

Chirale Elektronentransfer-aktive Chinone mit Triptycen-Teilstrukturen: Synthesekonzeption und Eigenschaften¹⁾

Jörg Daub*, Lothar Jakob und Josef Salbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 1. Juni 1988

Triptycenzulenochinone **3**, **6** und **9** werden aus den entsprechenden Triptycenchinonen **2** und **5** und 8-Methoxyheptafulven **7** über eine [8 + 2]-Cycloaddition hergestellt. Umsetzungen von **3** und **6** mit Bortribromid/Methanol ergeben die Bisarylverbindungen **4** und **10**. Mechanistische Aspekte und die Stereochemie letzterer Reaktion werden diskutiert. Die Verbindungen **4**, **6** und **10** sind chiral sowie Elektronentransfer-aktiv und weisen aufgrund ihrer Struktur Möglichkeiten für intramolekulare Wechselwirkungen auf. Durch spektroskopische, elektrochemische und spektroelektrochemische Methoden werden die Eigenschaften ausgewählter Verbindungen untersucht.

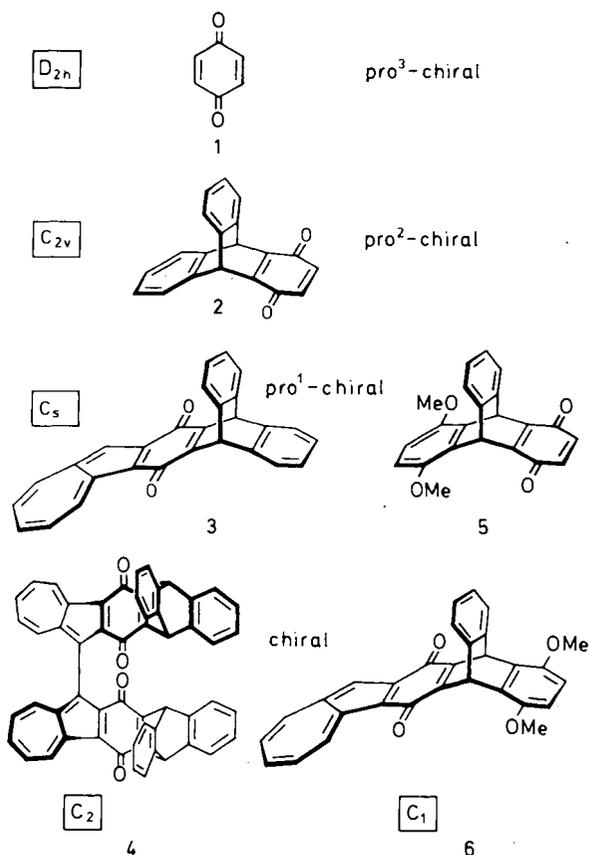
Elektronentransfer-aktive organische Moleküle haben im allgemeinen Strukturelemente mit π -Bindungen, deren Grundkörper Symmetrieelemente 2. Art (Drehspiegelachsen) aufweisen und daher achiral sind. Die Synthesen chiraler Verbindungen erfordern deshalb Reaktionsschritte, die die Symmetrie erniedrigen²⁾. Das formale Vorgehen zeigt Schema 1 am Beispiel der Substanzklasse der Chinone³⁾. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist 1,4-Benzochinon (**1**). Durch gezielte strukturelle Änderungen wird die achirale Grundverbindung in chirale Moleküle übergeführt. Drei Stufen sind dafür notwendig, um schrittweise die D_{2h} -Symmetrie über Verbindungen mit C_{2v} - und C_s -Symmetrie bis zur Stufe der Verbindungen mit C_n -Symmetrie ($n = 1, 2$) abzubauen. Dabei gibt es zwei Wege; Syntheseweg A: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ oder Weg B: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6$. Nicht immer läßt sich die „Desymmetrisierung“ experimentell verwirklichen. Dies gilt auch für Weg B. Entscheidende Syntheseschritte im vorliegenden Fall sind die [8 + 2]-Cycloaddition bzw. eine durch Bortribromid induzierte Aryl-Aryl-Verknüpfung^{4,5)}.

Im ersten Reaktionsschritt ($D_{2h} \rightarrow C_{2v}$) wird *p*-Benzochinon (**1**) mit Anthracen zu 1,4-Triptycendion (**2**) umgesetzt. Letztere Verbindung wird dann in einer [8 + 2]-Cycloaddition mit 8-Methoxyheptafulven (**7**) in das Hydroazulen **8a** übergeführt, das ohne isoliert zu werden durch Dehydrierung in die Methoxyverbindung **9a** bzw. durch Dehydrogenierung und Methanolabspaltung in Triptycenzulenochinon **3** umgewandelt wird⁶⁻⁸⁾. Die Abspaltung der Methoxygruppe in **9** unter Bildung von **3** erfolgt mit Zinn(II)-chlorid. Bringt man Triptycenchinon **3** mit Bortribromid in Dichlormethan zur Reaktion und unterwirft das Reaktionsgemisch anschließend jeweils der Methanolyse, so entsteht in guten Ausbeuten das Bischinon (\pm)-**4** ($C_s \rightarrow C_2$)⁹⁾.

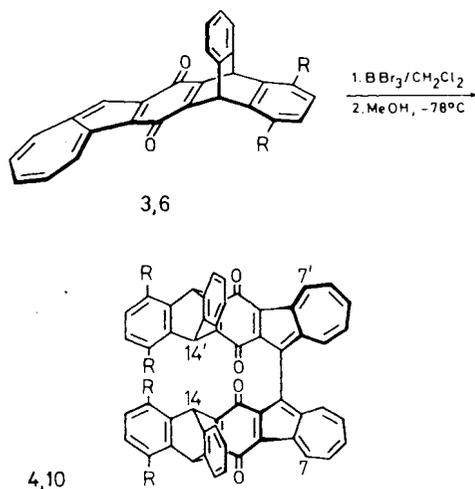
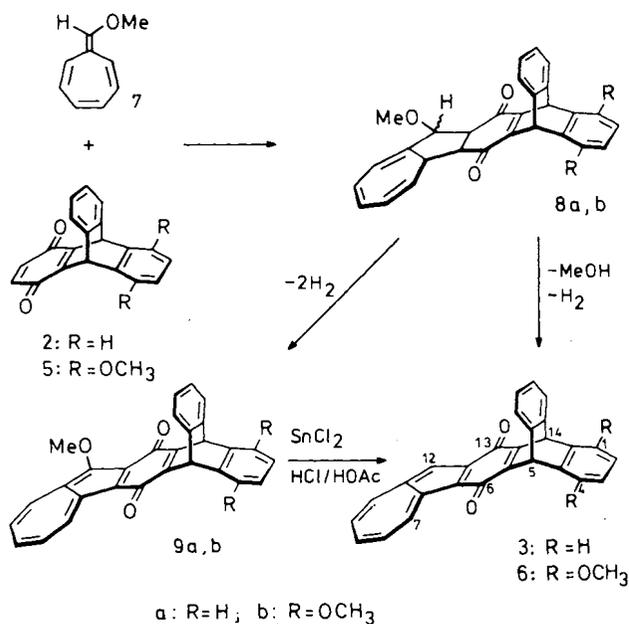
Chiral Electron-Transfer Active Quinones with Triptycene Units: Concept for their Synthesis and Molecular Properties¹⁾

The syntheses of triptycene azulenoquinones **3**, **6**, and **9** from triptycene quinones **2**, **5**, and 8-methoxyheptafulvene **7** by [8 + 2] cycloaddition are described. Reaction of **3** and **6** with tribromoborane leads to biaryl compounds **4** and **10** by C-C coupling. Mechanistic aspects and the stereochemistry of this reaction are discussed. Compounds **4**, **6**, and **10** are chiral, electron-transfer active and show intramolecular interactions due to their structural arrangement. By way of spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical methods physical properties of some compounds are investigated.

