadduktes IVa. Näheren Einblick in seine Konstitution lieferte uns der Abbau mit verd. Alkali und Luft. Dabei isolierten wir ausschließlich Anthrachinon und Phthalsäure, ein Befund, der nur mit der Annahme vereinbar ist, daß dem Dienaddukt das Ringgerüst von IV zugrunde liegt. Diese Vermutung wurde erhärtet, als wir das Dienaddukt in Phthalsäure-diäthylester auf 295° erhitzten und dabei in hoher Ausbeute 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (V) erhielten.



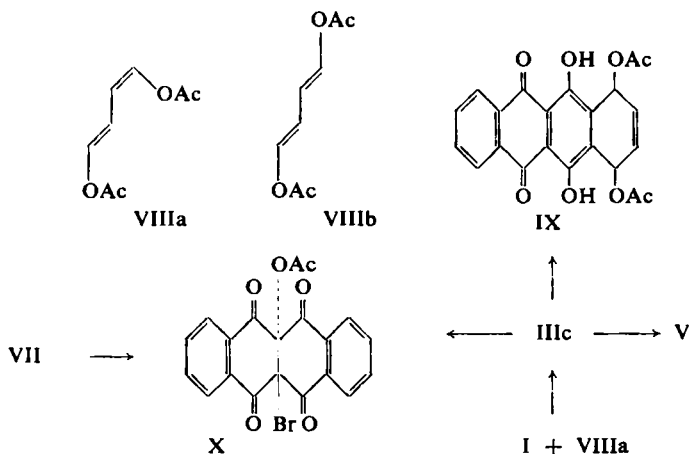
Da sowohl die Analysendaten als auch die Abbaureaktionen des Dienadduktes sehr gut mit einer Verbindung der Konstitution VIa in Einklang zu bringen waren, deren Entstehung aus primär gebildetem IVa durch Abspaltung von Essigsäure und Dehydrierung einleuchtend erschien, haben wir VIa in einer eindeutig verlaufenden Reaktion durch Addition von 1-Acetoxy-butadien an Tetracen-dichinon (VII)²⁾ dargestellt. Die UV- und IR-Absorptionsspektren von VIa sind mit denen des Reaktionsproduktes von 1-Acetoxy-butadien mit Chinizarinchinon (I) identisch. Auch zeigte das Gemisch der beiden Präparate keine Schmelzpunktsdepression, so daß an ihrer Identität kein Zweifel sein kann.

Ob bei der Entstehung von VIa zunächst die Stufe des angular anellierten Adduktes IIa durchlaufen wird, läßt sich so nicht entscheiden. Einen möglichen Hinweis dafür lieferte uns das Ergebnis der Umsetzung von I mit 1-Methoxy-butadien. Dabei erhielten wir in 73-proz. Ausbeute ein Reaktionsprodukt, dessen Analysendaten gut auf die Formel eines Monoadduktes von 1-Methoxy-butadien an I passen. Da sich die Verbindung nicht enolisieren ließ und sie ferner bei der thermischen Spaltung Chinizarin lieferte, ist ihr die Konstitution des angular anellierten Adduktes IIb zuzuordnen. Eine Verbindung der Konstitution IIIb sollte leicht und irreversibel enolisierbar sein sowie sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Methanol und unter Wasserstoffverschiebung zu 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (V) stabilisieren, statt über eine Retrodien-Reaktion in Chinizarin überzugehen.

Das linear anellierte Dienaddukt IIIc erhielten wir, als das kürzlich dargestellte *cis-trans*-1.4-Diacetoxy-butadien (VIIIa)¹⁾ an I addiert wurde. Das farblose Reak-

²⁾ S. GABRIEL und E. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1283 [1898].

