

Über die Regioselektivität von Diensynthesen substituierter Chinone

Ferdinand Bohlmann*, Wolfgang Mathar und Helmut Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

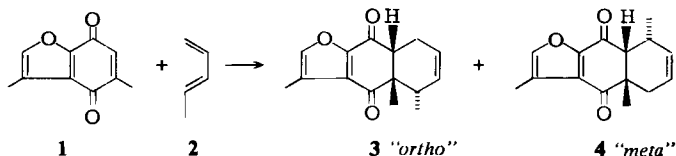
Eingegangen am 27. August 1976

Die Reaktionen von drei verschiedenen substituierten Chinonen (5–7) mit verschiedenen Dienen (2, 8–10) geben hauptsächlich „*Ortho*“-Addukte. Jedoch werden in mehreren Fällen auch „*Meta*“-Addukte isoliert. Die Ergebnisse werden auf der Basis verschiedener hypothetischer Mechanismen diskutiert. Keines der angenommenen Modelle steht voll im Einklang mit den experimentellen Befunden. Sterische Faktoren scheinen meistens wichtiger zu sein als die elektronische Situation.

On the Regioselectivity of Diene Syntheses of Substituted Quinones

The reactions of three different substituted quinones (5–7) with different dienes (2, 8–10) yield mainly the “*ortho*”-adducts. However in several cases also “*meta*”-adducts have been isolated. The results are discussed on the basis of the theoretical proposed mechanisms. None of the assumed models is fully in agreement with the experimental results. Steric factors seem to be mostly more important than the electronic situation.

Als neuer Zugang für die Synthese von Furanoeremophilanen eignet sich die Diensynthese des Furochinons **1** mit Dienen¹⁾. Während **1** mit **2** praktisch nur das sog. „*Ortho*“-Produkt liefert, erhält man mit Vinylallen bereits hauptsächlich das sog. „*Meta*“-Produkt¹⁾. Ebenso wird letzteres (4) zum Hauptprodukt, wenn man **1** und **2** in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat einsetzt¹⁾.



Es zeigt sich also, daß die sog. „*Ortho*-Regel“^{2, 3)} offensichtlich nicht streng gültig ist, wengleich meistens das „*Ortho*“-Addukt bei den bisher untersuchten Fällen das Hauptprodukt darstellt³⁾.

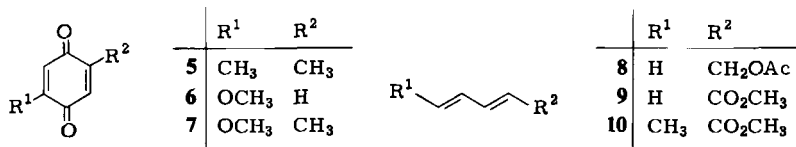
Um die Grenzen dieser Regel generell bei substituierten Chinonen besser kennenzulernen, schien es wünschenswert, weitere Kombinationen zu untersuchen, da derartige Dien-Synthesen sicher auch für den Aufbau anderer Sesquiterpene interessant sind. Wir haben daher die Chinone 5–7 mit den Dienen **2** und **8–10** umgesetzt.

¹⁾ F. Bohlmann, J. Förster und C. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1487.

²⁾ J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 16 (1967).

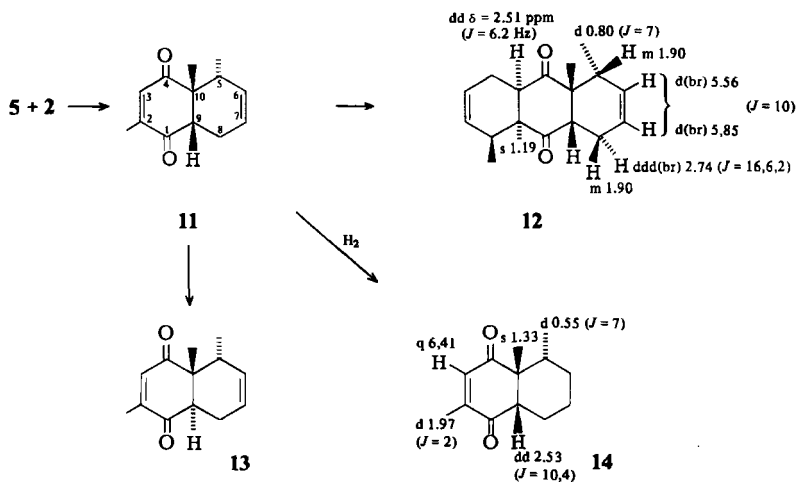
³⁾ H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktionen, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1972.

Als Bezugssubstituent für die Bezeichnung „*Ortho*“- bzw. „*Meta*“-Isomeres dient bei Methoxy-*p*-benzochinon (**6**) $R^2 = H$ und bei Sorbinsäure-methylester (**10**) der Substituent $R^2 = CO_2CH_3$.



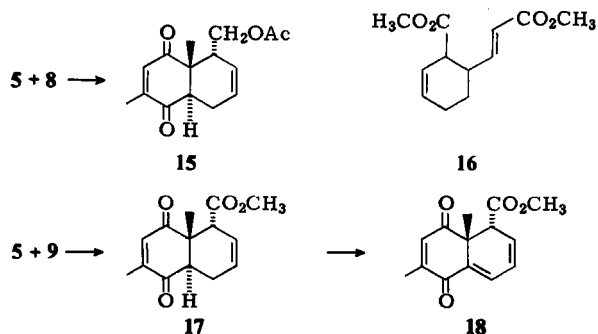
Bei den Reaktionen entstehen meistens Gemische, die z. T. nur sehr schwer trennbar sind, da außer der Bildung von „*Ortho*“- und „*Meta*“-Produkten auch Isomerisierungen und sonstige Folgereaktionen zu beobachten sind. Eingehende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen jedoch fast immer eine klare Konstitutions- und Konfigurationszuordnung zu.

5 liefert mit **2** primär das *cis*-Decalin-Derivat **11**, das jedoch sehr leicht in das *trans*-Isomere **13** übergeht. Daneben isoliert man auch das 2:1-Addukt **12**, dessen Konfiguration nicht gesichert ist, jedoch nach den geltenden Gesetzmäßigkeiten³⁾ wahrscheinlich ist. Dafür spricht auch das völlig symmetrische ¹H-NMR-Spektrum. Die Stereochemie von **11** kann erst nach partieller Hydrierung zu **14** durch das ¹H-NMR-Spektrum eindeutig geklärt werden.

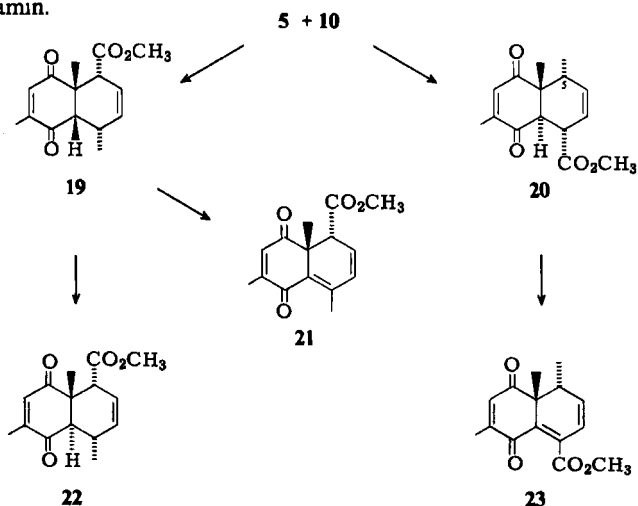


Analog erhält man bei der Umsetzung von **5** mit **8** das Addukt **15**; das möglicherweise primär entstehende *cis*-Decalin-Derivat ist offenbar bereits unter den Reaktionsbedingungen (Ethanol, 110°C, Glasampulle) zum *trans*-Decalin-Derivat isomerisiert. Die Reaktion von **5** mit **9** ergibt ebenfalls das „*Ortho*“-Produkt, das jedoch nur in der *trans*-konfigurierten Form **17** erhalten wird. Daneben erhält man ein Dehydrierungsprodukt, dessen Konstitution **18** sich aus den spektroskopischen Daten ergibt. Außerdem findet man, wie stets bei Umsetzung mit **9**, das Dimere **16**⁴⁾.

