

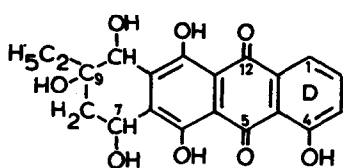
SYNTHESE VON DESCARBOMETHOXY-BISANHYDRO- ϵ -RHODOMYCINON

Hans Brockmann und Reinhard Zunker

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

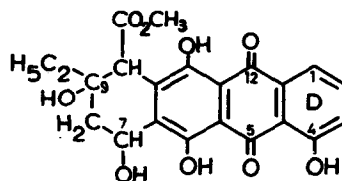
(Received 30 October 1965)

β -Rhodomycinon (Ia), γ -Rhodomycinon (Ib), ϵ -Rhodomycinon (IIa) und ζ -Rhodomycinon (IIb) lassen sich unter Aromatisierung ihres alicyclischen Ringes und Abspaltung aller mit ihm verknüpften sauerstoffhaltigen Substituenten in ein als Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon bezeichnetes Trihydroxy-äthyl-tetracenchinon überführen^{1, 2)} Solange ungeklärt war, ob das zu Ring D gehörende Hydroxyl der vier Rhodomycinone an C-1 oder C-4 steht, blieb offen, ob Descarbomethoxy-



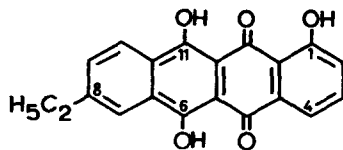
Ia

Ib : H statt OH an C-7

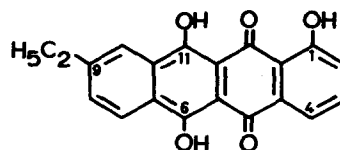


IIa

IIb : H statt OH an C-7



III

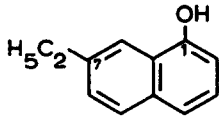


IV

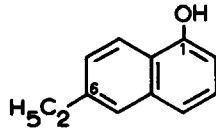
bisanhydro- ϵ -rhodomycinon 1.6.11-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (III) oder 1.6.11-Trihydroxy-9-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (IV)³⁾ ist. Die Entscheidung haben wir nunmehr durch Synthese von III und IV erbracht.

Kondensation von 7-Äthyl-naphthol-(1) (V)⁴⁾ und 3-Hydroxy-phthalsäureanhydrid (VII) mittels Borsäure lieferte ein Gemisch der kristallisierten Säuren VIIIa und IXa und dessen Bromierung ein Gemisch von VIIIb und IXb. Kurzes Erhitzen von VIIIb + IXb mit konz. Schwefelsäure gab die Brom-dihydroxy-tetracenchinone X und XI, die sich durch Chromatographie aus Benzol an NaHCO_3 -Kieselgel⁵⁾ trennen ließen. Das mit dem größeren R_F -Wert, rote Nadeln vom Schmp. 213°, enthält laut IR-Spektrum (Fehlen der für uncheliierte Chinoncarbonylgruppen charakteristischen Bande um 1670/cm) zwei cheliierte Chinoncarbonylgruppen und ist folglich 11-Brom-1.6-dihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (X). Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung mit Pyroboracetat, bei der die gelbe Lösung des Chinons in Acetanhydrid (λ_{max} : 455 $\text{m}\mu$) blauviolett wird (λ_{max} : 583, 540, 504 $\text{m}\mu$). Daß erwartungsgemäß das Isomere mit dem kleineren R_F -Wert das 6-Brom-1.11-dihydroxy-9-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (XI) ist, bestätigte das IR-Spektrum (Chinoncarbonyl-Bande bei 1670/cm) und die Pyroboracetat-Reaktion (gelbe Lösung des Chinons in Acetanhydrid, λ_{max} : 499 $\text{m}\mu$, wird orangerot, λ_{max} : 530, 497 $\text{m}\mu$).

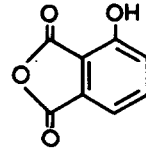
Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (Borsäure enthaltend) verwandelte X unter Austausch von Brom gegen Hydroxyl in 1.6.11-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (III). Auf gleichem Wege entstand aus XI das 1.6.11-Trihydroxy-9-äthyl-tetracenchinon-(5.12) (IV). III und IV kristallisierten und ließen sich i. Hochvak. sublimieren. Beide schmelzen bei 206° und im Gemisch (1 : 1) bei 173-175°. Im Dünnschichtchromatogramm (Benzol, NaHCO_3 -Kieselgel oder Oxalsäure-Kieselgel⁵⁾) waren sie nicht zu trennen. Die charakteristischen Absorptionskurven der Cyclohexanlösungen sind deckungsgleich. In konz. Schwefelsäure dagegen sind die langwelligen Maxima von III gegen die von IV um 4 $\text{m}\mu$ nach Rot verschoben. Die IR-Spektren der beiden Isomeren zeigen deutliche Unterschiede.