tionsprodukt, dessen Analysendaten gut auf die Formel IIIc passen, wird bei der Einwirkung einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig sofort zu einer roten Verbindung (IX) isomerisiert, deren Absorptionskurve im UV und sichtbaren Bereich, abgesehen von einer geringen bathochromen Verschiebung, den gleichen Verlauf wie die des Chinizarins aufweist (Abbild.). Bei der Behandlung mit Alkali geht das Dienaddukt (IIIc), offenbar über das in alkalischer Lösung instabile Tetracen-dichinon (VII), in 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (V) über. Schließlich ließ sich die Doppelbindung zwischen C-5a und C-11a in IIIc noch nachweisen, indem wir eine Lösung von IIIc in Eisessig in Gegenwart eines Überschusses an Blei(II)-acetat mit einem Äquivalent Brom umsetzten. Dabei erhielten wir unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure die Verbindung X, die identisch mit einem Präparat ist, das wir auf gleichem Wege aus Tetracen-dichinon (VII) gewinnen konnten. Auf Grund dieser Befunde scheint uns die Konstitution IIIc für das Dienaddukt und IX für sein bei der Behandlung mit Natriumacetat entstehendes Isomeres gesichert.

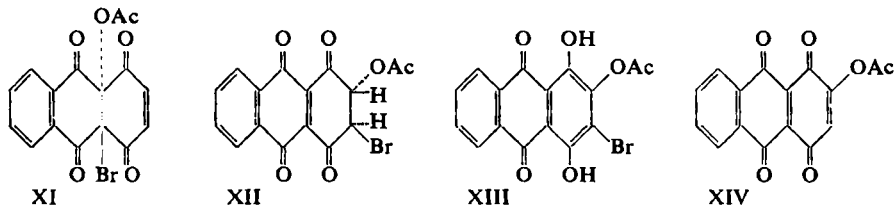


Auffälligerweise reagiert das *trans-trans*-1.4-Diacetoxy-butadien (VIIIb)³⁾ nicht mit VII und gibt dementsprechend auch mit I ausschließlich ein linear anelliertes Addukt, das dem aus VIIIa und I entstandenen sehr ähnlich ist. Ob es sich bei den beiden Präparaten um Stereoisomere handelt, haben wir nicht entscheiden können, da beide unterhalb ihres Schmp. in 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (V) übergehen. Ihre UV- und IR-Absorptionskurven lassen keine Unterschiede erkennen.

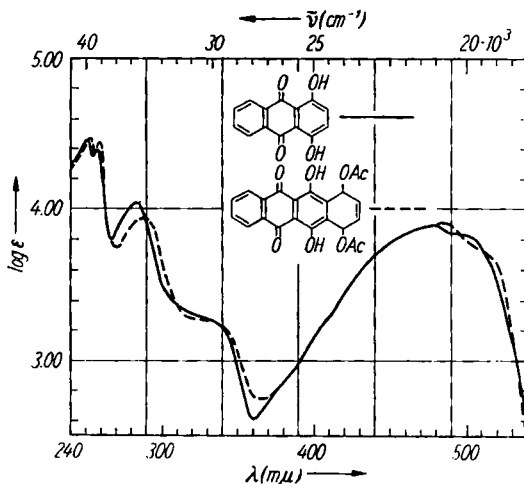
Um auch aus monosubstituierten Butadien-Derivaten und Chinizarinchinon (I) linear anellierte Dienaddukte herzustellen, haben wir schließlich noch versucht, die Doppelbindung zwischen C-4a und C-9a in I vor der Dien-Reaktion zu blockieren. Zu diesem Zweck setzten wir eine Lösung von I in Eisessig in Gegenwart eines Überschusses von Blei(II)-acetat mit einem Äquivalent Brom um. Dem hierbei entstehenden farblosen Reaktionsprodukt sollte nach seinen Analysendaten die Konstitution

³⁾ R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953]. Herrn Professor CRIGEE danken wir für die uns freundlicherweise überlassene Probe von *trans-trans*-1.4-Diacetoxy-butadien.

XI oder XII zukommen. Bereits die Tatsache, daß das farblose Reaktionsprodukt sich mit Natriumacetat in Eisessig nicht zu einer farbigen Verbindung isomerisieren ließ, schien uns gegen die Konstitution XII zu sprechen, da XII durch Natriumacetat sofort zu Brompurpurin-acetat (XIII) enolisiert oder durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Purpurin-dichinon-acetat (XIV) übergeführt werden sollte.