⁴⁾ A. S. Onishchenko, Diene Synthesis, Daniel Davey and Co., Jerusalem 1964.



Die Dien-Synthese von **5** und **10** liefert ein sehr schwer trennbares Gemisch von neun Verbindungen, die nur teilweise in reiner Form erhalten werden konnten. Hauptprodukt (51%) ist der Ester **19**, der offenbar primär neben dem bereits isomerisierten „Meta“-Produkt **20** entsteht. Beide Verbindungen werden dann durch Folgereaktionen weiter umgewandelt. Obwohl nicht alle Isomeren rein erhalten wurden, führt eine genaue Analyse der 1H -NMR-Spektren (s. Tab. 1) zu den Konstitutionen **21**–**23**. Für die restlichen Substanzen, die nur in untergeordneten Mengen entstehen, können keine sicheren Konstitutionen angegeben werden, obwohl es sich bei einem der Isomeren um ein 5-Epimeres von **19** handeln muß. Jedoch ist nicht gesichert, ob auch an C-9 Isomerisierung eingetreten ist. Man erhält die gleiche Substanz, neben **22**, bei der Umsetzung von **19** mit Triethylamin.



Die Klärung der Konstitutionen der Produkte aus der Umsetzung von **6** mit den Dienen **2**, **8** und **9** ist besonders problematisch, da sich die möglichen Regioisomeren nur durch die relative Stellung der Methoxygruppe zum weit entfernten Substituenten an C-5 oder C-8 unterscheiden. Eine eindeutige Entscheidung ist erst nach systematischen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an zahlreichen Chinonen möglich geworden⁵⁾.

5) ^{5a)} G. Höfle, *Tetrahedron* **32**, 1431 (1976). — ^{5b)} *Tetrahedron*, im Druck.

Tab. 1. ¹H-NMR-Signale der Addukte mit 5 (δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard)**)

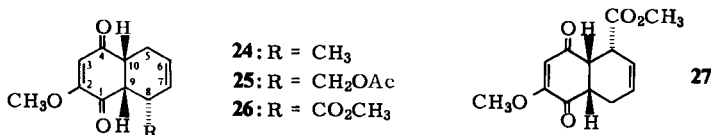
	5-H	8-H	6-H	7-H	9-H	5-R**)	8-R**)	10-CH ₃
11	m 1.85–2.2 (8α-H; dm 2.92 ^{b)})		m 5.57		dd 2.71 ^{b)}	d 0.77 ^{a)}	—	s 1.36
13	m 2.2–2.6		m 5.57		dd 2.99 ^{d)}	d 0.96 ^{c)}	—	s 1.09
15	m 2.3–2.8		m 5.75		dd 3.28 ^{d)}	dd 4.08 ^{e)} dd 4.36 ^{f)}	—	s 1.15
17	d(br) 3.37 ^{a)}	m 2.40	m 5.80		dd 3.89 ^{d)}	s 3.69	—	s 1.09
18	d 3.78 ^{a)}	m 7.0	m 6.28		—	s 3.60	—	s 1.37
19	ddd 2.95 ^{b)}	m 2.62	ddd 5.97 ⁱ⁾	ddd 5.76 ^{k)}	d 3.09 ^{l)}	s 3.73	d 0.90 ^{c)}	s 1.69
20	dq(br) 2.52 ^{m)}	d(br) 3.52 ^{a)}	ddd 5.82 ^{o)}	d(br) 5.58 ^{o)}	d 3.67 ⁿ⁾	d 1.03 ^{e)}	s 3.78	s 1.13
21	m 3.75	—	m 6.12		—	s 3.60	s 2.30	s 1.33
22	m 3.37	m 2.71	m 5.69		d 3.62 ⁿ⁾	s 3.70	d 1.16 ^{c)}	s 1.08
23	dq 2.88 ^{m)}	—	dd 6.38 ^{p)}	d 6.03 ^{p)}	—	d 0.90 ^{c)}	s 3.88	s 1.39

^{a)} $J_{8,9} = 18$ Hz, ^{b)} $J_{8,9} = 7.5$; $J_{8,9} = 1.8$, ^{c)} $J = 7$, ^{d)} $J_{8,9} = 9.5$; $J_{8,9} = 7$, ^{e)} $J_{8,9} = 11$; $J_{vic} = 6$, ^{f)} $J_{vic} = 4$, ^{g)} $J_{5,6} = 5$, ^{h)} $J_{5,6} = 5.7$, ⁱ⁾ $J_{5,6} = 6.5$, ^{j)} $J_{6,7} = 10$; $J_{6,8} = 2$, ^{k)} $J_{7,8} = 4$, ^{l)} $J_{8,9} = 6.5$, ^{m)} $J_{5,6} = 6$; $J_{5,CH_3} = 7$, ⁿ⁾ $J_{8,9} = 10$, ^{o)} $J_{6,7} = 10$; $J_{5,6} = 6$; $J_{6,8} = 2.5$, ^{p)} $J_{5,6} = 6.5$; $J_{6,7} = 9.5$.

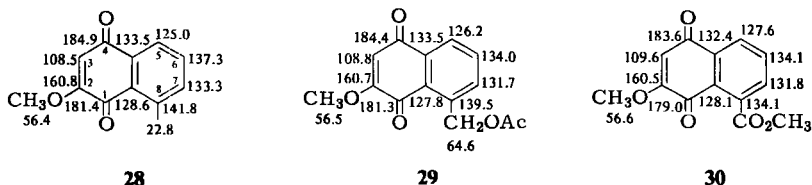
^{q)} 3-H q 6.50; 2-CH₃ d 2.0 ($J = 2$); bei 18, 21 und 23 jedoch q 6.65 und d 2.10.

** Signale des Substituenten an C-5 bzw. C-8.

Zu diesem Zweck müssen jedoch die erhaltenen Addukte in die Naphthochinone umgewandelt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß bei der Umsetzung von **6** mit **2** und **8** die Addukte **24** und **25** erhalten werden, während mit **9** beide denkbaren Verbindungen, nämlich **26** und **27**, gebildet werden (Verhältnis ca. 2:1).

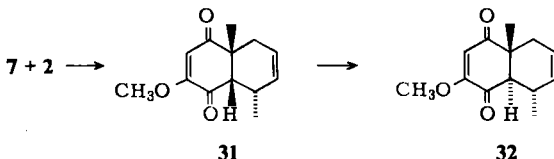


Durch oxydative Dehydrierung erhält man aus **24**–**26** die Naphthochinone **28**–**30** (an den Formeln ¹³C- δ -Werte in ppm).



Während für C-1 ein Dublett bei ca. 180 ppm ($J_{C-1, H-3} = 8$ Hz) beobachtet wird, erkennt man für C-4 ein Doppeldublett bei ca. 184 ppm ($J_{C-4, H-5} = 5$; $J_{C-4, H-6} = 2$ Hz). Das entspricht nach der Untersuchung an Modellverbindungen⁵⁾ eindeutig den angegebenen Strukturen, da sich gezeigt hat, daß die *o*-ständige Methoxygruppe einen deutlichen Shielding-Effekt auf das nachbarständige Carbonyl-C-Atom ausübt. Daraus folgen für die primär erhaltenen Addukte die Konstitutionen **24**–**27**, deren ¹H-NMR-Signale ebenfalls zugeordnet werden können, die jedoch allein nicht die relative Stellung der beiden Substituenten festzulegen gestatten (s. Tab. 2).

Die Dien-Synthese von **7** mit **2** liefert, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt (s. Tab. 3), das „*Meta*“-Produkt **31**, das jedoch schon bei der Säulenchromatographie in das *trans*-Decalin-Derivat **32** übergeht.



