

Bernd Eistert, Herbert Fink¹⁾, Jürgen Riedinger²⁾, Hans-Gert Hahn und Heinz Dürr

Umsetzungen von Diazoalkanen mit Chinonen und α -Diketonen, XIV³⁾

Versuche mit Alkyl- und Phenyl-benzochinonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 24. März 1969)

2.5-Dimethyl-, 2.5-Diphenyl- und 2.3.5.6-Tetraalkyl-benzochinone-(1.4) addieren in der Kälte 2 Moll. Diazomethan oder -äthan zu relativ stabilen Bis-pyrazolinen (**2**, **5**, **7**, **10**), die sich durch Säuren unter N₂-Abspaltung zu homologen Chinonen (**6**, **9**, **11**), pyrolytisch zu Cyclopropan-Derivaten (wie **12**, **13**) umwandeln lassen. — Octahydro-anthrachinon (**20**), für das eine ergiebige Synthese ausgearbeitet wurde, addiert Diazoäthan zum Pyrazolin **22**, das durch Säure zum Ringerweiterungsprodukt **23**, pyrolytisch zum Cyclopropan-Derivat **21** umgewandelt wird. — Tetraphenyl-benzochinon-(1.4) (**27**) wird durch Diazoäthan zu seinem Hydrochinon **28** reduziert. — Δ^1 -Pyrazoline werden durch Spuren Thionylchlorid leicht zu Δ^2 -Pyrazolinen isomerisiert.

Unsubstituiertes Benzochinon-(1.4) verhält sich, wie bereits v. Pechmann⁴⁾ fand, gegen ätherische Diazomethanolösung grundsätzlich wie andere α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, d. h. es addiert an jede C=C-Gruppe je eine Diazomethan-Molekel. Das zunächst entstehende Bis-pyrazolin erleidet dann Dehydrierung zum Bis-pyrazol. Ungeklärt ist dabei noch heute, ob die Produkte „gekreuzt-“ oder „klapp-symmetrisch“ gebaut sind. Eine Klärung dieser Frage war bei Verwendung geeignet substituierter Benzochinone zu erwarten; hierüber werden wir demnächst berichten.

Im folgenden beschreiben wir zunächst Umsetzungen von Alkyl- und Phenyl-benzochinonen mit Diazomethan und -äthan. Die hierbei erwarteten Pyrazoline erlitten keine Dehydrierung, sondern gingen unter N₂-Abspaltung andere interessante Umwandlungen ein⁵⁾.

Beim Eintragen von trockenem 2.5-Dimethyl-benzochinon (**1**) in ätherische Diazomethanolösung erfolgt explosionsartige Umsetzung zu undefinierten harzigen Massen⁶⁾. Als wir jedoch zur Suspension von **1** in Petroläther unter starker Kühlung petrol-

¹⁾ Aus der Dissertation H. Fink, Univ. Saarbrücken 1962.

²⁾ Aus der Dissertation J. Riedinger, Univ. Saarbrücken 1968.

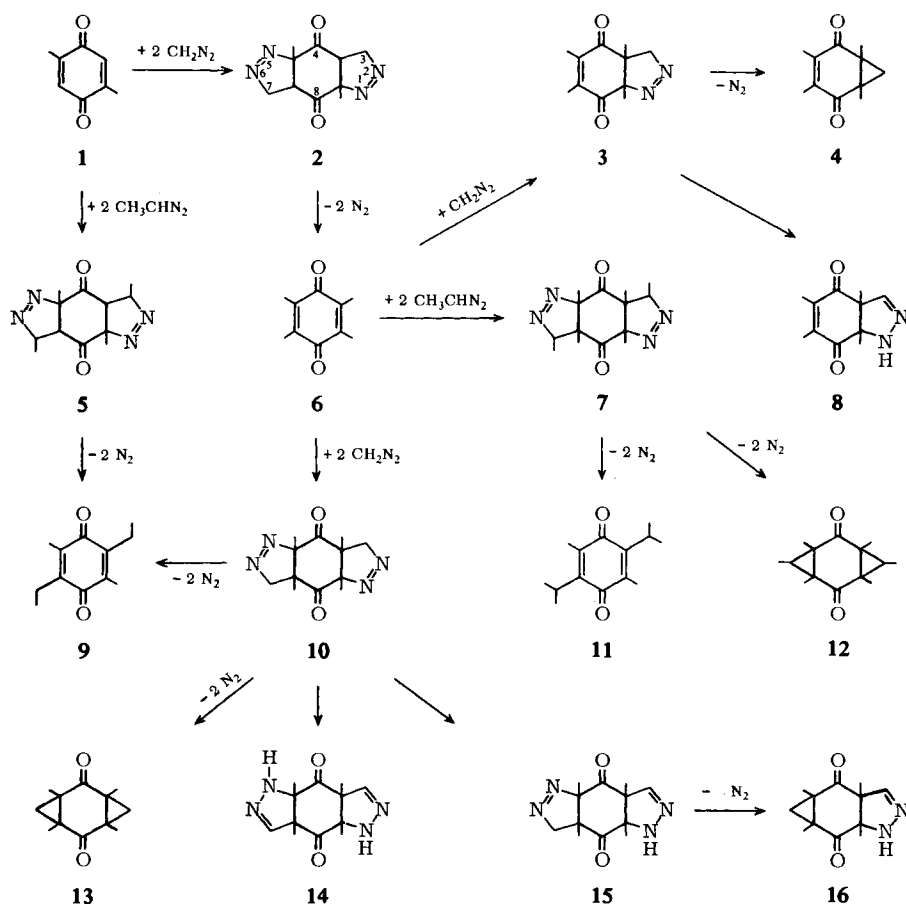
³⁾ XIII. Mitteil.: B. Eistert, G. Borggrefe und H. Selzer, Liebigs Ann. Chem. **725**, 37 (1969).

