

Günter Domschke

Über die Einwirkung von Enaminen auf Chinone, VI¹⁾

Zur Bildung substituierter Anthrachinone aus Enaminen und *p*-Benzochinon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 15. Juli 1965)

■
1-Morpholino-1-phenyl- und 1-Piperidino-2-phenyl-äthen geben mit *p*-Benzochinon in Gegenwart von Eisessig Tetraphenylanthrachinone. Diese sind auch aus 1.3-Diphenylbuten-(1)-ol-(3) als verkapptem Dien mit *p*-Benzochinon über eine Diels-Alder-Reaktion erhältlich.

■
Enamine reagieren mit *p*-Benzochinon in Gegenwart von Eisessig unterschiedlich. Während Enamine von β -Ketoestern unter diesen Bedingungen substituierte 5-Hydroxy-indole^{2,3)}, substituierte 6-Hydroxy-cumarine⁴⁾ oder auch substituierte 5-Hydroxy-benzofurane bzw. substituierte Benzo[1.2-*b*;4.5-*b'*]difurane⁵⁾ bilden, können aus Enaminen einfacher Aldehyde oder Ketone in Gegenwart von Eisessig mit *p*-Benzochinon ebenfalls Benzofurane und Benzodifurane¹⁾ entstehen, allerdings meist in äußerst geringen Ausbeuten. Setzt man in diese Reaktion leicht polykondensierbare Enamine ein, so entstehen neben größeren Mengen nicht charakterisierbarer, teurerer Reaktionsprodukte in geringen Ausbeuten substituierte Anthrachinone.

Wird z. B. die Methylenchloridlösung von 1-Morpholino-1-phenyl-äthen in der Kälte mit der dreifach äquivalenten Menge Eisessig versetzt und anschließend die äquimolare Menge *p*-Benzochinon in Methylenchlorid eingetroffen, so erhält man eine kleine Menge eines in feinen gelben Nadeln kristallisierenden Produktes.

Die Verbindung, deren Molekulargewicht durch Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie⁶⁾ zu 512 gefunden wurde, hat einen relativ hohen Schmp. (354°) und besitzt im IR-Gebiet eine Bande bei 1680/cm, die einer stark konjugierten Carbonylgruppe zuzuordnen ist. Die Verbindung enthält keinen Stickstoff und hat die Elementarzusammensetzung C₃₈H₂₄O₂. Das UV-Spektrum zeigt Ähnlichkeiten zu Anthrachinonderivaten.

¹⁾ V. Mitteil.: G. Domschke, Chem. Ber. **99**, 930 (1966), vorstehend.

²⁾ G. Domschke, unveröffentlicht.

³⁾ Dan Răileanu und C. D. Nenitzescu, Rev. roum. Chimie **10**, 339 (1965).

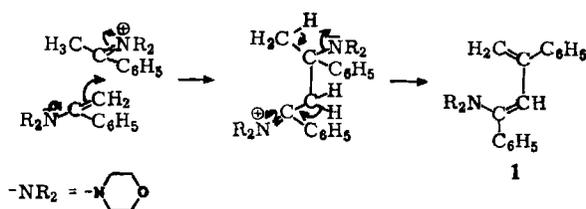
⁴⁾ G. Domschke, Chem. Ber. **98**, 2920 (1965).

⁵⁾ G. Domschke, III. Mitteil., J. prakt. Chem., im Druck.

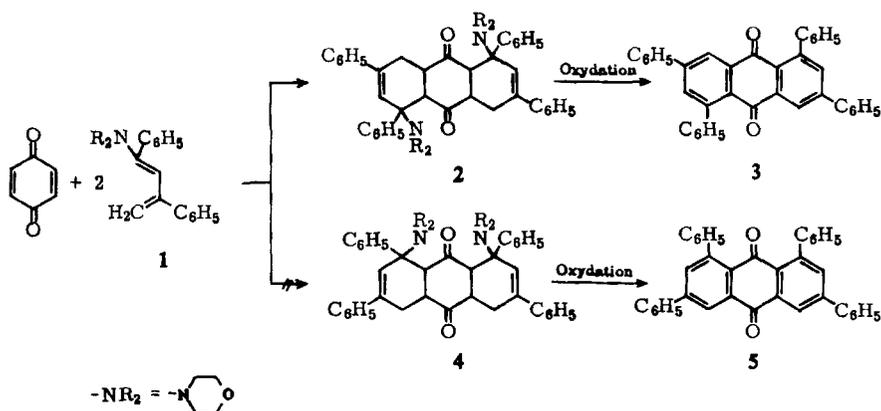
⁶⁾ M. v. Ardenne, K. Steinfeldler und R. Tümmeler, Angew. Chem. **73**, 136 (1961).