Die Reaktion von **7** mit **8** liefert dagegen beide möglichen Regioisomeren (**33** und **34**), die beide bereits unter den Reaktionsbedingungen in die *trans*-Decaline übergegangen sind, ferner das Dehydrierungsprodukt **36** sowie in kleineren Mengen weitere nicht identifizierte Substanzen.

Die Konstitutionen folgen wiederum eindeutig aus den ¹H-NMR-Daten (s. Tab. 3). Die Struktur von **33** wird weiter gestützt durch das ¹H-NMR-Spektrum des Ketons **35**, das durch Alanat-Reduktion von **33** und anschließende Hydrolyse des primär erhaltenen Enolethers entsteht.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale der Addukte mit **6** (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard) *)

	3-H	5-H	8-H	6-H	7-H	9-H	10-H	8-R
24	s 5.92	d(br) 2.15 ^{a)} d(br) 2.66 ^{a)}	m 2.60	m 5.62	m 5.62	dd 3.33 ^{b)}	ddd 3.15 ^{c)}	d 1.02 ^{d)}
25	s 5.90	d(br) 2.26 ^{a)} d(br) 2.66 ^{a)}	m 2.79	m 5.70	m 5.70	dd 3.46 ^{b)}	ddd 3.15 ^{c)}	dd 4.32 ^{f)} dd 4.11 ^{g)}
26	d 5.82 ^{h)}	d(br) 2.47 ^{a)} d(br) 2.10 ^{a)}	m 3.2	d(br) 6.25 ⁱ⁾	d(br) 5.72 ⁱ⁾	dd 3.98 ^{b)}	m 3.2	s 3.72
27	s 5.92	m 3.2	d(br) 2.5 ^{k)} d(br) 2.1 ^{k)}	d(br) 5.72 ⁱ⁾	d(br) 6.25 ⁱ⁾	m 3.2	dd 3.91 ⁱ⁾	—
28	s 6.12	dd 8.00 ^{m)}	—	dd 7.57 ⁿ⁾	dd 7.45 ^{m,n)}	—	—	s 2.73
29	s 6.17	dd 8.14 ^{o)}	—	m 7.77	—	—	—	s 5.67
30	s 6.17	dd 8.16 ^{m)}	—	dd 7.75 ⁿ⁾	dd 7.61 ^{m,n)}	—	—	s 3.97

^{a)} $J_{5,5'} = 18$ Hz, — ^{b)} $J_{8,9} = J_{9,10} = 5.5$, — ^{c)} $J_{5,10} = 7.5$; $J_{5,10} = 5.5$, — ^{d)} $J = 7$, — ^{e)} $J_{5,10} = 8$; $J_{5,10} = 7$, — ^{f)} $J_{gem} = 11$; $J_{vic} = 6$, — ^{g)} $J_{vic} = 8$, — ^{h)} $J_{3,10} = 1.8$, — ⁱ⁾ $J_{6,7} = 10$, — ^{j)} $J_{8,8'} = 18$, — ^{k)} $J_{9,10} = J_{5,10} = 5.5$, — ^{l)} $J_{5,6} = 7.5$; $J_{5,7} = 2$, — ^{m)} $J_{5,6} = 7.5$; $J_{5,7} = 7.5$, — ⁿ⁾ $J_{6,7} = 7.5$, — ^{o)} $J_{5,6} = 6$; $J_{5,7} = 3$ (virtuelle Kopplung).

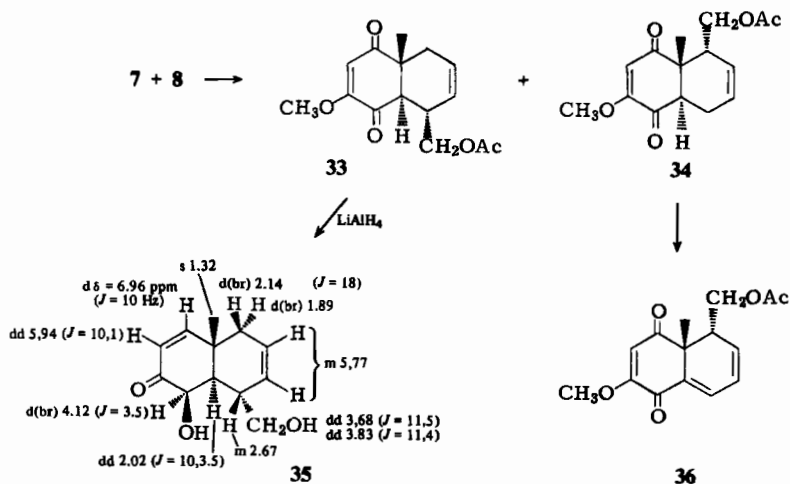
*) Bei **24**–**27**: OCH_3 s 3.77; bei **28**–**30**: OCH_3 s 3.90; bei **27**: 5-R s 3.72.

Tab. 3. ¹H-NMR-Signale der Addukte mit 7 (δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard)*)

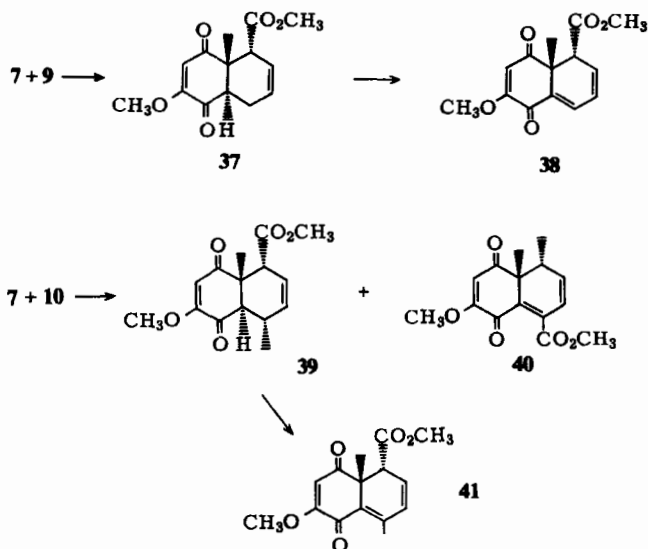
	5-H	8-H	6-H	7-H	9-H	5-R	8-R	10-CH ₃
31	m 2.3–2.8 (5α-H: d(br) 1.78 ^{b)})		m 5.58		d 2.99 ^{b)}	—	d 1.10 ^{c)}	s 1.33
32	d(br) 2.45 ^{b)} ddd 2.18 ^{d)}	m 2.68	m 5.55		d 2.68 ^{e)}	—	d 1.13 ^{e)}	s 1.14
+ Eu(fod) ₃	d(br) 4.08 ^{e)} d(br) 4.45 ^{e)}	m 3.60	m 5.82		d 4.34 ^{e)}	—	d 1.60 ^{e)}	s 2.53
33	d(br) 2.47 ^{b)} dd(br) 2.22 ^{f)}	m 3.02	dd(br) 5.78 ^{e)}	d(br) 5.58 ^{g)}	m 3.06	—	d(br) 4.43 ^{h)} d(br) 4.14 ^{h)}	s 1.17
+ Eu(fod) ₃	d(br) 2.99 ^{g)} d(br) 3.24 ^{g)}	d(br) 3.41 ^{h)}	m 5.94		d 3.76 ^{h)}	—	dd 4.94 ^{k)} dd 4.61 ^{l)}	s 1.71
34	m 2.4–2.7		m 5.77		dd 3.28 ^{m)}	dd 4.35 ^{k)} dd 4.07 ^{l)}	—	s 1.17
36	m 3.12	m 7.2	m 6.24		—	m 4.01	—	s 1.42
37	d(br) 3.38 ^{o)}	m 2.42	m 5.78		dd 3.93 ^{m)}	s 3.70	—	s 1.11
38	m 3.81	m 7.12	m 6.30		—	s 3.61	—	s 1.39
39	dd 3.38 ^{o)} dq 2.90 ^{c,p)}	dq(br) 2.72 ^{c,l)}	m 5.67		d 3.68 ^{l)}	s 3.71	d 1.17 ^{e)}	s 1.13
40	dq 2.90 ^{c,p)}	—	dd 6.43 ^{o)}	d 6.06 ^{o)}	—	d 0.92 ^{e)}	s 3.85	s 1.41
41	m 3.80	—	m 6.20		—	s 3.60	s 2.33	s 1.36

