

SUMMARY

The acetone sensitized isomerization of two *exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene derivatives, of the corresponding tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadienes, and the photoisomerization of two bicyclo[4.3.0]nonatrienes by direct excitation are described.

Laboratoire de Chimie organique
Université de Lausanne

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIV. Mitteilung: H. PRINZBACH, R. FUCHS & R. KITZING, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] H. PRINZBACH & J. RIVIER, *Angew. Chem.* im Druck; W. EBERBACH & H. PRINZBACH, *Chimia im Druck*.
- [3] H. PRINZBACH, M. ARGÜELLES, P. VOGEL & W. EBERBACH, *Angew. Chem.* im Druck.
- [4] R. SRINIVASAN & K. H. CARLOUGH, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4932 (1967); R. S. LIU & G. S. HAMMOND, *ibid.* **89**, 4936 (1967).
- [5] R. F. BORKMAN & D. R. KEARNS, *J. chem. Physics* **44**, 945 (1966).
- [6] R. STEINMETZ, «Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen» in *Fortschritte der Chem. Forschg.* **7**, 445 (1967); W. L. DILLING, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966); R. N. WARRENER & J. B. BREMNER, *Pure & Appl. Chemistry*, **16**, 117 (insbesondere 123) (1966).
- [7] E. VOGEL, W. GRIMME & E. DINNÉ, *Tetrahedron Letters* **1965**, 391.
- [8] R. CRIEGEE, D. SEEBACH, R. E. WINTER, B. BÖRRETZEN & H.-A. BRUNE, *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965); G. J. FONKEN & W. MORAN, *Chemistry & Ind.* **1963**, 1841.
- [9] H. PRINZBACH & D. HUNKLER, in Vorbereitung.
- [10] S. FORSÉN & T. NORIN, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2845; K. TORI & K. KITAHONOKI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 386 (1965).
- [11] J.-P. PETE, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 357.
- [12] W. v. E. DOERING *et al.*, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967); H. E. ZIMMERMANN, R. W. BINKLEY, R. S. GIVENS & M. A. SHERWIN, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3932 (1967); E. BAGGIOLINI, E. G. HERZOG, S. ISAWAKI, R. SCHORTA & K. SCHAFFNER, *Helv.* **50**, 297 (1967); A. S. KENDE & T. L. BOGARD, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3383.
- [13] H. WEITKAMP & F. KORTE, *Tetrahedron, Suppl. No. 7*, 75 (1967); L. FLEMING & D. H. WILLIAMS, *ibid.* **23**, 2747 (1967).
- [14] Z. B. C. F. HUEBNER *et al.*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1185.
- [15] L. G. CANNELL, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5967.
- [16] J. G. BARBORAK & R. PETTIT, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3080 (1967).
- [17] R. F. C. BROWN, R. C. COOKSON & J. HUDEC, *Chem. Comm.* **16**, 823 (1967).
- [18] C. D. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4273 (1966).
- [19] E. A. HILL & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2047 (1967).
- [20] H. GÜNTHER & H. H. HINRICH, *Tetrahedron Letters* **1966**, 787.

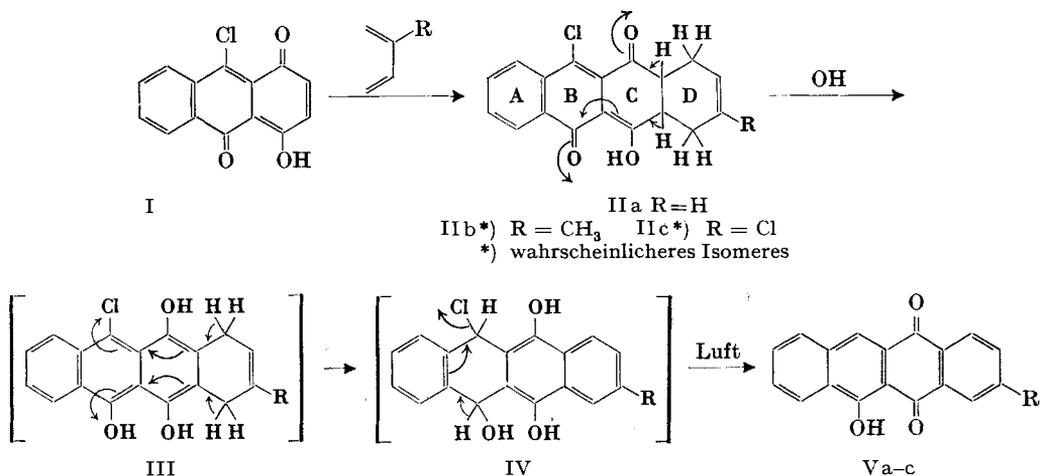
261. Beitrag zur Synthese von Tetracenchinonen