Darüber hinaus fällt aus einer methanolischen Lösung der Bromverbindung bei vorsichtigem Zusatz einer Natriumdithionitlösung sofort Chinizarin aus, eine Reaktion, die nur mit einer Verbindung der Konstitution XI in Einklang zu bringen ist. Da außerdem das UV-Absorptionsspektrum des Brom-acetoxy-chinizarinchinons (XI) den gleichen Verlauf wie das des Brom-acetoxy-tetracen-dichinons (X) aufweist, scheint uns die Konstitution XI gesichert. Mit 1-Acetoxy-butadien ließ sich XI nur unter so energischen Reaktionsbedingungen umsetzen, unter denen offenbar sowohl XI als auch das Dienaddukt nicht mehr stabil sind. Neben harzigen Reaktionsprodukten isolierten wir ausschließlich Chinizarin und 5.12-Dihydroxy-tetracen-chinon. Daß eine Addition des Diens an XI unter milden Reaktionsbedingungen nicht erfolgt, scheint uns deutbar mit der Annahme, daß die Ausbildung des zum Dienaddukt führenden Übergangszustandes durch die beide Seiten der Molekel abschirmenden Substituenten an C-4a und C-9a erschwert wird.

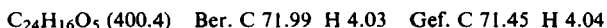


Absorptionsspektren in Chloroform von Chinizarin (—) und Verbindung IX (---)

Der FA. MERCK A G., Darmstadt, sowie den FARBWERKEN HOECHST spreche ich für die Förderung der Arbeit meinen ergebensten Dank aus. H. H. I.

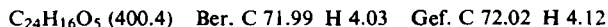
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾*Addukt VIa:*

a) *Aus Chinizarinchinon (I)*: 1 g *I* übergieß man unter Kühlung mit Eis mit einem Gemisch von 5 g *l*-Acetoxy-butadien und 10 ccm Benzol. Nach 24 Stdn. destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den öligen Rückstand in Chloroform auf und filtrierte die Lösung durch eine kurze Aluminiumoxydsäule (Aluminiumoxyd nach BROCKMANN, Aktivitätsstufe 3). Das farblose Filtrat dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand mehrfach aus Methanol um; Ausb. 1.2 g (70% d. Th.) farbloser Kristalle (*VIa*) vom Schmp. 190°.



UV-Absorption in Methanol: λ_{max} 288 m μ ($\epsilon = 48000$), 256–259 m μ ($\epsilon = 19000$), 304–309 m μ ($\epsilon = 4800$).

b) *Aus Tetracen-dichinon (VII)*: Man suspendierte 1.5 g fein pulverisiertes *VII* in einem Gemisch von 5 ccm *l*-Acetoxy-butadien und 40 ccm Eisessig, erwärmte die Suspension unter Rühren 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad, filtrierte die bräunlich gefärbte Lösung nach dem Erkalten von etwas 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (*V*) ab und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand kristallisierte man mehrfach aus Methanol um; Ausb. 1.3 g (62% d. Th.) farbloser Kristalle. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus *I* dargestellten Präparat: 190°. Die UV- und IR-Absorptionsspektren sind ebenfalls identisch.



Alkaliabbau von VIa: 1 g *VIa* wurde in 30 ccm 25-proz. methanolischer Kalilauge unter Durchleiten von Luft 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten saugte man die dunkle Lösung von den ausgefallenen Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 286° schmolzen. Misch-Schmp. mit Anthrachinon: 286°. Die alkalische Mutterlauge verdünnte man mit Wasser und extrahierte sie nach dem Ansäuern mit Äther. Den Ätherextrakt schüttelte man mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung aus und säuerte den wäßr. Extrakt mit verd. Salzsäure an. Nach einigen Stdn. wurde von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt und diese durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. Das so gewonnene Präparat war im UV- und IR-Absorptionsspektrum mit Phthalsäure identisch.

Thermische Spaltung von VIa

a) *in Phthalsäure-diäthylester*: 200 mg *VIa* kochte man in 10 ccm Phthalsäure-diäthylester 1 Stde. unter Rückfluß, verdünnte die braunrote Lösung mit Chloroform, extrahierte sie mit 1 *n* NaOH und säuerte den violetten Extrakt an. Der tiefrote Niederschlag wurde abzentrifugiert und aus Toluol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (*V*): 333° (unkorr.). Die UV- und IR-Absorptionsspektren der beiden Präparate waren ebenfalls identisch.

