

Jürgen Sauer, Barbara Schröder¹⁾ und Albrecht Mielert

Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion, VII²⁾

Reaktionen des Dianhydrids der Äthylentetracarbonsäure (C₆O₆)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

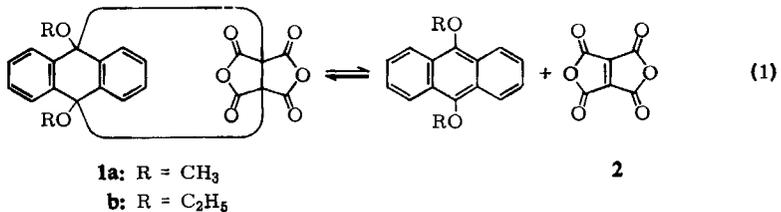
(Eingegangen am 26. Juli 1966)



Das durch kinetische Messungen in Lösung nachgewiesene Molekül C₆O₆ ist, wie präparative Austauschversuche zeigen, zur Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktion befähigt. Seine 9.10-Addukte an 9.10-Dialkoxy-anthracene lagern sich beim Erhitzen in Lösung in 1.4-Additionsverbindungen um.



Kinetische Messungen²⁾ hatten die Existenzfähigkeit des Moleküls C₆O₆ (**2**) in Lösung bewiesen. Als **2**-Generator diente sein Diels-Alder-Addukt **1**, das in Lösung gemäß Gleichung (1) in die Komponenten dissoziiert. Es erschien von Interesse, den kinetischen Nachweis von **2** durch präparative Abfangversuche zu ergänzen.

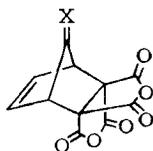


A. Abfangversuche mit C₆O₆ (**2**)

Kochte man eine Suspension von **1a** in Dioxan mit stöchiometrischen Mengen oder einem geringen Überschuß eines Diens, so erhielt man meist schon nach etwa 1stdg. Reaktionszeit eine homogene Lösung, aus der sich nach Abkühlen das schwerlösliche 9.10-Dimethoxy-anthracen in mehr als 90-proz. Ausbeute ausschied. Aus den Mutterlauge ließ sich das Diels-Alder-Addukt des zugesetzten Abfänger-Diens leicht isolieren. So gelang der Nachweis des freien C₆O₆ in Lösung durch Abfangreaktionen mit Cyclopentadien, Dimethylfulven, Butadien, 2-Chlor-butadien, *trans.trans*-1.4-Diphenyl-butadien und 2.3-Dimethyl-butadien zu **3a** (81%), **3b** (56%), **4a** (19%), **4b** (60%), **4c** (81%) und **4d** (91%). Mit Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) als Abfänger entstand **5** als Produkt der Homo-Diels-Alder-Reaktion zu 81%. **3a**, **4d** und **5** waren identisch mit den unter B. auf unabhängigem Wege aus Äthylentetracarbonsäure und den entsprechenden Dienen erhaltenen Verbindungen.

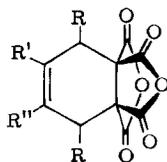
¹⁾ Aus der Dissertat. B. Schröder, Univ. München 1965.

²⁾ VI. Mittel.: J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer, Chem. Ber. 100, 306 (1967), vorstehend.

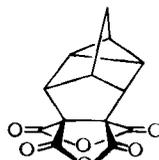


3a: X = H₂

b: X = C(CH₃)₂



	R	R'	R''
4a	H	H	H
b	H	H	Cl
c	C ₆ H ₅	H	H
d	H	CH ₃	CH ₃

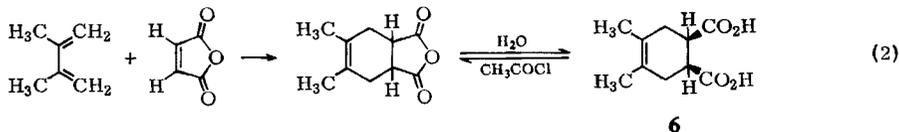


5

Der Strukturbeweis für 3–5 gründet sich auf IR-, UV- und NMR-Messungen sowie Abbau- und typische Nachweisreaktionen. Die Analysenwerte und Molgewichte entsprechen stets einem 1:1-Addukt aus C₆O₆ und Dien.

