

Darstellung des 4,6,7,9-Tetramethoxy-3,10-perylenchinons

Franz Dallacker* und Hartmut Leidig

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirletstr. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 23. November 1978

Durch Ullmann-Reaktion des 2-Iod-3,5-dimethoxybenzaldehyds (**1c**) entsteht der 4,4',6,6'-Tetramethoxybiphenyl-2,2'-dialdehyd (**2**), der leicht in das 2,4,5,7-Tetramethoxy-9,10-phenanthrenchinon (**4**) übergeführt werden kann. Durch Behandlung mit Triallylboran entsteht das *trans*-9,10-Diallyl-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiol (**6a**), das nach Hydroborierung und Oxidation der Tetrahydroxyverbindung **6c** in das Dilacton **6e** übergeht. Durch Zinkstaubeinwirkung auf den *trans*-9,10-Dichlor-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendipropionsäure-diethylester (**6f**) bildet sich die Dicarbonsäure **7b**, die durch Polyphosphorsäure zum 4,6,7,9-Tetramethoxy-1,12-dihydroperylene-3(2*H*),10(11*H*)-dion (**8**) führt, das leicht zum 4,6,7,9-Tetramethoxy-3,10-perylenchinon (**9**) dehydrierbar ist.

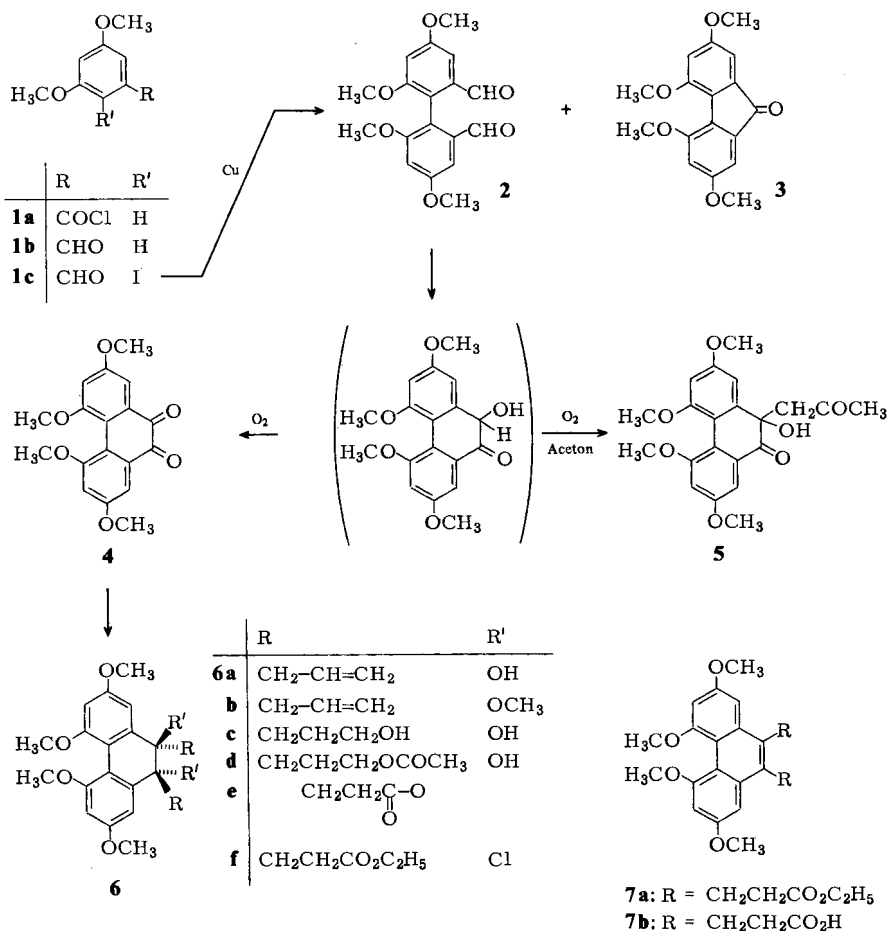
Synthesis of 4,6,7,9-Tetramethoxy-3,10-perylenequinone

Ullmann's reaction of 2-iodo-3,5-dimethoxybenzaldehyde (**1c**) yields 4,4',6,6'-tetramethoxybiphenyl-2,2'-dialdehyde (**2**), a favourite starting material for facile preparation of 2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-phenanthrenequinone (**4**). This compound reacts with triallylborane to form *trans*-9,10-diallyl-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiol (**6a**), from which the dilactone **6e** can be prepared by reaction with diborane followed by oxidation of the tetrahydroxy compound **6c**. Zinc dust interaction of diethyl *trans*-9,10-dichloro-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendipropionate (**6f**) leads to the dicarboxylic acid **7b**. Reaction of **7b** with polyphosphoric acid gives 4,6,7,9-tetramethoxy-1,12-dihydroperylene-3(2*H*),10(11*H*)-dione (**8**), which is dehydrogenized to 4,6,7,9-tetramethoxy-3,10-perylenequinone (**9**).

