

amino groups, but depends on this concentration in the case of a quaternary ammonium group.

4-Amino-1-butyl-sulphuric monoester and 5-amino-1-pentyl-sulphuric monoester are split very quickly in alkaline medium, yielding pyrrolidine and piperidine, respectively, probably by nucleophilic attack of the unshared pair of electrons of the nitrogen on the C bearing the monoester group.

In alkaline medium, 3-amino-1-propyl-sulphuric monoester and 6-amino-1-hexyl-sulphuric monoester are as stable as ethylsulphuric monoester.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LVIII^e communication: *Helv.* 48, 643 (1965).
 [2] E. CHERBULIEZ, C. CHAPALAY, SL. ČOLAK-ANTIĆ, J. MARSZALEK, L. VALLET & J. RABINOWITZ, *Helv.* 47, 2106 (1964).
 [3] H. LE BIHAN, R. RAYET & M. URBAIN, *Arch. int. Pharmacodynam. Thérap.* 79, 481 (1949); T. YAMAMOTO, H. YAMADA, S. SUMIDA & Y. NANBA, *Yukagaku* 12, 415 (1963).
 [4] H. WENKER, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 2328 (1935); W. A. REEVES, G. L. DRAKE & C. L. HOFFPAUIR, *ibid.* 73, 3522 (1951).
 [5] E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* 40, 526 (1957).
 [6] E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ & J. RABINOWITZ, *Arch. Sci.* 18 (1965), sous presse.

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

2. Mitteilung

von P. Kniel

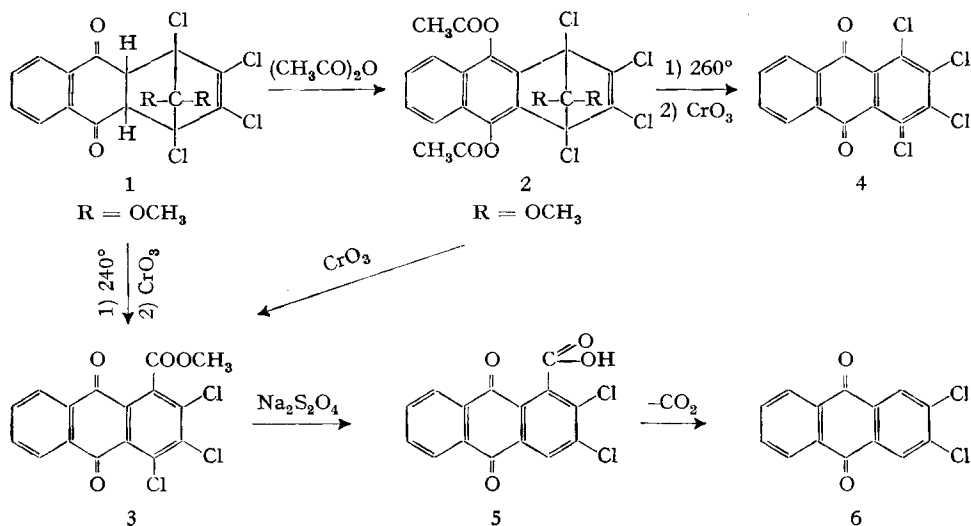
(2. IV. 65)

Das in einer früheren Mitteilung [1] beschriebene DIELS-ALDER-Addukt 1 von 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien und 1,4-Naphtochinon wurde weiter untersucht.

Die Acetylierung mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Pyridin führte zum Diacetyldienol 2 (weisse Nadeln vom Smp. 248°), das eine starke Enolacetatbande im IR.-Spektrum bei 5,64 μ zeigt.

Addukt 1 und Diacetyldienol 2 blieben beim Kochen mit wässriger, schwefelsaurer Natriumdichromatlösung unverändert. Wurde jedoch mit Chromtrioxid in Eisessig oxydiert, so erfolgte beim Addukt 1 ein vollständiger Abbau zu unbekanntem, in Eisessig leicht löslichen Produkten, während das Di-O-acetyldienol 2 mit einer Ausbeute von 72% in 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) überging, dessen Identifikation durch Vergleich mit authentischem Material erfolgte (Misch-Smp. und IR.-Spektrum).

Thermische Zersetzung des Diacetyldienols 2 bei 260° und anschliessende Chromtrioxidoxydation in Eisessig ergab mit 29% Ausbeute 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon



(4), das man früher aus dem Addukt 1 durch Schwefelsäurebehandlung und Oxydation erhalten hatte. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde auch die Thermolyse des Adduktes 1 untersucht und gefunden, dass es durch Erwärmen auf 240° und darauffolgende Chromtrioxidoxydation in Eisessig zu 9,5% in 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) übergeht.

Unter alkalisch reduktiven Bedingungen (Natronlauge + Natriumdithionit) konnte aus 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) bei gleichzeitig eintretender Verseifung leicht ein Chloratom abgespalten werden, was mit einer Ausbeute von 80% zur neuen Verbindung 2,3-Dichloranthrachinon-1-carbonsäure (5) führte: blassgelbe Nadeln vom Smp. $280\text{--}281^\circ$ (Zers.). Die Konstitution des Produktes wurde durch Decarboxylierung ermittelt, welche 2,3-Dichloranthrachinon (6) ergab, dessen Identifikation durch Vergleich mit authentischem Material [2] erfolgte (Misch-Smp. und IR.-Spektrum).

