

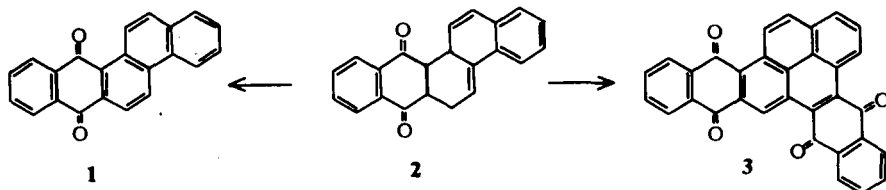
Notiz über die Umsetzung von 2-Vinylnaphthalin mit 1,4-Naphthochinon

Maximilian Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG,
D-4620 Castrop-Rauxel 2, Kekuléstraße 30

Eingegangen am 27. Juni 1974

Bei der Umsetzung von 1-Vinylnaphthalin mit überschüssigem 1,4-Naphthochinon in Eisessig bei 100°C erhielten *Davies* und *Porter*¹⁾ ausschließlich das Chinon 1, das durch Dehydrierung des intermediär gebildeten Diels-Alder-Addukts 2 entsteht. Bei eigenen Versuchen²⁾ wurde beobachtet, daß in siedendem Nitrobenzol, das gleichzeitig als Dehydrierungsmittel wirkt, neben 1 das Dichinon 3 gebildet wird. In Nitrobenzol laufen also zwei Konkurrenzreaktionen ab: Dehydrierung von 2 zu 1 und Diels-Alder-Addition eines weiteren Moleküls Naphthochinon an das primär gebildete 2 mit nachfolgender Dehydrierung zu 3.



Aus der Umsetzung von 2-Vinylnaphthalin mit überschüssigem 1,4-Naphthochinon in Eisessig bei 100°C isolierten *Davies* und *Porter*¹⁾ nur ein Kondensationsprodukt des Naphthochinons. Wir erhielten jetzt bei Durchführung der Reaktion in siedendem Xylol (Mol-Verhältnis 2-Vinylnaphthalin:1,4-Naphthochinon = 1:3.6) in 15proz. Ausbeute das auf anderem Wege schon früher dargestellte Dibenzo[*b,g*]phenanthren-9,14-chinon (5)³⁾. Die eindeutige Identifizierung von 5 erfolgte durch Elementaranalyse, Vergleich von Schmp. und Farbe der Küpe mit den für 5 in der Literatur³⁾ angegebenen Daten sowie durch Reduktion zu dem ebenfalls schon bekannten Kohlenwasserstoff 6³⁾.

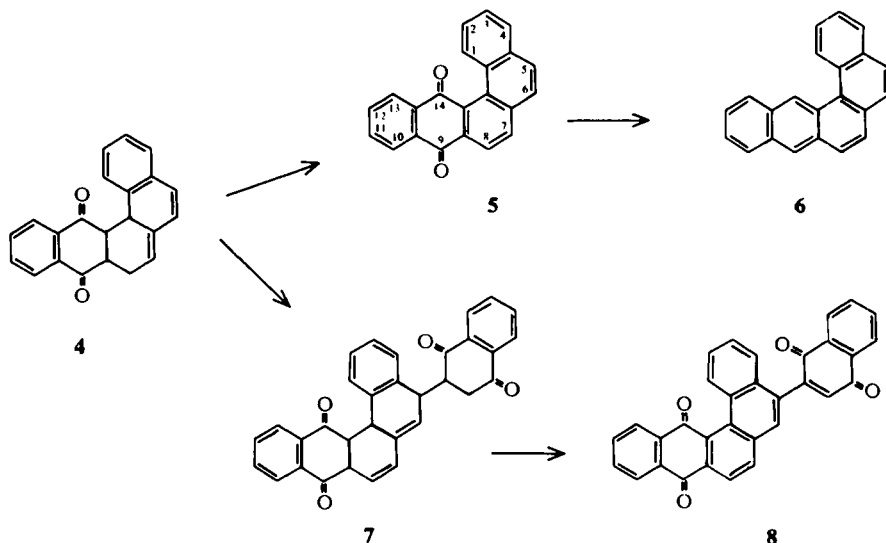
Führte man die Umsetzung von 2-Vinylnaphthalin mit 1,4-Naphthochinon (Mol-Verhältnis 1:3.6) in siedendem Nitrobenzol durch, so erhielt man in 33proz. Ausbeute eine in orange-farbenen Nadeln kristallisierende Verbindung $C_{32}H_{16}O_4$ (Elementaranalyse, Massenspektrum). Das intensivste Fragment-Ion ($m/e = 307, 15\%$) im Massenspektrum (70 eV) entspricht der Abspaltung eines Naphthylchinon-Bruchstücks ($C_{10}H_5O_2$) aus dem Molekül-Ion. Im IR-Spektrum (KBr) beobachtet man eine intensive Carbonylbande bei 1664 cm^{-1} .