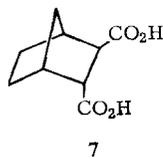
Die IR-Spektren aller Addukte weisen jeweils die stark hypsochrom verschobene Carbonylschwingung der 5gliedrigen Anhydridgruppierungen als zwei- oder mehrfach aufgesplante Bande zwischen 1780 und 1907/cm auf. In den UV-Spektren vermißt man die typischen Absorptionsbanden der eingesetzten Diene. Meist beobachtet man nur unterhalb 220 m μ Endabsorption; das Spektrum von 4c gleicht weitgehend dem des Toluols.

Die Verbindung 4d ging beim Übergießen mit kalter 2*n* NaOH unter Aufschäumen in Lösung, nach Ansäuern isolierte man 1,2-Dimethyl-cyclohexen-*cis*-dicarbonsäure-(4,5) (6), deren Konstitution gemäß Formelschema (2) gesichert werden konnte. 6 war von dem zum Vergleich synthetisierten *trans*-Isomeren (Diels-Alder-Reaktion



von 2,3-Dimethyl-butadien mit Fumarsäure-dimethylester und anschließende alkalische Verseifung) verschieden. Daß aus 4d die thermodynamisch instabilere *cis*-Säure entsteht, kann man durch die Annahme erklären, daß in 4d primär nur ein Anhydridring geöffnet wird und das Produkt sofort CO₂ verliert. Ein entsprechendes Reaktionsprodukt, bei dem nur ein Anhydridring, vermutlich der *exo*-ständige, hydrolytisch gespalten wurde, ist unter milden Bedingungen aus 3a isolierbar (s. Versuchsteil).

Die winkelgespannte Doppelbindung in 3a und 3b ließ sich leicht durch Anlagerung von Phenylazid diagnostizieren (73 bzw. 65% 1:1-Addukt). Nach Hydrierung der Doppelbindung in 3a und anschließendem Kochen in Wasser isolierte man Bicyclo[2.2.1]heptan-*trans*-dicarbonsäure-(2,3) (7), identisch mit einer aus Cyclopentadien und Fumarsäure-dimethylester unter nachfolgender Verseifung und Hydrierung gewonnenen Probe. Die zum Vergleich synthetisierten isomeren *cis-endo*- bzw. *cis-exo*-Norbornan-dicarbonsäuren-(2,3) waren von 7 verschieden.

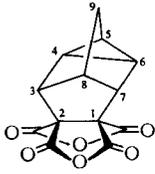
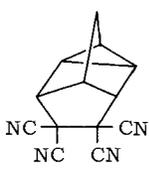
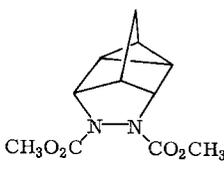


7

Im NMR-Spektrum von 5 fehlten Signale von olefinischen Protonen, auch nahm 5 über Raney-Nickel in wäßrigem Äthanol keinen Wasserstoff auf. Die NMR-Signale

(Tab. 1) zeigen ähnliche Werte der chemischen Verschiebungen wie die analoger, strukturell gesicherter Homo-Diels-Alder-Addukte^{3,4)}.

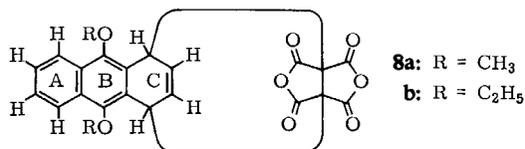
Tab. 1. NMR-Spektren einiger Homo-Diels-Alder-Addukte des Bicyclo[2.2.1]heptadiens-(2.5) bei 60 MHz; chem. Verschiebungen in τ

Verbindung			
Zuordnung			
9.5 oder 4.5.6	8.60 ^{a)}	8.37 ^{a)}	8.49 ⁴⁾
4.6 oder 9	8.32	8.17	8.21
8	7.62	7.37	7.97
3.7	6.93	6.72	5.57

^{a)} In Benzonitril, Tetramethylsilan als innerer Standard.

