

228–231°. Dieser lieferte, aus Wasser kristallisiert, *trans*-Hexahydrophthalsäure vom ungefähren Äquivalentgewicht 90 als farblose Prismen, Smp. 230–231°. Misch-Smp. mit authentischer *trans*-Hexahydrophthalsäure⁹⁾: 228–230°.

$C_8H_{12}O_4$ (172,18) Ber. C 55,81 H 7,02% Gef. C 56,16 H 6,84%

Hydrierung von trans-1,2-Divinylcyclohexan (4). Das Dien (4) wurde in Feinsprit über Platin hydriert, wobei es 2,02 Moläquivalente Wasserstoff aufnahm. Die Lösung wurde filtriert und zwischen Pentan und Wasser verteilt. Die organische Phase lieferte nach dem Eindampfen *trans-1,2-Diäthylcyclohexan* als farbloses, gas-chromatographisch einheitliches Öl. $n_D^{21} = 1,4450$. IR.-Spektrum (Film): Banden bei 6,82 μ δ (C–H) aliphatisch; 6,90 μ δ (C–H) Cyclohexan; 7,24 μ δ (C–H) Methyl.

$C_{10}H_{20}$ (140,26) Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,84 H 14,57%

SUMMARY

The products isolated from the HOFMANN degradation of *trans* and *cis* 1,6-bis-trimethylammonio-cyclodecane (1a) depend on the reaction temperature. When carried out below 100° or when WITTIG's low-temperature modification, *i.e.* with KNH_2 in liquid ammonia, is employed, cyclodeca-1,5- and -1,6-dienes are formed almost exclusively, as shown by their hydrogenation to cyclodecane. When heated above 70° cyclodeca-1,5-diene (2) undergoes valency isomerisation to 1,2-divinylcyclohexane (4). This compound is obtained directly in ca. 45% yield besides 46% of non-isomerisable cyclodeca-1,5- and -1,6-dienes when the HOFMANN elimination is carried out at 120–150°. In addition, ca. 9% of octalines are formed by a transannular elimination reaction. The COPE elimination reaction of the bis-N-oxide of *trans* and *cis* 1,6-bis-dimethylamino-cyclodecane (1c) at 120–150° affords a similar mixture of products containing ca. 43% of 1,2-divinylcyclohexane. The ease with which cyclodeca-1,5-diene undergoes valency isomerisation is attributed to the concomitant relief of strain and to the proximity of carbon atoms 1 and 6 in the *trans/trans* isomer.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

52. Herstellung von Anthrachinonderivaten aus dem DIELS-ALDER-Addukt von 1,4-Naphtochinon und 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien

von P. Kniel

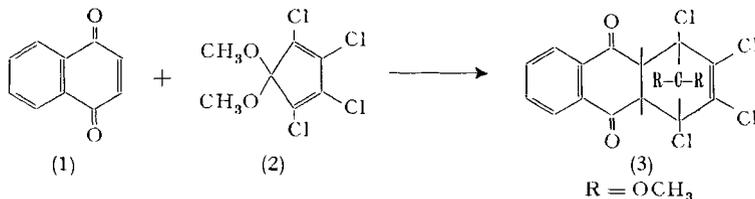
(12. I. 63)

Durch DIELS-ALDER-Synthese und anschliessende Dehydrierung der Addukte wurden bisher aus 1,4-Naphtochinon und halogenierten 1,3-Dienen vorwiegend in β -Stellung kernhalogenierte Anthrachinonderivate hergestellt. So entsteht zum Beispiel aus 1,4-Naphtochinon und 2-Chlorbutadien das Addukt 2-Chlor-1,4,4a,9a-tetrahydroanthrachinon, welches bei der Dehydrierung 2-Chloranthrachinon liefert¹⁾. 1-Chloranthrachinon ist auf diesem Weg nicht erhältlich, weil zwischen 1,4-Naphtochinon und 1-Chlorbutadien keine Reaktion eintritt²⁾.