Man darf annehmen, daß unabhängig von den Reaktionsbedingungen der erste Schritt der Umsetzung von 2-Vinylnaphthalin mit 1,4-Naphthochinon die Bildung des Diels-Alder-Addukts 4 ist. In siedendem Xylol findet lediglich Dehydrierung von 4 zu 5 durch überschüssiges Naphthochinon statt. In siedendem Nitrobenzol dagegen erfolgt nun offenbar Addition eines weiteren Moleküls Naphthochinon an das *trans*-Butadien-System in 4 im Sinne einer *En*-Synthese. In Analogie zum bekannten Verlauf der *En*-Addition von Azodicarbonsäure-

1) *W. Davies* und *Q. N. Porter*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4967.

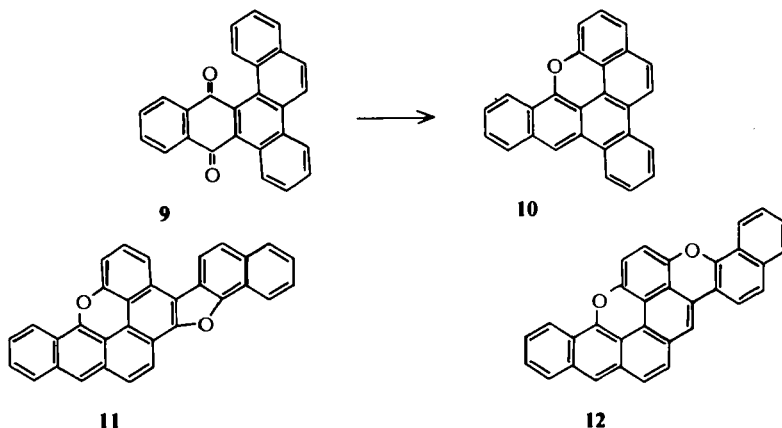
2) *M. Zander* und *W. Franke*, *Chem. Ber.* **94**, 446 (1961).

3) *L. C. Hewett*, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1286.



diäthylester an 1,2-Dihydronaphthalin⁴⁾ ist sehr wahrscheinlich, daß dem En-Addukt aus 4 und 1,4-Naphthochinon die Konstitution 7 zukommt. Das isolierbare Produkt ist dann die entsprechende aromatisierte Verbindung 8.

Die Umsetzungen von 1- bzw. 2-Vinylnaphthalin mit 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol weisen eine bemerkenswerte Analogie auf: In beiden Fällen findet eine zweite Addition von 1,4-Naphthochinon an das primär gebildete Diels-Alder-Addukt statt. Im Falle des 1-Vinylnaphthalins wird das Produkt einer zweiten Diels-Alder-Addition beobachtet. Im Falle des 2-Vinylnaphthalins ist nur eine En-Addition möglich.