Schema 1. Chirale Chinone durch chemische Umwandlung unter Aufhebung der Symmetrie



Die Synthese der Dimethoxyverbindung **6** erfolgt nach einer teilweise abweichenden Route: Triptycendion **5** wird durch die [8 + 2]-Cycloaddition mit **7** in das Azulenoquinon



(Stereoisomerengemische, jeweils nur ein Stereoisomeres gezeichnet)

3, 4: R = H 6, 10: R = OCH₃

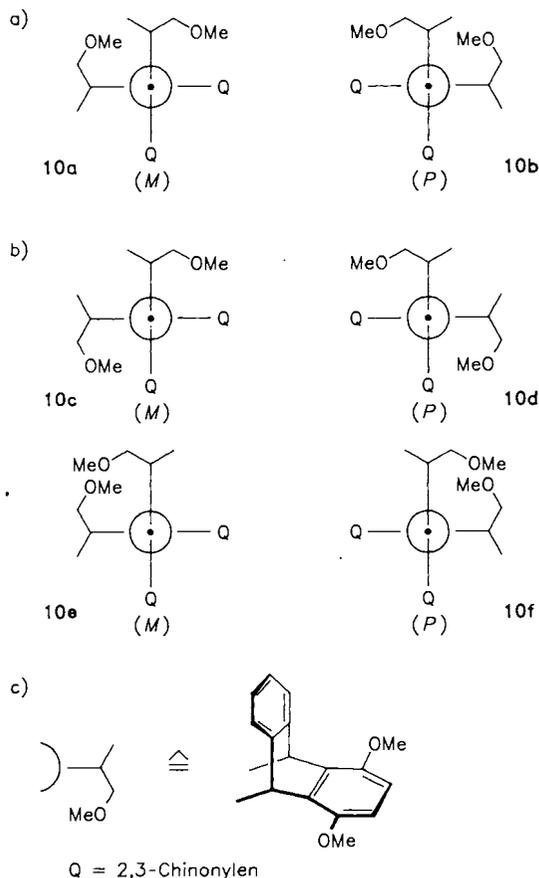
6 umgewandelt. Die sich anschließende Umsetzung von 6 mit Bortribromid/Methanol führt zu einem Gemisch der stereoisomeren Bischinone 10.

Die Chinone 4 und 6 wurden durch HPLC an Cellulose-tris(*p*-chlorphenyl)carbammat bzw. Cellulose-triphenylcarbammat in die Enantiomere aufgetrennt. Diese wurden durch CD-Spektroskopie charakterisiert^{1,5,10,11}. Die Enantiomeren (+)-4 und (-)-4 racemisieren bei Raumtemperatur und in Lösung nicht^{11,12}.

Die Stereochemie der Bildung von 10 aus 6 ist komplex. Einige Angaben können jedoch über die Selektivität der C–C-Verknüpfung gemacht werden. Chinon 6 ist chiral, und da die Rotation um die zentrale C–C-Bindung in 10 blockiert ist, können drei Diastereomere als racemische Gemische gebildet werden. Die Struktur der Stereoisomeren zeigt Schema 2^{13,14}.

Informationen, die die HPLC-Analyse und das ¹H-NMR-Spektrum liefern, ermöglichen weitergehendere Strukturzuweisungen: Das Verhältnis, in dem die Diastereomere entstehen, wird dabei aus dem HPLC-Diagramm (drei Peaks für drei diastereomere Formen) entnommen und aus der Intensität der „inneren“ Brückenkopfprotonen (14-H bzw. 14'-H, drei Signale für drei diastereomere Formen) und der „inneren“ Methoxygruppen (1-OCH₃ bzw. 1'-OCH₃, vier Signale für drei diastereomere Formen) im NMR-Spektrum (Abb. 1)¹⁵. Die Intensitäten der Peaks bzw. Signale (Abb. 1) ergeben dann, daß das Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von 6 mit Bortribromid zu 60% aus den Rotameren 10a/10b (hervorgegangen aus der *meso*-Form) und zu 40% aus den Verbindungen 10c/10d bzw. 10e/10f (hervorgegangen aus den *d,l*-Formen) besteht. Die C–C-Verknüpfung verläuft demnach mit nur geringer Selektivität.

Schema 2. Stereochemische Verhältnisse bei 10; a) Rotamere der *meso*-Form (10a,b), b) Rotamere der *d,l*-Formen (10c–f), c) Erläuterungen



Die beschriebene Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion zu den Bischinonen 4 und 10 war zunächst mechanistisch schwer einzuordnen. Zum Beispiel stellt sich die Frage nach dem eigentlichen Oxidationsmittel. Bortribromid kann es wohl nicht sein¹⁶. Auch gibt es bisher nur wenige Reaktionen, die ähnlicher Art sind; die Umsetzung von Chinon 11 in das Hydrochinon 12 gehört dazu^{17,18}.