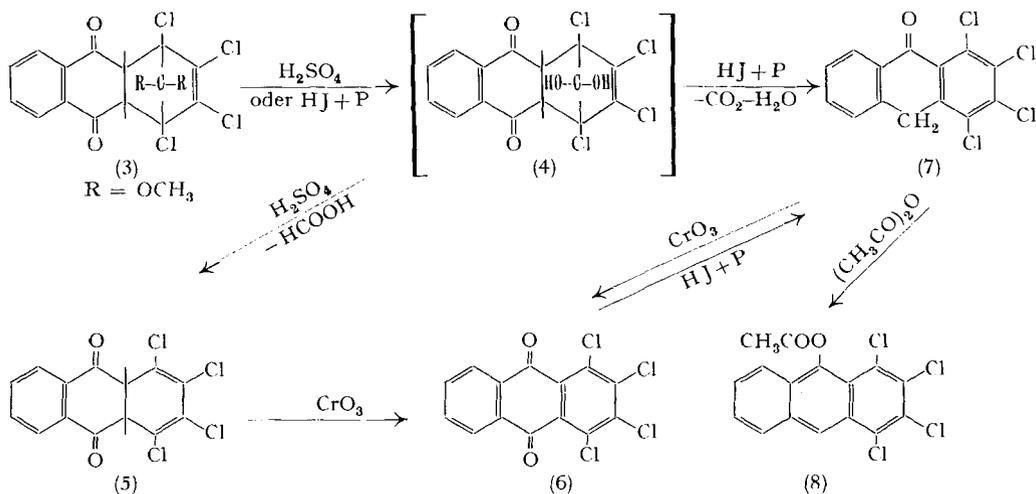
¹⁾ W. H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A. M. COLLINS & J. E. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. 53, 4206 (1931).

²⁾ D. D. COFFMAN & W. H. CAROTHERS, J. Amer. chem. Soc. 55, 2043 (1933).

Es wurde nun versucht, aus DIELS-ALDER-Addukten von 1,4-Naphtochinon und halogenierten, cyclischen 1,3-Dienen zu α -chlorierten Anthrachinonderivaten zu gelangen. Zuerst wurde als Dienkomponente das im Handel erhältliche Hexachlorcyclopentadien verwendet. Da sich dieses mit 1,4-Naphtochinon nur mit einer Ausbeute von 53% zum DIELS-ALDER-Addukt umsetzen lässt³⁾, untersuchte man weitere 1,3-



Diene. Dabei erwies sich das aus Hexachlorcyclopentadien durch Einwirkung von Kaliummethylat leicht zugängliche 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (2)⁴⁾ als besonders geeignet. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen 1,4-Naphtochinon (1) und (2) entstand in über 88-proz. Ausbeute das neue DIELS-ALDER-Addukt (3)⁵⁾. Es schmilzt bei 232–233°, während das Hexachlorcyclopentadien-1,4-naphtochinon-Addukt einen Schmelzpunkt von 118–120° besitzt. DIELS-ALDER-Addukte zersetzen sich im allgemeinen oberhalb ihrer Schmelzpunkte⁶⁾. Derjenige der neuen



Verbindung (3) liegt mit 232–233° relativ hoch. Dies gestattet, innerhalb eines eher grossen Temperaturintervalles Reaktionen am Addukt (3) auszuführen, ohne dass mit dessen Zersetzung gerechnet werden muss.

Beim Versuch, das Addukt (3) durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in die entsprechende Carbonylverbindung bzw. das Ketonhydrat (4) überzuführen⁷⁾,

³⁾ R. E. LIDOV, J. HYMAN & E. SEGEL (VELSICOL CORPORATION), US. Pat. 2584139, 5.2.1952.

⁴⁾ J. S. NEWCOMER & E. T. MCBEE, J. Amer. chem. Soc. 71, 948 (1949).

⁵⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Belg. P. 614313, 23.8.1962.

⁶⁾ O. DIELS & K. ALDER, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 555 (1929).

⁷⁾ E. T. MCBEE, W. R. DIVELEY & J. E. BURCH, J. Amer. chem. Soc. 77, 385 (1955).