⁴⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 855 (1895); H. v. Pechmann und E. Seel, ebenda **32**, 2292 (1899).

⁵⁾ Vergleichbare Versuche mit 3-Hydroxy-thymochinon haben inzwischen F. M. Dean, P. G. Jones und P. Sidisunthorn mitgeteilt: J. chem. Soc. [London] **1962**, 5186.

⁶⁾ R. Rotter und E. Schaudy, Mh. Chem. **47**, 493 (1923); s. a. C. J. P. Spruit, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 737 (1955).

ätherische Diazomethanlösung gaben, erhielten wir zu 56% das farblose 1:2-Addukt **2**. Seine Konstitution als Bis- Δ^1 -pyrazolin folgt u.a. aus dem IR-Spektrum, das eine cycloaliphatische CO-Bande (bei 1710/cm) und eine N=N-Bande (bei 1560/cm), aber keine NH-Bande aufweist. Entgegen der verbreiteten Ansicht, daß Δ^1 -Pyrazoline sich rasch zu Δ^2 -Pyrazolinen isomerisieren, erwies sich **2** im verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur und Lichtausschluß als recht beständig. Beim Erhitzen zersetzte es sich zu bisher nicht näher untersuchten Produkten. Beim Erwärmen mit 50proz. Salpetersäure auf ca. 50° spaltete es den gesamten Stickstoff ab, und es entstand *Durochinson* (**6**). Dabei wanderten also die in Stellung 3 und 6 des Cyclohexanrings stehenden H-Atome an die Diazo-C-Atome unter Bildung je einer CH₃-Gruppe.



In analoger Weise erhielten wir aus **1** mit petrolätherischer Diazoäthan-Lösung das bis-homologe Bis-pyrazolin **5** (im IR-Spektrum keine NH-Bande), dessen saure Zersetzung das bisher unbekannte 2,5-Dimethyl-3,6-diäthylbenzochinon (**9**) gab.

Letzteres wurde auch erhalten, wenn man *Durochinon* (**6**) mit petrolätherischer Diazomethanlösung umsetzte und das entstandene Bis- Δ^1 -pyrazolin **10** (im IR-Spektrum keine NH-Bande) sauer zersetzte.

Durch diese Reaktionsfolgen wurde nicht nur die Konstitution von **9** gesichert, sondern auch die Addition der Diazoalkane an die C=C-Gruppen von **1** und **6** in der formulierten Weise bewiesen.

Smith und *Pings*⁷⁾ hatten bei der Umsetzung von **6** mit ätherischer Diazomethanlösung je zwei isomere 1:1- und 1:2-Addukte erhalten und Addition an eine bzw. beide CO-Gruppen von **6** unter Bildung von Oxadiazolen angenommen. Bei der Pyrolyse ihrer Produkte hatten sie N-freie Verbindungen isoliert, die sie als Ringerweiterungsprodukte ansprachen.

Howell und Mitarbb.⁸⁾, die sich unabhängig von uns mit der Aufklärung der aus **6** und Diazomethan erhältlichen Produkte beschäftigten, bestätigten UV-, IR- und NMR-spektroskopisch für die Mono-Addukte die Formeln **3** und **8**, für die Bis-Addukte die Bis- Δ^1 -Formel **10** bzw. die Δ^1, Δ^2 -Formel **15**. Durch Pyrolyse erhielten sie aus **3** das Cyclopropan-Derivat **4**, aus **15** das Mono-cyclopropanderivat **16** und aus **10** das Bis-cyclopropanderivat **13**⁹⁾.

Die Ausbeuten an Pyrolyseprodukten waren auch bei uns nur mäßig, während die von uns vorzugsweise studierte saure Zersetzung mit zunehmender Säure-Konzentration und -Stärke wachsende Ausbeuten an Chinonen gab. Bemerkenswert ist der Befund, daß Δ^2 -Pyrazoline gegen Pyrolyse wesentlich stabiler sind als die isomeren Δ^1 -Pyrazoline.

Während wir, wie erwähnt, aus **6** und petrolätherischer Diazomethanlösung Ausbeuten an **10** bis zu 93% erhielten, entstand mit ätherischer Diazomethanlösung in ebenfalls hohen Ausbeuten das Δ^1, Δ^2 -Pyrazolin **15**. Als Nebenprodukte traten mehr oder weniger geringe Mengen von gelben Ölen auf, bei denen es sich um **3** handeln dürfte. Bei Zugabe von Spuren Thionylchlorid wandelten sie sich in Kristalle von **8** um.

Auch mit Diazoäthan bildete **6** ein Bis-Addukt (**7**), und zwar auch in ätherischem Medium. **7** zeigt im IR-Spektrum keine NH-, jedoch eine N=N-Bande (bei 1555/cm) und eine kräftige CO-Bande (bei 1712/cm).

Die saure Zersetzung von **7** lieferte in guter Ausbeute das bisher unbekannte gelbe 2,5-Dimethyl-3,6-diisopropyl-benzochinon (**11**). Die trockene Pyrolyse von **7** ergab ein farbloses kristallines Produkt von breitem Schmelzbereich, offenbar ein Gemisch aus mindestens zwei stereomeren Bis-cyclopropanen **12**.

Das NMR-Spektrum des Produkts (in CDCl_3) zeigt außer dem Singulett der vier „Durochinon“-Methylgruppen (bei τ 8.80 ppm) ein Dublett (bei τ 8.96 ppm, $J = 6.0$ Hz) für die mit dem Methin-Protonen koppelnden CH_3 -Gruppen der Cyclopropanringe. Das Methin-Proton erscheint als Quartett (bei τ 7.92 ppm, $J = 6.0$ Hz). Mit geringer Intensität treten (bei τ 8.64) ein Singulett und ein weiteres Signal (bei τ 8.95 ppm) auf, die wir einer stereomeren Form zuordnen.