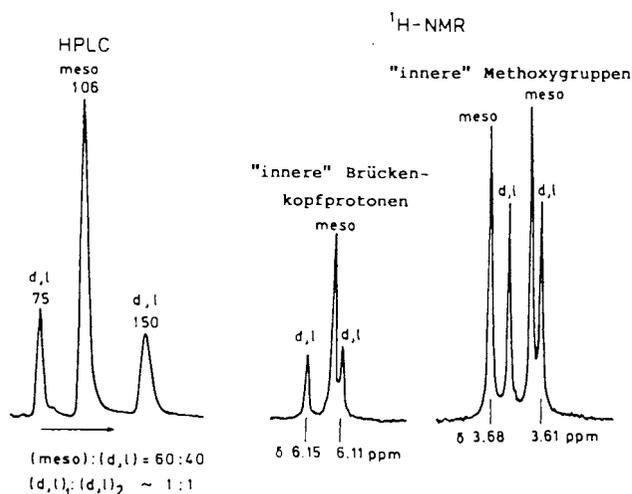
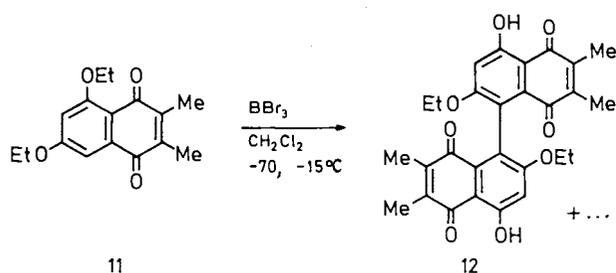
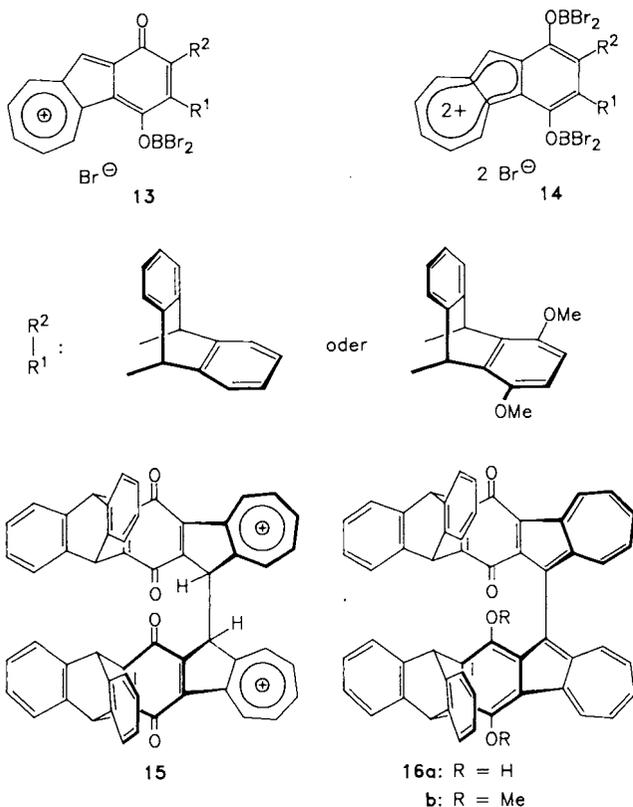


Abb. 1. HPLC-Diagramm und ¹H-NMR-Teilspektrum (250 MHz; CDCl₃) des diastereomeren Gemisches **10**

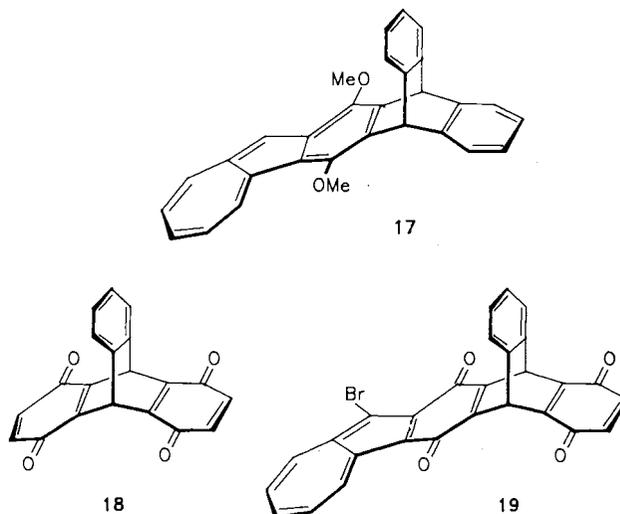


Bortribromid wird sich im ersten Reaktionsschritt entweder an einer der beiden Carbonylgruppen oder an C-12 von **3** bzw. **6** anlagern, wobei der Angriff am Sauerstoff der



Theorie nach begünstigt sein muß^{19,20} und **13** die größte Stabilität aufweisen sollte²¹). Als nächsten Schritt nehmen wir dann die C–C-Verknüpfung unter Bildung des Dikations **15** an. Dieser Reaktionsschritt dürfte ein weiteres Mol Bortribromid erfordern. Allerdings ist das intermediäre Auftreten des Dikations **14** wenig wahrscheinlich. Deprotonierung und anschließende Luftoxidation ergeben das Endprodukt **4**. Bortribromid wirkt demnach als Aktivator mit Lewis-Säurecharakter²²).

Einige Beobachtungen und Experimente, die zu diesem mechanistischen Vorschlag führten, sind im folgenden zusammengefaßt: 1. Die verschiedenen Reaktionsschritte zeichnen sich durch deutliche Farbänderungen aus. Durch Titration einer Lösung von **3** mit einer eingestellten Bortribromidlösung konnten die Molverhältnisse am jeweiligen Farbumschlagspunkt ermittelt werden. Nach Zugabe von einem Moläquivalent Bortribromid schlägt die Farbe von grün nach rot um (Bildung der Anlagerungskomplexe, z. B. **13**). Nach Zugabe eines weiteren Moläquivalentes Bortribromid ist die Lösung gelb (Bildung von **15**?). Bei der Methanolyse der Reaktionslösung ändert sich die Farbe erneut, und man erhält eine dunkelrote Lösung, die dem Chinon-Hydrochinon **16a** zugeordnet werden kann. Bei der Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch durch Kontakt mit Luftsauerstoff grün, d. h. **4** bzw. **10** wird gebildet. 2. Die Dimethoxyverbindung **17**, dargestellt aus **4**, gibt bei der Umsetzung mit Bortribromid und Methanol unter den oben erwähnten Bedingungen keine Kupplungsprodukte. Die Carbonylgruppe des Chinons ist somit als Koordinationsstelle erforderlich, und eine oxidative Dimerisierung wie bei vergleichbaren Hydrochinon-dimethylethern kann ausgeschlossen werden²³). 3. Hydrochinon-Chinon **16a** wird durch die Umsetzung mit Methyljodid unter Phasentransfer-Bedingungen und der damit verbundenen Bildung von **16b** abgefangen²⁴). 4. Einige Ergebnisse, die die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der eingesetzten Lewis-Säure und den Solvolysenbedingungen zeigen, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Mit Triethoxyboran wird keine Reaktion beobachtet, offensichtlich aufgrund der geringeren Lewis-Säurestärke.



Tab. 1. Reaktionen der Azulenochinone mit Lewis-Säuren^{a)}

Edukt	Lewis-Säure	Hydrolyse-reagenz	Kupplungs-produkt (%)	Edukt (%)
6	BBr ₃	MeOH	95	0
3	BBr ₃	MeOH	95	0
3	B(OEt) ₃	H ₂ O	0	100
3	BBr ₃	DMF	45	28
22	BBr ₃	MeOH	0	45
21	BBr ₃	MeOH	0	100

^{a)} Sämtliche Umsetzungen bei -78°C .

Innermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Chinon- und dem Hydrochinon-Strukturteil ist im UV/VIS-Spektrum von **6** nicht auszumachen, dies zeigt ein Vergleich der Spektren von **3** und **6**. Diese Verbindungen verhalten sich also wie die Triptycene **2** und **5**²⁵⁾. Auch können ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren in **4** aus den UV/VIS-Absorptionsspektren nicht abgeleitet werden, wie Abb. 2 zeigt. Dies ist in Übereinstimmung mit der starken Verdrillung.

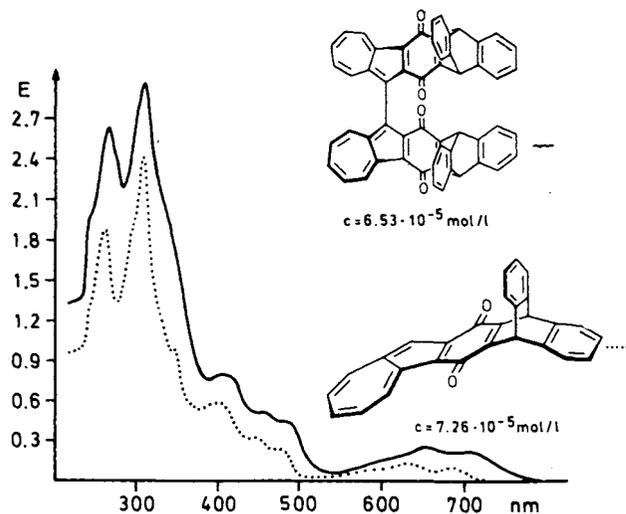


Abb. 2. Vergleich der UV/VIS-Spektren (in Chloroform, 1-cm-Küvette) von **3** und **4**

Abschließend werden einige Angaben über das Elektronentransfer-Verhalten der Verbindungen gemacht. Cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden mit den Verbindungen **2**^{25b)}, **3**, **4**, **5**, **6**, **18**^{25b)} und **19** durchgeführt. Die Potentiale für die reduktiven Prozesse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Chinon **5** mit Methoxysubstituenten im zweiten Arylrest ist – wie an sich zu erwarten – im Vergleich zu Chinon **2** schwerer zu reduzieren. Für **3** und **6** trifft dies hingegen nicht zu. Ein zusätzlicher chinoider Strukturteil führt wie erwartet zu positiveren Reduktionspotentialen (Verbindungen **18** und **19** im Vergleich zu **2** und **3**). Die Potentialdifferenzen für die beiden Übergänge $Q/Q^{\cdot-}$ und $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$ liegen in den gleichen Größenordnungen [$\Delta E = E_{1/2}(\text{Ia}) - E_{1/2}(\text{Ib})$; **4**: $\Delta E = 185$ mV; **18**: $\Delta E = 185$ mV; **19**: $\Delta E = 205$ mV]. Durch ESR-Spektroskopie wurde für das Dianion von Bischinon **18** nachgewiesen, daß dieses eine

Diradikalstruktur hat, mit der Lokalisation jeweils eines Elektrons und einer negativen Ladung in einem Chinonring²⁶⁾. Die gleiche Elektronenverteilung muß demnach auch beim Dianion von **19** vorliegen.

Tab. 2. Cyclovoltammetrie, Halbstenpotentiale und Peakpotentiale ($E_{1/2}$ und E_p in mV vs Ferrocen, gemessen in MeCN/TBAP 0.1 N, scan 250 mV/s)

	Ia	$E_{1/2}$ (I)	Ib	E_p (II) ^{a)}	E_p (II') ^{a)}
2		-845		-2055	-1460
5		-895		-2100	-1440
18	-760		-945	-2300	
3		-1020		-1710	-1590
6		-1000		-1720	-1570
19	-785		-990	-1750	-1590
4	-1015		-1200	-2000	

^{a)} Während die Reduktion (I) zum Radikalanion bzw. Bis-Radikalanion unter den vorliegenden Bedingungen diffusionskontrolliert abläuft, ist die Reduktion zum Dianion (II) durchtrittskontrolliert, wie aus der Peakpotentialdifferenz $E_p(\text{II}') - E_p(\text{II})$ abzulesen ist.

Weitere Informationen über spektroskopische Eigenschaften der bei der Reduktion des Bischinons **4** erhaltenen Spezies wurden durch die UV/VIS-Spektroelektrochemie erhalten. In Abb. 3 ist das CV-Diagramm abgebildet, Abb. 4 zeigt die Absorptionsspektren des Radikalanions und des Dianions von **4**. Die isosbestischen Punkte in Abb. 4 sind mit dem reversiblen ET-Verhalten in Übereinstimmung. Das bei der Reduktion von **4** entstehende Radikalanion hat er-

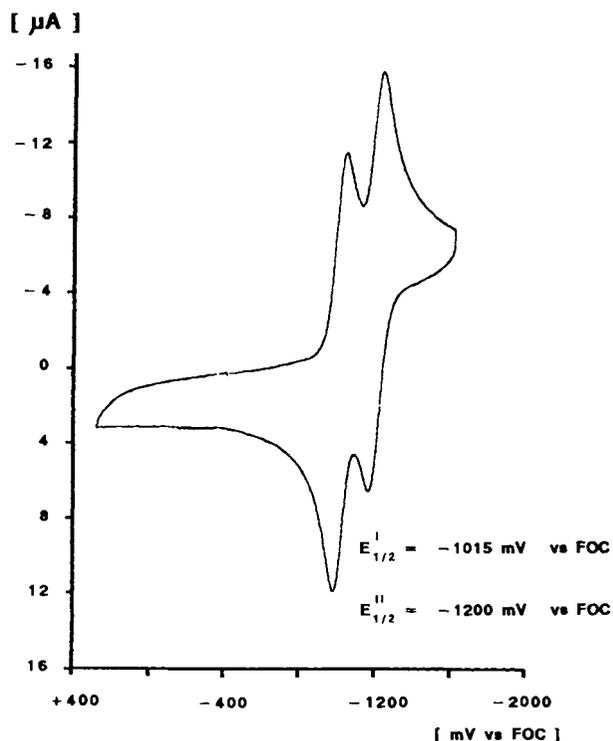


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **4** in Acetonitril/0.1 M TBAHFP. Radikalanion- und Dianionbildung

höhte Absorptionen bei 450 und 740 nm. Es ist anzunehmen, daß im langwelligen Bereich weitere Absorptionen zu finden sind, die mit der jetzt vorhandenen Meßtechnik noch nicht zu erfassen sind. Beim Übergang zum Dianion ($E_{1/2} = -1200$ mV) nehmen die Absorptionsbanden bei 450 und 740 nm weiter zu. Die elektrochemischen und die spektroskopischen Daten von **4** zeigen, daß auch bei **4** das Dianion als Diradikalanion vorliegt.