b) *ohne Lösungsmittel i. Hochvak.*: 100 mg *VIa* erhitzte man in einem Sublimierrohr i. Hochvak. auf 240–250°. Das rote, teilweise kristallisierte Sublimat wurde in Chloroform gelöst und an saurem Kieselgel adsorbiert⁵⁾. Beim Nachwaschen mit Chloroform wanderte eine orangerote Zone schnell durch die Säule, während geringe Mengen brauner Verunreinigungen haften blieben. Nach dem Einengen des Eluats wurden tiefrote Kristalle erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit *V*: 333°. Tetracen-dichinon (*VII*) ließ sich bei der Chromatographie nicht nachweisen, obgleich es an dem genannten Adsorptionsmittel von *V* gut trennbar ist.

⁴⁾ Alle Schmp. sind korrigiert.

⁵⁾ H. BROCKMANN und H. MUXFELDT, Chem. Ber. 89, 1397 [1956].

Addukt VIb aus 1-Methoxy-butadien und Tetracen-dichinon (VII): 130 mg VII rührte man mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm 1-Methoxy-butadien 12 Std. bei Zimmertemp., kochte die Lösung mit etwas Tierkohle und destillierte nach dem Filtrieren das Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol wurden 120 mg (72% d. Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 203° erhalten.

$C_{23}H_{16}O_5$ (372.4) Ber. C 74.18 H 4.33 Gef. C 73.50 H 4.39

UV-Absorption in Methanol: λ_{\max} 228 m μ ($\epsilon = 38000$), 305–310 m μ ($\epsilon = 3000$), Schulter zwischen 250 und 260 m μ ($\epsilon = 14000 - 16000$).

Addukt IIb aus 1-Methoxy-butadien und Chinizarinchinon (I): 460 mg I suspendierte man in einem Gemisch von 6 ccm Benzol und 5 ccm 1-Methoxy-butadien und rührte es 4 Std. bei Zimmertemp. Von der entstandenen klaren Lösung destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst, mit etwas Kohle gekocht, filtriert und eingengt. Die sich ausscheidenden Kristalle wurden mehrfach aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 470 mg (73% d. Th.) vom Schmp. 198°.

$C_{19}H_{14}O_5$ (322.3) Ber. C 70.80 H 4.38 OCH_3 9.63
Gef. C 70.74 H 4.36 OCH_3 10.82

UV-Absorption in Methanol: λ_{\max} 227 m μ ($\epsilon = 33000$), 300–310 m μ ($\epsilon = 2250$).

Die Substanz wird durch Methanol-Pyridin oder Eisessig-Natriumacetat nicht isomerisiert.

Thermische Spaltung von IIb: 20 mg IIb wurden in einem Reagenzglas 10 Min. auf 210° erhitzt, die entstandene dunkle Schmelze in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit 1 n NaOH extrahiert. Den tiefvioletten Extrakt säuerte man an, zentrifugierte den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Methanol um; Schmp. und Misch-Schmp. mit Chinizarin: 194°.

Addukt IIIc aus cis-trans-1,4-Diacetoxy-butadien (VIIIa) und Chinizarinchinon (I): 625 mg I erwärmte man im Gemisch mit 4.8 g cis-trans-1,4-Diacetoxy-butadien (VIIIa) und 5 ccm absol. Benzol 1 Stde. auf 50°. Von dem bereits während der Reaktion auskristallisierenden Dienaddukt saugte man nach dem Erkalten die Mutterlauge ab. Der Filtrerrückstand wurde mit wenig Methanol gewaschen und aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert. IIIc kristallisierte in farblosen Nadeln, die stets durch geringe Mengen seines Isomeren IX verunreinigt waren; Ausb. 489 mg (80% d. Th.). Beim Erhitzen färbte sich die Substanz oberhalb von 150° leuchtend rot (Isomerisierung) und um 230° tiefrot (Essigsäureabspaltung), um bei 333° zu schmelzen.

$C_{22}H_{16}O_8$ (408.4) Ber. C 64.70 H 3.95 Gef. C 64.59 H 3.99

UV-Absorption in Methanol: λ_{\max} 258 m μ ($\epsilon = 17700$).

