

peri- π -ACYLWANDERUNG BEI ACYLOXY-NAPHTHOCHINONEN-(1.4)
DURCH DIAZOMETHAN-ADDITION

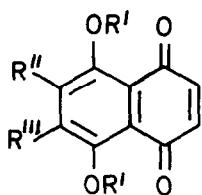
Hans Brockmann, Hartwig Greve und Axel Zeeck

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

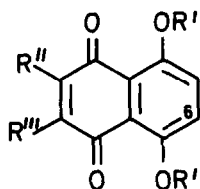
(Received in Germany 15 April 1971; received in UK for publication 26 April 1971)

Naphthazarinderivate vom Substitutionstyp 1a/2a geben mit Diazomethan schnell Addukte 3a bzw. 3c, die durch Luftsauerstoff oder noch nicht umgesetztes 1a/2a zu 5.8-Dihydroxy-benz[f]indazolchinon-(4.9)-derivaten 4a bzw. 4c dehydriert werden. Bei Diacetaten vom Typ 2b war keine Diazomethan-Addition zu erwarten.

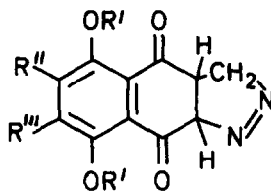
Demgegenüber fand man beim Diazomethan-Abbau ¹⁾ von Actinorhodin-tetraacetat-dimethylester ²⁾ - mit zwei in 6.6'- oder 7.7'-verknüpften Ringsystemen vom Typ 2b - Anlagerung von Diazomethan an die beiden benzoiden Ringe unter peri-Acylwanderung ³⁾; woraus zu schließen war, daß allgemein Acetate vom Typ 2b befähigt sein sollten, mit Diazomethan unter peri-Acylwanderung die Addukte 3b bzw. 3d zu bilden, deren Dehydrierung zu 4b bzw. 4d führen würde.



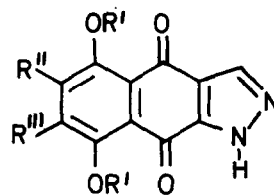
1a, b



2a, b



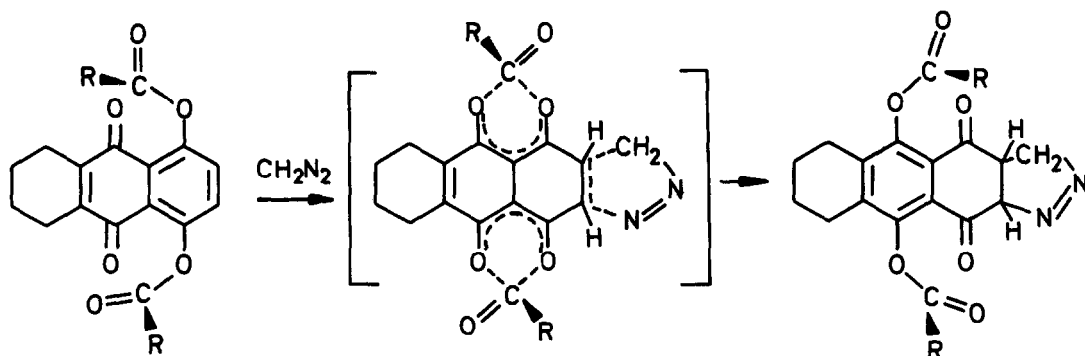
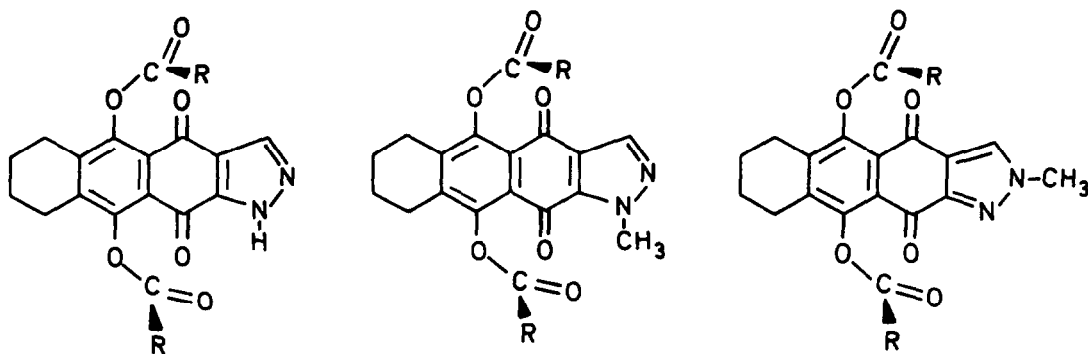
3a - d



