

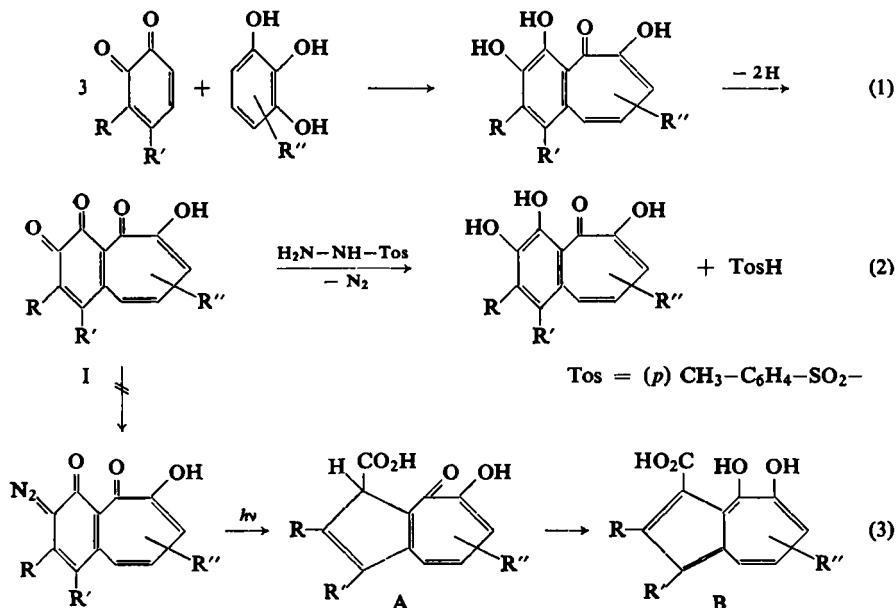
LEOPOLD HORNER und KARL HEINZ WEBER<sup>1)</sup>Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXII<sup>2)</sup>Ein neuer Weg zu Azulenen über *o*-Chinone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. Oktober 1961)

Benzotropolon-chinone-(1.2') geben mit Tosylhydrazid keine *o*-Chinondiazide, wohl aber Benzosuberan-chinone-(1.2) bzw. -(2.3) (XI bzw. XII), die auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Die *o*-Chinon-diazide XIII bzw. XIV erleiden nach O. Stüs beim Belichten Ringverengung. Sowohl der Hexahydroazulen-carbonsäure-(1)- wie auch -(2)-methylester (dargestellt aus XVII a und XVIa) liefern bei der Dehydrierung mit Schwefel Azulene-carbonsäure-methylester.

Aus 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon<sup>3-5)</sup> erhält man mit Tetrachlor-*o*-chinon in einfacher Reaktion die entsprechenden Benzotropolon-chinone-(1'.2')<sup>4,6)</sup> (I). *o*-Chinone geeigneter Struktur können mit Tosylhydrazid in *o*-Chinondiazide übergeführt



1) Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz.

2) XXI. Mitteil.: L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **95**, 1219 [1962], vorstehend.

3) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 743 [1959].

4) L. HORNER, S. GÖWECHE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 1276 [1961].

5) L. HORNER, K. H. WEBER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 2881 [1961].

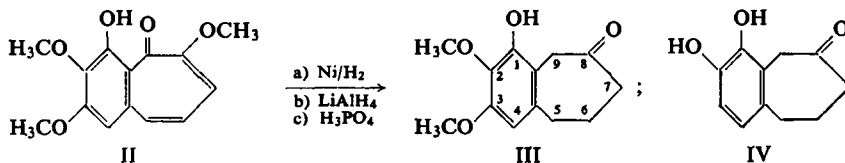
6) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 741 [1959].

werden<sup>7)</sup>. Wenn sich diese Reaktion auf Benzotropolon-*o*-chinone übertragen ließe und die gebildeten *o*-Chinondiazide nach O. SÜS<sup>8)</sup> unter Ringverengung reagieren könnten, so wäre ein Weg zu Troponderivaten (A) oder Azulenabkömmlingen (B) frei (Reaktionsfolge (1) bis (3)).

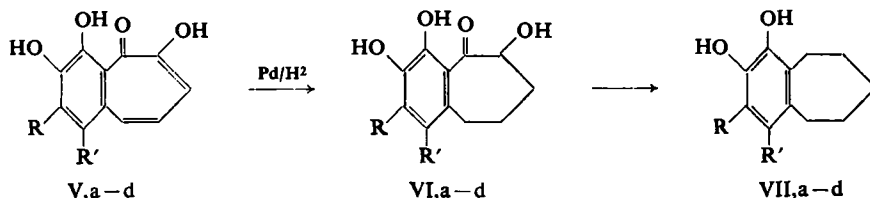
Benzotropolon-chinone-(1',2') lassen sich aber nicht in *o*-Chinondiazide umwandeln. Sie dehydrieren vielmehr wie Tetrachlor-*o*-chinon im Sinne der Gleichung (2) das Tosylhydrazid, welches nach Verlust von 2 H-Atomen in Stickstoff und Benzolsulfinsäure zerfällt.