In C_6D_6 zeigt das NMR-Spektrum des Produkts ebenfalls die Signale von zwei stereomeren Formen, und zwar zunächst (bei τ 8.16 ppm, $J = 6.0$ Hz) ein Quartett für die Methin-Protonen, das Dublett der Cyclopropan-Methylgruppen (bei τ

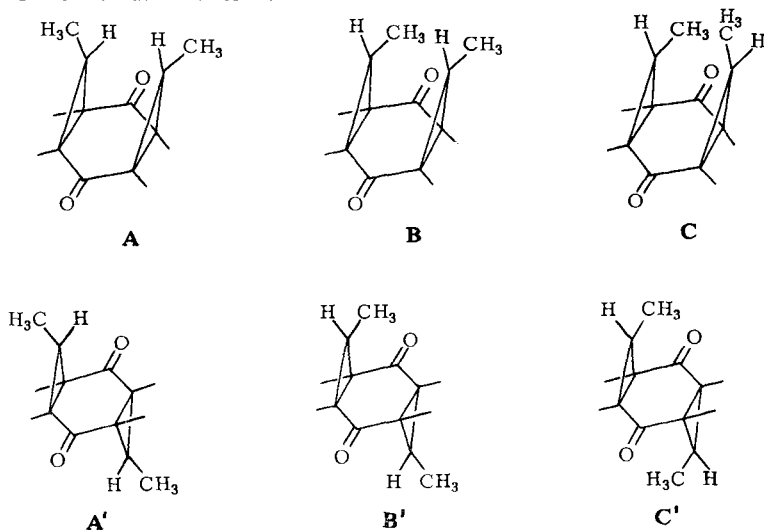
⁷⁾ L. J. Smith und W. B. Pings, J. org. Chemistry **2**, 95 (1938).

⁸⁾ W. C. Howell, M. Ktenas und J. M. MacDonald, Tetrahedron Letters [London] **1964** (26), 1719.

⁹⁾ Die säure-katalysierte Zersetzung der Pyrazoline zu homologen Chinonen wurde von Howell und Mitarbb.⁸⁾ nur für das Δ^2 -Pyrazolin **8** beschrieben.

9.18 ppm, $J = 6.0$ Hz) und (bei τ 8.66 ppm) das Singulett der „Durochinon“-Methylgruppen. Daneben erscheinen als Signale der stereomeren Form (bei τ 8.56 ppm) das Singulett der „Durochinon“-Methylgruppen und zwei Dubletts (bei τ 8.94 ppm, $J = 6.0$ Hz; und bei τ 9.13 ppm, $J = 6.0$ Hz). Aus der Integration ergibt sich sowohl für die CDCl_3 - wie für die C_6D_6 -Lösung, daß das Produkt $19 \pm 4\%$ der stereomeren Form enthält.

Die NMR-Spektren deuten auf hohe Symmetrie des Hauptprodukts, d.h. es kann sich nur um die *syn*-Form **A** oder die *anti*-Form **A'** handeln. Das beigemengte zweite Stereomere muß dann die *syn*-Form **B** bzw. die *anti*-Form **B'** sein, da nur diese zwei verschiedene CH_3 -Signale aufweisen sollten. Die sterisch ungünstigen Strukturen **C** und **C'** können u. E. außer Betracht bleiben.



Befunde von *Howell*⁸⁾, wonach das Grundsystem **13** *syn*-Struktur haben soll, würden auch für das als Hauptprodukt vorliegende Stereomere die *syn*-Formel **A** und für das Nebenprodukt *syn*-Formel **B** nahelegen. Modellbetrachtungen (an Dreiding-Modellen) zeigen, daß der Cyclohexan-dion-(1.4)-Ring in jedem Falle als stark abgeflachte Wanne vorliegt. Eine Trennung der Stereomeren gelang bisher nicht.

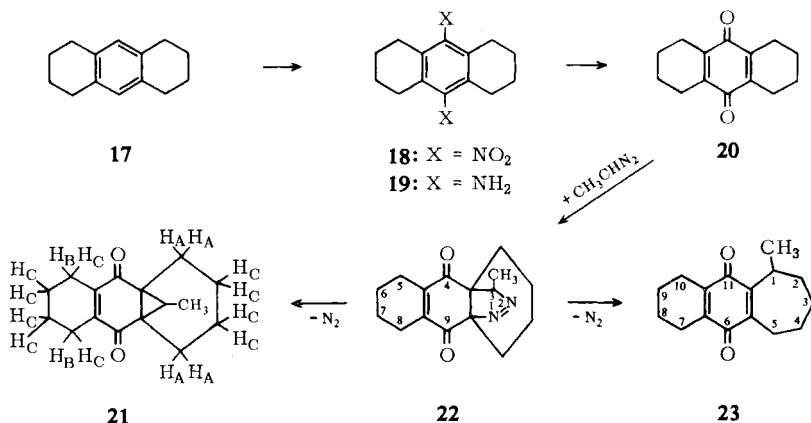
Als Tetraalkyl-benzochinon kann man auch das *Octahydro-anthrachinon* **20** ansehen. Dieses Chinon war bisher nur in mäßigen und wechselnden Ausbeuten durch katalytische Hydrierung von Anthrachinon erhalten worden¹⁰⁾. Wir arbeiteten, in Anlehnung an die Herstellung des Chinons **6** aus Duro¹¹⁾, eine ergiebige Synthese aus, bei der man das heute technisch zugängliche¹²⁾ Octahydro-anthracen **17** zur 9.10-Dinitroverbindung **18** nitriert¹³⁾, letztere mit Zinn(II)-chlorid reduziert und das entstandene Hexachlorostannat des Diamins **19** mit Eisen(III)-chlorid zu **20** oxydiert.