3,10-Perylenchinone mit Sauerstoff-Funktionen an C-6 und C-9 sowie an C-4, C-6, C-7 und C-9 bilden das Grundgerüst von Stoffwechselprodukten zahlreicher phytopathogener Organismen, so z. B. von *Daldinia concentrica*¹⁾, von *Cercospora*-²⁾ und *Elsinoe*-Arten³⁾. Das gleiche Skelett besitzt auch Erythroaphin-Ib⁴⁾, das aus der Hämolymphe von toten oder verletzten Insekten der Familia *Aphididae* isoliert wurde. Über Synthesen von Verbindungen dieses Substitutionsmusters wurde, wenn man von den Zincke-Arbeiten der zwanziger und dreißiger Jahre⁵⁾ und den nur begrenzt anwendbaren oxidativen Dimerisierungen⁶⁾ von Naphthalin-Abkömmlingen absieht, nur sporadisch in der Literatur berichtet. Auch der Synthese von substituierten Perylenen aus Naphtholen durch Einsatz von Enzymen war nur wenig Erfolg beschieden⁷⁾.

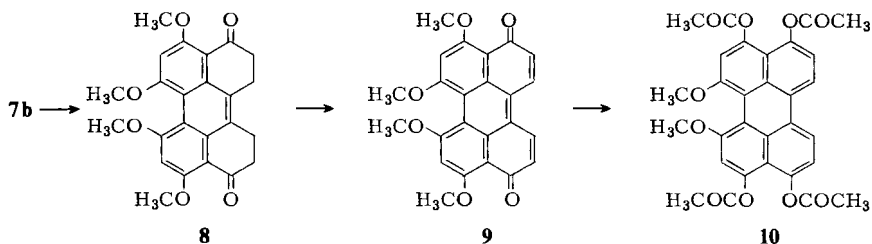
Der hier beschriebene Syntheseweg dürfte größere Anwendungsbreite besitzen. Unterwirft man 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid (**1a**) den Bedingungen der Rosenmund-Reaktion, so entsteht in 70proz. Ausbeute der Aldehyd **1b**, der glatt mit Iod/Quecksilberoxid zu **1c** iodierbar ist. Durch kurzes Erhitzen von **1c** mit Kupferpulver auf 270°C tritt die Ullmann-Reaktion ein. Neben einer geringen Menge Fluorenon **3** fällt der Dialdehyd **2**

mit einer Rohausbeute von 91% an. Unter den Bedingungen einer intramolekularen Oin-Kondensation, wobei das 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-bromid⁸⁾ als Katalysator dient, entsteht das Hydroxy-keton, das ohne Isolierung durch Luft-sauerstoff zum Chinon **4** dehydrierbar ist. Setzt man vor der Dehydrierung Aceton zu, so fällt neben dem Hauptprodukt **4** das Acetonaddukt **5** an.



Um zum Perylengerüst zu gelangen, bedarf es der Verknüpfung des Chinons **4** mit zwei C₃-Einheiten. Hierzu bietet sich das Allylmagnesiumbromid an. Seine Umsetzung mit dem Chinon **4** ergibt in mäßiger Ausbeute ein schlecht auftrennbares Gemisch. Durch Triallylboran-Einwirkung⁹⁾ fällt **6a** in fast quantitativer Ausb. an. Bereits 1956 wies Criegee nach, daß durch Addition von Metallorganyle an Phenanthrenchinone Diole mit *trans*-ständigen OH-Funktionen entstehen¹⁰⁾. Die Produkte beider Reaktionswege erwiesen sich als identisch. **6a** ist durch Natriumhydrid/Methyliodid zu **6b** methylierbar. Die Hydroborierung der Allyl-Funktion führt bei Verwendung von Diboran in 42- und bei Einsatz des stereo- und regioselektiven 9-Borabicyclo[3.3.1]nonans (BBN)¹¹⁾

in 91proz. Ausbeute zur Tetrahydroxyverbindung **6c**, die mit Acetanhydrid/Pyridin quantitativ das Diacetat **6d** ergibt. Die Oxidation von **6c** läßt sich durch Sauerstoff/Platin in wäßrig alkalischem Medium ohne Schwierigkeiten realisieren. Erwartungsgemäß fällt hierbei das Dilacton **6e** als stabile Verbindung an, die durch Thionylchlorid und anschließende Ethanol-Einwirkung zum Chlorcarbonsäure-ethylester **6f** aufspaltbar ist.