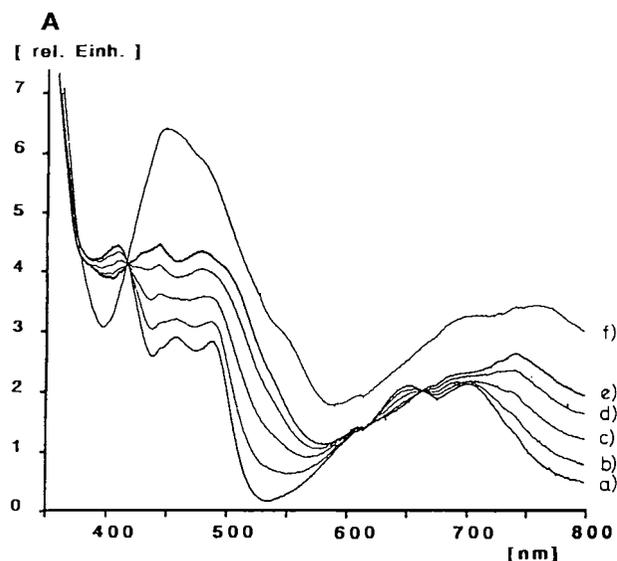
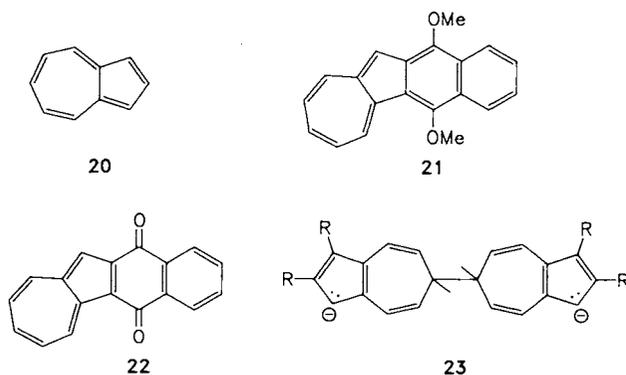
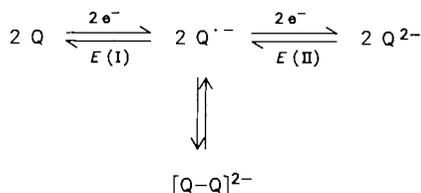


Abb. 4. UV/VIS-Spektroelektrochemie der Reduktion von **4** in DMF/TBAHFP 0.1 M vs Ferrocen; Potentialbereich: a) 0 mV, b) -1000 mV, c) -1070 mV, d) -1120 mV, e) -1170 mV, f) -1420 mV



Schema 3. EC(Elektronentransfer-chemische Reaktion)-Mechanismus bei der Reduktion von Azulenen



Weiter ist festzustellen, daß bei den Chinonen **3**, **4**, **6** und **19** Folgereaktionen (EC-Mechanismus), wie sie bei den Verbindungen **20**²⁷⁾, **21**^{23c,28)} und **22**^{23c,29)} beobachtet und als reversible Bildung der C-C-verknüpften Verbindung

23 erkannt wurden (Schema 4), durch Cyclovoltammetrie nicht nachweisbar sind. Die Substituenten am chinoiden Strukturteil in den Acenazulendionen üben einen signifikanten Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes $2 Q^{\cdot -} \rightleftharpoons [Q-Q]^{2-}$ aus²⁷⁾.

Die elektrochemische Oxidation von **4** in Dichlormethan/TBAHFP erfolgt ebenfalls in zwei Stufen, die wiederum reversibel sind. Die Halbstufenpotentiale liegen bei +875 und +1100 mV vs Ferrocen. Aus der Lage dieser Potentialstufen folgt, daß im ersten Schritt das Radikalkation eines Azulenteiles in **4** und im zweiten Schritt das Radikalkation des zweiten Azulenteils gebildet wird³⁰⁾.

Die HPLC-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. E. Eibler durchgeführt. Spektroskopische und analytische Messungen erfolgten teilweise durch die Zentrale Analytik der Universität Regensburg: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse). Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die finanzielle Förderung, die es ermöglichte, die elektrochemischen Untersuchungen durchzuführen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi SMP 20 nach Dr. Tottoli und Kupferblock. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker-Physik WM 250, TMS als interner Standard. — Elektronenspektren (UV/VIS): Shimadzu Spectronic UV 210 A, Beckman Acta M VI. — Massenspektren: Varian MAT CH-5, Varian MAT 311 A. — Cyclovoltammetrie: Amel-568, Funktionsgenerator und Amel-553-Potentiostat. Die ungeteilte Meßzelle war mit einer Pt-Scheibenelektrode (∅ 3 mm), einer Ag/AgCl-Quasireferenzelektrode und einer Pt-Spirale als Gegenelektrode bestückt. Als Leitsalze kamen Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) zum Einsatz. Die Eichung der Quasireferenzelektrode wurde nach jeder Messung mit Ferrocen (FOC) durchgeführt³¹⁾. — UV/VIS-Spektroelektrochemie: Apparative Angaben siehe Lit.^{23b,c)}. — Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien, Fa. Merck 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm. — Säulenchromatographie: Kieselgel 63–200 µm, Fa. Woelm bzw. F 60, Fa. Merck. — HPLC-Analyse: siehe Tab. 3.

Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel für die präparativen Arbeiten wurde nach den üblichen Verfahren³²⁾ durchgeführt. Bei Arbeiten unter Luftausschluß wurden die Lösungsmittel mit nachgereinigtem Stickstoff gesättigt. — PE: Petrolether (40–60°C).

Es erfordert große Mühen, die hier beschriebenen Chinone analysenrein zu bekommen. In den meisten Fällen blieb Lösungsmittel eingeschlossen. Sämtliche Strukturzuordnungen wurden jedoch spektroskopisch abgesichert.

Die Darstellung von Triptycen **2** erfolgt nach Lit.^{25c)}, **5** und **18** wurden ausgehend von Chinizarin hergestellt^{25b,33)}. Die Syntheseverfahren wurden teilweise modifiziert um höhere Ausbeuten zu erzielen⁵⁾. Synthesebeschreibung für 8-Methoxyheptafulven (**7**) in Lit.³⁴⁾.

[8 + 2]-Cycloaddition von 1,4-Triptycendionen mit 8-Methoxyheptafulven (**7**); allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von **7** in wasserfreiem Dichlormethan wird unter Stickstoff die Dichlormethanlösung des Chinons gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Farbumschlag von rot nach grün oder braun auftritt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer

entfernt. Der Rückstand wird zur Abtrennung von nichtumgesetztem Chinon mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

5,14-Dihydro-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen-6,13-dion (3) und 5,14-Dihydro-12-methoxy-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen-6,13-dion (9a): Einwaagen: 3.84 g (28.7 mmol) **7** in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan und 16.3 g (57.4 mmol) **2** in 350 ml wasserfreiem Dichlormethan. Reaktionszeit 5 d. Zur Analyse wurde eine kleine Menge **9a** durch SC (CH₂Cl₂/Kieselgel) isoliert. Umkristallisation aus Toluol ergibt **9a** als dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 260°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3020, 2980, 2920, 1645, 1595, 1500, 1460, 1420, 1370, 1250, 750, 740. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.19 (s; 3H, OMe), 5.98 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.04 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 7.00–7.12 (m; 5H, 2-, 3-, 10-, 18-, 19-H), 7.25 (t, *J* = 9.5 Hz; 1H, 8-H), 7.41–7.52 (m; 5H, 1-, 4-, 9-, 17-, 20-H), 8.38 (dd, *J* = 9.3, 1.1 Hz; 1H, 11-H), 9.44 (dd, *J* = 9.5, 0.7 Hz; 1H, 7-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 414 (100, M⁺), 399 (29, M⁺ – CH₃, M⁺ 384.5), 78 (21). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 316 nm (4.4), 354 (s, 4.1), 420 (3.0), 504 (3.7), 703 (3.3).