Was geschieht, wenn man dem gemäß Gleichung (1) entstehenden C_6O_6 keinen Reaktionspartner anbietet? Kochte man die Suspension von **1a** oder **1b** in Dioxan (langsamere Reaktion in Toluol), so ging der Bodenkörper langsam in Lösung, nach 90- (bzw. 240-)stündigem Sieden isolierte man isomere 1:1-Addukte, denen die Konstitution **8** zugeschrieben werden muß.

Die Elementaranalysen und Molgewichte weisen **8a** und **8b** als 1:1-Addukte aus C_6O_6 und 9.10-Dimethoxy- bzw. 9.10-Diäthoxy-anthracen aus. Die IR-Spektren, deutlich verschieden von denen von **1**, zeigen die charakteristischen kurzwelligen Anhydrid-Carbonyl-Absorptionen. Das UV-Spektrum ist im Habitus dem des 1.2.3.4-



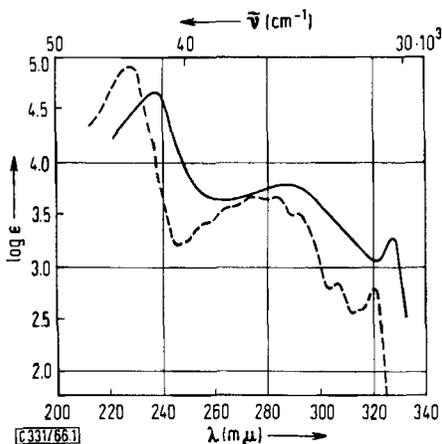
Tetrahydro-anthracens⁵⁾ sehr ähnlich, allerdings bei erhöhter Extinktion leicht bathochrom verschoben (Abbild.), ein Effekt, der den Alkoxygruppen zuzuschreiben sein dürfte. Das NMR-Spektrum von **8a** in Aceton zeigt ein scharfes Singulett bei 5.95 τ (6 Methoxylprotonen) sowie zwei symmetrische Signalgruppen um 2.37 bzw. 1.88 τ (insgesamt 4 Protonen) und 4.52 bzw. 2.91 τ (insgesamt 4 Protonen) vom A_2B_2 - bzw. A_2X_2 -Typ, die den jeweils 4 Protonen der Ringe A bzw. C in **8a** zugeordnet werden müssen. Das UV-Spektrum von **8b** gleicht dem von **8a** hinsichtlich Lage und Intensität der Banden weitgehend. Die NMR-Signale für das A_2B_2 - und A_2X_2 -System erscheinen

³⁾ A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. **81**, 667 (1959).

⁴⁾ S. J. Cristol, E. L. Allred und D. L. Wetzel, J. org. Chemistry **27**, 4058 (1962).

⁵⁾ R. A. Friedel und M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1951, Spektrum 216.

bei 2.30 bzw. 1.77 τ (4 Protonen) und 4.46 bzw. 2.79 τ (4 Protonen); von den Äthoxylgruppen ist nur das Quadruplett der Methylengruppe bei 5.80 τ ($J = 7$ Hz) sichtbar, während das Signal der Methylfunktion vom Solvens (Aceton) überdeckt wird.



UV-Spektrum von **8a** in Äthanol (—) bzw. von 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen in Cyclohexan⁵⁾ (- - -)

Ein Versuch, durch Oxydation von **8a** mit Kaliumpermanganat in siedendem Eisessig zu definierten Abbauprodukten zu gelangen, lieferte nur Anthrachinon, das keine strukturellen Rückschlüsse erlaubt; möglicherweise unterliegt **8a** unter diesen Reaktionsbedingungen der Rückspaltung, wobei freigesetztes 9.10-Dimethoxy-anthracen zum Anthrachinon oxydiert wird, eine literaturbekannte Reaktion.