Nach *Mannich* und *Kniss*⁷⁾ unterliegen verschiedene Enamine bereits bei längerem Stehenlassen einer Selbstkondensation, wobei beispielsweise aus Butyraldehyd-Enaminen 1-Pyrrolidino-, 1-Piperidino- und 1-Morpholino-2-äthyl-hexadien-(1.3) erhältlich sind.

Nach *Opitz* und *Merz*⁸⁾ neigen Dien-Imoniums Salze dann besonders stark zur Selbstkondensation, wenn noch freies Dien-amin gleichzeitig vorhanden ist. Im vorliegenden Falle erhält man somit aus 1-Morpholino-1-phenyl-äthen in erster Reaktionsstufe das 1-Morpholino-1.3-diphenyl-butadien-(1.3) (1). Die Dimerisierung der Enamine in Gegenwart von Eisessig erfolgt durch Michael-Addition eines Enaminmoleküls an ein Imoniumion. Unter Aminabspaltung entsteht hieraus das Dien-amin.



Dien-amine sind nach *Langenbeck* und Mitarbb.⁹⁾ in der Lage, mit *p*-Benzochinon eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen. Die Autoren setzten *p*-Benzochinon bzw. α -Naphthochinon mit 1-Piperidino-butadien-(1.3) um und erhielten unter Piperidinabspaltung und intermediärer Dehydrierung α -Naphthochinon bzw. Anthrachinon. Die Zwischenstufen der Reaktion waren nicht isolierbar. Naphthochinon konnte nur in geringen Ausbeuten isoliert werden, während aus Naphthochinon und Piperidinobutadien reines Anthrachinon in relativ guten Ausbeuten zugänglich ist.



7) C. Mannich und E. Kniss, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1629 (1941).

8) G. Opitz und W. Merz, Liebigs Ann. Chem. 652, 139 (1962).

9) W. Langenbeck, O. Gödde, L. Weschky und R. Schaller, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 232 (1942).

Auch bei der Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzochinon mit 1,4-Diphenyl-butadien erhält man nicht das zu erwartende Diels-Alder-Addukt, sondern ebenfalls das sich durch intermediäre Dehydrierung bildende 1,4,5,8-Tetraphenyl-anthrachinon¹⁰⁾, dessen Carbonylfrequenz bei 1670/cm liegt.

Das bei der Selbstkondensation von 1-Morpholino-1-phenyl-äthen sich bildende 1-Morpholino-1,3-diphenyl-butadien-(1,3) (**1**) ist nun offenbar ebenfalls in der Lage, sich mit *p*-Benzochinon nach Art der Diels-Alder-Reaktion umzusetzen.

Das Diels-Alder-Addukt kann die Konstitution **2** oder **4** besitzen. In beiden Fällen handelt es sich um Gebilde hoher Symmetrie mit jeweils einer zweizähligen Symmetrieachse und 1 bzw. 2 Symmetrieebenen. Die sterische Hinderung durch die vier *peri*-ständigen Substituenten in **4** ist gering, was sich am Kalottenmodell leicht zeigen läßt.

Die Addukte **2** bzw. **4** sind jedoch nicht isolierbar; durch Abspaltung von Morpholin und Oxydation mit überschüssigem *p*-Benzochinon können das 1,3,5,7- (**3**) bzw. das 1,3,6,8-Tetraphenyl-anthrachinon (**5**) entstehen. Aus später angeführten Gründen wird dem Reaktionsprodukt die Konstitution **3** zugeordnet. Die Verbindung ist dünn-schichtchromatographisch rein.

Die Umsetzung von 1-Piperidino-2-phenyl-äthen mit *p*-Benzochinon verläuft der soeben geschilderten Reaktion vollkommen analog. Man arbeitet in Methylenchlorid und setzt äquimolare Mengen Eisessig zu. Da das 1-Piperidino-2-phenyl-äthen bereits beim Stehen stark zur Selbstkondensation neigt, wurde immer frisch destilliertes Enamin in die Reaktion eingesetzt. Wiederum läßt sich eine in schönen gelben Nadeln kristallisierende Verbindung isolieren, die bei 245° scharf schmilzt und im IR-Spektrum der aus *p*-Benzochinon und 1-Morpholino-1-phenyl-äthen erhältlichen Verbindung äußerst ähnlich ist. Das Molekulargewicht wurde durch Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie zu 512 gefunden. Bei der dünn-schichtchromatographisch reinen Substanz handelt es sich offensichtlich um das zweite mögliche Isomere **5**.