Es wurde deshalb versucht, die leicht zugänglichen Dihydroxy-benzotropolone<sup>3)</sup> unter Erhaltung des Siebenringes soweit abzuwandeln, daß die Reaktionsfolge: *o*-Chinon → Chinondiazid → Ringverengung gangbar wurde. Hierzu boten sich die in der Literatur bereits vorgezeichneten Richtungen a) und b) an:

a) A. ESCHENMOSER und Mitarbb.<sup>9)</sup> haben Purpurogallin-trimethyläther (II) mit Raney-Nickel/Wasserstoff und anschließender Behandlung mit Lithiumalanat zu III reduziert. Von Va ausgehend, wäre nach dieser Arbeitsweise, der sich eine Ätherspaltung anzuschließen hätte, das 1.2-Dihydroxy-benzosuberone-(8) (IV) zu erwarten.



b) G. N. WALKER<sup>10)</sup> beschreibt die Hydrierung von Purpurogallin (Vb) mit Palladium zum Tetrahydropurpurogallin (VIb):



a) R, R' = H; b) R = OH, R' = H; c) R = OCH<sub>3</sub>, R' = H; d) R = H, R' = CH<sub>3</sub>

Diese Arbeitsweise konnten wir mit Erfolg auf Vc und Vd übertragen, nicht jedoch auf Va, das bei der Hydrierung in Lösung bleibt und daher ohne Isolierung nach CLEMENSEN reduziert wurde (siehe unten). Die erhaltenen Tetrahydroverbindungen VIc und VI d ließen sich mit Tetrachlor-*o*-chinon nicht in die gewünschten *o*-Chinone überführen.

<sup>7)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 95, 1206 [1962].

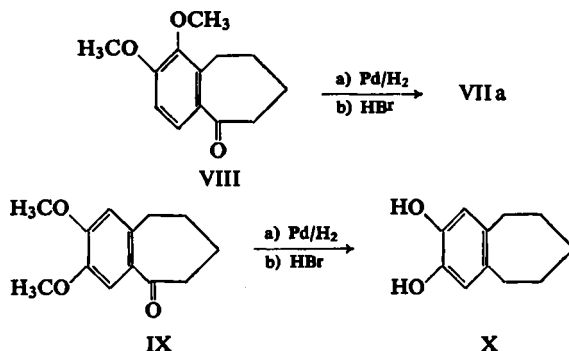
<sup>8)</sup> Vgl. hierzu A. SCHÖNBERG, Präparative organische Photochemie, S. 182; Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

<sup>9)</sup> J. SCHREIBER, W. LEIMGRUBER, M. PESARO, P. SCHUDEL und A. ESCHENMOSER, Angew. Chem. 71, 637 [1959]; J. SCHREIBER, W. LEIMGRUBER, M. PESARO, P. SCHUDEL, T. THRELFALL und A. ESCHENMOSER, Helv. chim. Acta 44, 540 [1961].

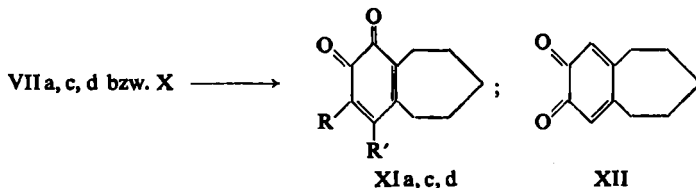
<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 6699 [1955].

Einen entscheidenden Schritt vorwärts bedeutete die Beobachtung, daß die Tetrahydroverbindungen VI, a—d nach CLEMMENSEN in guter Ausbeute zu den Dihydroxybenzosuberanen VII, a—d reduziert werden können. Zur Sicherung dieses Ergebnisses wurde VIIa unabhängig auf anderem Wege synthetisiert.

1,2-Dimethoxy-benzosuberon-(5)<sup>11)</sup> (VIII) und das nach E. C. HORNING und J. KOO<sup>12)</sup> erhaltene 2,3-Dimethoxy-benzosuberon-(5) (IX) ließen sich in Eisessig mit Palladium zu den Dimethoxy-benzosuberanen hydrieren und mit HBr leicht zu VIIa bzw. X entmethylieren. Die auf beiden Wegen hergestellten Präparate von VIIa waren identisch.

