

Darstellung und Strukturanalyse eines stabilen 9,10-Anthrachinodimethans

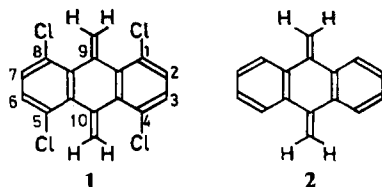
Heinz A. Staab*, Winfried Herbst und Claus Krieger

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 2. September 1986

Ausgehend von 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon wurde durch Umsetzung mit Methylolithium und anschließende Eliminierung 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-anthrachinodimethan (**1**) erhalten. Die besondere Stabilität dieses Chinodimethans wird auf die sterischen Verhältnisse zurückgeführt, die aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse von **1** diskutiert werden.

Darstellung und Eigenschaften des 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-anthrachinodimethans (1): Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese von Elektron-Donor-Acceptor-Cyclophanen des [2.2]- und [3.3](9,10)Anthracenophan-Typs interessierte uns 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dimethylantracen als Vorstufe zum Einbau der entsprechenden Tetracyano-Verbindung als Acceptor-Einheit in ein solches Cyclophan. Aus 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon¹⁾ wurden mit Methylolithium (Toluol, Diethylether, 20°C) die entsprechend substituierten 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylantracene als *cis-trans*-Isomere (durch Chromatographie und fraktionierende Kristallisation trennbar) erhalten. Bei den Versuchen, diese Verbindungen zum 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dimethylantracen zu reduzieren, wurden unter anderem Bedingungen angewandt, die für die Reduktion von 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-diphenylantracenen angegeben worden waren (Iodwasserstoff, Hypophosphorige Säure)²⁾. Daß es unter diesen Bedingungen bei der hier verwendeten Ausgangsverbindung bevorzugt zur Eliminierung statt zur Reduktion kommen würde, konnte vorausgesehen werden. Dennoch überraschte die nahezu quantitative Ausbeute, in der 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-anthrachinodimethan (**1**) als sehr stabile Verbindung in farblosen Kristallen vom Schmp. 238–239°C entstand.



Ebenso wie die an den Methylene-Gruppen unsubstituierten 1,4-Benzochino- und 1,4-Naphthochinodimethane ist auch das unsubstituierte 9,10-Anthrachinodimethan (**2**) eine sehr kurzlebige Verbindung, an der nur bei tiefen Temperaturen spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten³⁾. Bei Raumtemperatur dimerisiert **2** schnell zu [2.2](9,10)Anthracenophan oder polymerisiert zu line-

Preparation and Structure Analysis of a Stable 9,10-Anthraquinodimethane

Starting from 1,4,5,8-tetrachloroanthraquinone by reaction with methylolithium and subsequent elimination 1,4,5,8-tetrachloro-9,10-anthraquinodimethane (**1**) was obtained. The special stability of this quinodimethane is ascribed to the sterical situation which is discussed on the basis of an X-ray structural analysis of **1**.

aren Produkten⁴⁾. Es konnte gezeigt werden, daß diese Reaktionen, an denen die Methylene-Gruppen als Reaktionszentren beteiligt sind, durch Substituenten an den benachbarten Positionen C(1), C(4), C(5) und C(8) sterisch behindert werden, was die Stabilität solcher 2-Derivate beträchtlich erhöht⁵⁾. Ein analoger Fall liegt bei **1** vor, das sich – auch im Vergleich zu den bisher bekannten, in diesen Positionen substituierten 9,10-Anthrachinodimethanen – durch eine besondere Stabilität auszeichnet.

Die Struktur von **1** wird durch die Elementaranalyse sowie das Massenspektrum belegt [m/z (%) = 340 (100, M⁺; vier Chlor-Atomen entsprechendes Peakmuster), 305 (30, 3 Cl), 270 (60, 2 Cl), 235 (15, 1 Cl), 200 (25), 198 (12), 170 (5, M⁺⁺)]. Das ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, [D₂]Dichlormethan) zeigt erwartungsgemäß nur zwei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 6.26$ und 7.35.