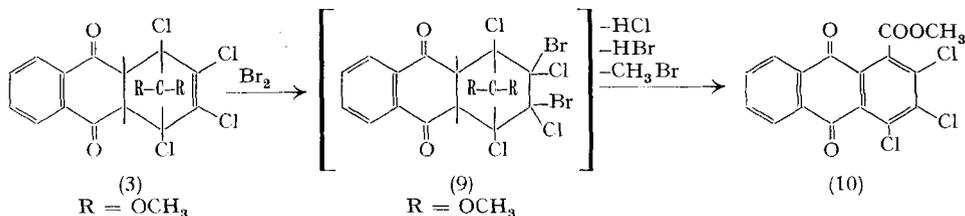
trat unter starkem Aufschäumen Zersetzung ein. Im dabei gebildeten Gas liessen sich Kohlenoxid und Schwefeldioxid nachweisen. Wurde das rohe Zersetzungsprodukt mit Chromtrioxid in Eisessig oxydiert, so erhielt man mit einer Ausbeute von 30% bezogen auf das Addukt (3) 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6). Dessen Identifikation erfolgte durch Vergleich mit der aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid und Benzol hergestellten Verbindung⁸⁾ (Misch-Smp. und IR.-Spektrum).

Die angegebene Bildung von 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6) verläuft vermutlich über das instabile Ketonhydrat (4), aus dem Ameisensäure abgespalten wird, welche ihrerseits unter der Einwirkung von Schwefelsäure in Kohlenoxid und Wasser zerfällt. Das zu 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6) führende Zwischenprodukt wäre in diesem Fall 4a, 9a-Dihydro-1,2,3,4-tetrachloranthrachinon (5).

Versuche zur Spaltung der Methoxygruppen des Adduktes (3) mit Jodwasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von rotem Phosphor führten überraschenderweise mit einer Ausbeute von 75% zur neuen Verbindung 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7)⁹⁾: feine gelbe Nadeln vom Smp. 211–212°.

Bei dieser Reaktion entsteht wahrscheinlich zuerst das instabile Ketonhydrat (4). Dann dürfte die Eliminierung der Brückengruppe erfolgen unter formaler Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser bei gleichzeitig eintretender Aromatisierung.

Dass es sich bei der neuen Verbindung (7) um 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron handelt, beweisen die folgenden Reaktionen: Oxydation von (7) mit Chromtrioxid in Eisessig führte zu 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6). Reduktion von (6) mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von rotem Phosphor lieferte wiederum (7). Dieses – sowohl aus (3) als auch aus (6) hergestellt – gab bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in



Gegenwart von Pyridin 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthranylester (8): hell grünstichig gelbe Nadeln vom Smp. 228–228,5°; starke Enolacetatbande im IR.-Spektrum bei 5,67 μ . Die Identität der miteinander verglichenen Substanzen wurde auf Grund von Mischproben und IR.-Spektren festgestellt. Auch das Protonenresonanzspektrum von (7) ist mit der vorgeschlagenen Struktur gut verträglich (vgl. exper. Teil).

Als man versuchte, Brom an die isolierte Doppelbindung des Adduktes (3) anzulagern, und das Reaktionsprodukt aus Eisessig umkristallisierte, entstand mit einer Ausbeute von 84% unerwarteterweise die neue Verbindung 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (10)¹⁰⁾: gelbe Nadeln vom Smp. 196°. Vermutlich wird bei dieser Reaktion zuerst Brom an die isolierte Doppelbindung des Adduktes (3) angelagert unter Ausbildung des Zwischenproduktes (9). Dann dürfte unter Ringöffnung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Methylhalogenid bei gleich-

⁸⁾ G. KIRCHER, Liebigs Ann. Chem. 238, 338, 344 (1887).

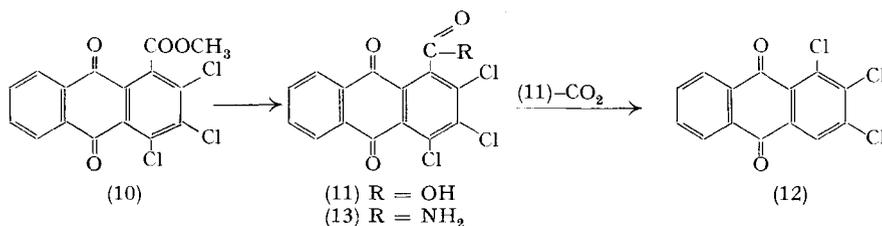
⁹⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Schweiz. Patentanmeldung vom 2. 2. 1962.

¹⁰⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Schweiz. Patentanmeldung vom 2. 2. 1962.

zeitig eintretender Aromatisierung der Molekel die Umwandlung der Ketal- in die Carbomethoxy-Funktion erfolgen.