Isomerisierung von IIIc zu IX: Man löste 50 mg von IIIc bei 70–80° in 5 ccm Eisessig und versetzte die Lösung mit 1 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in Eisessig. Nach kurzer Zeit schied sich das Isomerisierungsprodukt IX in roten Nadeln aus. Die Fällung wurde nach einiger Zeit durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser vermehrt und das Lösungsmittel abgesaugt. Den Filtrerrückstand nahm man in Chloroform auf und adsorbierte ihn an saurem Kieselgel⁵⁾. Beim Nachwaschen mit Chloroform entstanden eine schwache, schnell laufende orangerote Zone und eine breite, langsam laufende orangefarbene Zone. Das Eluat der zweiten Zone wurde bis zur beginnenden Kristallisation von IX eingengt und nach einiger Zeit das Lösungsmittel abgesaugt; Ausb. 43 mg (86% d. Th.) vom Schmp. 333°.

UV-Absorption in Chloroform: λ_{\max} 253 m μ ($\epsilon = 32000$), 259 m μ ($\epsilon = 29500$), 289 m μ ($\epsilon = 11000$), 480 m μ ($\epsilon = 10400$).

$C_{22}H_{16}O_8$ (408.4) Ber. C 64.70 H 3.95 Gef. C 64.60 H 4.45

Überführung von IIIc in 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon (V): Zu einer Lösung von 100 mg IIIc in 40 ccm siedendem Methanol ließ man im Verlauf von 5 Min. 10 ccm 2 *n* KOH zutropfen, kochte das violett gefärbte Reaktionsgemisch 30 Min. unter Rückfluß und säuerte es nach dem Erkalten an. Den roten Niederschlag nahm man in Chloroform auf. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels schied sich V in Form tieferer Nadeln aus; Ausb. 43 mg (61% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon⁶⁾ (V) 333° (unkorr.). Die UV- und IR-Absorptionsspektren des Präparates waren ebenfalls mit authentischem V identisch.

Überführung von IIIc in Brom-acetoxy-tetracen-dichinon (X): Zu einer Lösung von 100 mg IIIc in einer gesätt. Lösung von Blei(II)-acetat in Eisessig ließ man unter Kühlung mit Eiswasser und gutem Rühren langsam eine Lösung von 40 mg Brom in Eisessig zutropfen, rührte das Gemisch anschließend noch 10 Min., goß es auf Wasser und extrahierte mit Chloroform. Der Chloroformextrakt wurde mit 2-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch eine kurze Säule von Kieselgel⁵⁾ filtriert. Das farblose Filtrat dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Benzol-Petroläther um; Ausb. 81 mg (78% d. Th.) farbloser Kristalle. Die Substanz wurde beim Erhitzen oberhalb von 100° braun, hellte sich um 170° langsam wieder auf und schmolz zwischen 211 und 216°. Bei 220° erstarrte die Schmelze wieder zu gelben, rechteckigen Kristallen, die oberhalb von 300° sublimierten, ohne zu schmelzen.

$C_{20}H_{11}O_6Br$ (427.2) Ber. C 56.19 H 2.60 Br 18.71 Gef. C 56.60 H 2.71 Br 18.37

UV-Absorption in Methanol: λ_{\max} 230 m μ ($\epsilon = 37500$).

Brom-acetoxy-tetracen-dichinon (X) aus Tetracen-dichinon (VII): In eine Suspension von 50 mg fein pulverisiertem VII in 5 ccm mit Natriumacetat gesättigtem Eisessig ließ man unter Kühlung und gutem Rühren eine Lösung von 45 mg Brom in 3 ccm Eisessig zutropfen, rührte das Gemisch noch 30 Min., filtrierte nicht umgesetztes Tetracen-dichinon ab und goß das Filtrat auf Wasser. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert; Ausb. 58 mg (73% d. Th.) farbloser Kristalle. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus IIIc dargestellten Präparat: 211–215°. Die beiden Präparate sind auch in ihrem UV- und IR-Absorptionsspektrum nicht zu unterscheiden.