a) $J_{5,5'} = 18$ Hz. — b) $J_{8,9} = 5.5$. — c) $J = 7$. — d) $J_{5,6} = 4$; $J_{5,7} = 2$. — e) $J_{8,9} = 9.5$. — f) $J_{5,6} = 6$. — g) $J_{6,7} = 10$. — h) $J_{gem} = 10$. — i) $J_{8,9} = 10$. — j) $J_{gem} = 11$. — k) $J_{5,6} = 4.5$. — l) $J_{vic} = 3.5$. — m) $J_{8,9} = 9.5$; $J_{8,9} = 7$. — n) $J_{5,6} = 5$. — o) $J_{5,6} = 3.5$; $J_{5,7} = 2$. — p) $J_{5,6} = 6.5$.

* 31–34, 37 und 39: 3-H s 5.85; OCH₃ s 3.77; 36, 38, 40 und 41: 3-H s 6.05; OCH₃ s 3.85.



7 liefert bei der Umsetzung mit 9 als Hauptprodukt das „Ortho“-Isomere 37 sowie das Dehydrierungsprodukt 38.



Die Dien-Synthese von 7 mit 10 führt zu einem Gemisch aus mindestens sechs Substanzen. Hauptbestandteil ist das „Ortho“-Produkt 39 (51%), während das dehydrierte „Meta“-Addukt 40 nur in 20% Ausbeute erhalten wird. Daneben konnte noch die Konstitution des Dehydrierungsproduktes von 39 als 41 identifiziert werden.

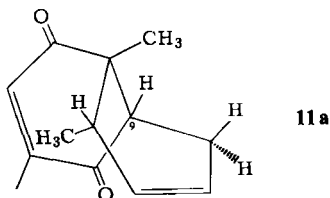
Bei allen Dien-Synthesen haben wir die Reaktionsbedingungen variiert (Lösungsmittel und Temperatur), ohne daß die gaschromatographischen Analysen nennenswerte Veränderungen der „Ortho“- und „Meta“-Anteile ergaben. Jedoch ist eine exakte Aussage,

bedingt durch die auftretenden zahlreichen, manchmal unbekanntem Sekundärprodukte kaum möglich. Hinsichtlich der Mengen und Konstitutionen der Nebenprodukte verursachen Lösungsmittelvariationen jedoch erheblich Effekte, auf die hier aber nicht eingegangen werden soll.

Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind für die Konstitutionsermittlung der erhaltenen Addukte von entscheidender Bedeutung. Leider sind bei vielen Spektren stets mehrere Signale nicht aufgelöste Multipletts. In den Addukten **11**–**13**, **15**, **17**, **19**, **20**, **22**, **31**–**34**, **37** und **39** ist das Signal für 9-H entscheidend für die Frage, ob ein „*Ortho*“- oder „*Meta*“-Addukt vorliegt. In nicht völlig klaren Situationen kann durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ diese Frage geklärt werden. Die Ringverknüpfung ergibt sich meistens bereits aus den beobachteten Kopplungen für 9-H. Zusätzlich ist die chemische Verschiebung des Signals für das 10-Methyl aufschlußreich. Dieses liegt bei den *cis*-Decalinen stets bei tieferem Feld als das entsprechende Signal bei den *trans*-Decalinen. Bei den *cis*-verknüpften Ringen ist jedoch auch die Frage nach der Konformation von Bedeutung. Wegen der großen Flexibilität derartiger Systeme ist eine sichere Entscheidung, welche Konformation am stabilsten ist, selten eindeutig möglich.

Bei **11** sprechen die NMR-Daten für die Halbsessel-Konformation **11a**. In dieser Anordnung liegt die anguläre Methylgruppe im Deshielding-Bereich der Ketogruppe, und das Signal wird entsprechend zu tieferem Feld verschoben, während die sekundäre Methylgruppe eine quasi-axiale Lage einnimmt, so daß das entsprechende Signal bei relativ hohem Feld liegt. Damit im Einklang stehen auch die Kopplungen zwischen 9-H und den beiden Wasserstoffen an C-8 ($J = 7.5, 1.8 \text{ Hz}$).



Die Stereochemie vieler Addukte ergibt sich ferner aus bestimmten Deshieldingeffekten. So erkennt man z. B. die *trans*-Konfiguration von **17** sofort an der tiefen Lage des Signals für 9-H ($\text{dd } \delta = 3.89 \text{ ppm}$), was eine quasiauxiale Stellung der Methoxycarbonylgruppe erwarten läßt. Das gilt auch für die Addukte **19** und **22**. So belegt bei **22** die hohe Lage des Methylsingulets (1.08 ppm), daß die Methylgruppe *trans*-ständig zur Estergruppe stehen muß, während die Kopplungskonstante von 10 Hz für 9-H und dessen tiefe Lage (3.62 ppm) die *trans*-Anellierung erkennen lassen. Entsprechend liegt das Signal für die sekundäre Methylgruppe relativ niedrig (1.16 ppm), bedingt durch eine quasi-äquatoriale Stellung, die sie in den Deshielding-Bereich der 1-Ketogruppe bringt. Beim *cis*-Isomeren **19** nimmt die Estergruppe eine quasi-äquatoriale Stellung ein. Dadurch liegt das Signal für die anguläre Methylgruppe sehr tief (1.69 ppm) und das Signal für 9-H [$\text{d } 3.09 \text{ ppm } (J = 6.5 \text{ Hz})$] deutlich höher als bei **22**, wobei auch die Kopplung zwischen 8- und 9-H für diese Anordnung spricht. Die Konstitution von **20** folgt ganz entsprechend aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

Zunächst ist offensichtlich, daß 9-H mit dem zur Estergruppe geminalen Proton [d(br) 3.52 ppm ($J = 10$ Hz)] koppelt. Die *trans*-Anellierung gibt sich durch eine relativ hohe Lage des 10-Methyl-Signals (1.13 ppm) zu erkennen.

Problematisch ist lediglich die Konstitutionszuordnung bei den Addukten **24–27** auf der Basis der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Wie bereits diskutiert, sind hier jedoch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der durch Dehydrierung erhaltenen Naphthochinone klar zu interpretieren.