Die Umwandlung der aus 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (2) stammenden Ketalgruppe in die Carbonsäure-methylestergruppe wurde auch schon von FEICHTINGER & LINDEN¹¹⁾ beobachtet, und zwar bei einer abnorm verlaufenden Diensynthese.

Zum Nachweis, dass es sich bei (10) um 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäuremethylester handelt, dienten folgende Ergebnisse: Elementaranalyse, Molekulargewicht, Verseifungszahl und Reduktionstiter mit Chrom(II)-sulfat stimmen mit der vorgeschlagenen Bruttoformel überein. Das IR.-Spektrum zeigt bei $5,74 \mu$ eine starke Esterbande und bei $5,94 \mu$ eine starke Chinoncarbonylbande und spricht somit für die angenommene Struktur. Die neue Verbindung blieb nach einstündigem Kochen mit Chromtrioxid in Eisessig unverändert. Das lässt auf das Vorliegen eines vollaromatischen Systems (ohne angulären Wasserstoff) schliessen. Durch Verseifung von (10) mit alkoholischer Natronlauge bei Raumtemperatur erhielt man eine Carbonsäure (11), welche nach Überführung ins Säurechlorid und Umsatz desselben mit Methylalkohol wiederum zu (10) führte. Wurde die Carbonsäure (11) in Chinolin



decarboxyliert, so entstand 1,2,3-Trichloranthrachinon (12), das mit authentischem Material¹²⁾ übereinstimmte. Bei der Carbonsäure (11) handelt es sich somit um 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure: gelbe Prismen, Smp. 272–273,5°; 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäureamid (13): blassgelbe Nadeln, Smp. 282–282,5°.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden in einem Apparat nach Dr. M. TOTTOLI mit einem Satz ANSCHÜTZ-Thermometer ermittelt und sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren wurden in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Instrument Mod. 21 aufgenommen.

5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien-1,4-naphthochinon-Addukt (3). 63,2 g 1,4-Naphthochinon (1) (0,4 Mol), 105,6 g 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (2) (0,4 Mol) und 170 ml Trichlorbenzol wurden bei Raumtemperatur vermischt und im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Std. auf 180° erwärmt, wobei die Aufheizgeschwindigkeit nach Erreichen einer Temperatur von 115–120° durch die auftretende Reaktionswärme eine merkliche Beschleunigung erfuhr. Den vollständig gelösten Ansatz liess man zur Kristallisation über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Die weissen Kristalle wurden abgenutzt und mit 150 ml Äthylalkohol gewaschen. Ausbeute: 150 g (88,8%), Smp. 232–233°. Zur Analyse wurde einmal aus Benzol umkristallisiert (Smp. 232–233°).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$	Ber. C 48,37	H 2,87	Cl 33,60	O 15,16	(O)-CH ₃ 7,12%	M.G. 422,11
	Gef. „ 48,22	„ 2,81	„ 33,72	„ 14,96	„ 7,08%	„ 417

1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6). 8,44 g Addukt (3) (0,02 Mol) wurden bei Raumtemperatur in 40 ml chem. reiner 96-proz. H₂SO₄ gelöst und auf 55° erwärmt. Dabei trat unter kräftiger Gas-

¹¹⁾ H. FEICHTINGER & H. LINDEN (RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT), DAS 1087590, 25.8.1960.

¹²⁾ A. A. GOLDBERG, J. chem. Soc. 1937, 1789.

und Schaumentwicklung eine Zersetzungsreaktion ein. Um deren Heftigkeit zu mildern, wurde kurze Zeit auf 45° gekühlt und dann erneut auf 55–58° erwärmt. In dem bei der Zersetzung auftretenden Gas wurden CO¹³) und SO₂¹⁴) nachgewiesen. Die Zersetzung war nach 20 Min. bei 55–58° beendet. Man kühlte auf 20°, trug auf Eis und Wasser aus, nutschte und wusch das graue Produkt mit Wasser neutral. Das feuchte Nutschgut wurde in eine Lösung von 15 g CrO₃, 15 ml Wasser und 180 ml Eisessig eingetragen, 1 Std. unter Rückfluss gekocht, mit etwas Aktivkohle versetzt und klärfiltrierte. Nach dem Erkalten schieden sich 2,1 g (30,3%) lange gelbe Nadeln vom Smp. 191° ab. Eine aus Eisessig umkristallisierte Probe (Smp. 191°) ergab keine Smp.-Depression mit authentischem 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon⁸) und zeigte das gleiche IR.-Spektrum.