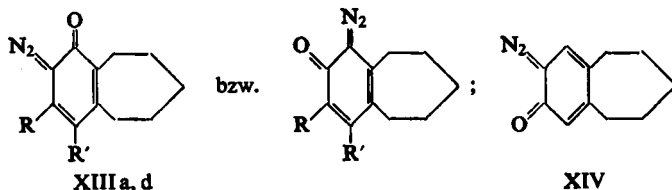


Die Verbindungen VIIa, VIIc, VIId und X ließen sich in der üblichen Weise<sup>4,6)</sup> mit Tetrachlor-*o*-chinon zu den Benzosuberan-chinonen XIa, XIc, XI d und XII oxydieren.



Die isomeren *o*-Chinone XIa und XII unterscheiden sich in ihrer Stabilität. Ersteres dimerisiert rasch bei Raumtemperatur, während das symmetrisch gebaute *o*-Chinon über Wochen unverändert lagerfähig ist. Untersuchungen über die Kinetik der strukturabhängigen Dimerisierung von *o*-Chinonen sind im Gange.

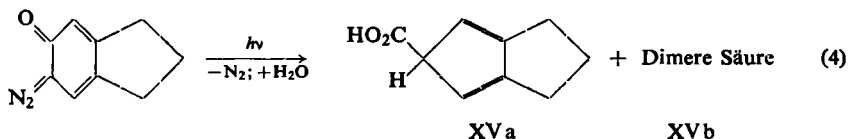
Die durch reduktiven Abbau bzw. totalsynthetisch gewonnenen *o*-Chinone XIa, XI d und XII konnten trotz ihrer unterschiedlichen Stabilität glatt in die entsprechenden *o*-Chinondiazide XIII a, d und XIV umgewandelt werden.



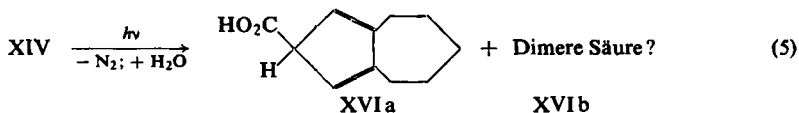
11) P. D. GARDNER, W. J. HORTON, G. THOMPSON und R. R. TWELVES, J. Amer. chem. Soc. 74, 5527 [1952].

12) J. Amer. chem. Soc. 73, 5830 [1951].

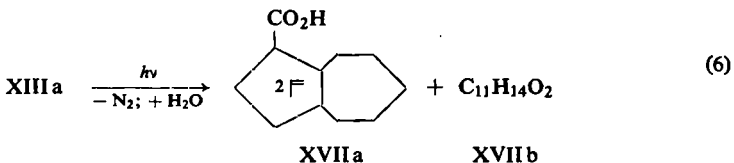
XIV wurde kürzlich auch von P. A. S. SMITH und W. L. BERRY<sup>13)</sup> aus 2-Hydroxy-3-amino-benzosuberan dargestellt. Die Photolyse von XIV und XIIIa in 2*n* HCl führte jeweils zu einem Gemisch zweier Carbonsäuren XVIa und b bzw. XVIIa und b gleicher analytischer Zusammensetzung, deren IR-Spektren alle dem Spektrum der von O. SÜS und K. MÖLLER<sup>14)</sup> nach (4) dargestellten Bicyclo[0.3.3]octadien-(1.4)-carbonsäure-(3) (XVa) auffallend ähnlich sind.



Aus XIV entsteht ein Isomerengemisch von XVIa und b im Verhältnis 20:1. Die Komponente XVIb ist extrem schwerlöslich, so daß das Molekulargewicht bisher noch nicht bestimmt werden konnte.



Das Isomerengemisch aus XIIIa besteht aus zwei Säuren XVIIa und b im Verhältnis 1:6, die auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Methanol getrennt werden konnten.



In einer späteren Arbeit soll die Lage der Doppelbindungen in den genannten Verbindungen geklärt werden; weiterhin sind Untersuchungen geplant, inwieweit die Carbonsäuren nach dem Prinzip der Diensynthese dimerisieren. XVIa und b sowie der Ester von XVIa ließen sich zu Azulenderivaten dehydrieren. Bei dem zweiten Isomerenpaar ist dies nur mit XVIIa möglich.

*Azulen-carbonsäure-(2)-methylester aus XVIa:* Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, auf neuen Wegen geeignete Azulenbildner zu synthetisieren. Der Dehydrierung nach einem der zahlreichen literaturbekannten Verfahren zu Azulen<sup>15)</sup> haben wir keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, sondern, den Angaben von A. G. ANDERSON und J. J. TAZUMA<sup>16)</sup> folgend, den mit Diazomethan dargestellten Methylester von XVIa mit Schwefel bei 200° im Dreikugelrohr dehydriert. Man

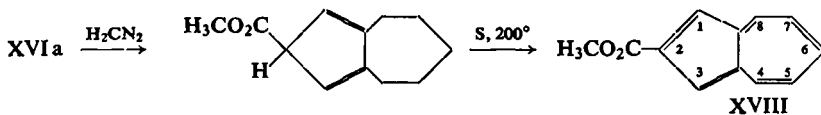
<sup>13)</sup> J. org. Chemistry 26, 27 [1961].