Aus sterischen Gründen, die aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse von **1** verständlich werden, sind Bromierung und katalytische Hydrierung, die als 1,6-Additionen zu einem Anthracen-System führen würden, außerordentlich erschwert. Weitere Additionsreaktionen von **1** bedürfen noch der Klärung.

Röntgen-Strukturanalyse des 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-anthrachinodimethans (1): **1** kristallisiert aus Tetrachlormethan in monoklinen Prismen der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 1123.3(2)$, $b = 1247.5(2)$, $c = 1136.5(2)$ pm und $\beta = 118.93(2)^\circ$; $Z = 4$, $D_x = 1.630$ g · cm⁻³. Intensitätsmessungen (Enraf-Nonius CAD 4, Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) ergaben 3623 symmetrieunabhängige Reflexe bis $\sin \Theta/\lambda = 6.84$ nm⁻¹, von denen 2463 mit $I \geq 1.96 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden. Die Strukturlösung erfolgte nach der direkten Methode (MULTAN), die Verfeinerung der Atomlagen nach dem Vollmatrix-Least-Squares-Verfahren unter Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome und isotroper Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Der R -Wert betrug 0.038⁶⁾.

Abbildung 1 zeigt die Aufsicht auf das Molekül senkrecht zur Ebene durch die Atome C(4a), C(10a), C(8a) und C(9a) mit den Atomabständen und Bindungswinkeln. Abbildung

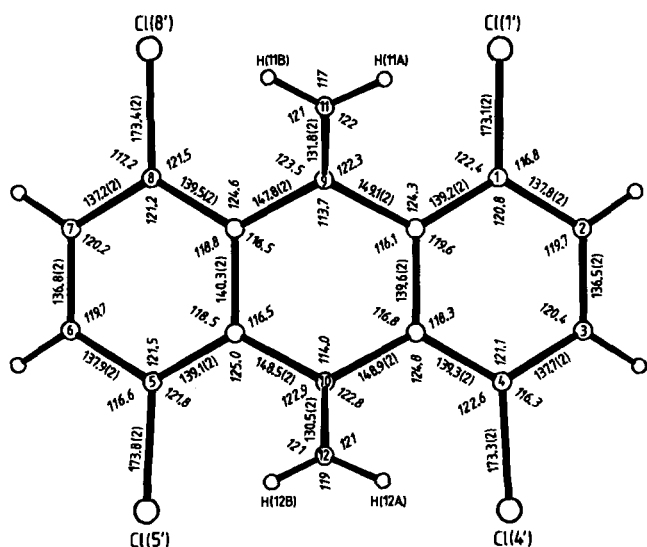


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** in der Aufsicht auf das Molekül senkrecht zur Ebene durch die Atome C(4a), C(10a), C(8a) und C(9a) mit den Atomabständen (in pm; Standardabweichungen in Klammern) und Bindungswinkeln (in °)

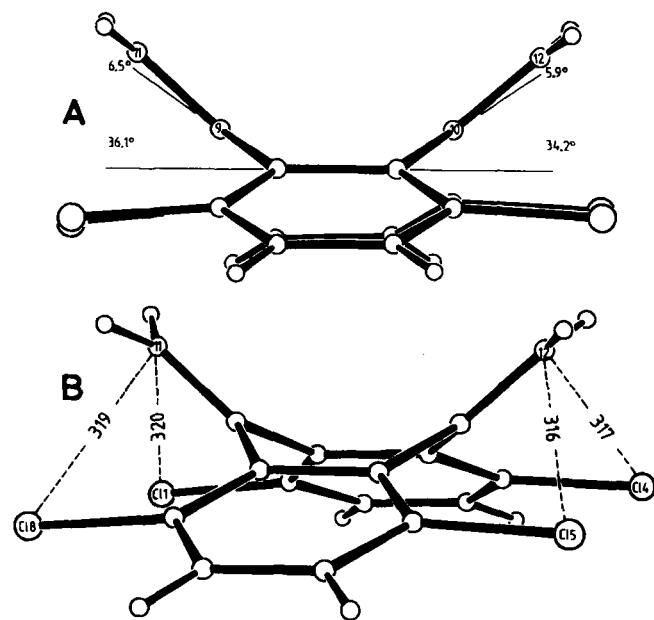


Abb. 2. Molekülstruktur von **1**. A: Seitenansicht senkrecht zur Symmetrieebene des Moleküls durch C(9), C(10), C(11) und C(12); B: Seitenansicht in Blickrichtung von schräg oben