Diskussion der Regioisomerenverteilung

Überblickt man die vorliegenden Ergebnisse unter Einbeziehung einiger weiterer Beispiele aus der Literatur, so erkennt man, daß häufig die „*Ortho*“-Regel gilt, daß jedoch gewisse Fälle bemerkenswerte Ausnahmen bilden, die nicht ohne weiteres zu deuten sind. Rein empirisch ließe sich folgendes aussagen: Da beim 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon nur „*Ortho*“-Addukte und beim 2-Methoxy-1,4-benzochinon weitgehend nur „*Meta*“-Addukte beobachtet werden, könnte man den Schluß ziehen, daß die Methoxygruppe nur „*meta*“-dirigierend wirkt, während die Methylgruppe an der reagierenden Seite des Dienophils die Bildung des „*Ortho*“-Adduktes favorisiert. Beim 2-Methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon sollten also die beiden Substituenten gegenläufige Effekte besitzen. Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, ist in der Tat hier die Situation besonders komplex. Hervorzuheben ist auch die Tatsache, daß mit Vinylacrylsäureester (**9**) überwiegend (81 %) das „*Ortho*“-Addukt gebildet wird, was auf einen zusätzlichen Einfluß des Substituenten der Dienkomponente hinweist. Bei der Diensynthese von Toluchinon mit Pentadien erhält man zwei Addukte im Verhältnis von ca. 2:1 zugunsten des „*Meta*“-Adduktes⁶⁾. Daraus ließe sich der Schluß ziehen, daß die Methylgruppe schwach „*meta*“-dirigierend wirkt, wenn sie auf der der Reaktionsseite abgewandten Seite steht. Jedoch zeigt das Ergebnis mit 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon, daß der sterische Effekt der zweiten Methylgruppe stärker „*ortho*“-dirigierend wirkt. Noch stärker „*ortho*“-lenkend wirkt eine Methoxycarbonylgruppe, wie die Reaktion von Pentadienylacetat (**8**) mit 2-Methyl-5-methoxycarbonylbenzochinon zeigt⁷⁾. Man erhält hier nur das „*Ortho*“-Produkt. Im Gegensatz zum Ergebnis der Diensynthese mit **7** liefert die Reaktion von **1** mit **2** nur das „*Ortho*“-Addukt²⁾. Der Einbau des Ethersauerstoffs in einen Furanring vermindert also den „*meta*“-dirigierenden Einfluß dieser Funktion. Mit Sorbinsäure-methylester (**10**) als Dienkomponente erhält man Addukte, die zeigen, daß auch die Substituenten des Diens die Orientierung beeinflussen; die Estergruppe wirkt dabei offensichtlich stärker dirigierend als die Methylgruppe, da die Produktverteilung „*ortho*“/„*meta*“ z. B. bei der Reaktion von **5** mit **10** 2.5:1 beträgt.

Eine exakte Begründung der „*Ortho*“-Regel und eine korrekte Vorhersage der Isomerenverteilung ist trotz zahlreicher theoretischer und empirischer Ansätze nach wie vor problematisch^{2, 3, 8)}. Wie die Daten in Tab. 4 belegen, kann kein einziges der z. Z. in der Literatur propagierten Modelle *allein* die experimentell ermittelte Produktverteilung der Regioisomeren erklären. Ein heterolytischer Mechanismus der Diels-Alder-Synthese, der schon aufgrund kinetischer Messungen allgemein als unwahrscheinlich anzusehen ist^{2, 3)}, scheidet auch hier aus, da nur bei den Dien-

⁶⁾ Z. Stojanak, R. A. Dickinson, N. Stojanak, R. J. Woznow und Z. Valenta, Can. J. Chem. **53**, 616 (1975).

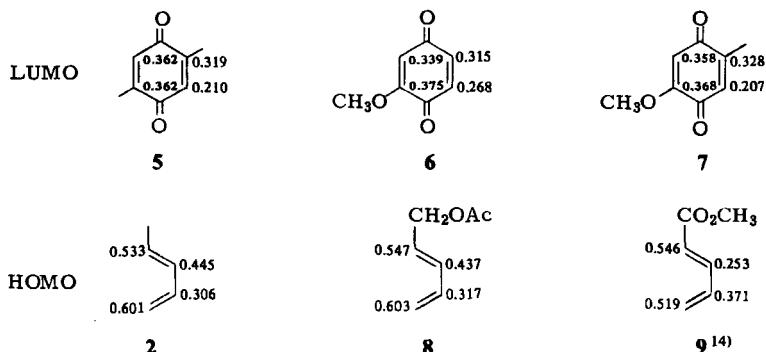
⁷⁾ S. Oida, Y. Ohashi und E. Ohki, Chem. Pharm. Bull. **21**, 528 (1973).

⁸⁾ ^{8a)} K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4094 (1973); Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975). — ^{8b)} A. Wassermann, Diels-Alder-Reactions, Elsevier, Amsterdam 1965. — ^{8c)} W. C. Herndon, Chem. Rev. **1972**, 157. — ^{8d)} T. L. Nukai, H. Sato und T. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 891 (1972). — ^{8e)} R. B. Woodward und T. J. Katz, Tetrahedron **5**, 70 (1959). — ^{8f)} J. Feuer, W. C. Herndon und L. H. Hall, ebenda **24**, 2575 (1968). — ^{8g)} N. D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5624 (1973). — ^{8h)} M. J. S. Dewar, A. C. Griffin und S. Kirschner, ebenda **96**, 6225 (1974). — ⁸ⁱ⁾ M. T. H. Lin und C. Schmidt, Tetrahedron **27**, 5289 (1971). — ^{8j)} C. Schmidt, S. D. Sabnis, E. Schmidt und D. K. Taylor, Can. J. Chem. **49**, 371 (1971). — ^{8k)} C. Schmidt, J. Org. Chem. **35**, 1324 (1970).

Synthesen von Methoxymethylchinonen (7) eine weitgehende Übereinstimmung vorliegt, während bei den restlichen Chinonen der Substituenteneinfluß im Dien nicht erfaßt wird. Auch das von Schmidt^{8i, j, k)} speziell für Diels-Alder-Synthesen mit Chinonen formulierte Konzept erweist sich als weitgehend unbrauchbar, da es bei der größten Zahl von Beispielen versagt und außerdem aus prinzipiellen Gründen keine Vorhersage für die Isomerenverteilung bei Reaktionen von 6 zuläßt⁹⁾.

Als relativ erfolgreich hat sich in der Vergangenheit ein von Houk^{8a)} entwickeltes Modell unter Anwendung der Frontier-Orbital (FO)-Methode erwiesen, dem folgende Voraussetzungen zugrunde liegen: 1. Die Stabilisierung des Übergangszustandes wird durch HOMO-LUMO-Wechselwirkungen der Reaktanden verursacht; dabei erhält diejenige HOMO-LUMO-Wechselwirkung stärkstes Gewicht, bei der die Orbitalenergiedifferenz der beiden Molekülorbitale minimal ist. 2. Es wird bevorzugt diejenige Bindung geschlossen, bei der die Eigenvektoren terminaler Atome eine maximale Wechselwirkung ergeben. 3. Sterische Effekte bleiben unberücksichtigt. Diese erste Näherung kann verbessert werden, wenn man Effekte höherer Ordnung, z. B. secondary-orbital-interactions¹¹⁾, berücksichtigt.

Um das Houksche Konzept auf die hier behandelten Dien-Synthesen anwenden zu können, haben wir die Eigenvektoren relevanter Kohlenstoff-Zentren nach der einfachen HMO-Methode¹²⁾ bestimmt und daraus dann entsprechend Lit.^{8a, b)} die in Tab. 4 aufgeführten Isomerenverteilungen ermittelt¹³⁾.



Entsprechend dem Houkschen Konzept wird für alle neun Kombinationen das „Meta“-Addukt vorhergesagt, ein Resultat, das in mehr als der Hälfte der Fälle nicht mit den experimentellen Befunden (Tab. 4) übereinstimmt. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Regioisomerenverteilung der Diels-

⁹⁾ In der Literatur¹⁰⁾ wird gelegentlich die Meinung vertreten, daß Substituenten an der nicht reagierenden Doppelbindung von Chinonen keinen Einfluß auf die Regioisomerie ausüben. Die vorliegenden Ergebnisse belegen jedoch das Gegenteil.

¹⁰⁾ M. F. Ansell und A. H. Clements, J. Chem. Soc. C 1971, 269.





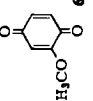
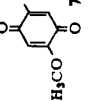
¹¹⁾ P. V. Alston, R. M. Offenbrite und D. P. Shillady, J. Org. Chem. 38, 4075 (1973).

¹²⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

¹³⁾ Da in allen Fällen die Energiedifferenzen HOMO-Dien und LUMO-Dienophil geringer sind als die HOMO-Dienophil/LUMO-Dien, wurde nur das erste Paar zur Bestimmung der Regioselektivität herangezogen.