von R. E. Winkler

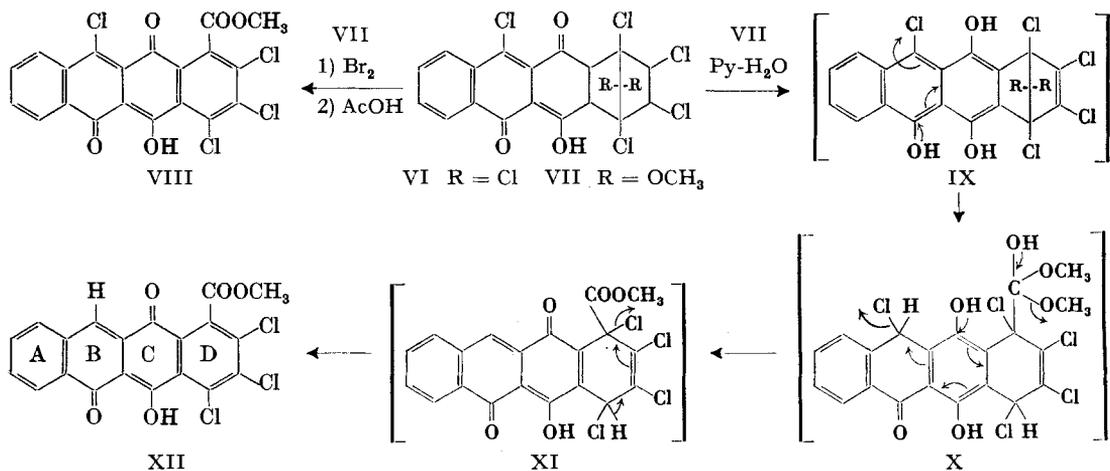
(7. XI. 67)

Tetracenchinone wurden bisher aus Naphtoylbenzoesäuren bzw. Benzoylnaphtoesäuren nach FRIEDEL-CRAFTS [1] und aus Anthrachinonderivaten durch DIELS-ALDER-Anellierungen [2] hergestellt. Eine neue Synthese [3] geht vom aus Chinizarin leicht zugänglichen Chlorhydroxy-ana-anthrachinon I aus [4]. 1,3-Diene wie Butadien, Isopren oder Chloropren lassen sich daran addieren. Die Addukte IIa-c gehen beim

Belüften in alkalischer Lösung über die hypothetischen Zwischenprodukte III und IV in die 11-Hydroxy-9,10-tetracen-chinone Va-c über.



Auch cyclische 1,3-Diene wie Hexachlorcyclopentadien oder Dimethoxytetrachlorcyclopentadien sind an I addierbar. So entstehen die Addukte VI bzw. VII. VII zerfällt oberhalb seines Schmelzpunktes in die Addenden und gibt, mit Brom in Chloroform im Druckrohr auf 100° erhitzt (vgl. analoge Ringöffnungen bei [5]), fast quantitativ den Tetrachlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester VIII¹⁾. Wird das Addukt VII heiss mit wässrigem Pyridin behandelt, dann liefert es über die hypothetischen Zwischenprodukte IX-XI den Trichlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester XII¹⁾.



¹⁾ Die Stellung der Carboxymethylgruppe ist nicht gesichert. Die Gruppe könnte auch gegen das α -ständige Chloratom im gleichen Ring ausgetauscht sein. Die Ester VIII und XII wurden aus bildungsformalen Gründen anachinoid formuliert, da nicht sicher ist, ob sie in der normalen Chinonform vorliegen.

Experimentelles²⁾. – *10-Chlor-1-hydroxy-4,9-anthrachinon/Butadien-Addukt (IIa)*. 1 g I wird mit 5 g 1,3-Butadien 5 Std. im Glasbombenrohr auf 100° erhitzt. Dann wird das überschüssige Butadien abdestilliert. Der Rückstand besteht aus 1,15 g IIa und schmilzt bei 162–169°; nach Umkristallisieren aus Benzol Smp. 176°. IR.-Banden: 3,2–4,2 μ (Hydroxyl, chelat.), 5,86 μ (Carbonyl), 6,15 μ (β -Hydroxy- α,β -ungesätt. Carbonyl). NMR.-Signale: 2–3 ppm (4 Allylprot.), 3,5 ppm (2 Methinprot.), 5,8 ppm (2 Vinylprot.), 7,9 ppm (2 arom. Prot.), 8,3 ppm (2 arom. Prot.), 14 ppm (OH-Proton).