Auf Grund des Mesomerieenergiegewinns läßt sich **6f** leicht durch Zinkstaub/Ethanol zu **7a** aromatisieren. Die Behandlung der Dicarbonsäure **7b** mit Polyphosphorsäure führt in fast quantitativer Ausbeute zur Dioxoverbindung **8**, die äußerst sauerstoffempfindlich ist. Ihre Dehydrierung ist mittels Eisen(III)-chlorid quantitativ realisierbar. Das Chinon **9** kann durch Zink/Acetanhydrid in das Leucotetraacetat **10** übergeführt werden, wobei die leichte Abspaltung der Methoxygruppen in 4- und 9-Stellung bemerkenswert erscheint.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp.: Dr. Tottoli-Apparatur, nicht korrigiert. — IR: Leitz IIIG. — NMR: Varian T 60 und Varian EM 390, TMS interner Standard. — Massenspektrum: Varian MAT CH-7.

3,5-Dimethoxybenzoylchlorid (1a): 136.5 g (0.75 mol) 3,5-Dimethoxybenzoesäure werden, in 185 ml SOCl_2 suspendiert, solange auf 50–60°C erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet und Lösung erzielt ist (ca. 8 h). Man destilliert das überschüssige SOCl_2 ab und fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck. (Durch die Siedekapillare soll N_2 in den Destillationskolben treten.) Bei 152–153°C/12 Torr geht ein farbloses Öl über, das beim Erkalten erstarrt. Es kann ohne weitere Reinigung in die Rosenmund-Reaktion eingesetzt werden. Beim längeren Aufbewahren tritt auch in der Kälte Zersetzung ein. 143.1 g (95%) farblose Substanz, Schmp. 33–34°C (Lit.¹²⁾ Schmp. 35–36°C).

3,5-Dimethoxybenzaldehyd (1b): Zur Lösung von 140.5 g (0.70 mol) **1a** in 700 ml absol. Xylol werden 15 g Pd auf BaSO_4 (5%) und 1.4 ml Chinolin-S (zur Vergiftung des Katalysators) gegeben. Unter gutem Rühren wird Wasserstoff eingeleitet, zum Rückfluß erhitzt, der entwickelte Chlorwasserstoff in Wasser eingeleitet und die entstehende Salzsäure gegen Phenolphthalein mit 5 N NaOH titriert. Die Geschwindigkeit der Reduktion sollte so eingestellt sein, daß alle 10 bis 15 min 5 ml der Natronlauge verbraucht werden. Die Wasserstoffzufuhr wird sofort unterbrochen, wenn die berechnete Menge NaOH zugegeben ist. Man läßt abkühlen, filtriert den Katalysator ab, wäscht mit Xylol nach, extrahiert die vereinigten Filtrate 2 mal mit 2 N NaOH, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über MgSO_4 . Bei 84–86°C/0.4 Torr geht ein farbloses Öl über, das beim

Erkalten erstarrt und aus n-Pentan umkristallisiert werden kann. 81.4 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 46.5–47°C (Lit.¹³) Schmp. 45–46°C).

2-Iod-3,5-dimethoxybenzaldehyd (1c): 83.1 g (0.50 mol) **1b** in 1000 ml wasserfreiem Benzol werden bei 40–60°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit 126.7 g (0.50 mol) Iod und 130 g (0.60 mol) gelbem HgO versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch sich entfärbt hat (ca. 6 h) gibt man nochmals 12.65 g (50 mmol) Iod und 13 g (60 mmol) gelbes HgO zu und rührt 1 h bei 40°C nach. Man läßt erkalten, filtriert ab und wäscht den Rückstand mit Benzol. Die vereinigten Filtrate werden mehrmals mit 25proz. Kaliumiodid-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Man destilliert das Benzol möglichst vorsichtig (unter vermindertem Druck) ab und kristallisiert das Rohprodukt (128 g) aus Petrolether um. Große gelbe Kristalle, Schmp. 103–104.5°C. Ausb. 94.8 g (65%). — IR (KBr): 1679 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 6.53 (d, 1H, Ar-H), 6.90 (d, 1H, Ar-H), 10.05 (s, 1H, CHO).