C₁₄H₄O₂Cl₄ (346,08) Ber. C 48,59 H 1,17 Cl 40,98% Gef. C 48,39 H 1,06 Cl 41,02%

1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7). 21,1 g Addukt (3) (0,05 Mol), 320 ml Eisessig, 35 ml 57-proz. HJ und 4 g roter P wurden 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Dabei ging das Ausgangsprodukt anfänglich vollständig in Lösung, doch mit der Zeit schieden sich gelbe Kristalle ab. Nach dem Abkühlen filtrierte man, wusch den Niederschlag zuerst mit Eisessig und dann mit Wasser. Zur Entfernung von P-Rückständen wurde das getrocknete Reaktionsprodukt in 400 ml Chloroform heiss gelöst und klärfiltrierte. Ausbeute nach dem Verdampfen des Lösungsmittels: 12,6 g (75,8%), Smp. 210–211°. Zur Analyse wurde einmal aus Benzol umkristallisiert (Smp. 211–212°).

C₁₄H₆OCl₄ Ber. C 50,64 H 1,82 Cl 42,72 O 4,82% M.G. 332,03
Gef. „ 50,63 „ 1,86 „ 42,61 „ 4,86% „ 330

Protonenresonanzspektrum¹⁵) (versuchsweise Zuordnung): Das Signal der CH₂-Gruppe erscheint bei 4,88 ppm. Die 5,6,7-Protonen geben Anlass zu einem Multiplett mit Zentrum bei 8,02 ppm. Das Signal des Protons in Stellung 8 (benachbart zur Carbonylgruppe) tritt bei 8,72 ppm auf. Die Frequenzen sind auf internes Tetramethylsilan als Nullpunkt bezogen, jedoch gegenüber externem Benzol (bei 6,42 ppm angenommen) gemessen.

a) 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6) aus (7). 10 g 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7) wurden in eine Lösung von 10 g CrO₃, 10 ml Wasser und 300 ml Eisessig eingetragen, 1 Std. unter Rückfluss gekocht, mit etwas Aktivkohle versetzt, klärfiltrierte und auskristallisieren gelassen. Ausbeute: 8,85 g (84,9%), Smp. 191°. Eine Probe ergab keine Smp.-Depression mit 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6) und zeigte das gleiche IR.-Spektrum wie dieses.

b) 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7) aus (6). 1 g 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (6), 30 ml Eisessig, 1,7 ml 57-proz. HJ und 0,2 g roter P wurden 1 Std. unter Rückfluss gekocht und dann über Nacht bei Raumtemperatur kristallisieren gelassen. Das filtrierte, mit Eisessig und Wasser gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von P-Rückständen in 50 ml heissem Chloroform gelöst, klärfiltrierte und zur Trockne verdampft. Ausbeute: 0,85 g (88,5%), Smp. 210–211°. Eine einmal aus Benzol umkristallisierte Probe (Smp. 211–212°) zeigte das gleiche IR.-Spektrum wie 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7), mit dem auch keine Smp.-Depression erfolgte.

c) 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthranylacetat (8). 2 g 1,2,3,4-Tetrachlor-9-anthron (7), 10 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid wurden 1 Std. unter Rückfluss gekocht, über Nacht bei Raumtemperatur kristallisieren gelassen, filtrierte, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,04 g (90,5%), Smp. 225–226°. Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert (Smp. 228–228,5°). IR.-Spektrum: Starke Bande bei 5,67 μ (Enolacetat).

C₁₆H₈O₂Cl₄ Ber. C 51,38 H 2,16 Cl 37,91 Acetyl-CH₃ 4,02%
(374,05) Gef. „ 51,14 „ 2,21 „ 37,75 „ 4,13%

2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (10). 84,4 g Addukt (3) (0,2 Mol) wurden in 1040 ml Chloroform durch Erwärmen gelöst. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung gab man 52 ml Brom, verrührte $\frac{1}{4}$ Stunde und erhitzte dann inert 1 Std. auf 61°. Dabei trat schwacher Rückfluss auf. Bromverluste versuchte man durch Verwendung eines Intensivkühlers möglichst zu vermeiden. Der Ansatz wurde 6 Std. bei schwachem Rückfluss gehalten, wobei starke

¹³) Gas-chromatographisch in unserem Laboratorium für Gas-Chromatographie (Leitung Dr. H. ABEGG) bestimmt.