Anthracenderivate nehmen Dienophile bevorzugt in der 9.10-Position zum Diels-Alder-Addukt auf. In einigen Fällen ist jedoch, vorwiegend aus sterischen Gründen (sperrige 9.10-Liganden), die 1.4-Addition der ausschließliche Reaktionsweg⁶⁾. Bei **1a** bzw. **1b** gewährleistet die Reversibilität des Additionsschrittes in 9.10-Stellung, daß die langsamer erfolgende 1.4-Anlagerung zum Zuge kommt. Die Tatsache, daß trotz recht hoher Reaktionstemperaturen und langer Reaktionszeiten **8a** und **8b** in guten Ausbeuten isoliert werden konnten, spricht für eine beachtliche Stabilität von **2** in Lösung.

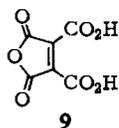
B. Unabhängige Synthese einiger Diels-Alder-Addukte von C₆O₆ (2)

Wir haben den zu **1a** und **1b** führenden Syntheseweg²⁾ auf seine allgemeine Anwendbarkeit geprüft.

Ließ man Äthylentetracarbonsäure, in Aceton gelöst, mit Acetylchlorid etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, so schloß sich ein Anhydridring zu **9**²⁾. Brachte man nun die Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne, wobei der Acetylchlorid-Überschuß entfernt wurde, so konnte man nach Aufnehmen des festen Rückstandes in

⁶⁾ Beispiele für 1.4-Additionen an Anthracene finden sich bei J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 211 (1966).

Aceton die Lösung von **9** mit reaktiven Dienen umsetzen. Erneutes Abdampfen zur Trockne, um etwaigen Dien-Überschuß zu entfernen, Aufnehmen in Aceton und Ver-



setzen mit Acetylchlorid erlaubte dann die Schließung des zweiten Anhydridrings im Diels-Alder-Addukt von **9**. So konnten **3a**, **4d** und **5** in 52-, 61- und 38-proz. Ausbeute gewonnen werden; sie erwiesen sich identisch mit den durch Austauschreaktion (s. Abschnitt A) gewonnenen Produkten. Die Synthese ist in ihrer Allgemeingültigkeit dadurch begrenzt, daß nur Diene eingesetzt werden können, welche gegenüber Spuren HCl und Acetylchlorid einigermaßen stabil sind. Das Addukt **3b** des sehr säurelabilen Dimethylfulvens konnte beispielsweise so nicht bereitet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die durch wertvolle Sachspenden die Untersuchungen unterstützten, sei herzlich gedankt. Fräulein Barbara Schröder ist der Max-Buchner-Forschungstiftung für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

UV- und IR-Messungen wurden ausgeführt, wie in l. c.²⁾ beschrieben, NMR-Messungen mit dem Gerät Varian-A 60, Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Osmometer der Firma Mechrolab. Alle Schmp.- und Sdp.-Angaben sind unkorrigiert.

1. Diels-Alder-Addukte von **2** durch Austauschreaktion aus **1a** mit Dienen

Die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen ließen sich alle entsprechend der nachstehend skizzierten *allgemeinen Vorschrift* gewinnen. Die Konzentrationen, Ausbeuten, Schmp. und die zur Reinigung der Produkte verwendeten Solventien finden sich mit den Werten der Elementaranalyse in Tab. 2.

Eine Aufschlammung des fein zerriebenen C_6O_6 -Addukts **1a** in Dioxan wurde mit dem *Abfänger-Dien* versetzt und unter Rückfluß gekocht; in der Regel resultierte bereits nach 1 Stde. eine klare Lösung, die nach den Reaktionszeiten der Tab. 2 i. Vak. zur Trockne gedampft wurde. Der kristallisierte Rückstand wurde mit wenig kaltem Aceton digeriert, in dem das entstandene *9.10-Dimethoxy-anthracen* praktisch unlöslich ist, die Verbindungen der Tab. 2 dagegen meist löslich sind. Die nach Filtration des Anthracen-Derivats aus der Mutterlauge erhaltenen Rohprodukte ließen sich durch Umlösen reinigen.

Phenylazid-Addukt von 3b: Die Lösung von 200 mg **3b** und 1.0 ccm frisch dest. *Phenylazid* in 1.5 ccm wasserfreiem Essigester hatte nach 24 Stdn. bei Raumtemp. 186 mg (65%) farblose Kristalle abgeschieden, die aus CH_2Cl_2 umgelöst bei 145–150° (Zers.) schmolzen.