¹⁴⁾ Während die berechneten und die mit experimentellen Daten^{8a)} korrelierbaren Eigenvektoren für die Verbindungen 2 und 5–8 in ihrer Tendenz übereinstimmen (z. B. die Koeffizienten an C-4 des Diens sind stets größer als an C-1), ist dies bei 9 nicht der Fall. Hier gilt nach Houk^{8a)} ebenfalls, daß $|c_4| \geq |c_1|$. Aus diesem Grund werden 1. in Tab. 4 für 9 nicht die berechneten Werte herangezogen und 2. der Sorbinsäure-methylester (10), für den keine experimentellen Daten vorliegen und dessen elektronische Situation noch komplexer ist, in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Tab. 4. Regioisomerenverteilung bei Diels-Alder-Synthesen der Chinone 5–7 und der Diene 2, 8, 9

			
	2	8	9
exp. a)	A ^{b)} B ^{c)} C ^{d)} D ^{e)} E ^{f)}	exp. a)	exp. a)
	o m m - o	o (80%) m m - o	o o m - o
	m - m m m m	m - m m m m	o (34%) - o m o m
	m (80%) o m m -	o (50%) o m m -	o (81%) o o m o -

a) Bei der Angabe der „ortho“/„meta“-Produktverteilung wurden auch die aus den Primäraddukten entstehenden Folgeprodukte berücksichtigt. Bei fehlenden Zahlenangaben entfallen auf das entsprechende Isomere mehr als 85%.

b) Konzept von Schmidt^{81, j, k}.

c) Heterolytischer Mechanismus.

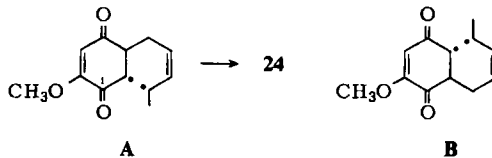
d) Konzept von Houk⁸², ohne secondary-orbital-interaction.

e) Konzept von Houk, nur secondary-orbital-interaction.

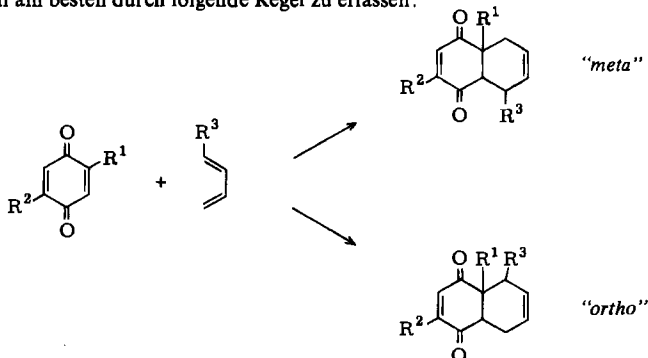
f) Biradikal-Mechanismus.

Alder-Addukte beim Methoxybenzochinon **6** weitgehend korrekt ist. Da hier im Übergangszustand kein Substituent im Dienophil enthalten ist, der sterische Effekte bewirken könnte, wird die Regioselektivität ausschließlich durch die elektronische Struktur der Reaktanden bestimmt. Die Berücksichtigung der secondary-orbital-interaction läßt wohl verstehen, warum bei der Reaktion von **6** mit **9** der Anteil des „*Ortho*“-Isomeren merklich ansteigt (ohne aber Hauptprodukt zu werden). Eine generelle Angleichung experimenteller und berechneter Befunde bei den restlichen Addukten ist dadurch jedoch nicht möglich. Offensichtlich übt die Methylgruppe der Dienophile **5** und **7** einen wichtigen sterischen Effekt aus, der bei der Rechnung nicht berücksichtigt wird und außerdem nur „*ortho*“-dirigierend wirkt. Wenn die elektronischen Faktoren relativ gering sind, wie z. B. in **5** oder **1**, dann wird mit allen Dienen bevorzugt oder gar ausschließlich das „*Ortho*“-Addukt gebildet. Bei Reaktionen mit Methoxymethylchinon **7** scheinen aufgrund der gegenläufigen Effekte im Dienophil die elektronischen Eigenschaften der Diene für die Regioisomerenverteilung maßgeblich zu sein. Sind bei ihm die Differenzen der Eigenvektoren terminaler Atome sehr groß (wie z. B. in **2**), dann entsteht – elektronisch gesteuert – bevorzugt das „*Meta*“-Isomere. Werden sie geringer (wie in **8**), dann sinkt die Selektivität oder kann, wie bei **9**, zu einer Umkehrung der Produktverteilung führen, die hier außerdem durch die secondary-orbital-interaction begünstigt würde.

Der offensichtlich große Einfluß sterischer Faktoren deutet darauf hin, daß die für den Mechanismus der Reaktion relevante Annahme, daß zunächst nur eine Bindung bei der Diensynthese geschlossen wird^{8h, 15}), doch eine gewisse Berechtigung besitzt. Dabei werden zunächst die weniger substituierten C-Atome eine Bindung eingehen, was in den meisten Fällen dann zu einer Bestätigung der „*Ortho*“-Regel führt. Ob dabei auch die Stabilisierung der so gebildeten Diradikale von Bedeutung ist, läßt sich vorläufig nicht sicher abschätzen^{8h}). Das Verhalten von **6** wäre allerdings damit in Einklang zu bringen; da, wie auch die ¹³C-NMR-Daten zeigen, die Elektronendichte an C-1, bedingt durch die *o*-ständige Methoxygruppe, höher ist, wird ein Radikalzentrum an C-6 sicher stärker stabilisiert als an C-5, so daß der Übergangszustand **A** begünstigt wäre und die Bildung von **24** erklärt würde. Jedoch ist bei der Reaktion von **7** mit den Dienen **2** und **8–10** anhand dieses Konzeptes allein ebenfalls keine allgemein gültige Voraussage möglich.



Die experimentellen Befunde sowohl dieser als auch anderer Arbeiten zur Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion von Chinonen und 1-substituierten Dienen sind aufgrund der vorliegenden Überlegungen am besten durch folgende Regel zu erfassen:



¹⁵⁾ H. Kakisawa und Y. Inouye, Tetrahedron Lett. 1969, 1929.

1. R^1 wirkt nur „ortho“-dirigierend. Der Einfluß von R^1 auf die Regioselektivität ist: $CO_2R > CH_3 > H$.

2. R^2 dirigiert in „Meta“-Position. Der Einfluß steigt in der Reihenfolge $CH_3 < O\text{-Furan} < OCH_3$ an.

3. Der Rest R^3 in den Dienen verstärkt die „ortho“-dirigierende Wirkung in der Reihenfolge $OCOCH_3 < CH_3 < CH_2OAc < CO_2CH_3$, wenn $R^1 = CH_3$. Ist der Substituent R^1 jedoch elektronenziehend (wie $R^1 = CO_2CH_3$), dann sollte der Substituenteneinfluß des Diens auf die Bildung des „Ortho“-Isomeren eine umgekehrte Reihenfolge haben.

Dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. B. Klabuhn sei für die Hilfe bei den Berechnungen und Herrn Dr. G. Höfle für Diskussionsbeiträge zu den ^{13}C -NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in $CHCl_3$. — 1H -NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, ^{13}C -NMR: Varian CFT 20 ($CDCl_3$), jeweils δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard. — MS: Varian MAT 711 bzw. CH 7, Direkteinlaß, 70 eV. — Gaschromatographie (GC): Hewlett Packard 5750, Glassäulen mit 2% OV 17 auf Chromosorb G gepackt; Helium als Trägergas. — Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanal. Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. — Säulenchromatographie (SC): Al_2O_3 (Akt.-St. II), Dünnschichtchromatographie (DC): SiO_2 GF 254. Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–36°C) (E/PE)-Gemische.