¹⁴) Nachweis nach F. FEIGL, Spot Tests (Forth Edition), Vol. I, p. 283, 286.

¹⁵) VARIAN-Protonenresonanzspektroph DP-60. Probe gelöst in 96-proz. H₂SO₄.

Halogenwasserstoffentwicklung erfolgte. Anschliessend verrührte man über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wurde im Dünnschichtverdampfer im Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft, in 600 ml Eisessig aufgenommen und 1 Std. unter Rückfluss gekocht; dabei trat erneut Halogenwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Zusatz von etwas Aktivkohle wurde heiss klärfiltrierte und über Nacht stehengelassen. Die auskristallisierten gelben Nadeln wurden abgenutscht, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 62 g (84%), Smp. 195°. Zur Analyse wurde einmal aus Eisessig umkristallisiert (Smp. 196°). IR.-Spektrum: starke Banden bei 5,74 μ (Ester) und 5,94 μ (Chinoncarbonyl).

$C_{16}H_7O_4Cl_3$	Ber. C 52,00	H 1,91	Cl 28,78	O 17,32%	
	Gef. „ 51,90	„ 2,04	„ 28,76	„ 17,48%	
Ber. (O)-CH ₃	4,07	Cr ^{II} -Titer ¹⁶⁾ 100%	V.Z. ¹⁷⁾ 152,0	M.G. 369,60	
Gef. „	4,07	„ 99,8%	„ 151,7	„ 375	

2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure (11). 2,22 g 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (10) (6 mMol), 200 ml Äthylalkohol, 12 ml 1N NaOH und 18 ml Wasser wurden 8½ Std. bei Raumtemperatur verrührt. Nach dem Austragen auf Wasser wurde mit 2N H₂SO₄ angesäuert, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,01 g (94%), hellgelbes Pulver, Smp. ca. 265°, Laugentiter 99,8%. Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert, wobei man nach der Klärfiltration etwas Wasser zusetzte: gelbe Prismen, Smp. 272–273,5°.

$C_{15}H_5O_4Cl_3$ (355,58) Ber. C 50,67 H 1,42 Cl 29,92% Gef. C 50,70 H 1,51 Cl 29,93%

a) *Methylester* (10). 4 g Carbonsäure (11), 2 ml SOCl₂ und 2 Tropfen Pyridin wurden zur Säurechloridbildung in 40 ml Benzol 10 Min. unter Rückfluss erwärmt, wobei vollständige Lösung eintrat. Überschüssiges SOCl₂ wurde mit etwas Benzol abdestilliert, eine Lösung von 40 ml Methanol und 8 ml Pyridin zugegeben und ¼ Std. auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Pyridinentfernung mit Eiswasser, 2N H₂SO₄ und abermals mit Wasser ausgeschüttelt, zur Trockne verdampft und unter Zusatz von Aktivkohle einmal aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 1,51 g (36%), Smp. und Misch-Smp. mit (10) 195–196°. Chlorgehalt 28,73% (ber. 28,78%).

b) *Carbonsäureamid* (13). 2,14 g Carbonsäure (11) wurden wie unter a) angegeben ins Säurechlorid übergeführt, zur Trockne verdampft, pulverisiert, mit 10 ml 24-proz. NH₃ übergossen und 2 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Ausbeute des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Rohproduktes: 1,72 g (80%), Smp. 267–269°. Zur Analyse wurde dreimal aus Eisessig umkristallisiert: Smp. 282–282,5°.

$C_{15}H_6O_3NCl_3$	Ber. C 50,81	H 1,71	Cl 30,00	N 3,95%
(354,59)	Gef. „ 50,53	„ 1,87	„ 30,00	„ 4,06%

c) *1,2,3-Trichloranthrachinon* (12). 500 mg Carbonsäure (11), 100 mg Kupferchromit-Katalysator (FLUKA) und 5 ml Chinolin wurden 10 Min. auf 180–185° erwärmt. Nach dem Abkühlen trug man auf Eis und Wasser aus, gab 25 ml 2N HCl zu, verrührte 2 Std., filtrierte, wusch mit Wasser neutral und trocknete. Zur Katalysatorentfernung wurde in 25 ml heissem Benzol aufgenommen, etwas Aktivkohle zugesetzt, klärfiltrierte, zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von wenig CrO₃ einmal aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 200 mg (45,6%), Smp. 192–193°. Zur Analyse wurde zweimal im Hochvakuum bei 170–175° sublimiert. Smp. und Misch-Smp. mit authentischem 1,2,3-Trichloranthrachinon¹²⁾: 193–194°; IR.-Spektren identisch.