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. 593, 99 [1955].

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu W. TREIBS, Fortschr. chem. Forsch. 3, 362 [1954–1955].

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 4979 [1953].

erhält hierbei ein tiefblaues Destillat, welches, über das Phosphat abgetrennt, über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt, 0.7% rohes XVIII mit einem typischen Azulenspektrum lieferte.



Für die Anwesenheit der Estergruppierung in XVIII spricht das IR-Spektrum und für die Verknüpfung in Position 2 die Gültigkeit der Plattnerschen Regel<sup>17)</sup>. Wir haben gefunden, daß die Lage der Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich bei dem Azulen-carbonsäure-(2)-methylester gegenüber dem Azulen-carbonsäure-(1)-ester etwa um den gleichen Betrag nach längeren Wellen verschoben ist, wie es die genannten Autoren bei den Azulen-carbonsäure-(5)- und -(6)-methylestern beobachtet haben.

Stellung der Carbomethoxygruppe	Absorptionsmaxima in $m\mu$			Verschiebung in $m\mu$		
5 <sup>17)</sup>	615	590	565	85	73	80
6 <sup>17)</sup>	700	663	635			
1 <sup>16)</sup>	650	590	544	70	65	61
2	720	655	605			

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBWERKEN HOECHST für die gewährte Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon (Va)*<sup>3)</sup>: Man suspendiert 18 g (0.165 Mol) *o*-Benzochinon<sup>6)</sup> in 200 ccm auf 0° vorgekühltem Wasser und läßt unter kräftigem Rühren während 15 Min. eine Lösung von 7 g (55 mMol) *Pyrogallol* in 70 ccm Wasser zulaufen, wobei man die Temperatur durch Außenkühlung bei 0–5° hält. Unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und allmählicher Aufhellung scheidet sich *Va* ab. Man rührt 15 Min., zerstört mit Natriumdithionitlösung das nicht umgesetzte *o*-Benzochinon und saugt nach 2 Stdn. ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig: 5.2 bis 5.5 g (47–50% d. Th.) braune, glitzernde Nadeln vom Schmp. 186–187°.

*1'.2'-Dihydroxy-4'-methyl-benzotropolon (Vd)*: Die Suspension von 40 g (0.33 Mol) *4-Methyl-o-benzochinon*<sup>6)</sup> in 800 ccm Wasser von 0° wird mit 13.8 g (0.11 Mol) *Pyrogallol* in 140 ccm Wasser wie oben umgesetzt. Ausb. 6–8 g (25–33% d. Th.) rotbraune Kristalle (aus Eisessig), die sich ab 175° langsam zersetzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 Gef. C 66.06 H 4.78

*Benzotropolon-chinon-(1'.2') (I, R, R', R'' = H)*: Wenn man eine Lösung von 408 mg (2 mMol) *Va* in 120 ccm Äther in eine Lösung von 500 mg *Tetrachlor-o-chinon* in 50 ccm Äther eingießt, so wird die Lösung vorübergehend tiefdunkel; dann scheidet sich *I* in tiefbraunen, grünschimmernden Blättchen ab. Man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. 0.36 g (80% d. Th.), Schmp. ab 130° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$  (202.2) Ber. C 65.35 H 2.99 Gef. C 64.46 H 3.28

<sup>17)</sup> PL. A. PLATTNER und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* 30, 910 [1947]; 31, 804 [1948]; PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, A. MÜLLER und A. R. SOMERVILLE, ebenda 34, 971 [1931]; PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, A. MÜLLER und W. KELLER, ebenda 37, 271 [1954].

*Umsetzung von Benzotropolon-chinon-(1'.2') (I) mit Tosylhydrazid:* Eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) I in 100 ccm Methylenchlorid wird auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 1.13 g (6 mMol) Tosylhydrazid in 30 ccm Methylenchlorid versetzt. Man läßt unter Lichtausschluß 24 Stdn. im Eisschrank stehen und dampft im Rotationsverdampfer auf ca. 50 ccm ein. Im Dünnschichtchromatogramm entstehen mit Methylenchlorid 3 Flecken, von denen der mit dem größten  $R_f$ -Wert mit *Dihydroxy-benzotropolon Va* übereinstimmt.