C₉H₉IO₃ (292.1) Ber. C 37.01 H 3.11 Gef. C 37.19 H 3.25

4,4',6,6'-Tetramethoxybiphenyl-2,2'-dialdehyd (2) und *2,4,5,7-Tetramethoxy-9-fluorenon (3)*: 29.2 g (0.10 mol) **1c** werden mit 44.5 g (0.70 mol) Cu-Bronze (aktiviert mit I₂¹⁴) innig vermahlen und mit 19 g aktivierter Cu-Bronze überschichtet. Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man in einem auf 270°C vorgeheizten Metallbad 10 min (nicht länger!). Man läßt abkühlen, gibt Aceton zu, erhitzt unter Rühren zum Sieden und filtriert heiß vom Kupfer ab. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Filtrate werden vereinigt und das Aceton abdestilliert. Das Rohprodukt (15.1 g, 91%) wird fein gemörsert und mehrmals mit Ether ausgekocht. Dabei wird das intensiv rote Produkt (**3**) herausgelöst und es bleiben hellbraune Kristalle (**2**) zurück, die 2 mal aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden. 10.6 g (64%) farblose Kristalle, Schmp. 159–160°C. — IR (KBr): 1686 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s, 6H, 2 OCH₃), 3.80 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.57 (d, 2H, Ar-H), 6.95 (d, 2H, Ar-H), 9.75 (s, 2H, 2 CHO).

C₁₈H₁₈O₆ (330.3) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.49 H 5.57

3: Die vereinigten roten Etherfiltrate werden zur Trockne eingeeengt und der rote kristalline Rückstand in einer Säule (25 mm Ø) an 40 cm Silicagel (Woelm, Akt. III) mit Methylenchlorid als Fließmittel chromatographiert. Die rote Fraktion wird abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. 1.5 g (10%) rote Nadeln, Schmp. 140.5–142.5°C. — IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 3.81 (s, 6H, 2 OCH₃), 3.84 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.60 (d, 2H, Ar-H), 6.71 (d, 2H, Ar-H).

C₁₇H₁₆O₅ (300.3) Ber. C 67.99 H 5.37 Gef. C 67.88 H 5.55

2,4,5,7-Tetramethoxy-9,10-phenanthrenchinson (4): a) 6.6 g (20 mmol) **2** in 75 ml Dimethylformamid werden mit 0.20 g (4.0 mmol) NaCN 30 h unter N₂ auf 80°C erhitzt. Man gießt in 600 ml Eis/Wasser und bläst durch die graugrüne Suspension 2 h einen kräftigen Luftstrom. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Aus Aceton 2.65 g (40%).

b) 24.6 g (75 mmol) **2** in absol. Ethanol werden mit 1.64 g (6.5 mmol) 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-bromid⁸⁾ und 22.77 g (225 mmol) Triethylamin 24 h unter N₂ rückfließend erhitzt. Man arbeitet wie unter a) beschrieben weiter. Aus Aceton 20.8 g (85%) violettrote Nadeln, Schmp. 249–250°C. — IR (KBr): 1667 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 (s, 12H, 4 OCH₃), 6.53 (d, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 2H, Ar-H).

C₁₈H₁₆O₆ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 Gef. C 66.03 H 5.02 Molmasse 328 (MS)

Alkoholaddukt 5: Man setzt der wäßrigen Suspension des Benzoin Aceton zu und leitet Luft durch. Man saugt das Chinon **4** ab und stellt die Mutterlauge einige Tage zur Kristallisation bei Raumtemp. Man saugt ab, trocknet und kristallisiert 2 mal aus Methanol um. Die Ausbeute ist

abhängig von der zugesetzten Acetonmenge. Aus Methanol grobe gelbrote Kristalle, Schmp. 148.5–150.5°C. — IR (KBr): 3454 (OH), 1695 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3): δ = 2.02 (s, 3 H, CH_3), 2.73 (d, 2 H, CH_2), 3.80, 3.83, 3.87 (3 s, 12 H, 4 OCH_3), 5.82 (s, 1 H, OH), 6.59 (d, 1 H, Ar—H), 6.82 (d, 1 H, Ar—H), 6.89 (d, 1 H, Ar—H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (386.4) Ber. C 65.28 H 5.74 Gef. C 65.62 H 5.88 Molmasse 386 (MS)