$C_{20}H_{15}N_3O_6$ (393.3) Ber. C 61.07 H 3.84 N 10.68 Gef. C 60.91 H 4.08 N 10.62

2. Diels-Alder-Addukte von **2** aus Dienen und Äthylentetracarbonsäure — Abbaureaktionen einiger Addukte

a) *Mit Cyclopentadien zu 3a*: 10.0 g Äthylentetracarbonsäure wurden in 20 ccm Aceton gelöst, mit 10 ccm *Acetylchlorid* versetzt und 50 Min. bei Raumtemp. aufbewahrt. Den nach Abziehen flüchtiger Bestandteile hinterbleibenden festen, blaßgelben Rückstand brachte man, in 40 ccm trockenem Aceton gelöst, mit 5.0 ccm *Cyclopentadien* zur Reaktion (exotherm!). Nach 1 Stde. erhielt man beim Einengen zur Trockne (i. Vak.) einen dunklen Rückstand, der über Nacht kristallisierte; er wurde, in 30 ccm Aceton gelöst, mit 5.0 ccm *Acetylchlorid* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der feste Rückstand dieser Lösung lieferte, aus Benzol/Petroläther umgelöst, in 2 Fraktionen insgesamt 5.96 g (52%) **3a** mit Zers.-P. 175° (Analyse s. Tab. 2).

Tab. 2. Darstellung der Diels-Alder-Addukte von **2** durch Austauschreaktion mit **1a** in Dioxan

mMol	Dien	mMol 1a	ccm Dioxan (Reaktions- zeit, Stdn.)	% 9,10-Di- methoxy- anthracen	% Reinausb.; Schmp. (umgelöst aus)	Isoliertes C ₆ O ₆ -Addukt Formel Mol.-Gew.	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	Mol.-Gew. (Solvens)
16.0	Cyclopen- tadien	3.26	75 ^{a)} (2)	94	3a : 81; 175°, Zers. (Benzol)	C ₁₁ H ₆ O ₆ (234.2)	56.42 56.51	2.58 2.63	244 (Dioxan)
14.0	Dimethyl- fulven	12.3	50 ^{a)} (2)	77	3b : 56; 185—186° (Methylenchlorid)	C ₁₄ H ₁₀ O ₆ (274.2)	61.32 61.06	3.68 3.55	271 (Dioxan)
30.7	Butadien	2.30	25 ^{b)} (8.5)	nicht isoliert	4a : 19; 136°, Zers. (Benzol/Petroläther)	C ₁₀ H ₆ O ₆ (222.1)	54.06 54.45	2.72 2.89	212 (Dioxan)
55.0	2-Chlor- butadien	9.84	20 (3.5)	76	4b : 60; 172—175° (Benzol)	C ₁₀ H ₅ ClO ₆ (256.6)	46.81 46.88	1.96 2.24	258 (Dioxan)
7.40	1,4-Diphenyl- butadien	7.40	30 (4.5)	97	4c : 81; 215—218° (Benzol)	C ₂₂ H ₁₄ O ₆ (374.3)	70.58 70.77	3.77 3.96	378 (Dioxan)
18.0	2,3-Dimethyl- butadien	7.38	50 ^{a)} (2)	94	4d : 91; 160—166° (Benzol)	C ₁₂ H ₁₀ O ₆ (250.2)	57.60 57.67	4.03 4.10	256 (Benzol)
50.0	Bicyclo[2.2.1]- heptadien-(2.5)	12.3	30 (3)	97	5 : 81; 200°, Zers. (Benzol/THF)	C ₁₃ H ₈ O ₆ (260.2)	60.01 59.82	3.10 3.28	258 (Benzol)

^{a)} In Aceton als Lösungsmittel.^{b)} Bei 90° im Autoklaven.