Die Zinkstaub-Schmelze von 8 führt in geringer Menge zu einem Gemisch von Verbindungen, deren Trennung bisher nicht gelang. Die massenspektroskopische Untersuchung mit fraktionierter Verdampfung im Einlaß-System des Spektrometers⁵⁾ zeigt zwei Mol.-Massen 448 ($C_{32}H_{16}O_3$) und 432 ($C_{32}H_{16}O_2$) an, wobei die letztere überwiegt. Von 9 ist bekannt,

⁴⁾ R. Huisgen und H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960).

daß es in der Zinkstaub-Schmelze in guter Ausbeute in **10** übergeht⁶⁾. Analoge Reaktionen können in der Zinkstaub-Schmelze von **8** ablaufen. Mit der Zusammensetzung $C_{32}H_{16}O_2$ sind zwei Konstitutionen **11** und **12**, mit $C_{32}H_{16}O_3$ drei analoge Konstitutionen vereinbar, die jeweils noch eine Chinongruppierung enthalten. Im IR-Spektrum (KBr) des umkristallisierten Produkts der Zinkstaubschmelze beobachtet man eine schwache Carbonylbande bei 1640 cm^{-1} .

Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danke ich für die Messung der Massenspektren, Herrn *D. Kampf* für wertvolle experimentelle Hilfe.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 521 Elbach, ausgeführt. Die Schmp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

Dibenzo[b,g]phenanthren-9,14-chinon (5): Eine Lösung von 1.00 g 2-Vinylnaphthalin und 3.50 g 1,4-Naphthochinon in 15 ml Xylol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation und sublimiert den Rückstand (3.70 g) fraktioniert im Vakuum. Der bei $300^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr übergehende Anteil ist bereits sehr reines **5** (0.30 g, 15%); aus Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. $268-269^\circ\text{C}$ (Lit.³⁾ $273-274^\circ\text{C}$), die mit Natriumdithionit eine rote Küpe geben.

$C_{22}H_{12}O_2$ (308.3) Ber. C 85.70 H 3.92 Gef. C 85.76 H 4.03

Das UV-Spektrum des durch Reduktion von **5** (15 mg) mit Zinkstaub/Pyridin/Essigsäure⁷⁾ (Reaktionsdauer 5 h) erhaltenen Kohlenwasserstoffs **6** stimmt mit dem Literaturspektrum⁸⁾ überein.

5-(1,4-Naphthochinon-2-yl)dibenzo[b,g]phenanthren-9,14-chinon (8): Zur siedenden Lösung von 3.50 g 1,4-Naphthochinon in 25 ml Nitrobenzol wird innerhalb 30 min 1.00 g 2-Vinylnaphthalin gegeben⁹⁾ und die Lösung anschließend noch 1 h zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlenlassen auskristallisierende **8** (1.00 g, 33%), bereits von hoher Reinheit, liefert, an Aluminiumoxid (Typ S, Riedel de Haen) in 1,2,4-Trichlorbenzol chromatographiert und anschließend aus Nitrobenzol umkristallisiert, orangefarbene Nadeln vom Schmp. $321-322^\circ\text{C}$. Charakteristische IR-Banden (KBr): 1664 (νCO); 978 ; 832 , 782 , 748 , 712 cm^{-1} (γCH).

$C_{32}H_{16}O_4$ (464.5) Ber. C 82.75 H 3.47 O 13.78

Gef. C 82.62 H 3.37 O 13.90 Mol.-Masse 464 (MS)

Zinkstaub-Schmelze von 8: In eine innige Mischung von 20.00 g Zinkchlorid, 4.00 g Natriumchlorid und 1.20 g Zinkstaub wurden bei 310°C 0.30 g **8** eingetragen; die Mischung wurde 8 min bei dieser Temp. gehalten. Anschließend zersetzte man mit verd. Salzsäure, kochte den Rückstand (0.29 g) mit Wasser und Ammoniak aus und sublimierte ihn bis $380^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Der am schwersten flüchtige Anteil (32 mg) wurde mit siedendem Xylol extrahiert und der Rückstand aus 1,2,4-Trichlorbenzol umkristallisiert (7 mg); schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. $355-356^\circ\text{C}$.

³⁾ *J. Franzen, H. Küper, W. Riepe und D. Henneberg*, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. **10**, 353 (1972/73); Anal. Chem., im Druck.

⁶⁾ *E. Clar und W. Kelly*, J. Chem. Soc. **1957**, 4163.

⁷⁾ *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 68 (1948).

⁸⁾ *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, S. 346, Academic Press, London-New York 1964.

⁹⁾ Man erhält **8** ebenso, wenn 1.00 g 2-Vinylnaphthalin vor Beginn der Reaktion anwesend ist. [251/74]