C₂₉H₁₈O₃ (414.5) Ber. C 84.04 H 4.38 Gef. C 84.99 H 4.21
Ber. 414.12570 Gef. 414.12560 (MS)

Das Gemisch aus **3** und **9a** läßt sich durch reduktive Methanolabspaltung in **3** überführen⁸⁾, Rohausb. 3.3 g (31%, bez. auf **7**). Nach Chromatographie (CH₂Cl₂/Kieselgel) und Umkristallisation aus Toluol erhält man 1.5 g **3** (14%, bez. auf **7**) vom Schmp. 338°C. — IR (KBr): 3070 cm⁻¹, 3020, 1645, 1620, 1595, 1580, 1455, 1425, 1340, 1295, 1195, 1185, 975, 745. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.98 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.05 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 7.01–7.07 (m; 4H, 2-, 3-, 18-, 19-H), 7.21 (t, *J* = 9.8 Hz; 1H, 8-H), 7.42–7.51 (m; 6H, 1-, 4-, 10-, 12-, 17-, 20-H), 7.56 (tt, *J* = 9.8, 1.2 Hz; 1H, 9-H), 8.37 (d, *J* = 9.0 Hz; 1H, 11-H), 9.52 (dd, *J* = 9.8, 1.2 Hz; 1H, 7-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 384 (100, M⁺); 192 (6, M²⁺), 178 (75), 154 (42). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 307 nm (4.5), 346 (4.1), 404 (3.9), 450 (3.7), 481 (3.5), 634 (3.1), 686 (3.2).

C₂₈H₁₆O₂ (384.4) Ber. C 87.47 H 4.20
Gef. C 87.37 H 4.47

5,14-Dihydro-1,4-dimethoxy-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen-6,13-dion (6) und 5,14-Dihydro-1,4,12-trimethoxy-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen-6,13-dion (9b): Eingesetzte Mengen: 2.70 g (20.1 mmol) **7** in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan und 13.9 g (40.4 mmol) **5** in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan. Reaktionszeit 4 d. Für die Analytik wurde eine kleine Menge **9b** isoliert (Chromatographie mit CH₂Cl₂/Kieselgel und Umkristallisation aus Toluol). — IR (KBr): 3010 cm⁻¹, 2940, 2840, 1640, 1590, 1500, 1460, 1420, 1370, 1260, 1070, 790. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.82 (s; 3H, OMe), 3.83 (s; 3H, OMe), 4.21 (s; 3H, OMe), 6.42 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.48 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.54 (s; 2H, 2-, 3-H), 6.98–7.02 (m; 2H, 18-, 19-H), 7.23 (t, *J* = 9.8 Hz; 1H, 8-H), 7.31 (t, *J* = 9.8 Hz; 1H, 10-H), 7.47–7.52 (m; 2H, 17-, 20-H), 7.57 (tt, *J* = 9.8, 1.0 Hz; 1H, 9-H), 8.45 (dd, *J* = 9.3, 1.0 Hz; 1H, 11-H), 9.54 (dd, *J* = 9.6, 1.0 Hz; 1H, 7-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 474 (100, M⁺), 459 (26, M⁺ – CH₃), 444 (8, M⁺ – 2 CH₃), 431 (9), 237 (10, M²⁺). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 317 nm (4.4), 356 (s, 4.1), 419 (3.8), 480 (3.7), 500 (3.7), 696 (3.2).

C₃₁H₂₂O₅ (474.5) Ber. C 78.47 H 4.67 Gef. C 78.95 H 5.29
Ber. 474.14812 Gef. 474.14673 (MS)

Das Gemisch aus **6** und **9b** läßt sich durch reduktive Methanolabspaltung⁸⁾ in **6** überführen (Rohausb. 2.9 g, 33%, bez. auf **7**). Nach Chromatographie (CH₂Cl₂/Kieselgel) und Umkristallisation aus Toluol erhält man 1.14 g **6** (13%, bez. auf **7**) mit Schmp. 342°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2995, 2825, 1640, 1625, 1600, 1580,

1490, 1450, 1415, 1350, 1330, 1255, 1190, 1070, 795, 745. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.83 (s; 3H, OMe), 3.84 (s; 3H, OMe), 6.42 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.50 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.55 (s; 2H, 2-, 3-H), 6.98–7.05 (m; 2H, 18-, 19-H), 7.40 (t, *J* = 9.9 Hz; 1H, 8-H), 7.49–7.56 (m; 3H, 10-, 17-, 20-H), 7.61 (s; 1H, 12-H), 7.78 (tt, *J* = 9.9, 1.3 Hz; 1H, 9-H), 8.47 (dd, *J* = 9.6, 1.3 Hz; 1H, 11-H), 9.66 (dd, *J* = 9.9, 1.3 Hz; 1H, 7-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 444 (100, M⁺), 429 (23, M⁺ – CH₃), 414 (12, M⁺ – 2 CH₃), 154 (38). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 308 nm (4.5), 347 (4.1), 402 (3.9), 450 (3.7), 480 (3.5), 596 (3.2), 634 (3.3), 687 (3.2).

C₃₀H₂₀O₄ (444.5) Ber. C 81.07 H 4.54
Gef. C 80.60 H 4.77

5,5',14,14'-Tetrahydro-12,12'-bi(5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen)-6,6',13,13'-tetron (4): Zur Lösung von 97 mg (0.25 mmol) **3** in 40 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden bei –78°C unter Stickstoff 0.2 ml Bortribromid gegeben, wobei die Farbe der Lösung von grün über rot nach gelb umschlägt. Nach 5 h Rühren bei –78°C hydrolysiert man mit 10 ml Methanol und erwärmt die rote Lösung langsam auf Raumtemp. Nach Ausschütteln mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser (Farbumschlag von rot nach grün) wird die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit CH₂Cl₂ an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 91 mg (94%) **4** vom Schmp. >440°C (aus CH₂Cl₂/PE). — IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 1635, 1610, 1590, 1570, 1410. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.66 (s; 2H, 14-, 14'-H), 6.09 (s; 2H, 5-, 5'-H), 6.96–7.07 (m; 8H, 2-, 2'-, 3-, 3'-, 18-, 18'-, 19-, 19'-H), 7.22–7.34 (m; 6H, 1-, 1'-, 10-, 10'-, 20-, 20'-H), 7.48 bis 7.52 (m; 4H, 4-, 4'-, 17-, 17'-H), 7.69 (t, *J* = 9.8 Hz; 2H, 8-, 8'-H), 7.85 (tt, *J* = 9.8, 0.8 Hz; 2H, 9-, 9'-H), 7.88 (dd, *J* = 9.5, 0.9 Hz; 2H, 11-, 11'-H), 9.89 (dd, *J* = 9.9, 0.8 Hz; 2H, 7-, 7'-H). — MS (FD): *m/z* = 766 (M⁺). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 277 nm (4.6), 312 (4.7), 346 (s, 4.5), 416 (4.1), 456 (3.9), 490 (3.9), 611 (s, 3.5), 658 (3.7), 701 (3.6).