4a - d

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R'	H	CH ₃ CO	H	CH ₃ CO
			R'' und R''' vertauscht	R'' und R''' vertauscht

Zur experimentellen Prüfung diene 1.4-Dihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthra-
chinon-(9.10) (5c), bei dem (weil $R'' = R'''$) die Konstitution des Adduktes von der
Additionsrichtung des Diazomethans unabhängig ist. Umsetzung von 5c mit 2.5
Moläquival. Diazomethan in Chloroform/Äther gab in guter Ausbeute die noch nicht
beschriebenen kristallisierten, roten N-Methylderivate 9c (Schmp. 313°) und 10c
(Schmp. 294°) von 8c, deren Konstitution durch Bruttoformel, Elektronen- und NMR-
Spektrum bewiesen ist. Acetanhydrid/Perchlorsäure überführte sie in die kristallisierten,
gelben Diacetate 9a und 10a. Daß Formel 9a entsprechend der alicyclische Ring dem
benzoiden anelliert ist, beweist das NMR-Spektrum durch die Signallage der dem
benzoiden Ring benachbarten Methylengruppen ($\delta = 2.68$ ppm statt 2.50 ppm wie bei
Anellierung an einen chinoiden Ring).

5a - c6a - c7a - cd : CH_3 statt $\text{R} \cdot \text{CO}$ 8a - c9a - c10a - ca : $\text{R} = \text{CH}_3$ b : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ c : H statt $\text{R} \cdot \text{CO}$

Die gleichen Acetate waren zu erwarten, wenn 5a (Lage des benzoiden Ringes bewiesen durch das 2-H-, 3-H-Signal bei $\delta = 7.31$ ppm³⁾) Diazomethan unter peri-Acylwanderung zu 7a addiert und das daraus durch Dehydrierung entstandene 8a durch überschüssiges Diazomethan N-methyliert wird.

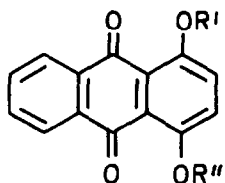
Zweistündige Einwirkung von 12 Moläquival. Diazomethan auf 5a bei 0° und Lichtausschluß lieferte ein Reaktionsprodukt, aus dem Chromatographie an Oxalsäure-Kieselgel kristallisiertes 9a (34%) und 10a (2.5%) abtrennte⁴⁾. 20 Moläquival. Diazomethan gaben nach 15 Stdn. bei 0° 43% d. Th. an 9a und 3.5% an 10a. Ebenso wie 5a reagierte das 1.4-Dibenzoyloxy-5.6.7.8-tetrahydro-anthrachinon-(9.10) (5b). Nach 40 stdg. Einwirkung von 20 Moläquival. Diazomethan bei 10° lieferte Chromatographie des Reaktionsproduktes 48% d. Th. kristallisiertes 9b, identifiziert durch Vergleich mit einem durch Benzoylierung von 9c dargestellten Präparat⁴⁾. Damit ist die aus dem Diazomethan-Abbau von Actinorhodin-tetraacetat-dimethylester gezogene Folgerung bewiesen: Diazomethan addiert sich an den benzoiden Ring von Acyloxy-naphthochinonen des Typs 2b unter Verschiebung der Acyle an die Sauerstoffatome der peri-Chinoncarbonyle zu Addukten vom Typ 3b bzw. 3d. Dabei werden der chinoide Ring hydrochinoid und die vormalig veresterten peri-Hydroxyle zu Carbonylen. Da es sich um eine unter Umgruppierung des π -Elektronensystems verlaufende peri-Acylwanderung handelt, bezeichnen wir sie als peri- π -Acylwanderung, im Gegensatz zu peri-Acylwanderungen ohne Umgruppierung von π -Elektronen (z. B. bei Umesterungen).

Da 5d kein Diazomethan addiert und keine 2.3-Dihydro-naphthazarine oder 2.3-Dihydrochinizarine bekannt sind, in denen Aromatringe dihydriert sind, ist es sehr unwahrscheinlich, daß sich Diazomethan an C-2 und C-3 von 5a und 5b vor der peri- π -Acylwanderung anlagert. Plausibel dagegen ist die Annahme, daß Diazomethan-Addition und peri- π -Acylwanderung synchron sind und ein Übergangszustand 6a bzw. 6b durchlaufen wird. Die Aktivierungsenergie liefert das Diazomethan.