¹⁰⁾ A. Skita, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2526 (1927).

¹¹⁾ L. J. Smith und F. J. Dobrovoly, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1422 (1926).

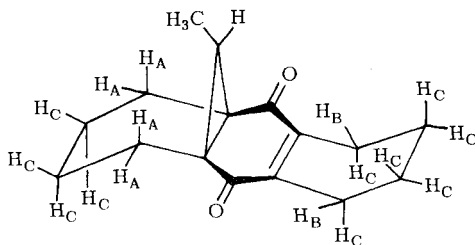
¹²⁾ Fa. Rütgerswerke und Teerverwertung AG.

¹³⁾ Die erstmals von G. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2044 (1927), kurz beschriebene Nitrierung von **17** wurde von uns verbessert; s. a. T. Arnold und P. N. Craig, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2728 (1950).



20 reagierte mit ätherischer und petrolätherischer Diazomethanlösung so langsam, daß wir diese Umsetzung nicht weiterverfolgten. Mit dem reaktiveren *Diazoäthan* erfolgte, besonders nach Zugabe von Methanol, allmähliche Umsetzung. Man erhielt in mäßigen Ausbeuten ein kristallines 1:1-Addukt, dem wir die Formel **22** zuschreiben. Sein IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande, jedoch (bei 1545/cm) eine N=N- und (bei 1618/cm) eine C=C- sowie (bei 1715/cm) eine CO-Bande.

Bei der trockenen Pyrolyse von **22** entstand ein farbloses kristallines Produkt, bei dem es sich um das Methylcyclopropan-Derivat **21** handeln muß. Für dieses sind wieder mehrere stereomere Formen möglich, von denen wir **D** den Vorzug geben.



D

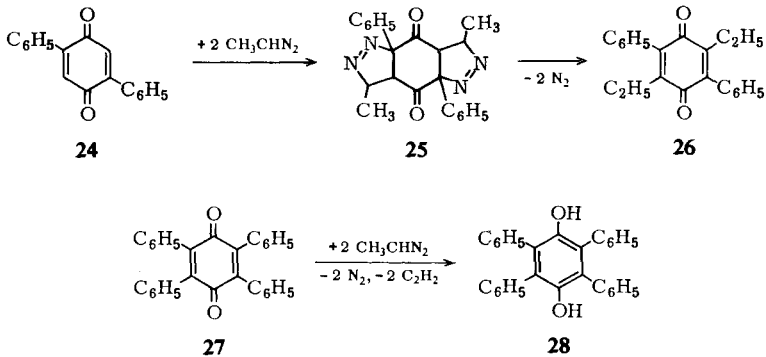
Das NMR-Spektrum von **21** zeigt im Bereich τ 7.0 bis 7.9 ppm eine breite, unstrukturierte Signalgruppe, die durch die H_B -Protonen des Cyclohexen- und die H_A -Protonen des Cyclohexanringes verursacht ist¹⁴. Bei τ 8.14 ppm ($J = 6.5$ Hz) erscheint ein Quartett für das Methin-Proton, verursacht durch Kopplung mit der Cyclopropan-Methylgruppe. Die Abschirmung durch den Cyclohexanring bewirkt, daß es gegenüber dem von **12** diamagnetisch verschoben ist. Bei τ 8.78 ppm ($J = 6.5$ Hz) findet man das Dublett der durch das Methin-Proton aufgespaltenen Cyclopropan-Methylgruppe, und bei τ 8.56 und 8.35 ppm schließlich die Signale der H_C -Protonen.

¹⁴ H. Suhr, „Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie“, S. 350ff., Springer-Verlag, Heidelberg 1965.

Die saure Zersetzung von **22** lieferte ein gelbes Öl, das mittels einer Kieselgel-Säule in drei Fraktionen getrennt werden konnte. Die letzte, sehr langsam laufende (gelbe) Fraktion fiel in so geringer Menge an, daß sie nicht näher untersucht wurde. Die mittlere (farblose) Fraktion erwies sich als das oben bereits erhaltene Cyclopropan-Derivat **21**. Das gelbe, rasch wandernde ölige Hauptprodukt sprechen wir als das Ringerweiterungsprodukt **23** an. Sein IR-Spektrum zeigt an der gleichen Stelle wie das Ausgangs-Chinon **20** (bei 1803/cm) eine kräftige Chinon-CO-Bande. Das NMR-Spektrum von **23** enthält zahlreiche Signale von CH₂-Protonen, die das des Methin-Protons (das im Bereich τ 7.58 bis 8.25 ppm liegen sollte) überdecken; das Vorhandensein eines Methin-Protons ergibt sich aber daraus, daß das CH₃-Signal zu einem Dublett (bei τ 8.88 ppm, $J = 7.5$ Hz) aufgespalten ist.

20 und sein Diazoäthan-Addukt **22** verhalten sich also ähnlich wie **6** und **7** mit dem Unterschied, daß **20** nur eine Molekel Diazoäthan in der Versuchszeit addierte. Dafür dürften, wie Modellbetrachtungen ergaben, wieder sterische Verhältnisse verantwortlich sein.

Wir haben schließlich noch das 2,5-Diphenyl- (**24**) und das 2,3,5,6-Tetraphenyl-benzochinon (**27**) in die Versuche einbezogen. Beide reagierten mit ätherischer oder petrolätherischer Diazomethan-Lösung nicht merklich, wohl aber mit Diazoäthan.