C₅₆H₃₀O₄ (766.9) Ber. C 87.71 H 3.94
Gef. C 82.63 H 3.85
(Lösungsmiteileinschluß!)

Umsetzung von **6** mit BBr₃: 200 mg (0.45 mmol) **6** werden in 100 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ mit 0.2 ml (2.10 mmol) Bortribromid umgesetzt. Reaktionsdurchführung und -aufarbeitung wie bei der Darstellung von **4** beschrieben. Ausb. 190 mg (98%) **10** vom Schmp. ≈440°C (CH₂Cl₂/PE). Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes konnte mit Hilfe des ¹H-NMR Spektrums und analytischer HPLC-Trennung ermittelt werden. HPLC-Diagramm des Diastereomergemisches aus **10a, b** („*meso*“), **10c–f** („*d,l*““) (siehe Abb. 1).

Tab. 3. HPLC-Analytik von **10**^{a)}

Verbindung 10	Retentionszeit (min × 10)	Anteil (%)
<i>d,l</i>	75	15.7
<i>meso</i>	106	63.2
<i>d,l</i>	150	20.0

^{a)} Säule: 25 × 0.4 cm Si-60 „Microsorb“, 5μ; Laufmittel Hexan/2-Propanol (95:5); Fluß 4 ml/min; Einwaage: 2.3 mg wurden in 1.5 ml CH₂Cl₂ gelöst; die Lösung wurde eingespritzt.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3000, 2960, 2830, 1640, 1620, 1600, 1580, 1490, 1460, 1440, 1410, 1250, 1180, 1100, 1060, 1015, 790. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.61 (s; 1-, 1'-OMe, „*d,l*“), 3.62 (s; 1-, 1'-OMe, „*meso*“), 3.65 (s; 1-, 1'-OMe, „*d,l*“), 3.68 (s; 1-, 1'-OMe,

„meso“), 3.84 (s; 4-, 4'-OMe), 3.85 (s; 2 4-, 4'-OMe), 3.86 (s; 4-, 4'-OMe), 6.11 (s; 2H, 14-, 14'-H, „d,l“), 6.12 (s; 2H, 14-, 14'-H, „meso“), 6.15 (s; 2H, 14-, 14'-H, „d,l“); der Aromatenteil wurde nicht ausgewertet. — MS (FD): m/z = 886 (M^+). — UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 307 nm (4.7), 412 (4.1), 454 (4.0), 484 (3.9), 659 (3.7), 710 (3.6).

5,14-Dihydro-6,13-dimethoxy-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen (17): Zur Lösung von 300 mg (0.78 mmol) **3** in 50 ml Dichlormethan werden 400 mg Natriumdithionit in 20 ml Wasser und 280 mg Adogen 464 (Merck) gegeben. Nach 30 min Rühren werden 200 mg NaOH in 20 ml Wasser und 0.50 ml Methyljodid zugegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Durch SC (Dichlormethan/Kieselgel) erhält man 155 mg (48%) **17**. — IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3010, 2980, 2820, 1610, 1595, 1480, 1445, 1380, 1290, 1280, 1270, 1030, 730. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 4.04 (s; 6H, OMe), 5.98 (s; 2H, 5-, 14-H), 6.67–7.52 (m; 12H), 7.67 (d, J = 10.0 Hz; 1H, 7-H), 8.70 (d, J = 8.0 Hz; 11-H).

Umsetzung von **17** mit Bortribromid: 228 mg (0.55 mmol) **17** werden in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 analog **3** mit 0.5 ml Bortribromid umgesetzt. Neben geringen Mengen von Etherspaltungsprodukten werden nach Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel 103 mg **17** rückisoliert. Dimerisierungsprodukte wurden nicht beobachtet.

Phasentransfer-katalysierte Alkylierung der Hydrochinonzwischenstufe bei der Umsetzung von **3** mit Bortribromid: Die Lösung von 150 mg (0.39 mmol) **3** in 150 ml wasserfreiem, stickstoffgesättigtem Dichlormethan wird bei -78°C mit 4 ml Bortribromid versetzt. Nach 12 h Rühren bei dieser Temp. werden 30 ml stickstoffgesättigtes Wasser, 0.3 ml Adogen 464 (Merck) und 10 ml Methyljodid zugegeben. Nach 12 h Rühren wird die organische Phase von der wäßrigen getrennt, mit verd. HCl und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Chromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel erhält man 50 mg (34%) **4** und im Gemisch mit anderen Alkylierungsprodukten 51 mg (33%) **16b**, das massenspektrometrisch nachgewiesen wird. — MS (FD): m/z (%) = 766 (M^+ , 9), 796 (M^+ , 56).

Umsetzung von **3** mit Borsäure-triethylester: 70 mg (0.18 mmol) **3** werden unter Stickstoff in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst. Bei -78°C wird mit 1 ml Borsäure-triethylester versetzt. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase und Trocknen mit Na_2SO_4 ist mit DC und $^1\text{H-NMR}$ nur **3** nachweisbar.

12-Brom-5,14-dihydro-5,14-o-benzoazulenol[1,2-b]anthracen-1,4,6,13-tetron (19): Zur siedenden Lösung von 163 mg (0.37 mmol) **6** in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan werden 0.2 ml Bortribromid gegeben (Sauerstoffatmosphäre). Das Reaktionsgemisch wird nach 1.5 h Erhitzen unter Rückfluß auf $0-5^\circ\text{C}$ abgekühlt, mit 2 ml Methanol versetzt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wird in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan suspendiert, die Suspension mit 320 mg Pyridinium-chlorochromat versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird filtriert und mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 50 mg (28%) dunkelgrüne Kristalle von **19**. — IR (KBr): 3070 cm^{-1} , 2960, 1655, 1580, 1460, 1420. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.36 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.39 (s; 1H, 5-H oder 14-H), 6.69 (s; 2H, 2-, 3-H), 7.04–7.12 (m; 2H, 18-, 19-H), 7.50–7.65 (m; 4H, 8-, 10-, 17-, 20-H), 7.90 (t, J = 9.5 Hz; 9-H), 8.64 (d, J = 9.5 Hz; 1H, 11-H), 9.58 (d, J = 9.9 Hz; 1H, 7-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 494 (21, M^+ mit ^{81}Br), 492 (19, M^+ mit ^{79}Br), 429 (10), 355 (13), 344 (60), 329 (13), 314 (49), 286 (33), 221 (18), 163 (100), 149 (36). — UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 314 nm (4.3), 396 (3.7), 463 (3.6), 494 (3.5), 663 (3.3), 715 (3.1).