trans-9,10-Diallyl-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiol (**6a**): a) 2.92 g (0.12 mol) Mg (mit I_2 angeätzt) werden in 100 ml absol. Ether suspendiert und 17.4 g (0.144 mol) Allylbromid in 40 ml absol. Ether so zugesetzt, daß der Ether gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 h unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemp. ab, setzt portionsweise 6.56 g (20 mmol) **4** und anschließend 300 ml absol. Benzol zu. Die tiefgrüne Lösung wird 1 h bei Raumtemp. und 8 h bei ca. 60°C gerührt. Man kühlt auf 0°C und tropft 50 ml 1 N H_2SO_4 zu. Es entsteht eine tiefrote Suspension, man filtriert und wäscht die organische Phase des Filtrats mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Es bleibt ein tiefrotes Öl zurück, das in 450 ml Ether gelöst und auf –78°C abgekühlt wird. Dabei fällt noch unumgesetztes Chinon aus, das abfiltriert wird. Der Ether des Filtrats wird abdestilliert. Es bleiben 6.75 g Rohprodukt zurück, die mit 1200 ml n-Hexan in der Siedehitze unter Zusatz von A-Kohle extrahiert werden. Man engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Aus n-Hexan 3.4 g (41%) farblose Nadeln.

b) 16.4 g (50 mmol) **4** werden in 350 ml absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren und in Ar -Atmosphäre spritzt man mittels einer Glaskolbenspritze 11 ml Triallylboran (ca. 10% mehr als die äquimolare Menge) bei Raumtemp. in den Reaktionskolben. Unter Temperaturanstieg auf 35–40°C setzt die Reaktion ein. Man rührt 30 min bei Raumtemp. und 3 h bei 50°C. Nach dem Abkühlen auf 5°C tropft man 50 ml Wasser zu. In einem Scheidetrichter gibt man noch 200 ml Wasser und 150 ml Benzol zu und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird nochmals mit Benzol und mit Ether extrahiert. Man wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral und trocknet über MgSO_4 . Den Destillationsrückstand versetzt man mit Methanol, destilliert i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert die zurückbleibenden gelben Kristalle aus Methanol/Wasser (1:1) um. 19.9 g (97%) farblose Nadeln, Schmp. 142–143°C. — IR (KBr): 3407 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.73–2.66 (m, 4 H, 2 CH_2), 2.53 (s, 2 H, 2 OH, mit D_2O austauschbar), 3.86 (s, 12 H, 4 OCH_3), 4.70–6.15 (m, 6 H, 2 $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.53 (d, 2 H, Ar—H), 6.74 (d, 2 H, Ar—H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (412.5) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.85 H 6.71

trans-9,10-Diallyl-2,4,5,7,9,10-hexamethoxy-9,10-dihydrophenanthren (**6b**): 2.4 g (0.10 mol) NaH, als 50proz. Dispersion in Öl, werden in 50 ml absol. Ether suspendiert. Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man tropfenweise bei Raumtemp. 10.3 g (25 mmol) **6a** in absol. THF zu und rührt das Reaktionsgemisch 20 h bei 40°C. Man destilliert ab, versetzt den Rückstand mit 100 ml CH_3I und 50 ml absol. Diethylen glycoldimethylether (Diglyme) und rührt die gelbe Lösung 6 h bei 50°C. Man gibt das Reaktionsgemisch in 250 ml Wasser, extrahiert mehrmals mit Ether/Essigester (4:1), wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO_4 . Man destilliert die Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, setzt 450 ml n-Pentan zu, erhitzt zum Sieden, filtriert ab und engt bis zur Kristallisation ein. Aus n-Pentan 6.45 g (58%) farblose Kristalle, Schmp. 92.5–93.5°C. — IR (KBr): 2946, 2833 cm^{-1} (OCH_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.85–3.11 (m, 4 H, 2 CH_2), 3.68 (s, 6 H, 2 OCH_3), 3.79 (s, 6 H, 2 OCH_3), 3.83 (s, 6 H, 2 OCH_3), 4.52–6.02 (m, 6 H, 2 $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.44 (d, 2 H, Ar—H), 6.71 (d, 2 H, Ar—H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (440.5) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.71 H 7.34

trans-9,10-Bis(3-hydroxypropyl)-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiol (**6c**): a) 6.2 g (15 mmol) **6a** werden unter leichtem Erwärmen in 35 ml absol. Diglyme gelöst und unter N_2 gerührt. Man kühlt auf 5°C ab und tropft 4.7 ml (ca. 40 mmol) frisch dest. BF_3 -Etherat in