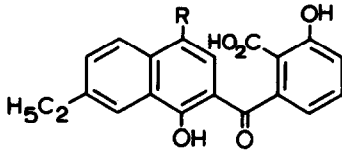
V



VI

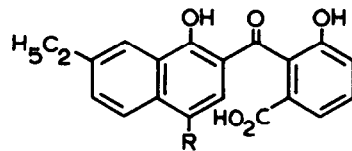


VII



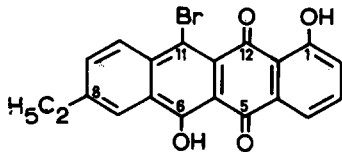
VIIIa : R = H

VIIIb : R = Br

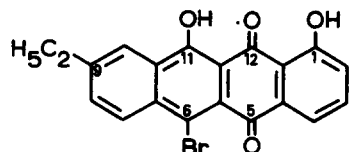


IXa : R = H

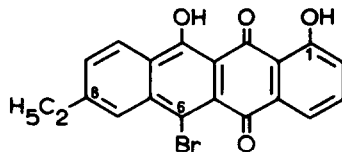
IXb : R = Br



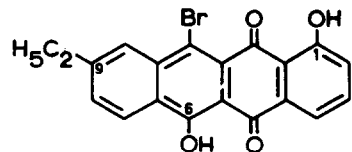
X



XI



XII



XIII

Auf dem gleichen Synthesewege kamen wir von 6-Äthyl-naphthol-(1) (VI) ⁶⁾ ausgehend zu III und IV. Kondensation von VI mit VII, Bromierung des entstandenen Säuregemisches und anschließende Cyclisierung mit konz. Schwefelsäure lieferte XII und XIII, die ebenso wie X und XI chromatographisch getrennt und durch IR-Spektrum sowie Pyroboracetat-Reaktion charakterisiert wurden. XII, rote Nadeln vom Schmp. 217^o, gab mit konz. Schwefelsäure erhitzt III, und aus XIII, rote

Nadeln vom Schmp. 178^o, entstand auf gleichem Wege IV.

Descarbomethoxy-bisanhydro- ϵ -rhodomycinon stimmt im IR-Spektrum mit III überein, zeigt im Gemisch mit III keine Schmp.-Erniedrigung und ist demnach 1.6.11-Trihydroxy-8-äthyl-tetracenchinon-(5.12). Damit ist gleichzeitig endgültig gesichert, daß die zum Ring D gehörende Hydroxygruppe der vier Rhodomycinone (Ia, Ib, IIa, IIb) an C-4 steht. Zum gleichen Ergebnis führte kürzlich die Konstitutionsaufklärung des Bisanhydro- β -rhodomycinons⁷⁾.

REFERENCES

1. H. Brockmann, P. Boldt und J. Niemeyer, Chem. Ber. 96, 1356 (1965).
2. H. Brockmann und H. Brockmann jr., Chem. Ber. 94, 2681 (1961).
3. Der Bezifferung der Formeln Ia - IIb und X - XIII liegt die des Tetracenchinons-(5.12) zugrunde. Daß in den Rhodomycinonformeln Ia - IIb Äthyl und tertiäres Hydroxyl an C-9 gesetzt wurden statt den Nomenklaturvorschriften gemäß an C-8, entsprach dem Wunsch, die anfangs gewählte Bezifferung der phenolischen Hydroxyle bei den Rhodomycinonen und Pyrrromycinonen beizubehalten. Vergl. H. Brockmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 21, 121 (1963).
4. G. Lévy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 337 (1936); R. Zunker, Dissertation Univ. Göttingen 1965.
5. H. Brockmann, J. Niemeyer und W. Rode, Chem. Ber. 98, 3145 (1965).
6. Zuerst dargestellt von W. D. Ollis, I. O. Sutherland und P. L. Veal, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 349. Experimentelle Angaben und physikalische Daten, die dort fehlen, sind angegeben bei H. Brockmann jr., Dissertation Univ. Göttingen 1963 und R. Zunker, Dissertation Univ. Göttingen 1965.
7. H. Brockmann und E. Wimmer, Chem. Ber. 98, 2797 (1965).