Die auf 50 ccm eingeeigte Reaktionslösung wird durch eine  $\text{SiO}_2$ -Säule geschickt und mit Methylenchlorid eluiert. Eine kleine gelbe Zone, die aber nicht kuppelt, läuft voraus. Die nächste rotbraune Fraktion wird aufgefangen und eingedampft. Man erhält 450 mg eines krist. Rückstandes (45%), der bei 182–185° schmilzt. Schmp. 186–188° (aus Eisessig). Mit Va tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

*1.2.8-Trihydroxy-3-methoxy-benzosuberone-(9) (Vic):* 2.34 g (10 mMol) *Purpurogallinmonomethyläther*<sup>3)</sup>, in 25 ccm Methanol suspendiert, nehmen nach Zusatz von 1 g Palladiumkatalysator (5-proz. auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) unter Normaldruck bei 20° in etwa 6 Stdn. 20 mMol  $\text{H}_2$  auf, wobei sich die rotbraune Substanz allmählich auflöst. Gegen Ende der Hydrierung scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus. Man saugt diese zusammen mit dem Katalysator ab, entzieht dem Rückstand das Hydrierungsprodukt Vic mit 300–500 ccm warmem Essigester und dampft die gelbe Lösung auf 150 ccm ein. Beim Abkühlen scheiden sich 600–700 mg tiefgelbe, grobe Kristalle vom Schmp. 185–190° ab. Schmp. 192–193° (aus Essigester).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92  $\text{OCH}_3$  13.03 Gef. C 60.72 H 5.82  $\text{OCH}_3$  13.5

*1.2.8-Trihydroxy-4-methyl-benzosuberone-(9) (Vid):* 2.18 g (10 mMol) Vid werden in 12 ccm Methanol suspendiert und mit 1.5 g Palladiumkatalysator (5-proz. auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 15 Stdn. unter Normalbedingungen hydriert. Es wird wie bei Vic aufgearbeitet. Ausb. 650 mg (30% d. Th.) zitronengelbe Kristalle. Schmp. 143–145° (aus Essigester).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.73 H 6.50

*1.2.3-Trihydroxy-benzosuberone (VIIb):* 500 mg (2.2 mMol) *Tetrahydropurpurogallin* (VIIb)<sup>10)</sup> werden mit 2 g amalgamiertem Zink, 5 ccm Salzsäure (1:2) und 3 ccm Toluol 2 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. VIIb geht in Lösung; die Toluolschicht wird klar und farblos. Beim Erkalten kristallisiert VIIb in farblosen Nadeln aus. Man saugt ab, preßt auf Ton ab und kristallisiert aus Benzol um. 250–260 mg (59–60% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 161–163°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 68.22 H 7.33

*1.2-Dihydroxy-3-methoxy-benzosuberone (VIIc):* 500 mg (2.1 mMol) VIIc ergeben bei gleicher Behandlung 250 mg (57% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 158–160°, Misch-Schmp. mit VIIb 130–135°. Die Methoxygruppe wird also nicht abgespalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208.2) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.37 H 7.87

*1.2-Dihydroxy-4-methyl-benzosuberone (VIId):* 4.44 g (20 mMol) VIId werden mit 18 g amalgamiertem Zink, 90 ccm Salzsäure (1:2) und 10 ccm Toluol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Toluol ab und äthert die erkaltete Lösung aus. Der Ätherrückstand ergibt, aus Petroläther umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 97–98°. Ausb. 2.5 g (65% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.96 H 8.44

#### *1.2-Dihydroxy-benzosuberone (VIIa)*

1. *Durch Hydrierung und Clemmensen-Reduktion von Dihydroxy-benzotropolon (Va) (1.2-Diacetoxy-benzosuberone):* 5.0 g (24.5 mMol) Va werden in 25 ccm Methanol suspendiert und mit 2 g Palladiumkatalysator unter Normaldruck bei 20° unter Wasserstoff geschüttelt. Nach

ca. 20 Stdn. bleibt die Hydrierung nach einer Wasserstoffaufnahme von ca. 60 mMol stehen, ohne daß sich Kristalle abgeschieden haben. Die dunkle Lösung wird eingedampft und der harzige Rückstand direkt mit 10 g amalgamiertem Zink und 100 ccm Salzsäure (1:2) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man gießt von ungelösten harzigen Anteilen ab und kocht diese nochmals mit verd. Salzsäure aus. Die vereinigten sauren Auszüge werden nach Erkalten mehrmals ausgeäthert. Der flüssige Ätherrückstand (700 mg) wird mit 5 ccm *Acetanhydrid* 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann 50 ccm Wasser zugesetzt, nochmals aufgeköcht und schließlich das kristallin abgeschiedene *Diacetat* abgesaugt. Aus Methanol erhält man 800 mg (12% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 102–103°.