2A, die eine Seitenansicht von **1** senkrecht zur Symmetrieebene durch C(9), C(10), C(11) und C(12) zeigt, läßt die außerordentlich starke Abweichung von der ebenen Anordnung erkennen. Im Chinodimethan-Sechsenring liegt eine bootförmige Deformation mit Winkeln von 36,1 bzw. 34,2° zwischen den Dreiecksebenen C(8a)···C(9)···C(9a) und C(4a)···C(10)···C(10a) und der Basisebene C(4a)···C(10a)···C(8a)···C(9a) vor. Darüber hinaus sind die Methylgruppen um weitere 6,5 bzw. 5,9° gegen die genannten Dreiecksebenen nach außen abgewinkelt. Die lateralen Aromaten-Ringe sind, als Folge der Bootsform des Chinodi-

methan-Ringes, in die entgegengesetzte Richtung von der Bootsbasis des mittleren Ringes abgeknickt, so daß insgesamt eine „Schmetterlings-Struktur“ entsteht. Der Grund für diese starke Deformation liegt in der sterischen Wechselwirkung zwischen den vier Chlor-Atomen und den beiden Methylgruppen. Deren gegenseitige Abstände erreichen in der vorliegenden Struktur mit 316–320 pm (s. Abbildung 2B) nahezu die Summe der Van der Waalschen Abstände.

Außer der starken Abweichung von der planaren Anordnung tragen zur Verringerung der sterischen Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den Chlor-Substituenten auch Aufweitungen der äußeren Winkel an C(4a), C(10a), C(8a) und C(9a) sowie an C(9) und C(10) bei (Abbildung 1).

Die Molekülstruktur von **1** macht es verständlich, daß 1,6-Additionsreaktionen, die zu einer weitgehenden Einebnung aller sechs Substituenten in eine nahezu koplanare Anthracen-Ebene führen müßten, sterisch stark behindert sind.

Experimenteller Teil

1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylanthracen: Zu 26 g (75,15 mmol) 1,4,5,8-Tetrachloranthracinon¹⁾ in 420 ml Toluol und 600 ml Diethylether wurden unter Argon bei 20°C 175 ml einer 5proz. Lösung von Methylolithium (276 mmol) in Ether getropft, und es wurde 1,5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe von 200 ml 10proz. Salzsäure trennte man die wäßrige Phase ab und extrahierte sie mit Ether. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat), filtriert und i. Vak. eingedampft. Das aus Toluol kristallisierte Reaktionsprodukt bestand laut ¹H-NMR zu 70% aus dem nur einseitig umgesetzten 1,4,5,8-Tetrachlor-9-hydroxy-9-methyl-10-anthron. Das Reaktionsgemisch wurde daher erneut mit Methylolithium in Toluol umgesetzt (24 h) und wie oben aufgearbeitet. Durch Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan ließen sich 8,92 g (32%) des *cis/trans*-Gemisches von 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylanthracen (Isomerentrennung s. unten) sowie 1,7 g (6,3%) des halbseitig umgesetzten Produktes erhalten.

1,4,5,8-Tetrachlor-9-hydroxy-9-methyl-10-anthron: Schmp. 185°C (aus Toluol), *R_f* = 0,42 (Kieselgel, Dichlormethan). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2,18 (s, 3H), 3,84 (s, 1H), 7,45 und 7,49 (AB, *J* = 8,5 Hz, 4H). – MS: *m/z* (%) = 360 (4, M⁺, 4 Cl), 345 (100, 4 Cl) u. a.