$C_{18}H_{13}O_3Cl$ (312,8)	Ber. C 69,1	H 4,2	O 15,3	Cl 11,4%
Rohprodukt	Gef. „ 69,2	„ 4,5	„ 15,0	„ 11,3%

10-Chlor-1-hydroxy-4,9-anthrachinon/Isopren-Addukt (IIb). – a) Ersetzt man im obigen Versuch die 5 g Butadien durch 3 g 2-Methyl-1,3-butadien, so erhält man 1,24 g Isoprenaddukt IIb vom Smp. 162–163°; nach Umkristallisieren aus Benzol Smp. 175°. NMR.-Zusatzsignale: 1,8 ppm (3 aliph. H), 5,5 ppm (1 Vinylprot.).

b) Eine Suspension von 1 g I und 2 g Isopren in 10 ml Wasser wird 8 Std. im Druckgefäß auf 100° erhitzt. Dann wird der Isoprenüberschuss abdestilliert, die wässrige Suspension abfiltriert und der Rückstand bei 70° getrocknet: 1,24 g Isoprenaddukt vom Smp. 160–165°; aus Benzol umkrist. Smp. 175°. Misch-Smp. mit IIb aus a): 175°.

$C_{19}H_{15}O_3Cl$ (326,8)	Ber. C 69,7	H 4,6	O 14,7	Cl 10,9%
Produkt nach a)	Gef. „ 70,0	„ 4,6	„ 14,5	„ 10,6%
Produkt nach b)	„ „ 69,6	„ 4,2	„ 15,2	„ 10,6%

10-Chlor-1-hydroxy-4,9-anthrachinon/Chloropren-Addukt (IIc). 1 g I wird mit 5 g 2-Chlor-1,3-butadien 12 Std. auf 90° erhitzt. Dann wird der Chloroprenüberschuss abdestilliert. Der Rückstand besteht aus rohem Chloroprenaddukt IIc. Eine aus Benzol klärfiltrierte und umkristallisierte Probe schmilzt bei 155°.

$C_{18}H_{12}O_3Cl_2$	Ber. Cl 20,5%	Gef. Cl 20,1%
-----------------------	---------------	---------------

10-Chlor-1-hydroxy-4,9-anthrachinon/Hexachlorcyclopentadien-Addukt (VI). 1 g I wird in 5 ml Hexachlorcyclopentadien 14 Std. unter Rückfluss bei 160° gekocht. Dann wird das überschüssige Hexachlorcyclopentadien abdestilliert und der Rückstand bei 80° im Vakuum getrocknet: 1,9 g Rohprodukt vom Smp. 202–206°; nach Umkristallisation aus Benzol-Petroläther Smp. 210°.

$C_{19}H_7O_3Cl_7$	Ber. C 42,9	H 1,3	O 9,0	Cl 46,7%
(531,5)	Gef. „ 43,2	„ 1,3	„ 9,5	„ 46,6%

10-Chlor-1-hydroxy-4,9-anthrachinon/Dimethoxytetrachlorcyclopentadien-Addukt (VII). 5 g I werden in 15 ml Dimethoxytetrachlorcyclopentadien 1 Std. auf 170–180° erhitzt. Nach Abkühlen wird die Kristallisation durch Petrolätherzugabe vervollständigt. Dann wird filtriert, mit Petroläther gewaschen und bei 80° getrocknet: 8,1 g Addukt vom Smp. 259°; bei 260–270° zerfällt es in reines I, Smp. 225–226°, und Dimethoxy-tetrachlor-cyclopentadien (Geruch). NMR.-Zusatzsignale des Adduktes: 3,6 und 3,7 ppm (2 CH_3O -Singulets), 3,9 ppm (2 anguläre Protonen; Singulette).

$C_{21}H_{13}O_5Cl_5$	Ber. C 48,2	H 2,5	O 15,3	Cl 33,8	OCH_3 11,8%
(522,5)	Gef. „ 48,0	„ 3,0	„ 15,1	„ 33,4	„ 11,7%

9-Hydroxy-tetracen-11,12-chinon (Va). 1 g Butadienaddukt IIa wird in 20 ml 7,5-proz. wässrigem Natriumhydroxyd 4 Std. gekocht; anschliessend wird die Lösung 1 Std. bei 100° belüftet. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen. Der Rückstand wird abfiltriert, neutral gewaschen und bei 70° getrocknet: 0,84 g Va vom Smp. 303–304°; nach Umkristallisation aus Toluol Smp. 310°.

$C_{18}H_{10}O_3$ (274,3)	Ber. C 78,7	H 3,7	O 17,5	Cl 0%	Gef. C 78,6	H 3,3	O 17,2	Cl 0%
---------------------------	-------------	-------	--------	-------	-------------	-------	--------	-------

²⁾ 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 bzw. Methylencchlorid mit einem PERKIN-ELMER-Instrument Mod. 21 aufgenommen. Die Protonenresonanzspektren (NMR.) wurden mit einem VARIAN-Protonenresonanzspektrographen A-60 aufgenommen. Lösungsmittel $CDCl_3$. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten angegeben (interner Standard Tetramethylsilan).

x-Methyl-9-hydroxy-tetracen-11,12-chinon (Vb). 1 g Isoprenaddukt IIb wird in der oben angegebenen Weise hydrolysiert und dehydriert. Man erhält 0,8 g Vb, das nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich ist.