Allgemeine Vorschriften zur Durchführung der Diensynthesen

2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon (**5**)¹⁶ wurde über 2,5-Dimethylphenol durch Fremy-Oxidation dargestellt¹⁷. Analog erhielt man **7**¹⁸) aus 2-Methoxy-5-methylphenol. **6**¹⁹) wurde aus Vanillin über Methoxyhydrochinon erhalten. 1,3-Pentadien (Piperylen) (**2**) wurde als reines *trans*-Isomeres eingesetzt, **8**²⁰), **9**²¹) und **10**²²) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

a) 200 mg **5** bzw. **7** wurden jeweils mit 5 Äquivalenten der Diene **2** bzw. **8**–**10** in 2 ml Ethanol unter Zusatz von 10 mg Hydrochinon im Rohr 14 h auf 110°C erwärmt. Anschließend wurde eingedampft und der Rückstand zunächst durch SC und gegebenenfalls weiter durch DC (oder GC) getrennt. Die erhaltenen Substanzen wurden anschließend entweder durch Destillation i. Vak. (Kugelrohr) oder durch Kristallisation aus Ether/Petrolether-Gemischen weiter gereinigt. Parallel dazu wurde jeweils das Reaktionsgemisch direkt durch GC aufgetrennt und die Zusammensetzung des Gemisches bestimmt.

b) 200 mg **6** wurden mit jeweils 2 ml der Diene (**2**, **8**, **9**) und 2 ml Toluol unter Zusatz von 10 mg Hydrochinon 14 h auf 65°C erwärmt. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte erhielt man anschließend durch Kristallisation. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere Mengen isolieren. Die Ausbeuten betragen ca. 85%. Die Umsetzung von **6** mit **2** nach a), jedoch nur 1 h, liefert 85% **24**, während mit **8** in Ethanol (14 h, 110°C) bereits das Naphthochinon **29** gebildet wird.

c) Die Addukte **24**–**26** wurden durch Erhitzen auf 130°C an der Luft in die Naphthochinone **28**–**30** übergeführt. Diese erhält man auch, wenn man 200 mg Addukt in 5 ml Methanol, 2 ml

¹⁶) W. T. Sumerford und D. N. Dalton, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1330 (1944).

¹⁷) H. J. Teuber und G. Jelinek, Chem. Ber. **85**, 95 (1952).

¹⁸) R. B. Woodward, F. Sondheimer, P. Taub, K. Heusler und W. M. McLamore, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4223 (1952).

¹⁹) E. Adler und R. Magnusson, Acta Chem. Scand. **13**, 505 (1959).

²⁰) Ph. Miginiac, Ann. Chim. (Paris) **7**, 445 (1962).

²¹) E. Adlerová, L. Bláha, M. Borovička, J. Ernest, J. O. Jilek, B. Kakáč, L. Novák, M. Rajšner und M. Protiva, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 221 (1960).

²²) T. Posner und K. Rohde, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2665 (1910).

Wasser und 0.1 ml Triethylamin 5–10 min mit Luft schüttelt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure nahm man in Ether auf und reinigte durch SC, wobei in ca. 30proz. Ausb. die Naphthochinone 28–30 erhalten werden.

d) Als Variation der Bedingungen für die Dien-Synthesen wurden folgende Versuche durchgeführt:

In Ethanol 14 h bei 60, 110, 135°C.

In Benzol 14 h bei 135°C.

In Ethylenchlorid 14 h bei 150°C.

Ohne Lösungsmittel 14 h bei 110 und 135°C.

Die gaschromatographisch ermittelten prozentualen Zusammensetzungen variierten maximal um 10%, wobei vor allem der Anteil der Folgeprodukte bei höheren Temperaturen anstieg.

Addukte aus 5 und 2

250 mg *4a,5,8,8aβ-Tetrahydro-2,4aβ,5α-trimethyl-1,4-naphthalindion* (11)²³: Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr. – IR: C=O 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 204 (25%); – CO 176 (75); 176 – CH₃ 161 (65).

C₁₃H₁₆O₂ (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.65 H 8.22

40 mg *1,4,4aβ,5,8,8aα,9a,10a-Octahydro-1α,5β,9aβ,10α-tetramethyl-9,10-anthracendion* (12): Zähes farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr. – IR: C=O 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 272 (50%); ber. für C₁₈H₂₄O₂ 272.1776, gef. 272.1772; – CH₃ 257 (25).

50 mg 11 gaben nach Aufziehen auf Al₂O₃ und Eluieren mit E/PE (1:10) nach DC (E/PE 1:10) 40 mg 13, farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr. – IR: C=O 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 204 (100%); ber. für C₁₃H₁₆O₂ 204.1150, gef. 204.1134; – CH₃ 189 (70); – CO 176 (75); 176 – CH₃ 161 (80).

130 mg 11 in 5 ml Ether hydrierte man unter Zusatz von 20 mg Palladium/BaSO₄ (5proz.) bis zur Aufnahme von 1 Äquivalent Wasserstoff. Nach DC (E/PE 1:10) erhielt man neben 11 90 mg 14, farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr. – IR: C=O 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 206 (50%); ber. für C₁₃H₁₈O₂ 206.1307, gef. 206.1300; – CO 178 (50).

Addukte aus 5 und 8

5α-Acetoxyethyl-4a,5,8,8aα-tetrahydro-2,4aβ-dimethyl-1,4-naphthalindion (15): Ausb. 80%, farblose Kristalle, Schmp. 81°C. – IR: OAc 1735; C=O 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 262 (1%); – H₂C=C=O 220 (50); – AcOH 202 (100); 202 – CH₃ 187 (50).

C₁₅H₁₈O₄ (262.3) Ber. C 68.69 H 6.92 Gef. C 68.82 H 6.99

Produkte aus 5 und 9

1,4,4aα,5,8,8a-Hexahydro-6,8aβ-dimethyl-5,8-dioxo-1α-naphthalincarbonsäure-methylester (17): Ausb. 55%, farblose Kristalle, Schmp. 93°C. – IR: CO₂R 1730; C=O 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 248 (95%); – CH₃OH 216 (38); 216 – CO 188 (100).

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.51 H 6.64

1,5,8,8a-Tetrahydro-6,8aβ-dimethyl-5,8-dioxo-1α-naphthalincarbonsäure-methylester (18): Ausb. 45%, gelbe Kristalle, Schmp. 120°C. – IR: CO₂R 1730; C=O 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 246 (20%); – CH₃ 231 (10); – OCH₃; – CO 187 (100).

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.05 H 5.67

²³) Während im übrigen Teil der Arbeit die Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit durch eine konventionelle Nomenklatur beschrieben wurden, wird im experimentellen die systematische benutzt.

Produkte aus 5 und 10

1,4,4aβ,5,8,8a-Hexahydro-4a,6,8aβ-trimethyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (19): Ausb. 51%, farblose Kristalle, Schmp. 130°C. – IR: CO₂R 1735; C=O 1685 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 262 (15%); – CO 234 (25); – CH₃OH 230 (25); 234 – CH₃OH 202 (10).

C₁₅H₁₈O₄ (262.3) Ber. C 68.69 H 6.92 Gef. C 68.50 H 6.83

1,4,4a,5,8,8aα-Hexahydro-4a,4aβ,7-trimethyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (20): Ausb. 8%, farblose Kristalle, Schmp. 90°C. – IR: CO₂R 1735; C=O 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 262 (15%); – CH₃OH 230 (100), 230 – CH₃ 215 (20); 230 – CO 202 (20).

C₁₅H₁₈O₄ (262.3) Ber. C 68.69 H 6.92 Gef. C 68.65 H 6.85

1,5,8,8a-Tetrahydro-4,6,8aβ-trimethyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (21): Ausb. 3%, nicht frei von 23 erhaltenes gelbes Öl. – MS: M⁺ m/e = 260 (20%); ber. für C₁₅H₁₆O₄ 260.1049, gef. 260.1055.

4,4a,5,8-Tetrahydro-4a,4aβ,7-trimethyl-5,8-dioxo-1-naphthalincarbonsäure-methylester (23): Ausb. 18%, nicht frei von 21 erhaltenes gelbes Öl. – IR: CO₂R 1735; C=O 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 260 (20%); ber. für C₁₅H₁₆O₄ 260.1049, gef. 260.1045.

1,4,4aa,5,8,8a-Hexahydro-4a,6,8aβ-trimethyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (22): Ausb. 4%, nicht völlig rein erhaltenes Öl. – IR: CO₂R 1735; C=O 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 262 (45%); ber. für C₁₅H₁₈O₄ 262.1204, gef. 262.1209; – CH₃OH 230 (100); 230 – CH₃ 215 (50); 230 – CO 202 (45).