25 ml absol. Diglyme zu. Man rührt 2 h bei 25°C, kühlt auf 5°C ab und tropft vorsichtig 10 ml Wasser zu. Dann versetzt man mit 20 ml 5 N NaOH und 25 ml Diglyme, kühlt auf 5°C ab und tropft 15 ml H₂O₂ (30 Gew.-%) so zu, daß die Temperatur nicht über 25°C steigt. Bei dieser Temperatur rührt man 1 h, gibt nochmals 15 ml H₂O₂ zu und rührt danach noch 2 h bei 45°C. Das Reaktionsgemisch wird in 800 ml Wasser gelöst, 1 mal mit 200 ml Ether extrahiert und die wäßrige Phase 48 h im Perforator mit Ether extrahiert. Man filtriert den Etherextrakt ab, engt das Filtrat ein, löst den öligen Rückstand in Ether und gibt solange n-Hexan zu, bis ein Niederschlag entsteht. Die Lösungsmittel werden dekantiert und der kristalline Rückstand mit der ersten Kristallfraktion vereinigt. Aus Benzol 2.85 g (42%) farblose Kristalle.

b) 300 ml einer 0.5 M Lösung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (BBN) in THF werden unter Ar zum Rückfluß erhitzt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15.45 g (37.5 mmol) **6a** und 50 ml absol. THF versetzt. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, kühlt auf 5°C ab und tropft nacheinander 45 ml Ethanol, 35 ml (175 mmol) 5 N NaOH und 35 ml H₂O₂ (30 Gew.-%) zu. Die allmählich ansteigende Temperatur sollte 50°C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe rührt man 2 h bei Rückflußtemp., tropft in der Siedehitze zunächst 17.5 ml 5 N NaOH und anschließend 17.5 ml (ca. 175 mmol) H₂O₂ (30 Gew.-%) zu und behält die Temp. 2 h bei. Das THF wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der Rückstand in 1.25 l heißem Wasser gelöst. Man läßt erkalten, extrahiert 1 mal mit 300 ml Ether und sättigt die wäßrige Phase mit NaCl. Die ausfallenden farblosen Kristalle werden abgesaugt, getrocknet und aus viel Toluol umkristallisiert. 15.25 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 163–164°C. — IR (KBr): 3407 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 1.03 (m, 4H, CH₂), 1.59 (mc, 4H, 2 CH₂), 3.16 (mc, 4H, 2 CH₂), 3.79 (s, 6H, 2 OCH₃), 3.81 (s, 6H, 2 OCH₃), 4.22 (t, 2H, 2 OH, mit D₂O austauschbar).

C₂₄H₃₂O₈ (448.5) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.31 H 7.15 Molmasse 448 (MS)

trans-9,10-Bis(3-acetoxypentyl)-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiol (**6d**): 4.5 g (10 mmol) **6c** werden in 30 ml Pyridin und 30 ml Acetanhydrid gelöst, 22 h bei 27°C unter N₂ gerührt, in 500 ml Wasser gegeben, nach 2 h mit NaCl gesättigt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Wachartige Substanz, die trotz zahlreicher dünnschichtchromatographischer Reinigungs- und Kristallisationsversuche nicht kristallin erhalten werden konnte. 5.3 g (99%). — IR (CHCl₃): 3490 (OH); 1723 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07–2.00 (m, 8H, 4 CH₂), 1.92 (s, 6H, 2 CH₃), 2.52 (s, 2H, 2 OH), 3.60–4.00 (m, 4H, 2 CH₂), 3.84 (s, 12H, 4 OCH₃), 6.47 (d, 2H, Ar–H), 6.74 (d, 2H, Ar–H).

C₂₈H₃₆O₁₀ (532.6) Ber. C 63.15 H 6.81 Gef. C 62.85 H 6.62

trans-2,4,5,7-Tetramethoxy-9,10-dihydro-9,9':10,10'-phenanthrenbis(propiono-γ-lacton) (**6e**): Man löst 9 g (20 mmol) **6c** in 50 ml Dioxan und gibt 600 ml heißes entsalztes Wasser zu, in dem 4 g (47.5 mmol) NaHCO₃ gelöst sind. Hierzu gibt man 3 g Pt/C (10% Pt), leitet 24 h bei 70°C einen kräftigen O₂-Strom ein, filtriert ab, wäscht mit 1 N NaOH nach und säuert mit konz. Salzsäure an. Man sättigt mit NaCl, saugt ab und trocknet bei 130–140°C i. Wasserstrahlvak. Das Rohprodukt wird mit 450 ml Aceton ausgekocht, abfiltriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Aus Aceton/Wasser (1:1) 7.2 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 222–223°C. — IR (KBr): 1776 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70–2.77 (m, 8H, 4 CH₂), 3.85 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.58 (d, 4H, Ar–H).