$C_{20}H_{11}O_6Br$ (427.2) Ber. C 56.19 H 2.60 Br 18.71 Gef. C 56.34 H 2.71 Br 18.35

Brom-acetoxy-chinizarinichinon (XI): Man löste 1 g I und 5 g Blei(II)-acetat in 100 ccm Eisessig und versetzte die Lösung tropfenweise unter Rühren und Kühlung mit einem Gemisch von 0.2 ccm Brom und 20 ccm Eisessig. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das Filtrat in 500 ccm Wasser gegossen. Den Niederschlag filtrierte man ab, nahm ihn in Chloroform auf, filtrierte die Lösung durch eine kurze Säule von saurem Kieselgel⁵⁾ und dampfte das blaßgelb gefärbte Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wurde aus Benzol-Petroläther kristallisiert; Ausb. 530 mg (33% d. Th.) farbloser Kristalle, die sich am Licht schnell gelb färbten; Schmp. 157°.

$C_{16}H_8O_6Br$ (377.1) Ber. C 50.96 H 1.91 Br 21.19 Gef. C 50.68 H 1.75 Br 21.67

UV-Absorption in Methanol: λ_{\max} 228 m μ ($\epsilon = 26200$).

Reduktion von XI: Eine Lösung von 10 mg XI in 10 ccm Methanol versetzte man langsam mit einigen Tropfen einer 2-proz. wäßrigen Lösung von Natriumdithionit. Es schied sich

⁶⁾ C. DEICHLER und C. WEIZMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 547 [1903].

sofort ein roter Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert wurde; Schmp. und Misch-Schmp. mit *Chinizarin*: 193°.

Alkalibehandlung von XI: 10 mg XI wurden in wenig Methanol mit einigen ccm 2 *n* methanol. KOH versetzt. Nach einigen Min. säuerte man das violette Reaktionsgemisch an, nahm den Niederschlag in Chloroform auf und filtrierte ihn durch eine kurze Säule von saurem Kieselgel⁵⁾. Dabei wurden braune Verunreinigungen an der Säule adsorbiert, während eine orange Zone schnell durch die Säule lief. Das Eluat dieser Zone engte man bis zur beginnenden Kristallisation ein; Ausb. 5.7 mg (89 % d. Th.) *Chinizarin*.

Dien-Reaktion von XI mit 1-Acetoxy-butadien: 170 mg XI, 3 ccm Benzol und 3 ccm 1-Acetoxy-butadien erhitzte man 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten wurden geringe Mengen 5.12-Dihydroxy-tetracenchinon abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an saurem Kieselgel⁵⁾ adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol wurden harzige Verunreinigungen an der Säule festgehalten, während eine orangefarbene Zone eluiert werden konnte. Das Eluat lieferte beim Einengen 80 mg (74 % d. Th.) *Chinizarin*.

ROBERT PFLEGER und MAXIMILIAN VON STRANDTMANN¹⁾

Über α -Acylamino-acrylsäuren, I

ÜBER HALOGENIERTE DERIVATE DER α -BENZAMINO-CROTON-SÄURE UND DER α -BENZAMINO-ZIMTSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

Bei der Halogenierung der α -Benzamino-crotonsäure und der α -Benzamino-zimtsäure, ihrer Azlactone und Ester wird der an der Kohlenstoffdoppelbindung befindliche Wasserstoff durch Halogen ersetzt. Die halogenierten Derivate werden in Verbindungen der Oxazol- und Indonreihe übergeführt.

Die Halogenierung von α -Acylamino-acrylsäuren bzw. ihren Azlactonen ist bis in die jüngste Zeit wenig bearbeitet worden. G. LABRUTO und L. IRRERA²⁾ erhielten bei der Bromierung des Azlactons der α -Benzamino-3.4-methylenedioxy-zimtsäure einen intensiv roten, schwerlöslichen Stoff, den sie als ein Dibromprodukt ansprachen. Nach einem amerikanischen Patent³⁾ führt die Bromierung der α -Phenacetylaminocacrylsäure zu einem Monohalogenderivat.

Die Halogenierungsvorgänge an aliphatisch und aromatisch substituierten α -Acylamino-acrylsäuren und ihren Derivaten sollten nunmehr systematisch untersucht werden. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Chlorierung und Bromierung der α -Benzamino-crotonsäure und der α -Benzamino-zimtsäure sowie ihrer Ester und Azlactone berichtet.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. M. v. STRANDTMANN, Univ. Erlangen 1955.

²⁾ Gazz. chim. ital. **64**, 136 [1934].

³⁾ AMERICAN CYANAMID CO., Amer. Pat. 2569801; C. **1954**, 9347.