Wie Diazomethan sollten mit Acetaten vom Typ 2b alle anderen zur cyclo-Addition geeigneten Verbindungen reagieren, sofern ihr Energieinhalt ausreicht, die Aktivierungsenergie für den Übergang in 6a bzw. 6b zu liefern. Es überrascht daher nicht, daß auch bei Diels-Alder-Additionen von Butadien, 2.3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien an 2.3-Dimethylnaphthazarin-diacetat peri- π -Acylwanderung eintritt⁵⁾, allerdings erst unter schärferen Bedingungen (siedendes Benzol) als bei der Diazomethan-Anlagerung.

Im Gegensatz zu 5c reagiert 1.4-Dihydroxy-anthrachinon-(9.10) 11a nur sehr langsam mit Diazomethan. Aus einer Chloroformlösung von 11a mit 10 Moläquival. Diazomethan wurden nach 60 Stdn. bei 0° chromatographisch 80% 11a zurückgewonnen und daneben abgetrennt: In jeweils 2% d. Th. das noch nicht beschriebene, i. Hochvak. sublimierbare, rote, kristallisierte 5.10-Dihydroxy-1-methyl-naphth[2.3-f]indazolchinon-(4.11) (12a), $C_{16}H_{10}N_2O_4$, vom

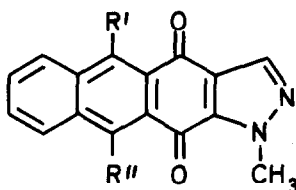
Schmp. 307 - 310° sowie sein Monomethyäther (12b oder 12c) mit Schmp. 231 - 233°; ferner in 8% d. Th. 1-Hydroxy-4-methoxy-anthrachinon-(9.10) (11c). Das Elektronenspektrum von 12a ist in verschiedenen Lösungsmitteln dem von 6.11-Dihydroxy-tetracenchinon-(5.12) sehr ähnlich und bestätigt, daß sich bei mehrkernigen Aromaten die Anellierung eines Pyrazol- statt eines Benzoringes spektroskopisch wenig bemerkbar macht.



11a : R', R'' = H

b : R', R'' = CH₃CO

c : R' = H ; R'' = CH₃

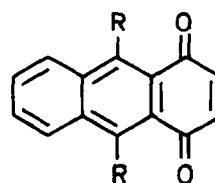


12a : R', R'' = OH

b : R' = OH ; R'' = OCH₃

c : R' = OCH₃ ; R'' = OH

d : R', R'' = H



13a : R = H

b : R = OH

Anthrachinon-(1.4) (13a) addiert Diazomethan innerhalb weniger Min. quantitativ. Dehydrierung des Adduktes und Nachmethylierung mit Diazomethan gaben nach Trennung an saurem Kieselgel das noch nicht beschriebene, kristallisierte, gelbe 1-Methyl-naphth[2.3-f]indazolchinon-(4.11) (12d) vom Schmp. 245° und dessen blaßgelbes 2-Methyl-Isomeres (Zers. ab 340°).

Ebenso glatt wie 13a sollte auch sein Dihydroxy-derivat 13b mit Diazomethan reagieren : d. h., wenn 12a aus einem am Gleichgewicht mit 11a nur geringfügig beteiligten Tautomeren 13b hervorginge, sollte die 12a-Synthese schneller verlaufen als gefunden. Daß dies nicht der Fall ist, könnte folgende Gründe haben : 1. Diazomethan addiert sich träger an 13b als nach der berechneten Gleichgewichtskonzentration von 13b zu erwarten, weil dank der im Vergleich zu 1a/2a größeren Energiedifferenz zwischen 11a und 13b die Lebensdauer von 13b sehr klein ist. 2. Die 12a-Synthese läuft nicht über 13b, sondern Diazomethan addiert sich analog 5a → 7a an den benzoiden Ring von 11a und dies langsam, weil die Aktivierungsenergie groß ist. Da sich bei entsprechender Anlagerung an das Diacetat 11b die Aktivierungsenergie noch um die der peri- π -Acylwanderung erhöhen würde, überrascht nicht, daß 11b - wie wir fanden - kein Diazomethan addiert.

REFERENCES

1. H. Brockmann, K. van der Merwe und A. Zeeck, Chem. Ber. 97, 2555 (1964).
2. H. Brockmann, A. Zeeck, K. van der Merwe und W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 698, 209 (1966).
3. H. Brockmann und A. Zeeck, Chem. Ber. 101, 4221 (1968).
4. H. Greve, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1967.
5. S. Alvarado, F. Fariña und J. L. Martín, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3377.