24 addierte zwei Molekeln Diazoäthan zum Bis- Δ^1 -pyrazolin **25**. Sein IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande, wohl aber (bei 1557/cm) eine N=N- und (bei 1725/cm) eine CO-Bande. **25** war besonders unter Lichtausschluß im Kühlschrank erheblich beständiger als das analoge **5**. Saure Zersetzung von **25** führte zum bisher unbekanntem 2,5-Diäthyl-3,6-diphenyl-benzochinon (**26**). Die Pyrolyse von **25** lieferte ein öliges Gemisch noch nicht aufgeklärter Produkte.

Tetraphenyl-benzochinon **27** lieferte mit ätherischer Diazoäthanlösung ein farbloses, N-freies Produkt, das sich als das Tetraphenyl-hydrochinon (**28**) erwies. Diazoäthan hatte hier also lediglich als Reduktionsmittel gewirkt¹⁵⁾.

¹⁵⁾ Die reduzierende Wirkung von ätherischer Diazoäthan-Lösung auf Chinone wurde erstmals an Tetrahalogen-benzochinonen beobachtet; s. H. Fink, l.c.¹⁾. Dabei entstanden jedoch unmittelbar die Diäthyläther der Hydrochinone.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel, sowie Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

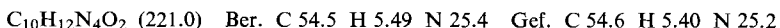
Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät (mit Tetramethylsilan als internem Standard) aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach Ultramikromethoden¹⁶⁾ ausgeführt.

Zur Herstellung der Diazomethan- und -äthan-Lösungen dienten die aus Methanol umkristallisierten Nitrosoalkylharnstoffe.

Herstellung petrolätherischer Diazomethan- und -äthan-Lösungen: 100 Vol.-Teile Petroläther, mit 30 Gew.-Teilen 40proz. *Kalilauge* unterschichtet, kühlte man auf -7 bis -10° und gab unter sehr lebhaftem Rühren in kleinen Portionen insgesamt 10 Gew.-Teile *Nitrosomethylharnstoff* (bzw. die entspr. Menge *Nitrosoäthylharnstoff*) hinzu (Abzug, Schutzbrille!). Sobald sich die Nitrosoverbindung vollständig gelöst hatte, wurde die gelbe petrolätherische Schicht abgetrennt, über Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet und durch ein Faltenfilter gegossen. Man erhielt ca. 2.5 m Lösungen der Diazoverbindungen.

A. Versuche mit Alkyl-benzochinonen-(1.4)

*4.8-Dioxo-4a.8a-dimethyl-3.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (2)*¹⁷⁾: In einen 500-ccm-Erlenmeyer-Kolben gab man 3.0 g *2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)* (1)¹⁸⁾ und 20 ccm Petroläther, ließ unter Eiskühlung und kräftigem Rühren die aus ca. 500 ccm Petroläther, 40 g *Nitrosomethylharnstoff* und 120 ccm 40proz. *Kalilauge* bereitete petroläther. *Diazomethan*-Lösung (Überschuß!) zufließen und stellte den Kolben, bis fast zum Rand mit Petroläther aufgefüllt und lose mit einem Kork verschlossen, in den Kühlschrank. Nach 4–6 Tagen wurden die farblosen Kristalle von **2** abgesaugt. Ausb. 2.7 g (56%), Zers.-P. 95° .



Bei der trockenen Pyrolyse von **2** entstanden ölige Gemische mehrerer Produkte, die noch nicht getrennt werden konnten.

*Saure Zersetzung von 2*¹⁷⁾: 2.5 g **2** wurden in 50 ccm 50proz. *Salpetersäure* derart erwärmt, daß die N_2 -Entwicklung nicht allzu lebhaft wurde (ca. 50°). Nach Beendigung der Reaktion wurde abgekühlt und das ausgefallene *Durochinon* (**6**) abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.1 g (95%), Schmp. 109° . Misch-Schmp. mit authent. **6**¹²⁾ ohne Depression, die IR-Spektren stimmten überein.

4.8-Dioxo-3.4a.7.8a-tetramethyl-3.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (5):

a) 3.3 g sehr reines (!) **1** wurden mit Petroläther angefeuchtet und bei -10 bis -15° mit einer aus ca. 500 ccm Petroläther, 45 g *Nitrosoäthylharnstoff* und 120 ccm 40proz. *Kalilauge* bereiteten, auf -15° gekühlten *Diazoäthan*-Lösung versetzt. Man ließ unter Lichtausschluß und gelegentlichem Schütteln 3 Tage in der Kühltruhe stehen und rührte noch 3 Tage bei Raumtemp. und Lichtausschluß, worauf man den farblosen Niederschlag absaugte. Wegen

¹⁶⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

¹⁷⁾ Dieser Versuch wurde auf Anregung von Dr. *H. Fink* durch Herrn cand. chem. *T. Schulz* ausgeführt; s. dessen Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1963.

¹⁸⁾ *L. I. Smith* und *J. W. Opie*, J. org. Chemistry **6**, 427 (1941).

seiner Lichtempfindlichkeit mußte er möglichst rasch weiterverarbeitet werden. Rohausb. 4.8 g (80%) cremefarbene Kristalle vom Zers.-P. 88–90°. Eine (verlustreich) aus Aceton umkristallisierte Probe gab farblose Nadelchen vom Zers.-P. 110°.

b) 6.0 g **1** wurden mit Äther angefeuchtet und bei –25 bis –30° unter Rühren mit 600 ccm äther. *Diazöthan*-Lösung von –25° versetzt. Nach sehr kurzer Zeit begann sich **5** abzuscheiden. Man stellte in den Kühlschrank unter Lichtausschluß und saugte das Produkt nach 1 Tag ab. Ausb. 7.2 g (66%), Zers.-P. des Rohprodukts 97–98°.