Addukte mit 6

4aβ,5,8,8aβ-Tetrahydro-2-methoxy-8a-methyl-1,4-naphthalindion (24): Ausb. 85%, farblose Kristalle, Schmp. 95°C. – IR: C=O 1720, 1705, 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 206 (62%).

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 70.18 H 6.75

8a-Acetoxy-methyl-4aβ,5,8,8aβ-tetrahydro-2-methoxy-1,4-naphthalindion (25): Ausb. 85%, farblose Kristalle, Schmp. 145°C. – IR: OAc 1735; C=O 1720, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 264 (100%); – AcOH 204 (54); 204 – CO 176 (80).

C₁₄H₁₆O₅ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.73 H 5.90

1,4,4aβ,5,8,8aβ-Hexahydro-7-methoxy-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester(26): Ausb. 57%, farblose Kristalle, Schmp. 188°C. – IR: CO₂R 1735; C=O 1720, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 250 (52%); – CO 222 (80); – CO, – CH₃OH 190 (85).

C₁₃H₁₄O₅ (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 62.06 H 5.49

1,4,4aβ,5,8,8aβ-Hexahydro-6-methoxy-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (27): Ausb. 28%, nicht frei von 26 erhaltenes Öl. – IR: CO₂R 1735; C=O 1720, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 250 (45%); ber. für C₁₃H₁₄O₅ 250.0841, gef. 250.0857.

2-Methoxy-8-methyl-1,4-naphthalindion (28): Gelbe Kristalle, Schmp. 146°C. – IR: C=O 1680, 1650 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 202 (100%); – CH₃ 187 (85); – CH₂O 172 (45).

C₁₂H₁₀O₃ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.66 H 4.94

8-Acetoxy-methyl-2-methoxy-1,4-naphthalindion (29): Gelbe Kristalle, Schmp. 149°C. – IR: OAc 1740; C=O 1675, 1650 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 260 (1%); – H₂C=C=O 218, – CH₃ 203 (25).

C₁₄H₁₂O₅ (260.3) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.35 H 4.68

5,8-Dihydro-7-methoxy-5,8-dioxo-1-naphthalincarbonsäure-methylester (30): Gelbe Kristalle, Schmp. 176°C (enthalten noch geringe Anteile des zu **30** isomeren 6-Methoxy-Derivats). – IR: CO₂R 1740; C=O 1695, 1660 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 246 (90%); – CH₃ 231 (45); – OCH₃ 215 (100).

C₁₃H₁₀O₅ (246.2) Ber. C 63.42 H 4.09 Gef. C 63.71 H 4.00

Addukte aus 7 mit 2

4a,5,8,8aβ-Tetrahydro-2-methoxy-4aβ,8α-dimethyl-1,4-naphthalindion (31): Ausb. 80%, nicht rein erhaltenes Produkt, das bei der DC in **32** übergeht. – IR: C=O 1710, 1665 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 220 (20%); ber. für C₁₃H₁₆O₃ 220.1099, gef. 220.1090; – CH₃ 205 (18); – CO 192 (55); 192 – CH₃ 177 (48).

4a,5,8,8α-Tetrahydro-2-methoxy-4aβ,8α-dimethyl-1,4-naphthalindion (32): Farblose Kristalle, Schmp. 92°C. – IR: C=O 1710, 1665 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 220 (60%); – CH₃ 205 (75); – CO 192 (20); 192 – CH₃ 177 (25).

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 71.20 H 7.60

Addukte aus 7 mit 8

8α-Acetoxyethyl-4a,5,8,8α-tetrahydro-2-methoxy-4aβ-methyl-1,4-naphthalindion (33): Ausb. 40%, farblose Kristalle. Schmp. 130°C. – IR: OAc 1740; C=O 1715, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 278 (18%); – AcOH 218 (100); 218 – CH₃ 203 (10).

C₁₅H₁₈O₅ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.95 H 6.56

5α-Acetoxyethyl-4a,5,8,8α-tetrahydro-2-methoxy-4aβ-methyl-1,4-naphthalindion (34): Ausb. 30%, nicht frei von **33** erhaltenes Öl. – IR: OAc 1740; C=O 1715, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 278 (8%); ber. für C₁₅H₁₈O₅ 278.1154, gef. 278.1163; – AcOH 218 (100); 218 – CH₃ 203 (30).

5α-Acetoxyethyl-4a,5-dihydro-2-methoxy-4aβ-methyl-1,4-naphthalindion (36): Ausb. 10%, gelbe Kristalle, Schmp. 115°C. – IR: OAc 1735; C=O 1655 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 276 (4%); – AcOH 216 (8); 216 – CH₃ 201 (40).

C₁₅H₁₆O₅ (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 65.40 H 5.82

4a,5,8,8α-Tetrahydro-1β-hydroxy-8α-hydroxyethyl-2(1H)-naphthalinon (35): 410 mg **33** in 20 ml absol. THF versetzte man mit 70 mg LiAlH₄ in 50 ml absol. THF und rührte 12 h bei 20°C. Nach Zersetzen mit Wasser rührte man 24 h mit 20 ml 3 N H₂SO₄, nahm in Ether auf, wusch neutral und trennte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 3:1). Man erhielt in 40proz. Ausb. **35**, farblose Kristalle, Schmp. 136°C. – IR (KBr): OH 3340; C=O 1660 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 208 (10%); – H₂O 190 (5); – CH₂O 178 (100).

C₁₂H₁₆O₃ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.83 H 7.62

Addukte aus 7 mit 9

1,4,4aa,5,8,8a-Hexahydro-6-methoxy-8aβ-methyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (37): Ausb. 57%, farblose Kristalle, Schmp. 137°C. – IR: CO₂R 1735; C=O 1715, 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 264 (65%); – CH₃OH 232 (25); 232 – CO 204 (65); 204 – CH₃ 189 (35).

C₁₄H₁₆O₅ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.36 H 6.09

1,5,8,8a-Tetrahydro-6-methoxy-8aβ-methyl-5,8-dioxo-1a-naphthalincarbonsäure-methylester (38): Ausb. 24%, gelbe Kristalle, Schmp. 142°C. – IR: CO₂R 1720; C=O 1660 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 262 (7%); – CH₃ 247 (7); – CO₂CH₃ 203 (50).

C₁₄H₁₄O₅ (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 64.38 H 5.48

Addukte aus 7 und 10

1,4,4 α ,5,8,8 α -Hexahydro-6-methoxy-4 α ,8 $\alpha\beta$ -dimethyl-5,8-dioxo-1 α -naphthalincarbonsäure-methylester (39): Ausb. 51%, farblose Kristalle, Schmp. 190°C. – IR: CO₂R 1730; C=O 1715, 1665 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 278 (100%); – CH₃OH 246 (20); 246 – CO 218 (25); 218 – CH₃ 203 (30).

C₁₅H₁₈O₅ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 65.08 H 6.42

4,4 α ,5,8-Tetrahydro-7-methoxy-4 α ,4 $\alpha\beta$ -dimethyl-5,8-dioxo-1-naphthalincarbonsäure-methylester (40): Ausb. 20%, gelbe Kristalle, Schmp. 188°C. – IR: CO₂R 1720; C=O 1655 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 276 (25%); – CH₃ 261 (70); – CO₂CH₃ 217 (75).

C₁₅H₁₆O₅ (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 64.59 H 5.99

1,5,8,8 α -Tetrahydro-6-methoxy-4,8 $\alpha\beta$ -dimethyl-5,8-dioxo-1 α -naphthalincarbonsäure-methylester (41): Ausb. 6%, nicht frei von 40 erhaltenes gelbes Öl. – IR: CO₂R 1720; C=O 1655 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 276 (30%); ber. für C₁₅H₁₆O₅ 276.0998, gef. 276.0990.

[386/76]