CAS-Registry-Nummern

2: 3519-82-2 / 3: 105878-67-9 / (+)-4: 105878-64-6 / (-)-4: 105878-65-7 / 5: 69180-09-2 / 6: 116026-73-4 / 7: 71133-64-7 / 9a: 116026-74-5 / 9b: 116026-72-3 / 10a, b: 116126-36-4 / 10c, d: 116179-30-7 / 10e, f: 116126-37-5 / 16b: 116026-75-6 / 17: 116026-76-7 / 18: 69203-80-1 / 19: 116026-77-8 / 21: 89398-67-4 / 22: 76319-75-0 / BBr₃: 10294-33-4 / B(OEt)₃: 150-46-9

- ¹⁾ Kurzmitteilung: J. Daub, L. Jakob, J. Salbeck, Y. Okamoto, *Chimia* **39** (1985) 393.
- ²⁾ K. Mislów, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3319.
- ³⁾ Übersicht: The Chemistry of the Quinoid Compounds in *The Chemistry of Functional Groups* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 1/2, Wiley, New York 1974.
- ⁴⁾ Die Diels-Alder Reaktion mit entsprechend substituierten Dienophilen ist eine weitere Methode für die systematische Symmetrieminderung.
- ⁵⁾ Auszüge aus L. Jakob, *Dissertation*. Universität Regensburg, 1985.
- ⁶⁾ J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1836.
- ⁷⁾ J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52.
- ⁸⁾ ^{8a)} J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2408. — ^{8b)} J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1836.
- ⁹⁾ Es wurden auch Versuche unternommen, die Kupplungsreaktion enantioselektiv zu führen. Bei der Umsetzung von **3** mit Bortribromid und der Verwendung von (–)-Menthol als Solvolysereagenz (anstatt Methanol) wurde ein Enantiomerenüberschuß von $\alpha = 18\%$ bei einer chemischen Ausbeute von 79% erhalten. Die Enantiomerenanalytik erfolgte mit (–)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol als Auxiliär und $^1\text{H-NMR}$ (Sonden 7-H, 7'-H in **4**)⁵¹.
- ¹⁰⁾ Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5357.
- ¹¹⁾ Wir danken Prof. Y. Okamoto, Osaka University, Toyonaka (Japan), für diese Untersuchungen.
- ¹²⁾ Über Elektronentransfer-Eigenschaften vergleichbarer chiraler Bischinone: ^{12a)} J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 291. — ^{12b)} J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *Dechema Monographien*, im Druck.
- ¹³⁾ Das Entstehen der Stereoisomeren ergibt sich formal wie folgt: a) die „symmetrische“ C–C-Verknüpfung entspricht in der ekliptischen Anordnung einer meso-Form. Durch Verdrehung entstehen dann die beiden Enantiomeren. b) Die räumlich andere, „unsymmetrische“ C–C-Verknüpfung führt in der ekliptischen Anordnung zur d- bzw. l-Form; die Enantiomeren entstehen wiederum durch Rotation in verschiedene Richtung. Der Gebrauch der Bezeichnung meso bzw. d,l bezieht sich stets auf die entsprechende instabile ekliptische Anordnung.
- ¹⁴⁾ Über die P/M-Nomenklatur: G. Krow, *Top. Stereochem.* **5** (1970) 31.
- ¹⁵⁾ Die Signale der Protonen „innerhalb“ der Dimerenmoleküle sind im allgemeinen Hochfeld-verschoben im Vergleich zu den Protonen „außerhalb“. Erstere eignen sich besser als Sonden für die analytischen Untersuchungen.
- ¹⁶⁾ Über Eigenschaften und die Verwendung von Bortribromid: ^{16a)} M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249. — ^{16b)} Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Boron Compounds*, 2. Supplement, 8. Aufl., Band 2, S. 125, Springer Verlag, Berlin 1982, und dort gemachte weitere Angaben.
- ¹⁷⁾ H. J. Banks, D. W. Cameron, M. J. Crossley, E. L. Samuel, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 2247.
- ¹⁸⁾ Vergleiche auch M. E. Garst, J. D. Frazier, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 446.
- ¹⁹⁾ HSAB-Theorie: R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg 1977.
- ²⁰⁾ Über die Koordination von Bortribromid am Carbonylsauerstoff: ^{20a)} I. Pikulik, R. F. Childs, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 1818. — ^{20b)} G. S. Giam, W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2397. — ^{20d)} P. N. Gates, E. J. McLaughlan, E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 1445.
- ²¹⁾ Vgl. z. B. die Protonierung strukturell vergleichbarer Azulene: ^{21a)} D. Meuche, D. Dreyer, K. Hafner, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 1178. — ^{21b)} I. Tafcenko, Y. N. Porshnev,

- I. N. Polyakova, B. G. Gerasimov, M. I. Cherkashin, K. M. Dyamaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **273** (1983) 899 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 174186p].
- ²²⁾ Bei der Umsetzung von **22** mit Trifluorsulfonsäureanhydrid wurde ebenfalls Kupplung am Fünfringkohlenstoff gefunden. G. Maas, persönliche Mitteilung. Wir danken Prof. G. Maas, Universität Kaiserslautern, für diesen Hinweis.
- ²³⁾ ^{23a)} J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* **96** (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 314. — ^{23b)} J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1747. — ^{23c)} J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien*, im Druck.
- ²⁴⁾ U. Seitz, J. Daub, *Synthesis* **1986**, 686.
- ²⁵⁾ ^{25a)} I. Murata, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 323. — ^{25b)} H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 720. — ^{25c)} S. Inagaki, K. Yamamura, K. Nakasuji, T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2093; K. Yamamura, K. Nakasuji, I. Murata, S. Inagaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 396.
- ²⁶⁾ G. A. Russell, N. K. Suleman, H. Iwamura, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1560.
- ²⁷⁾ ^{27a)} J. Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1988. — ^{27b)} U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.
- ²⁸⁾ J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **39** (1985) 360.
- ²⁹⁾ M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **93** (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 198.
- ³⁰⁾ Über ESR-Untersuchungen von Triptycen-Radikalkationen, siehe H. Quast, H.-L. Fuchsbauer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1016.
- ³¹⁾ G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 461.
- ³²⁾ *Organikum*, 14. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- ³³⁾ Vgl. auch Lit.²⁹⁾.
- ³⁴⁾ W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1777.

[144/88]