$C_{12}H_{16}N_4O_2$ (248.3) Ber. C 58.1 H 6.50 N 22.6 Gef. C 58.2 H 6.50 N 22.4

Saure Zersetzung von 5: 0.46 g **5** (Rohprodukt) wurden unter Schütteln oder Rühren in kleinen Portionen in 35–40proz. *Perchlorsäure* eingetragen. Nach Aufhören der N_2 -Entwicklung (ca. 15 Min.) verdünnte man mit 40 ccm Wasser, kühlte mit Eis und saugte die ausgefallenen gelbbraunen Flocken ab. Ausb. 0.08 g (22%). Aus wäbr. Methanol/Kohle gelbe Kristalle vom Schmp. 83°, die sich als *2.5-Dimethyl-3.6-diäthyl-benzochinon* (**9**) erwiesen.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 75.0 H 8.39 Gef. C 74.9 H 8.40

4.8-Dioxo-3a.4a.7a.8a-tetramethyl-3.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (**10**): 10 g *Durochinon* (**6**) wurden mit Petroläther befeuchtet und auf ca. –5° gekühlt. Dazu gab man ca. 1000 ccm eisgekühlte petroläther. *Diazomethan*-Lösung (aus 90 g *Nitrosomethylharnstoff*) und entfernte nach einigen Stdn. die Kühlung. Nach zweitägigem Stehenlassen im Dunkeln begann die Kristallabscheidung. Nach weiteren 6–8 Tagen wurde das farblose Produkt abgesaugt. Beim Einengen des Filtrats schied sich eine weitere geringe Menge davon ab. Gesamtausb. 9.6–14 g (61–93%), Zers.-P. 128–129°.

$C_{12}H_{16}N_4O_2$ (248.3) Ber. C 58.0 H 6.50 N 22.6 Gef. C 57.8 H 6.48 N 22.5

Bei völligem Eindampfen der Mutterlauge hinterblieb neben einer kleinen Menge **6** ein Öl, dessen IR-Spektrum keine NH-Bande aufwies. Es handelte sich um das bereits von *Smith* und *Pings*⁷⁾ beschriebene 1:1-Addukt **3**. Beim Verreiben mit 1 Tropfen *Thionylchlorid* isomerisierte es sich sofort zu gelblichen Kristallen des Δ^2 -Pyrazolins **8** (s. unten bei den Nebenprodukten von **15**).

4.8-Dioxo-3a.4a.7a.8a-tetramethyl-1.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (**15**): 10 g **6** wurden mit Äther angefeuchtet und bei –5° mit ca. 1000 ccm gekühlter äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 90 g *Nitrosomethylharnstoff*) übergossen. Man fügte noch 20 ccm gekühltes Methanol hinzu und entfernte dann die Kühlung. Nach 2 Tagen begann Kristallabscheidung; nach weiteren 5–8 Tagen wurde das farblose Produkt auf der Nutsche gesammelt. Durch Einengen des Filtrats gewann man noch eine weitere kleine Menge (Mutterlauge s. unten). Gesamtausb. 11–13 g (75–90%), Zers.-P. 145–146°. -- IR (KBr): CO 1715, NH 3320, N=N 1564, CH=N 1600/cm.

$C_{12}H_{16}N_4O_2$ (248.3) Ber. C 58.0 H 6.50 N 22.6 Gef. C 58.1 H 6.47 N 22.5

Bei weiterem Eindunsten der Mutterlauge hinterblieb wieder eine kleine Menge gelben Öls (**3**), das mit einem Tropfen *Thionylchlorid* zum *3a.5.6.7a-Tetramethyl-3a.4.7.7a-tetrahydro-1H-indazolchinon-(4.7)* (**8**) erstarrte. Aus Methanol/Wasser gelbliche Kristalle vom Schmp. 103° (Lit.⁸⁾: 103°). Ausb. wechselnd, jedenfalls gering.

$C_{11}H_{14}N_2O_2$ (206.2) Ber. C 64.1 H 6.84 N 13.6 Gef. C 64.1 H 6.79 N 13.6

Pyrolyse von 10 zum 2.6-Dioxo-1.3.5.7-tetramethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3.5}]octan (**13**): 0.50 g **10** wurden in 5 ccm Brombenzol (Sdp. 155°) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei N_2 abgespalten wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein Öl, das im Kühlschrank allmählich erstarrte. Nach Abpressen auf Ton aus Methanol/Wasser 0.10 g (27%) farblose Nadelchen vom Schmp. 142–143° (Lit.⁸⁾: 144–145°).

Saure Zersetzung von 10 zum 2.5-Dimethyl-3.6-diäthyl-benzochinon (9): In 10 ccm 60 bis 70proz. *Perchlorsäure* wurden bei ca. 60° portionsweise 0.25 g **10** eingetragen. Nach Aufhören der N₂-Abspaltung wurde gekühlt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. eingedampft. Es hinterblieben ca. 0.1 g Chinon **9**; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Produkt 83°.

Verwendete man schwächere *Perchlorsäure*, so entstanden neben **9** auch geringe Mengen **13**.

Pyrolyse von 15 zum 4.7-Dioxo-3a.5.6.7a-tetramethyl-5.6-methylen-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-1H-indazol (16): 0.50 g **15** wurden portionsweise in ein schräg gestelltes Erlenmeyer-Kölbchen eingetragen, das im Ölbad auf ca. 145° erhitzt wurde. Nach Aufhören der N₂-Entwicklung wurde das entstandene rotbraune Öl abgekühlt. Beim Anreiben mit Methanol begann es zu erstarren. Nach einigen Tagen wurden die Kristalle auf Ton abgepreßt; aus Methanol/Wasser ca. 0.06 g (13 %) farblose Nadelchen vom Schmp. 129° (Lit.⁸⁾: 129–130°).