## 2. Aus $\delta$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-valeriansäure

a) Zur Darstellung von *1,2-Dimethoxy-benzosuberan*-(5) (VIII)<sup>11)</sup> kommt man mit erheblich weniger Polyphosphorsäure<sup>11)</sup> aus, 23.8 g (0.1 Mol)  $\delta$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-valeriansäure ergeben mit einer frisch dargestellten Mischung von 100 g 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 130 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine Ausbeute von 87% an VIII (Lit.<sup>11)</sup>: 67%), Schmp. 50–51° (aus Petroläther).

b) 18.7 g (85 mMol) VIII nehmen, in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 3 g Palladiumkatalysator (5-proz. auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unter Normaldruck bei 20° während 15 Stdn. 170 mMol Wasserstoff auf. Man saugt den Katalysator ab, wäscht mit 50 ccm Eisessig nach und kocht nach Zusatz von 100 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 5 Stdn. unter N<sub>2</sub> und Rückfluß. Die dunkle Reaktionslösung wird i. Vak. auf ca. 80–100 ccm eingedampft, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Wasser und dann mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, der Ätherrückstand (15 g) i. Vak. destilliert.

Sdp.<sub>0.1</sub> 140–142°. Man erhält 13.8–14.0 g (91–92% d. Th.) eines farblosen, sehr zähen Öls, das allmählich erstarrt. Aus Petroläther lange farblose Nadeln von VIIa, Schmp. 73–75°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.17 H 7.88

c) 0.2 g (1.1 mMol) VIIa werden mit 1 ccm *Acetanhydrid* 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann das überschüss. Anhydrid mit Wasser zersetzt. Das Rohacetat wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 104–105°. Mit dem aus Benzotropolon erhaltenen *Diacetat* tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (262.2) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.79 H 7.05

*2,3-Dimethoxy-benzosuberan*: 14.0 g (64 mMol) *2,3-Dimethoxy-benzosuberan*-(5) (IX)<sup>12)</sup> werden in Eisessig (100 ccm) gelöst und mit 2 g Palladiumkatalysator hydriert. Nach 12 Stdn. sind 130 mMol Wasserstoff aufgenommen worden. Man dampft ein und versetzt den Rückstand mit 100 ccm Wasser. Hierbei scheidet sich das *Dimethoxy-benzosuberan* kristallin ab. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Ätznatron. Ausbeute 13.2–13.3 g (100% d. Th.). Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 46–48°.

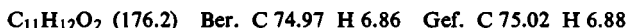
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80 Gef. C 75.63 H 8.95

*2,3-Dihydroxy-benzosuberan* (X): 13.2 g (64 mMol) rohes *2,3-Dimethoxy-benzosuberan* werden mit 50 ccm Eisessig und 50 ccm 48-proz. HBr 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 200 ccm Wasser scheidet sich X kristallin ab. Die glitzernden Blättchen werden abgesaugt und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, wobei sie ihren Glanz verlieren. Rohausb. 9.1 g (81% d. Th.). Die Ausb. kann durch Ausäthern der Mutterlauge noch erhöht werden. Aus Toluol-Petroläther Schmp. 115–116°.

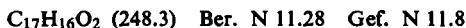
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.02 H 7.98

*Benzosuberan-chinon*-(2,3) (XII): Eine Lösung von 3.56 g (20 mMol) X in 10 ccm Äther wird mit einer Lösung von 5.5 g (22 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 60 ccm Äther vereinigt

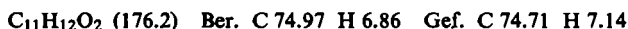
und sofort auf  $-50^{\circ}$  (Trockeneis/Methanol) abgekühlt. Nach 5 Min. wird das Chinon abgesaugt, 2 mal mit 5 ccm Äther nachgewaschen und über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 3.1 g (88% d. Th.) grünlich schimmernde, rotbraune Blättchen vom Schmp.  $113-114^{\circ}$  (ohne Zers.).



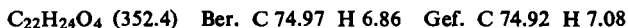
*Phenazin von XII*: Man trägt unter Außenkühlung 176 mg (1 mMol) *XII* in eine Lösung von 110 mg *o*-Phenylendiamin in 2 ccm Methylenchlorid ein, die 2–3 Tropfen Eisessig enthält. Nach 1–2 Stdn. schickt man die Reaktionslösung durch eine Säule von saurem  $Al_2O_3$  und eluiert die gelbe Zone mit Methylenchlorid. Die gelbgrüne Lösung wird stark eingedampft und mit Äther versetzt. 170 mg (68% d. Th.) Phenazin scheidet sich in grünlich gelben, verfilzten Nadelchen ab; Schmp.  $179-180^{\circ}$ .