$C_{14}H_5O_2Cl_3$ (311,57) Ber. C 53,97 H 1,62 Cl 34,14% Gef. C 53,85 H 1,66 Cl 34,19%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung der Herren Dr. H. GYSEL, Dr. W. BÜCHLER und Dr. W. PADOWETZ durchgeführt.

Den Herren Dr. E. GANZ und Dr. R. F. ZÜRCHER von unserem physikalischen Laboratorium danke ich für die Ausführung und Interpretation der Spektren.

¹⁶⁾ Der Reduktionstiter wurde bei 50° in Äthylalkohol-Phenol-5N H₂SO₄ (8:4:1) mit 0,1N CrSO₄ ermittelt.

¹⁷⁾ V.Z. = Verseifungszahl. Zu ihrer Bestimmung wurde 16 Std. mit überschüssiger alkoholischer KOH (ca. 0,1N) bei Raumtemperatur verrührt und mit 0,1N HCl zurücktitriert.

SUMMARY

The preparation of the DIELS-ALDER adduct of 1,4-naphthoquinone and 5,5-dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadiene is described and it is further shown how this adduct may be transformed into 1,2,3,4-tetrachloroanthraquinone (30%), 1,2,3,4-tetrachloro-9-anthrone (75%) and 2,3,4-trichloroanthraquinone-1-carboxylic acid methylester (84%).

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

53. Über die Struktur des Tuboflavins

von Christl Kump, J. Seibl und H. Schmid

4. Mitteilung über *Pleiocarpa*-Alkaloide¹⁾

(16. I. 63)

Bei der Weiterführung unserer Untersuchungen über die Alkaloide von *Pleiocarpa* isolierten wir aus der Rinde von *Pleiocarpa tubicina* STAPF (*Pl. pycnantha* K. SCHUM. STAPF, var. *tubicina* STAPF PICHON) ein neues Alkaloid. Die als Tuboflavin (I) bezeich-

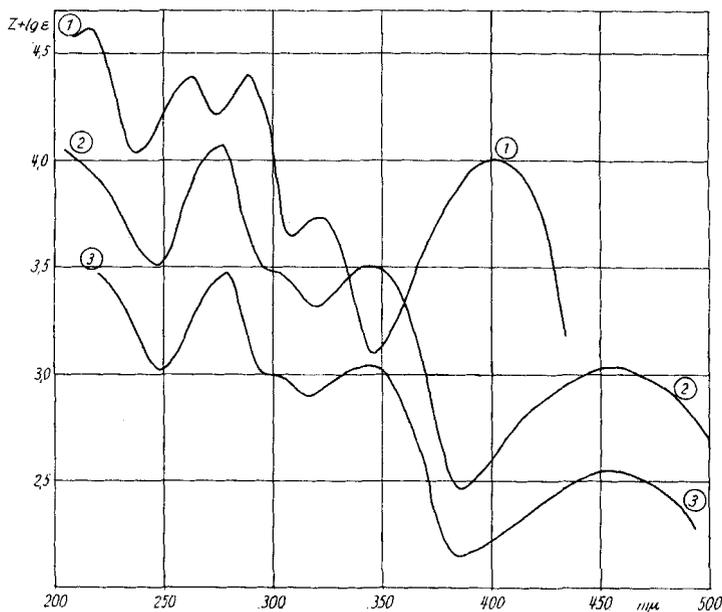


Fig. 1. UV.-Spektren

Kurve 1: Tuboflavin in 96-proz. Alkohol, $z = 0$

Kurve 2: Tuboflavin in 0,05 N wässriger Salzsäure, $z = -0,5$

Kurve 3: Tuboflavin-methojodid in 96-proz. Alkohol, ϵ unbekannt

¹⁾ 3. Mitteilung: CH. KUMP & H. SCHMID, Helv. 45, 1090 (1962).