C₁₅H₈Cl₄O₂ (362,0) Ber. C 49,76 H 2,24 Cl 39,17
Gef. C 49,56 H 2,38 Cl 39,25

cis- und trans-1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylanthracen: Isomerentrennung durch Chromatographie an Kieselgel aus Dichlormethan und anschließende fraktionierende Kristallisation aus Toluol; Strukturzuordnung der beiden Isomeren nicht geklärt.

Isomer A: Schmp. 256–257°C (aus Toluol), *R_f* = 0,15 (Kieselgel, Dichlormethan). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2,22 (s, 6H), 3,92 (s, 2H), 7,40 (s, 4H). – MS: *m/z* (%) = 376 (3, M⁺, 4 Cl), 361 (100, 4 Cl), 346 (39, 4 Cl) u. a.

C₁₆H₁₂Cl₄O₂ (378,1) Ber. C 50,83 H 3,20 Cl 37,51
Gef. C 51,04 H 2,99 Cl 37,40

Isomer B: Schmp. 247–248°C (aus Toluol), *R_f* = 0,23 (Kieselgel, Dichlormethan). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2,05 (s, 6H),

3.95 (s, 2H), 7.34 (s, 4H). — MS: m/z (%) = 376 (5, M⁺, 4 Cl), 361 (100, 4 Cl), 346 (69, 4 Cl) u. a.

C₁₆H₁₂Cl₄O₂ (378.1) Ber. C 50.83 H 3.20 Cl 37.51
Gef. C 50.94 H 3.21 Cl 37.35

1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-anthrachinodimethan (1): Zu einer 80°C heißen Mischung von 17.6 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure, 117 ml 60proz. Hypophosphoriger Säure und 250 ml Eisessig gab man 7.28 g (0.19 mol) des vorstehend beschriebenen Diols (Isomeren-gemisch) und rührte 30 min bei 80°C. Nach Abkühlen (18 h Kühl-schrank) filtrierte man das ausgefallene Produkt ab, wusch mit 20 ml Eisessig, 20 ml Wasser und 15 ml kaltem Ethanol und kristallisierte aus Tetrachlormethan: 6.31 g (96%) farblose Prismen, Schmp. 238–239°C; aufgrund der spektroskopischen Daten (s. oben) und der Röntgen-Strukturanalyse liegt 1 vor. Das ursprünglich erwartete 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dimethylantracen konnte nicht nachgewiesen werden.

C₁₆H₈Cl₄ (342.1) Ber. C 56.18 H 2.36 Cl 41.46
Gef. C 56.15 H 2.06 Cl 41.26

CAS-Registry-Nummern

2: 105020-57-3 / 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon: 81-58-3 / 1,4,5,8-Tetrachlor-9-hydroxy-9-methyl-10-anthron: 105020-58-4 / *cis*-1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethyl-

anthracen: 105020-59-5 / *trans*-1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylantracen: 105020-60-8

- ¹⁾ K. Steiner, *Monatsh. Chem.* **36** (1915) 825; A. Hofmann, *ibid.* **36** (1915) 805.
- ²⁾ S. C. Dickerman, D. de Souza, P. Wolf, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1981.
- ³⁾ D. J. Williams, J. M. Pearson, M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1436; J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams, M. Levy, *ibid.* **93** (1971) 5034; dort Hinweis auf ältere Literatur. Vgl. hierzu auch die Stabilisierung des *p*-Chinodimethans als Bis(tricarbonyl-eisen)-Komplex: A. R. Koray, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **97** (1985) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 521.
- ⁴⁾ Vgl. J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3741; dort weitere Literaturangaben.
- ⁵⁾ S. C. Dickerman, J. H. Berg, J. R. Haase, R. Varna, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5457; M. Lancaster, D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 823.
- ⁶⁾ Weitere Einzelheiten über die Strukturanalyse einschließlich der Tabellen mit Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Atomabständen sowie Bindungs- und Torsionswinkeln können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52115, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[211/86]