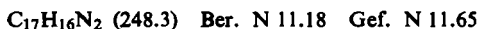
*Benzosuberan-chinon-(1.2) (XIa)*: Eine Lösung von 1.76 g (10 mMol) *VIIa* in 5 ccm Äther wird mit einer Lösung von 2.5 g (10 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 30 ccm Äther umgesetzt. Man erhält 1.60 g (91% d. Th.) *XIa* in tiefroten Nadeln, die bei  $90-100^{\circ}$  spontan hellgelb werden und sich bei  $135-140^{\circ}$  zersetzen.



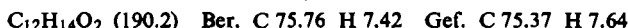
*Dimeres Benzosuberan-chinon-(1.2) von XIa*: 700 mg *XIa* (0.4 mMol) werden in 20 ccm Aceton 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach einigen Minuten beginnt das Dimere in tiefgelben Kristallen aus der roten Lösung auszufallen. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit etwas Aceton nachgewaschen. Ausb. 450 mg (64% d. Th.), Schmp.  $144-146^{\circ}$  (Zers.), Dunkelfärbung ab  $138^{\circ}$ .



*Phenazin von XIa*: 176 mg (5 mMol) *dimeres XIa*, 110 mg *o*-Phenylendiamin werden in 3 ccm Methanol und 0.1 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man dampft das Methanol ab, nimmt den Rückstand in 5 ccm Methylenchlorid auf und chromatographiert 2 mal an einer sauren  $Al_2O_3$ -Säule. Ausb. 120 mg (49% d. Th.) grünlich-gelbe Kristalle, Schmp.  $115-117^{\circ}$ .

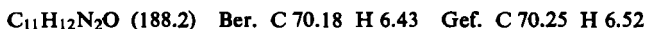


*4-Methyl-benzosuberan-chinon-(1.2) (XIId)*: Aus 384 mg (2 mMol) *VIIId* erhält man mit *Tetrachlor-o-chinon* in gleicher Weise 310 mg (82% d. Th.) des roten Chinons vom Schmp.  $84^{\circ}$ .

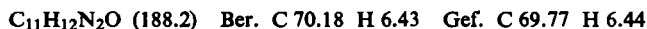


*Benzosuberan-chinon-(2.3)-diazid (XIV)*: Man trägt 1.76 g (10 mMol) *XII* in eine auf  $0^{\circ}$  vorgekühlte Lösung von 1.86 g (10 mMol) *Tosylhydrazid* in 50 ccm Methylenchlorid ein und läßt 30 Min. im Eisschrank stehen.

Die Reaktionslösung wird durch eine mit Methanol desaktivierte und mit Methylenchlorid nachbehandelte  $Al_2O_3$ -Säule (Woelm) unter Lichtausschluß geschickt und mit ca. 200 ccm Methylenchlorid die gelbe Zone eluiert. Das Eluat wird im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt 1 g (55% d. Th.) rohes, gelbbraunes Chinondiazid, das man bei Raumtemperatur in Äther löst. Das Chinondiazid kristallisiert aus der filtrierten und rasch auf  $-70^{\circ}$  abgekühlten Lösung in gelbbraunen Blättchen vom Schmp.  $95-96^{\circ}$  (Zers.); Lit.<sup>13)</sup>:  $96-98^{\circ}$ .



*Benzosuberan-chinon-(1.2)-diazid-(?) (XIIIa)*: Analog kann aus *XIa* das entsprechende Chinondiazid erhalten werden. Die sehr lichtempfindliche gelbe Substanz schmilzt bei  $78-79^{\circ}$  (Zers.).



Der zu niedrige C-Wert erklärt sich durch einen geringen Wassergehalt der Substanz.



*4-Methyl-benzosuberan-chinon-(1.2)-diazid-(?) (XIII d)*: Aus *XI d* erhält man orangefarbene feine Kristalle, Schmp. 95° (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_2O$  (202.2) Ber. C 71.26 H 6.97 Gef. C 71.07 H 7.17

*Bicyclo-[0.3.5]-decadien-carbonsäure-(2) (XVI a und b)*: Einen zur Darstellung von XIV (vgl. S. 1234) dienenden Ansatz läßt man 1 Stde. im Eisschrank stehen, dampft die gelbrote Methylchloridlösung im Rotationsverdampfer ein und nimmt den Rückstand in 75 ccm Äther auf. Die äther. Lösung wird 5 mal mit je 50 ccm 2 *n* HCl ausgeschüttelt. Aus den vereinigten gelben HCl-Auszügen entfernt man i. Vak. den restlichen Äther und belichtet die filtrierte Lösung des Diazoniumchlorids in einer Umlaufapparatur mit einer Tauchlampe. Im Laufe von 1½ Stdn. entwickeln sich 110–115 ccm N<sub>2</sub>, und eine orangefarbene Substanz scheidet sich aus der entfärbten Lösung ab. Diese wird in 100 ccm Äther aufgenommen und zusammen mit einer in beiden Phasen schwerlöslichen Zwischenschicht 5 mal mit je 20 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Mit Salzsäure erhält man 480–500 mg Rohsäure *XVI a* und *XVI b* vom Schmp. 158–161° (27–28% d. Th.).