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

Di-O-acetyldienol 2. 100 g Addukt 1 wurden mit 500 ml Acetanhydrid und 30 ml Pyridin 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die weissen Kristalle abfiltriert, mit 100 ml Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 96,4 g (80,4% d. Th.), Smp. $247\text{--}248^\circ$. Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert (Smp. 248°). IR.-Spektrum: starke Bande bei $5,64 \mu$ (Enolacetat).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_4$ (506,17) Ber. C 49,83 H 3,19 Cl 28,02% Gef. C 49,60 H 3,35 Cl 27,84%

2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) aus 2. Zur siedenden Lösung von 15,2 g Diacetyldienol 2 (0,03 Mol) in 105 ml Eisessig wurde innert $\frac{1}{2}$ Std. eine Lösung von 30,4 g CrO_3 in 30,4 ml Wasser getropft; anschliessend wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die gelben Kristalle abfiltriert, mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 8,0 g (72%), Smp. $194\text{--}195^\circ$. Eine zweimal aus Eisessig umkristallisierte Probe (Smp. 196°) zeigte das gleiche IR.-Spektrum wie authentischer 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester.

$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_3$ (369,60) Ber. C 52,00 H 1,91 Cl 28,78% Gef. C 52,06 H 1,86 Cl 28,56%

Thermische Zersetzung von Diacetyldienol 2. 3 g Diacetyldienol 2 wurden 4 Std. im Metallbad auf 260–262° erwärmt und das Zersetzungsprodukt 1 Std. mit 70 ml Eisessig und 10 ml wässriger 50-proz. CrO₃-Lösung unter Rückfluss gekocht. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten 600 mg (29%) gelbe Nadeln vom Smp. 186–188°. Sie wurden zweimal aus Eisessig umkristallisiert, beim ersten Mal unter Zusatz von 1 ml wässriger 50-proz. CrO₃-Lösung. Das Reaktionsprodukt (Smp. 191°) ergab keine Smp.-Depression mit authentischem 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (4) und zeigte das gleiche IR.-Spektrum. Chlorgehalt 40,80% (ber. 40,98%).

Thermische Zersetzung von Addukt 1. Diese erfolgte während 2 Std. bei 238–240°. Die Aufarbeitung geschah gleich wie beim obenstehenden Diacetyldienol 2. Rohausbeute aus 3 g Addukt 1 251 mg (9,5%) vom Smp. 183–186°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Eisessig Smp. und Misch-Smp. mit authentischem 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) 196°. Chlorgehalt 28,75% (ber. 28,78%).

2,3-Dichloranthrachinon-1-carbonsäure (5). Zu einer 25° warmen Lösung von 18,5 g KOH-Schuppen (Titer 91%) in 37 ml Wasser und 150 ml Methylalkohol wurden unter kräftigem Rühren 18,5 g Na₂S₂O₄ gegeben. Nach 5 Min. setzte man rasch 7,39 g 2,3,4-Trichloranthrachinon-1-carbonsäure-methylester (3) (0,02 Mol) zu, rührte 10 Min. bei 25–27° und erwärmte dann die dunkel rotstichige Suspension innert 1/2 Std. auf Rückflusstemperatur von 71°, wo 1 Std. gehalten wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf 225 ml Wasser ausgetragen und unter Rühren zur Reoxydation während 1 Std. ein starker Luftstrom mittels einer Fritte durch den Ansatz geleitet. Das Reaktionsprodukt wurde scharf abgenutscht, dann in 15 ml 2N NaOH suspendiert, filtriert und portionenweise mit 20 ml Wasser gewaschen. Zur Überführung in die Säure wurde das Natriumsalz 1/2 Std. in 300 ml Wasser mit 15 ml 35-proz. HCl auf 70° erwärmt und der Niederschlag abfiltriert, neutralgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 5,19 g (80,8%) blassgelbes Pulver, Smp. 274–277° (Zers.), Chlorgehalt 21,94%, Laugentiter 99,4%. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei 5–10 mm lange, derbe, blassgelbe Nadeln vom Smp. 280–281° (Zers.) anfielen.

C₁₅H₆O₄Cl₂ (321,12) Ber. C 56,11 H 1,88 Cl 22,08% Gef. C 56,33 H 1,94 Cl 21,96%

2,3-Dichloranthrachinon (6). 500 mg Carbonsäure 5 wurden mit 100 mg Kupferchromit-Katalysator (FLUKA) gemischt und 2 Std. auf 260° erwärmt. Dabei sublimierten 300 mg (69,5%) gelbe Nadeln, welche nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig bei 263–264° schmolzen, keine Smp.-Depression mit authentischem 2,3-Dichloranthrachinon [2] ergaben und das gleiche IR.-Spektrum aufwiesen wie dieses.

C₁₄H₆O₂Cl₂ (277,12) Ber. C 60,68 H 2,18 Cl 25,59% Gef. C 60,46 H 2,26 Cl 25,65%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. W. PADOWETZ durchgeführt.

Herrn Dr. R. F. ZÜRCHER von unserem physikalischen Laboratorium danke ich für die Ausföhrung und Interpretation der Spektren.

SUMMARY

The DIELS-ALDER adduct of 1,4-naphthoquinone and 5,5-dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadiene was transformed into the di-O-acetyl-dienol (80%) which, on oxidation with chromium trioxide, gave 2,3,4-trichloroanthraquinone-1-carboxylic acid methylester (72%). Sodium dithionite treatment of this compound yielded 2,3-dichloroanthraquinone-1-carboxylic acid (80%). Pyrolysis of the DIELS-ALDER adduct and the diacetyldienol, followed by oxidation, led to 2,3,4-trichloroanthraquinone-1-carboxylic acid methylester (9,5%) and 1,2,3,4-tetrachloroanthraquinone (29%), respectively.

CIBA AKTIENGESSELLSCHAFT, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. KNIEL, *Helv.* 46, 492 (1963).
 [2] P. H. GROGGINS & H. P. NEWTON, *Ind. Engng. Chemistry* 25, 1030 (1933).