C₁₂H₁₆N₂O₂ (220.3) Ber. C 65.6 H 7.32 N 12.7 Gef. C 65.6 H 7.27 N 12.8

Die *saure Zersetzung* von 1.0 g **15** in 50proz. *Perchlorsäure* bei ca. 50–60° in der oben beschriebenen Weise gab 0.03 g *Chinon 9* (Schmp. und Misch-Schmp. 83°) und als Hauptprodukt wechselnde Mengen **16**.

4.8-Dioxo-3.3a.4a.7.7a.8a-hexamethyl-3.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (7): 5.0 g *Durochinon (6)* wurden mit Äther oder Petroläther angefeuchtet und unter Eiskühlung und Rühren mit 500 ccm äther. oder petroläther. *Diazoäthan*-Lösung versetzt. Die entstandene klare Lösung schied beim Stehenlassen im Kühlschrank allmählich farblose Kristalle ab, die nach ca. 10 Tagen abgesaugt wurden. Ausb. 6.4 g (76 %), Zers.-P. 135° (aus Methanol), im Dunkeln ziemlich beständig.

C₁₄H₂₀N₄O₂ (276.3) Ber. C 60.8 H 7.29 N 20.3 Gef. C 60.5 H 7.32 N 20.6

Trockene Pyrolyse von 7 zum 2.6-Dioxo-1.3.4.5.7.8-hexamethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3.5}]octan (12): 1.0 g **7** wurden allmählich in ein schräg stehendes Kölbchen eingetragen, das in einem Ölbad von ca. 140° erhitzt wurde. Das nach Aufhören der N₂-Entwicklung hinterbleibende Öl erstarrte im Kühlschrank beim Anreiben mit 1 Tropfen Methanol. Nach Abpressen auf Ton aus Methanol/Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 130–160° (Stereoisomerengemisch, s. S. 3114), Ausb. 10–32%.

C₁₄H₂₀O₂ (220.3) Ber. C 76.3 H 9.15 Gef. C 76.1 H 9.01

Thermolyse von **7** in siedendem Brombenzol gab keine höheren Ausbeuten.

Saure Zersetzung von 7 zum 2.5-Dimethyl-3.6-diisopropyl-benzochinon (11): 0.20 g **7** wurden in 3 ccm Acetonitril mit einigen Tropfen 60proz. *Perchlorsäure* versetzt. Nach Aufhören der N₂-Entwicklung gab man zu der gelb gewordenen Lösung etwas Wasser und stellte in den Kühlschrank. Nach einigen Tagen hatten sich 0.03 g (20 %) **11** ausgeschieden. Aus Äthanol/Wasser hellgelbe Kriställchen vom Schmp. 94°.

C₁₄H₂₀O₂ (220.3) Ber. C 76.3 H 9.15 Gef. C 76.3 H 9.33

B. Versuche mit Octahydro-anthrachinon (20)

Herstellung von 20: 3.0 g fein gepulvertes 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen (**17**)¹² wurden allmählich unter Rühren bei –10° in ein Gemisch aus 100 ccm Chloroform, 50 ccm konz. *Schwefelsäure* und 3 ccm rauchender *Salpetersäure* (*d* 1.51) eingetragen, wobei sich das Gemisch rot färbte. Nach ca. 15 Min. goß man auf Eis, schüttelte die wäßr. Schicht mehrmals mit kleinen Mengen Chloroform nach, wusch die vereinigten Chloroformschichten mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknete sie über Natriumsulfat und dampfte sie bei vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde mit wenig Äthanol aufgeköcht; nach

Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt. Ausb. 2.7–3.3 g (60–75%) 9.10-Dinitro-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**18**), das ohne weitere Reinigung reduziert werden konnte. Zur Analyse diente eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe vom Schmp. 305° (farblose Nadelchen) (Lit.¹³): Schmp. 305–310°.

$C_{14}H_{16}N_2O_4$ (276.3) Ber. C 60.8 H 5.84 N 10.1 Gef. C 60.4 H 5.86 N 9.8

Um **18** zum 9.10-Diamino-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**19**) zu reduzieren, gab man zur heißen Lösung von 5.3 g **18** in 220 ccm Essigsäure unter Rühren vorsichtig die heiße Lösung von 50 g Zinn(II)-chlorid in 60 ccm Essigsäure derart hinzu, daß das Gemisch lebhaft siedete. Dabei begann ein farbloser Niederschlag (Hexachlorostannat von **19**) auszufallen. Man kochte 6 Stdn. unter Rückfluß, kühlte, saugte ab und wusch mit wenig Äthanol und Äther. Ausb. 8.4 g (79%). Das so erhaltene Salz wurde ohne weiteres zum Chinon **20** oxydiert (s. unten). Zur Herstellung von freiem Diamin **19** wurden 2.0 g Hexachlorostannat im Scheidetrichter mit Dichlormethan und überschüss. verd. Natronlauge geschüttelt. Man trennte die Dichlormethan-Schicht ab, trocknete sie über Natriumsulfat und dampfte ein, wobei rohes **19** in Form grauer bis beigefarbener Schuppen hinterblieb. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 188–189° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{20}N_2$ (216.3) Ber. C 77.7 H 9.32 N 13.0 Gef. C 77.5 H 9.27 N 12.8

Oxydation von **19**-Hexachlorostannat zum 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthrachinon (**20**): 2.0 g **19**-Hexachlorostannat wurden unter Rühren mit der Lösung von 10 g wasserfr. Eisen(III)-chlorid in 50 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man rührte 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad, goß dann in Eiswasser und saugte den gelben Niederschlag von **20** ab. Ausb. 0.65–0.70 g (83–90%). Gelbe Nadeln vom Schmp. 181° (aus Äthanol/Kohle) (Lit.¹⁰): 183–184°. Mit äther. Diazomethanlösung keine merkliche Umsetzung.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.8 H 7.44 Gef. C 77.8 H 7.51