Man gibt zu der Rohsäure 10–20 ccm Äther und filtriert von einem unlöslichen Rückstand (ca. 30 mg) ab. Aus Pyridin/Wasser erhält man 20–25 mg *XVI b* in farblosen, feinen Kristallen; Schmp. 208–211°.

$C_{22}H_{28}O_4$  (356.4) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.97 H 8.05

Die Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält *XVI a* in leicht rosa Kristallen vom Schmp. 162–164°.

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.94 H 8.11

IR-Spektrum (KBr-Preßling): —OH 3040; C—H 2930, 2850, 2680–2540; C=O 1660; —C=C— 1615; 1535/cm.

*Bicyclo-[0.3.5]-decadien-carbonsäure-(1) (XVII a und b)*: 1.76 g (10 mMol) *Benzosuberan-chinon-(1.2)* (*XI a*) wird in analoger Weise umgesetzt und belichtet. Die äther. Lösung von 3 Belichtungsansätzen wird 20 mal mit je 20 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung kräftig ausgeschüttelt. Man befreit die alkalischen Auszüge i. Vak. von den anhaftenden Ätherresten und fällt die Rohsäure mit 2 *n* HCl aus. Sie wird nochmals in Hydrogencarbonat aufgenommen und nach Filtration erneut gefällt. Nach dem Trocknen erhält man 660 mg (12.5% d. Th.) fahlgelbe Rohsäure vom Schmp. 125–130°. Sie wird mit 50 ccm 75-proz. Methanol aufgeköcht und heiß filtriert. Der Rückstand (*XVII a*, 80 mg) kristallisiert aus Dioxan/Wasser in farblosen Kristallen vom Schmp. 142–143°. Durch Dehydrierung mit Schwefel erhält man ein violettblaues Azulenderivat.

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.81 H 8.14

IR-Spektrum (KBr): —OH 3040; C—H 2920, 2850, 2680–2500; C=O 1660; —C=C— 1620/cm; Bande bei 1530/cm fehlt.

Der Rückstand des methanol. Filtrates bildet aus wenig Methanol blaßgelbe Kristalle von *XVII b*, Schmp. 134–136°.

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.66 H 8.00

IR-Spektrum (KBr): —OH 2980; —CH 2910, 2850, 2660–2500; —C=O 1660; —C=C— 1620, 1545/cm. *XVII b* läßt sich nicht zu einem Azulenderivat dehydrieren.

*Maleinsäure-Addukt von XVI a*: Eine Lösung von 60 mg (0.33 mMol) *XVI a* und 50 mg (0.5 Mol) *Maleinsäure-anhydrid* in 1.5 ccm Benzol wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht,

wobei sich das Addukt schon in der Wärme abscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 40 mg (44% d. Th.), Schmp. 194–196°.

$C_{15}H_{16}O_5$  (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 64.92 H 6.10

*Azulen-carbonsäure-(2)-methylester aus XVIa*: 880 mg (5 mMol) *XVIa* werden in 50 ccm Äther gelöst und mit *Diazomethan* (10% Überschuß) methyliert. Man dampft i. Vak. ein, nimmt erneut in Äther auf und spült in ein Dreikugelrohr, das vorher mit 500 mg Schwefel beschickt war. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Reaktionsgemisch bei 50 Torr 15 Min. auf 180–200° erhitzt. Anschließend destilliert man bei 280°/10 Torr den Azulencarbonsäureester in die vordere Kugel, nimmt das tiefblaue Destillat in Petroläther auf und schickt die Lösung über eine Säule von neutralem  $Al_2O_3$ . Man schüttelt das Eluat mit 85-proz.  $H_3PO_4$  aus, trennt die organ. Phase ab, verdünnt mit Wasser und nimmt das Azulenderivat erneut in Äther auf. Nach dem Abdampfen des Äthers bleiben 5–6 mg einer weichen Substanz zurück.

IR-Spektrum (KBr): 2960, 2900;  $-C=O$ : 1705/cm, Spektrum im Sichtbaren und UV:  $\lambda_{max}$  720, 655, 605; 356, 345, 330; 290, 286  $m\mu$  ( $\epsilon = 170, 340, 320; 1700, 2700, 2300; 23000,$  (Schulter) 38000).