Die Selbstkondensation des 1-Piperidino-2-phenyl-äthens erfolgt in Analogie zu der beim 1-Morpholino-1-phenyl-äthen geschilderten Reaktion.

Zur Konstitutionsbestimmung der Tetraphenylanthrachinone wurden **3** und **5** auf unabhängigem Wege synthetisiert.

Das 1,3-Diphenyl-butadien-(1,3), aus dem über eine Diels-Alder-Reaktion mit *p*-Benzochinon **3** und **5** zugänglich sein sollten, ist bisher noch nicht bekannt, da es äußerst leicht dimerisiert.

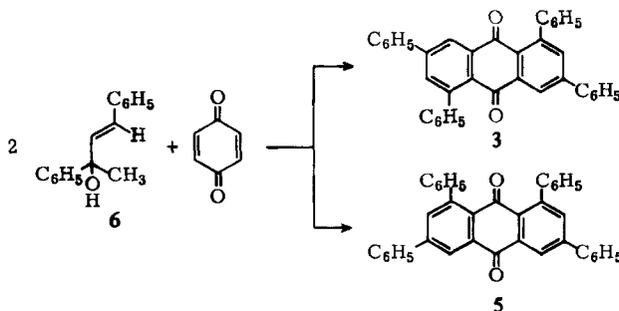
Wie Cope und Mitarbb.¹¹⁾ zeigen konnten, ist jedoch die für die Darstellungsversuche verwendete Vorstufe, nämlich das 1,3-Diphenyl-buten-(1)-ol-(3) (**6**) als Dien einsetzbar.

6 reagiert bereits spontan ohne Katalysator beim Zusammenschmelzen mit *p*-Benzochinon unter Wasserabspaltung. Die Reaktion wird so heftig, daß sie nur bei Ansätzen

¹⁰⁾ Ch. Weizmann, E. Bergmann und L. Haskelberg, J. chem. Soc. [London] **1939**, 391.

¹¹⁾ A. C. Cope, E. L. Wick und F. S. Fawcett, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6156 (1954).

um 10 mMol noch gut unter Kontrolle gehalten werden kann. Nach beendeter Hauptreaktion muß man zur Erhöhung der Ausbeute noch einige Min. erhitzen und zur weiteren Dehydrierung abermals Chinon zusetzen. Aus der Reaktionsmischung lassen sich zwei Komponenten isolieren, die nach Schmelzpunkt, Spektrum und Löslichkeit mit dem jeweiligen Reaktionsprodukt aus 1-Morpholino-1-phenyl- bzw. 1-Piperidino-2-phenyl-äthen und *p*-Benzochinon in Gegenwart von Eisessig identisch sind.



Bei Dehydrierungsversuchen mit überschüssigem *p*-Benzochinon bzw. mit einem Palladium/Kohle-Katalysator¹²⁾ in siedendem 1-Brom-naphthalin war aus der Reaktionsmischung jeweils nur unverändertes Ausgangsprodukt zurückzugewinnen.

Eine exakte Zuordnung der gefundenen Reaktionsprodukte gelang bisher noch nicht. Da Abbaureaktionen von **3** und **5** immer zu Verbindungen gleicher Konstitution führen, liegt die einzige Möglichkeit in einer unabhängigen und eindeutigen Synthese. Versuche, das 1.3.5.7-Tetraphenyl-anthraquinon aus dem entsprechenden Diphenylbenzoylchlorid über eine Friedel-Crafts-Reaktion zu gewinnen, schlugen fehl.

para-Disubstituierte Benzolderivate besitzen gegenüber ihren *o*- bzw. *m*-Isomeren grundsätzlich den höchsten Schmelzpunkt. Während **5** ausschließlich *m*-Struktur aufweist, kann man **3** eine „quasi-*para*-Struktur“ zuschreiben.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß bereits das ebenfalls die „quasi-*para*-Struktur“ aufweisende 1.5-Diphenyl-anthraquinon den extrem hohen Schmelzpunkt 355° besitzt¹⁰⁾, der bei demjenigen der 1.4.5.8-Tetraphenyl-Verbindung liegt, während die Schmelzpunkte aller anderen bekannten Diphenylanthraquinone (z. B. 1.4-Diphenyl-anthraquinon, Schmp. 212°) wesentlich tiefer liegen. Es erscheint demnach gerechtfertigt, auch in vorliegendem Falle der höher schmelzenden Verbindung die Struktur **3** und der Substanz mit niedrigerem Schmelzpunkt die Struktur **5** zuzuordnen.