C₂₄H₂₄O₈ (440.5) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.27 H 5.55

trans-9,10-Dichlor-2,4,5,7-tetramethoxy-9,10-dihydro-9,10-phenanthrendiäthyl-ester (**6f**): 6.6 g (15 mmol) **6e** werden in 50 ml absol. Benzol suspendiert und mit 7.25 ml (11.9 g, 0.10 mol) SOCl₂ unter Feuchtigkeitsausschluß 4 h zum Rückfluß erhitzt, man setzt nochmals 3.65 ml (5.95 g, 50 mmol) SOCl₂ zu und erhitzt weitere 2 h. Man kühlt die braune Lösung auf 10°C

ab und tropft bei 0°C zu 100 ml HCl-gesättigtem Ethanol, rührt 1 h bei 10°C und 1 h bei 40°C. Man engt die Lösung unter vermindertem Druck möglichst schonend ein und nimmt den öligen Rückstand in 500 ml Chloroform auf. Die Chloroformphase wird zunächst mit Wasser, dann mit kalt gesättigter NaHCO₃-Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhält man ein braunes Öl, das in wenig Ether gelöst in einer Säule (2.5 cm Ø) an 40 cm Silicagel (Woelm, Akt. III) mit Ether als Fließmittel chromatographiert wird.

Die 1. Fraktion enthält ein gelbes Öl, nach dem IR-Spektrum der Ester **6f**. Er ist sehr licht- und luftempfindlich und sollte unter N₂ und Lichtausschluß aufbewahrt oder sofort weiterverarbeitet werden. Ausb. 7.15 g (84%). — IR (CHCl₃): 1720 cm⁻¹ (C=O).

2,4,5,7-Tetramethoxy-9,10-phenanthrendipropionsäure-diethylester (7a): 7.1 g (12.5 mmol) **6f** werden mit 100 g Zinkstaub, der mit 200 g 2proz. CuSO₄-Lösung aktiviert ist, und 500 ml 90proz. Ethanol 16 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, man filtriert ab und wäscht den Filtrerrückstand mit Ethanol und Aceton. Man engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein und gibt den Rückstand in 300 ml Wasser. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus n-Hexan umkristallisiert. 3.8 g (61%) farblose Nadeln vom Schmp. 113.5–115°C. — IR (KBr): 1718 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, 6H, 2 CH₃), 2.81 (m, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 3.53 (m, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 4.18 (s, 12H, 4 OCH₃), 4.43 (q, 4H, 2 CH₂–CH₃), 7.08 (d, 2H, Ar–H), 7.47 (d, 2H, Ar–H).

C₂₈H₃₄O₈ (498.6) Ber. C 67.45 H 6.87 Gef. C 67.41 H 6.72 Molmasse 498 (MS)

2,4,5,7-Tetramethoxy-9,10-phenanthrendipropionsäure (7b): 3.5 g (7.0 mmol) **7a** werden mit 9.8 g (175 mmol) KOH, in 200 ml Methanol gelöst, 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gießt man auf 800 ml Eis/Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Das ausfallende kristalline Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. 2.7 g (87%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 221–222°C. — IR (KBr): 3500–2300 (OH), 1694 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 2.51 (m, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 3.26 (m, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 3.87 (s, 12H, 4 OCH₃), 6.66 (d, 2H, Ar–H), 6.91 (d, 2H, Ar–H), 12.17–12.97 (s, 2H, 2 CO₂H, mit D₂O austauschbar).

C₂₄H₂₆O₈ (442.5) Ber. C 65.15 H 5.92 Gef. C 65.00 H 5.98

4,6,7,9-Tetramethoxy-1,12-dihydro-perylen-3(2H),10(11H)-dion (8): 2.21 g (5.0 mmol) **7b** werden in 50 g Polyphosphorsäure (P₂O₅-Gehalt 84%) suspendiert und unter N₂ 110 min bei 100°C gerührt. Man rührt noch 10 min bei 130°C, läßt abkühlen und gibt die braune Lösung in 400 ml Wasser. Man extrahiert die wäßr. Suspension mehrmals mit Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser, dann mit 0.01 N NaOH und wiederum mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Den öligen allmählich erstarrenden Rückstand reinigt man durch präp. Dünnschichtchromatographie auf DC-Fertigplatten SIL G-200 UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel mit Aceton als Fließmittel. Nach Eluieren mit Aceton erhält man 1.97 g (97%) blaßgelbe Kristalle vom Zers.-P. 248–250°C. — IR (KBr): 1656 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.78 (t, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 3.27 (t, 4H, 2 CH₂–CH₂–CO), 4.07 (s, 6H, 2 OCH₃), 4.09 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.74 (s, 2H, Ar–H).