IR (KBr): 1887, 1840 und 1800/cm (C=O), weitere starke Banden bei 1213, 1091, 981 und 961/cm. Das NMR-Spektrum (Hexadeuteroacetone, Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigte 3 Signale um 3.24 (Triplet), 5.93 (Multipl.) und 7.93 τ (Multipl. im relativen Intensitätsverhältnis 1:1:1).

Phenylazid-Addukt: 245 mg **3a** hatten, in 2.00 ccm wasserfreiem Essigester mit 1.00 ccm frisch dest. *Phenylazid* versetzt, nach 8 Tagen bei Raumtemp. 269 mg (73%) des *Phenylazid-Addukts* abgeschieden, Zers.-P. etwa 200° ohne vorheriges Schmelzen.

$C_{17}H_{11}N_3O_6$ (353.3) Ber. C 57.79 H 3.14 N 11.90 Gef. C 58.01 H 3.42 N 11.71

Abbau von 3a zu 7: 740 mg **3a** nahmen, in 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt, innerhalb 20 Min. 1 Moläquiv. *Wasserstoff* auf. Die i. Vak. zur Trockne eingeeengte, filtrierte Lösung hinterließ farblose Kristalle, die sich in heißem Wasser unter Gasentwicklung lösten. Beim Abkühlen schieden sich 310 mg **7** aus, Schmp. 190–194° (Lit.⁷⁾: Schmp. 193–194°). Ein Vergleichspräparat, dargestellt nach l. c.⁷⁾ aus dem Diels-Alder-Addukt des Cyclopentadiens und Fumarsäure-dimethylester (Verseifung und anschließende Hydrierung), war im IR-Spektrum mit dem Abbauprodukt identisch.

Partielle Hydrolyse von 3a: 707 mg **3a** wurden unter Kühlung in 10 ccm *2n NaOH* gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ccm *2n HCl* angesäuert. Nach 5maliger Extraktion mit je 10 ccm Äther isolierte man nach Einengen i. Vak. 480 mg (63%) einer farblosen Festsubstanz, die nach scharfem Trocknen (2 Tage bei 80°/0.01 Torr, P_2O_5) bei 151–154° schmolz.

IR (KBr): Um 3100/cm findet sich die breite OH-Assoziationsschwingung, bei 1860 und 1760/cm die C=O-Banden eines cyclischen Anhydrids, bei 1725/cm die C=O-Bande einer Carboxylgruppe.

$C_{11}H_8O_7$ (252.2) Ber. C 52.39 H 3.19 Gef. C 52.09 H 3.30

b) *Mit 2.3-Dimethyl-butadien zu 4d*: 10.0 g *Äthylentetracarbonsäure* wurden, wie unter a) für Cyclopentadien beschrieben, mit 10 ccm *Acetylchlorid*, anschließend mit 10.0 ccm *2.3-Dimethyl-butadien* zur Reaktion gebracht. Der nach Abziehen flüchtiger Anteile (i. Vak.) verbleibende feste Rückstand wurde in 20 ccm Aceton mit 10 ccm *Acetylchlorid* 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen zur Trockne wurde der dunkle Kristallrückstand aus wasserfreiem Benzol gereinigt: 7.50 g (61%) **4d**, Schmp. 160–166° (Zers.).

IR (KBr): 1902, 1852 und 1807/cm (C=O), weitere starke Banden bei 1210, 1162 und 1000/cm.

Abbau von 4d zu 6: 610 mg **4d** wurden in 20 ccm *Wasser* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich 300 mg (62%) *Dicarbonsäure 6* ab, Schmp. 180–193° (Lit.⁸⁾: 180–192°). 250 mg **6** ließen sich durch Kochen mit 4.0 ccm *Acetylchlorid* in 20 ccm Aceton (20 Min.) in das *Anhydrid* überführen: 190 mg (84%), Schmp. 69–72°, aus Petroläther Schmp. 74–76° (Lit.⁹⁾: 78°). Das so erhaltene Abbauprodukt war identisch mit dem Diels-Alder-Addukt aus *2.3-Dimethyl-butadien* und *Maleinsäureanhydrid*⁸⁾. Die Verbindung **6** wurde aus **4d** auch durch Übergießen mit kalter *2n NaOH* und Ansäuern erhalten.

c) *Mit Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) zu 5*: Die Umsetzung läßt sich nicht analog 2a) und 2b) in Aceton durchführen.