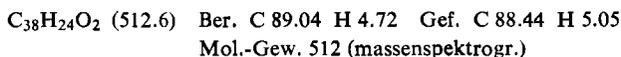
¹²⁾ Der Katalysator wurde freundlicherweise von Herrn Dr. J. Franke (Dissertat., Techn. Univ. Dresden 1964) zur Verfügung gestellt.

Beschreibung der Versuche

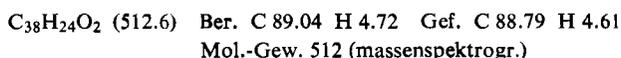
Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach M. Boëtius bestimmt und sind korrigiert.

Die Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. G. Vetter ausgeführt. Für die Aufnahmen der Elektronenanlagerungs-Massenspektren bin ich Herrn Dr. R. Tümmler aus dem Forschungsinstitut „Manfred von Ardenne“, Dresden, sehr zu Dank verpflichtet.

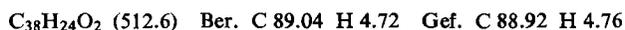
1.3.5.7-Tetraphenyl-anthrachinon (3): Eine Lösung von 38 g (0.20 Mol) *1-Morpholino-1-phenyl-äthen* in 200 ccm Methylenchlorid versetzt man tropfenweise bei 0° mit 36 g (0.60 Mol) *Eisessig* und anschließend nach und nach mit einer Lösung von 10.8 g (0.10 Mol) *p-Benzochinon* in 100 ccm Methylenchlorid. Es kristallisiert bereits während der Reaktion ein olivgrünes Produkt aus, das abgesaugt und aus Butanol sowie anschließend aus Tetrahydrofuran umkristallisiert wird. Beim vorsichtigen Einengen der Mutterlauge kann ein weiterer Anteil des Reaktionsproduktes isoliert werden. Ausb. 4.1 g (24%). Schmp. 354° (feine gelbe Nadeln).



1.3.6.8-Tetraphenyl-anthrachinon (5): Zu einer Lösung von 18.7 g (0.10 Mol) *1-Piperidino-2-phenyl-äthen* in 25 ccm Methylenchlorid gibt man bei -10° unter kräftigem Rühren 6 g (0.10 Mol) *Eisessig* in 15 ccm Methylenchlorid tropfenweise hinzu und versetzt anschließend unter weiterem Rühren mit einer Lösung von 10.8 g (0.10 Mol) *p-Benzochinon* in 60 ccm Methylenchlorid. Die tiefblaue Färbung an der Eintropfstelle hellt sich anfangs sofort auf, später färbt sich die Lösung braun. Nach beendeter Chinonzugabe rührt man eine weitere Stde. und destilliert anschließend das Methylenchlorid auf dem Wasserbade ab. Der dunkelbraune zähflüssige Rückstand wird mit *n*-Propanol ausgekocht, die entstehende feste, mit klebrigen Anteilen verunreinigte Substanz wird abgesaugt, aus Butanol und anschließend aus Aceton umkristallisiert: 2.5 g (15%) schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 245°.



1.3.5.7- und 1.3.6.8-Tetraphenyl-anthrachinon (3) und (5): 2.2 g (10 mMol) *1.3-Diphenylbuten-(1)-ol-(3)*^{11, 13)} (6) werden in einem Reagenzglas mit 1.1 g (10 mMol) *p-Benzochinon* vorsichtig über der freien Flamme erhitzt, bis eine homogene Schmelze entsteht. Bei weiterem Erwärmen beginnt die Reaktionsmischung plötzlich stark aufzusieden, während sie sich dunkel färbt: Man erhitzt noch weitere 2—3 Min. auf 200—250°, gibt anschließend in zwei Portionen nochmals 1.1 g (10 mMol) *p-Benzochinon* hinzu und erhitzt wiederum 2 Min. auf 200°, läßt abkühlen und nimmt mit Aceton auf. Ein Teil der Reaktionsmischung ist in der Hitze in Aceton gut löslich. Man filtriert heiß und kristallisiert die ausgefallene Substanz noch mehrmals aus Aceton um. Ausb. 0.12 g (6%). Schmp. 245°.



Die in Aceton schwer lösliche Verbindung wird nochmals mit Aceton ausgekocht und anschließend aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Ausb. 0.14 g (7%). Schmp. 354°.



¹³⁾ B. M. Michailow, G. S. Ter-Sarkisjan und F. B. Tutorskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 831, C. A. 54, 1416 a (1960). [328/65]