C₂₄H₂₂O₆ (406.4) Ber. C 70.93 H 5.46 Gef. C 70.84 H 5.69

4,6,7,9-Tetramethoxy-3,10-perylenchinon (9): Die Suspension von 0.40 g (1.0 mmol) **8** in ca. 40 ml 5 N HCl erhitzt man auf 100°C und gibt im Verlauf von 2 bis 3 h 10 g FeCl₃·6 H₂O in wenig Wasser zu. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich nach und nach tiefviolett. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet i. Vak. bei 100°C. Aus DMF 0.40 g (100%) dunkelrote, fast schwarze Kristalle vom Schmp. >335°C. — IR (KBr): 1714 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR

(CD₃SOCD₃): δ = 4.12 (s, 6H, 2 OCH₃), 4.18 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.68 (d, 2H, 2 C=CH-CO), 7.21 (s, 2H, Ar-H), 8.59 (d, 2H, CH=C-CO).

C₂₄H₁₈O₆ (402.4) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.77 H 4.37

3,4,9,10-Tetraacetoxy-6,7-dimethoxyperylen (**10**): Man erhitzt ein intensiv gerührtes Gemisch von 2.0 g (5.0 mmol) **9**, 1.3 g Zinkstaub, 20.4 g (0.20 mol) Acetanhydrid, 60 ml DMF und 2 Tropfen Triethylamin 2 h auf 90°C, gibt mehrmals 1.30 g Zinkstaub zu und erhitzt weitere 2 h bei 100°C. Man filtriert noch heiß ab, gibt das Filtrat in Eis/Wasser, saugt nach 3 h ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Aus Aceton/Wasser (1:1) gelbe Kristalle, Schmp. 230–232°C. Ausb. 2.3 g (85%). – IR (KBr): 1753 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (s, 2 CH₃), 2.40 (s, 2 CH₃), 3.95 (s, 2 OCH₃), 7.07 (s, 2H, Ar-H), 7.07 (d, 2 Ar-H, *J* = 9 Hz), 7.95 (d, 2 Ar-H, *J* = 9 Hz).

C₃₀H₂₄O₁₀ (544.5) Ber. C 66.17 H 4.44 Gef. C 66.31 H 4.44 Molmasse 544 (MS)

Literatur

- ¹⁾ J. M. Anderson und J. Murray, Chem. Ind. (London) **1956**, 376; O. C. Allport und J. D. Bu'Lock, J. Chem. Soc. **1958**, 4090.
- ²⁾ S. Kuyama, J. Org. Chem. **27**, 939 (1962).
- ³⁾ R. J. J. Ch. Lousberg, C. A. Salemink und U. Weiss, J. Chem. Soc. C **1970**, 2159.
- ⁴⁾ D. W. Cameron, R. I. T. Cromartie, Y. K. Hamied, P. N. Scott und Lord Todd, J. Chem. Soc. **1964**, 62.
- ⁵⁾ A. Zincke, W. Penecke und F. Hanus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 624 (1936).
- ⁶⁾ A. J. Fatiadi, J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A **72**, 39 (1968).
- ⁷⁾ F. R. Hewgill und D. G. Hewitt, J. Chem. Soc. **1965**, 1536.
- ⁸⁾ H. Stetter und H. Kuhlmann, Chem. Ber. **109**, 2890 (1976).
- ⁹⁾ B. M. Mikhailov und F. B. Tutorskaya, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **123**, 479 (1958) [Chem. Abstr. **53**, 6990g (1959)].
- ¹⁰⁾ R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel und H. Schellenberger, Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 (1956).
- ¹¹⁾ C. G. Scouton und H. C. Brown, J. Org. Chem. **38**, 4092 (1973).
- ¹²⁾ F. Mauthner, J. Prakt. Chem. **87**, 403 (1919).
- ¹³⁾ E. Späth und K. Kromp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 189 (1941).
- ¹⁴⁾ R. C. Fuson und E. A. Cleveland, Org. Synth., Coll. Vol. III, 339 (1955).

[440/78]