Umsetzung von **20** mit Diazoäthan zum 4.9-Dioxo-3-methyl-3a.9a-tetramethylen-3a.4.5.6.7.8.9.9a-octahydro-benz[f]indazol (**22**): 0.60 g **20** wurden unter Rühren mit 100 ccm äther. Diazoäthan-Lösung und dann mit 4 ccm Methanol versetzt, wobei sich **20** rasch löste. Man ließ 8 Tage bei Raumtemp. unter Ausschluß grellen Lichtes stehen und dampfte dann i. Vak. ein. Der ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit wenig Methanol größtenteils. Man preßte auf Ton ab und kristallisierte aus Methanol (unter Kühlen mit Kohlendioxid/Aceton) um. Ausb. 0.20 g (24%) gelbliche Kriställchen vom Zers.-P. 108–110°.

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272.3) Ber. C 70.6 H 7.40 N 10.3 Gef. C 70.5 H 7.48 N 10.1

Trockene Pyrolyse von **22** zum 9.10-Dioxo-11-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8.4a.9a-decahydro-4a.9a-methylen-anthracen (**21**): 0.20 g **22** wurden, wie auf S. 3119 beschrieben, bei ca. 150° unter N_2 -Abspaltung zersetzt. Der Rückstand kam aus Äthanol/Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 120°. Ausb. 0.13 g (72%).

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.6 H 8.25 Gef. C 78.5 H 8.15

Saure Zersetzung von **22** zum 6.11-Dioxo-1-methyl-2.3.4.5.6.7.8.9.10.11-decahydro-1H-cyclohepta[b]naphthalin (**23**): 0.80 g **22** wurden in 4 ccm Acetonitril gelöst und mit 2 Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt, wobei sich die Lösung unter N_2 -Abspaltung gelb färbte. Es wurde mit Chloroform an einer 100-cm-Kieselgel-Säule (0.2–0.5 mm Korn- \varnothing) chromatographiert. Die am schnellsten laufende (gelbe) Schicht hinterließ beim Eindampfen 0.20 g (30%) **23** als gelbes Öl. Wegen der geringen Menge konnte kein Sdp. bestimmt werden. NMR: s. theoret. Teil.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.6 H 8.25 Gef. C 78.5 H 8.20

Die zweite Fraktion der chromatographischen Trennung war farblos und lieferte beim Eindampfen 0.10 g (15%) des Cyclopropan-Derivats **21**.

Die letzte (gelbe) Fraktion, die mit Chloroform nur sehr langsam wanderte, wurde mit Methanol eluiert. Beim Eindampfen hinterblieben sehr geringe Mengen eines gelben Produkts, das nicht weiter untersucht wurde.

C. Versuche mit Phenyl-benzochinonen-(1.4)

4.8-Dioxo-3.7-dimethyl-4a.8a-diphenyl-3.3a.4.4a.7.7a.8.8a-octahydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (**25**): 1.2 g 2.5-Diphenyl-benzochinon-(1.4) (**24**)¹⁹ wurden mit 10 ccm Äther versetzt und auf -25 bis -30° gekühlt. Dazu gab man unter Rühren 150 ccm eisgekühlte äther. Diazoäthan-Lösung. Nach 10 Min. hatte sich der gelbe Ausgangsstoff völlig gelöst, während sich bereits farblose Kristalle von **25** ausschieden. Man ließ 2 Tage im Kühlschrank und saugte dann ab. Ausb. 65–75%. Das Rohprodukt war analysenrein und blieb im Kühlschrank monatelang farblos. Zers.-P. (roh) 80° , nach Umfällen aus Chloroform mit Petroläther $83-84^\circ$.

$C_{22}H_{20}N_4O_2$ (372.4) Ber. C 70.9 H 5.42 N 15.1 Gef. C 70.3 H 5.32 N 15.1

Saure Zersetzung von **25** zum 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-benzochinon (**26**): Man löste 0.20 g **25** unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Acetonitril und gab einige Tropfen 70proz. Perchlorsäure hinzu, wobei sich N_2 entwickelte und die Lösung gelb wurde. Durch Zutropfen von Wasser zur noch warmen Lösung bis zur beginnenden Trübung und anschließendes Abkühlen erhielt man 0.04 g (24%) feine gelbe Blättchen vom Schmp. $210-212^\circ$.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.5 H 6.38 Gef. C 83.2 H 6.37

Bei der trockenen Pyrolyse von **25** entstand ein Ölgemisch, das sich nicht trennen ließ und nicht erstarrte.

Tetraphenyl-benzohydrochinon (**28**): Zu 0.40 g Tetraphenyl-benzochinon-(1.4) (**27**)²⁰ gab man unter Rühren 100 ccm äther. Diazoäthan-Lösung, wobei sich allmählich unter Gasentwicklung alles löste und erneut (farblose) Kristalle (**28**) ausfielen, die man unter Luftausschluß absaugte. Ausb. 0.35 g (87%), Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 312° (Lit.²⁰): 312°). Das Produkt färbte sich an der Luft gelb (Rückbildung von **27**).

Das Diacetyl-Derivat wurde mit Acetanhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure erhalten. Farblose, luftbeständige Kristalle vom Schmp. 296° (Lit.²⁰): 296°), Ausb. fast quantitativ.

¹⁹) P. R. Schildneck und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2373 (1931).

²⁰) B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. **678**, 78 (1964); gezielte Synthese von **27** s. P. Yates und J. E. Hire, J. org. Chemistry **27**, 4101 (1962).