$C_{19}H_{12}O_3$ (288,3) Ber. C 79,2 H 4,2 O 16,7 Cl 0% Gef. C 79,0 H 4,9 O 15,8 Cl 0%

9-Hydroxy-tetracen-11,12-chinon (Va). 1 g Butadienaddukt IIa wird in einem Gemisch aus 5 ml 30-proz. wässrigem Natriumhydroxyd und 20 ml Äthanol 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend leitet man 30 Min. lang einen Luftstrom durch die kochende Lösung, lässt sie erkalten und giesst sie auf überschüssige verdünnte Salzsäure. Der Niederschlag wird abfiltriert, neutral gewaschen und bei 70° getrocknet. Das erhaltene Produkt ist identisch mit Va aus obigem Versuch: Smp. 302–305°, nach Umkristallisation aus Toluol 310°; Misch-Smp. 310°.

Tetrachlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäure-methylester VIII. 0,5 g Dimethoxytetrachlorcyclopentadien-Addukt VII werden in 10 ml Chloroform mit 1,5 g Brom 30 Min. im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach Eindampfen und zweistündigem Kochen des Rückstandes in 5 ml Eisessig unter Rückfluss kristallisieren beim Erkalten 0,43 g VIII in orangefarbenen Nadeln vom Smp. 224°. IR.-Banden: 5,74 μ (Ester), 5,96 μ (Carbonyl), 6,18 μ (β -Hydroxy- α,β -ungesätt. Carbonyl) und 8,62 μ (OCH₃). NMR.-Signale: 4,1 ppm (3 aliph. H), 7,8 und 8,5 ppm (2mal 2 arom. H) und 14 ppm (OH).

$C_{20}H_8O_5Cl_4$ Ber. C 51,2 H 1,7 O 17,0 Cl 30,2 Br 0 OCH₃ 6,6%
(470,0) Gef. „ 51,0 „ 1,8 „ 16,6 „ 30,5 „ 0 „ 6,4%

Trichlor-hydroxy-tetracenchinon-carbonsäuremethylester XII. 1 g Addukt VII wird in 10 ml Pyridin (+10% Wasser) 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wird auf konz. Salzsäure im Überschuss ausgetragen, genutscht, neutral gewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und anschliessender Dampfdestillation werden 310 mg orange Kristalle vom Smp. 316–317° erhalten. IR.-Banden: 5,74 μ (Ester), 5,96 μ (Carbonyl), 6,18 μ (β -Hydroxy- α,β -ungesätt. Carbonyl), 8,62 μ (OCH₃). NMR.-Zusatzsignal: 8,3 ppm (durch Chlorverlust neu entstandenes arom. Proton).

$C_{20}H_9O_5Cl_3$ Ber. C 55,0 H 2,1 O 18,4 Cl 24,4 OCH₃ 7,1%
(435,7) Gef. „ 55,3 „ 1,7 „ 17,9 „ 23,9 „ 7,2%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. W. SCHÖNIGER durchgeführt. Herrn Dr. P. NIKLAUS danke ich für Ausführung und Interpretation der NMR.-Spektren, Herrn Dr. M. KOHLER für die IR.-Spektren.

SUMMARY

1,4-Dihydroxyanthraquinones are transformed into the corresponding chloro-hydroxy-ana-anthraquinone dienophiles, which are subjected to DIELS-ALDER addition with 1,3-dienes. The adducts formed are dehydrogenated to known and to new hydroxynaphthacene quinones.

SANDOZ AG, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CH. DEICHLER & CH. WEIZMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 552, 719 (1903); J. POTOWSKII, J. allg. chem. USSR 11, 429 (1941); H. WALDMANN & H. MAHIOWETZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 1713 (1931); CH. WEIZMANN, J. chem. Soc. 1939, 398, 401.
- [2] K. ZAHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 2063 (1934); H. INHOFFEN & H. MUXFELDT, Chem. Ber. 90, 1448 (1957).
- [3] R. E. WINKLER (SANDOZ AG), Schweiz. Patentanmeldung vom 14./15. I. 65.
- [4] A. GREEN, J. chem. Soc. 1926, 1428.
- [5] H. FEICHTINGER & H. LINDEN, DAS 1087590 (1959), 1088506 (1959), DBP 1091123 (1959); P. KNIEL, Helv. 46, 492 (1963).