Die Lösung von 3.00 g *Äthylentetracarbonsäure* in 10 ccm Äther wurde mit 5.0 ccm frisch dest. *Acetylchlorid* 10 Min. unter Rückfluß gekocht und mit 2.00 g frisch dest. *Bicyclo[2.2.1]-heptadien-(2.5)* versetzt. Nach zweitägigem Rückflußkochen hatten sich 1.44 g (38%) **5** mit Zers.-P. > 200° (ohne vorheriges Schmelzen) abgeschieden.

IR (KBr): 1895, 1812/cm (C=O), weitere starke Banden bei 1208, 983, 965 und 830/cm.

⁷⁾ K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **504**, 216 (1933).

⁸⁾ E. H. Farmer und F. L. Warren, J. chem. Soc. [London] **1929**, 902.

⁹⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **470**, 102 (1929).

Das NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigte bei 6.93 bzw. 7.62 τ je ein breites Singulett, ein Singulett bei 8.32 τ sowie ein Multiplett bei 8.60 τ im Intensitätsverhältnis 2:1:2:3.

Versuch der Hydrierung von 5: 640 mg **5** wurden in kochendem Wasser gelöst; der nach Einengen i. Vak. erhaltene Rückstand (720 mg) nahm beim Versuch der katalyt. Hydrierung in 50 ccm 50-proz. wäbr. Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel innerhalb von 2 Stdn. keinen Wasserstoff auf. **5** ließ sich quantitativ (IR-Vergleich) zurückgewinnen.

3. Umlagerung der Diels-Alder-Addukte von C₆O₆ an 9.10-Dialkoxy-anthracene

a) *Umlagerung 1a*→**8a**: 5.00 g **1a** gingen in 50 ccm wasserfreiem Dioxan bei 93stdg. Rückflußkochen langsam in Lösung. Nach Abkühlen kristallisierte **8a** in langen farblosen Nadeln (1.18 g), eine zweite Fraktion konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden (2.21 g): 3.39 g (68 %) **8a**. Die Substanz zersetzt sich langsam oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

C₂₂H₁₄O₈ (406.3) Ber. C 65.03 H 3.47 Gef. C 65.15 H 3.43 Mol.-Gew. 431 (in Chlf.)

UV (in Äthanol): $\epsilon_{238} = 41\,000$, $\epsilon_{289} = 6200$, $\epsilon_{328} = 1700$.

Bei 90stdg. Rückflußkochen einer Suspension von 1.92 g **1a** in 50 ccm Toluol trat allmählich Braunfärbung ein. Neben 1.14 g (59 %) Ausgangsmaterial **1a** konnten 0.60 g (31 %) **8a** gewonnen werden, identisch im IR-Spektrum mit dem in Dioxan erhaltenen Produkt.

Oxydation von 8a: 500 mg **8a** erhitzte man in 20 ccm Essigsäure mit 2.0 g Kaliumpermanganat 3 Stdn. unter Rückfluß. Überschüss. Oxydationsmittel wurde in der Kälte mit Natriumsulfit zerstört; das nach Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Produkt (140 mg = 55 %) erwies sich als Anthrachinon (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

b) *Umlagerung 1b*→**8b**: Die Suspension von 5.00 g **1b** in 50 ccm wasserfreiem Dioxan ergab erst nach 8tägigem Rückflußkochen eine klare Lösung. Man hielt noch 2 Tage bei Siedetemp., dampfte i. Vak. zur Trockne und löste aus Chloroform um: 4.19 g (84 %) **8b** in feinen, farblosen Nadeln mit Schmp. 244–246° (Zers.).

C₂₄H₁₈O₈ (434.4) Ber. C 66.36 H 4.18 Gef. C 66.36 H 4.17 Mol.-Gew. 427 (in Aceton)

UV (in Äthanol): $\epsilon_{238} = 45\,000$, $\epsilon_{289} = 6500$, $\epsilon_{328} = 1870$.

[331/66]