

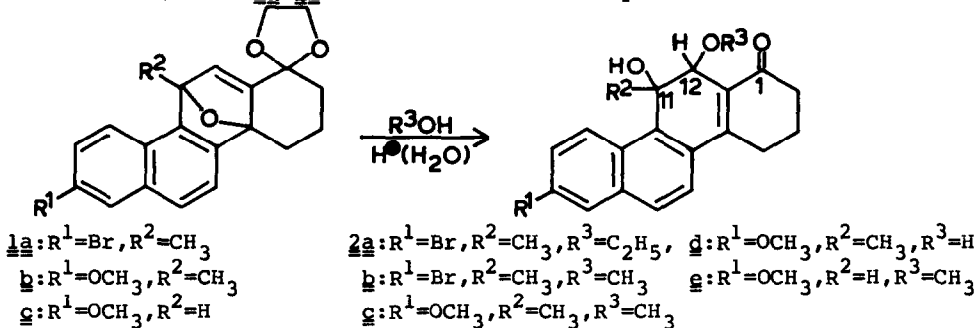
BENZOLOGE CYCLOHEXADIEN-1.2-DIOL-DERIVATE¹⁾

Klaus Reiff, Ute Schumacher, Gerd Stubenrauch und Werner Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und Fachbereich Organische und Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 9 March 1973; received in UK for publication 19 March 1973)

Im Rahmen unserer Arbeiten über Chrysen-Derivate des Typs 1¹⁾ beobachteten wir folgende Reaktion dieser Oxanorbornadiene mit geschützter Carbonylfunktion an der C=C-Doppelbindung: Nach der Behandlung von 1a - 1c mit Alkoholen oder Wasser in Gegenwart von wenig (ca. 0.3-0.5 ml/mMol) n/10 HCl oder H₂SO₄ bei 60-80° erhält man die Alkoxy-cyclohexadienole 2a-2c und 2e bzw. das Cyclohexadien-diol 2d^{2,3,4}). In einigen Fällen (2a, 2b) fanden wir außerdem Isomere von 2, bei denen es sich entweder um Konstitutionsisomere (OH und OR³ an C¹¹/C¹² vertauscht) oder um Diastereomere (unterschiedliche Konfiguration an C¹¹ oder C¹²) handeln dürfte. (Gesamtrohausb. 2a (2b) + 2. Isomeres praktisch quantitativ)^{4,5}). Die Konstitution 2 ist durch Elementaranalyse, Massenspektrum, ¹H-NMR-, IR- und UV-Spektrum gesichert. Die jeweilige Position der OH- und OR³-Gruppen an C¹¹ und C¹² folgt bei 2a-2e aus den IR- und NMR-Spektren.



Schmelzpunkte und spektroskopische Daten von 2a-2e:

2a: Schmp. 216-218° (aus Athanol); IR: $\nu_{\text{CO}} = 1660/\text{cm}$ (Nujol); UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) 226 (4.57), 264 Sch. (4.25), 273 (4.57), 283 (4.69), 327 Sch. (4.16), 339 (4.23), 359.5 (3.95); Minima: 250 (3.93), 277.5 (4.43), 296 (3.52); ¹H-NMR⁶⁾: 0.67 (d, 1H, J=9.5Hz), 1.8-2.5 (m, 4H), 4.92 (s, 1H, OH), 5.77 (s, 1H, H¹²), 8.61 (s, 3H, CH₃), 6.47 und 9.03 (q, 2H

und t, 3H, OC₂H₅), 6.8-8.2 (m, 6H, -(CH₂)₃-).

2. Isomeres: Schmp. 187-189^o (abgetrennt durch frakt. Umkristallisation aus Äthanol); IR: $\nu_{\text{CO}}=1642/\text{cm}$ (Nujol); UV(Cyclohexan): 227(4.53), 263 Sch.(4.28), 272(4.58), 282.5(4.68), 342(4.16); Minima: 249(3.98), 277(4.44), 297(3.57); ¹H-NMR: 1.18, 1.6-2.5, 4.51, 5.59, 8.25, 6.35 und 8.98, 6.7-8.2 (Reihenfolge, Aufspaltung und Zuordnung wie bei 2a).

Gemisch 2b + 2. Isomeres: ¹H-NMR: 0.72 und 1.19 (jeweils d, 1H, J=9Hz), 1.6-2.5 (m, 4H), 4.71 und 4.47 (jeweils s, 1H, OH), 5.88 und 5.68 (jeweils s, 1H, H¹²), 6.77 und 6.66 (jeweils s, 3H, OCH₃), 8.61 und 8.26 (jeweils s, 3H, C-CH₃), 7.1-8.2 (m, 6H, -(CH₂)₃-).

2c: Schmp. 181-183^o (aus Methanol); Ausb. 40%; IR: $\nu_{\text{CO}}=1652/\text{cm}$ (KBr); UV(Cyclohexan): 224(4.37), 260 Sch.(3.90), 267 Sch.(4.01), 276(4.33), 287(4.49), 352(4.06); Minima: 210(4.21), 248(3.78), 281(4.24), 303(3.25); ¹H-NMR: 0.75(d, 1H, J=9Hz), 1.9-3.2(m, 4H), 4.89(s, 1H, OH), 5.89(s, 1H, H¹²), 6.09(s, 3H, OCH₃ am C⁸), 6.77(s, 3H, OCH₃ am C¹²), 7.1-8.1(m, 6H, -(CH₂)₃-), 8.61(s, 3H, C-CH₃).

2d: Schmp. 233-237^o (Z.) (aus Essigester); Ausb. 50%; IR: $\nu_{\text{CO}}=1633/\text{cm}$ (KBr), 1635/cm (Nujol); UV(Cyclohexan): 216 Sch.(4.29), 224(4.37), 261 Sch.(3.87), 268 Sch.(3.97), 276(4.30), 287(4.49), 345 Sch.(3.94), 353(3.97), 372 Sch.(3.88); Minima: 251(3.74), 281(4.18), 301(3.14); ¹H-NMR: 0.8(d, 1H, J=9Hz), 2.1-3.0(m, 4H), 5.14(verbreitertes s, 2H, OH), 5.64(schwach verbreitertes s, 1H, H¹²), 6.1(s, 3H, OCH₃ am C⁸), 6.7-8.2(m, 6H, -(CH₂)₃-), 8.64(s, 3H, C-CH₃).

Bei der Darstellung von 2e | Schmp. 193-195 Z.; aus Essigester/Petroläther; M⁺ bei m/e=324; Ausb. 17%; IR: $\nu_{\text{CO}}=1662/\text{cm}$ (Nujol); UV(Cyclohexan): 224(4.38), 267 Sch.(4.10), 277(4.37), 286(4.50), 356(4.03), 370 Sch.(3.96); Minima: 212(4.27), 251(3.82), 281(4.28), 303(3.31); ¹H-NMR: 0.72(d, 1H, J=9Hz), 1.75-3.0(m, 4H), 4.36(d, 1H, J=7.5Hz, OH), 4.6-4.9(dd, 1H, J₁=7.5Hz, J₂=4.5Hz, H¹¹), 5.55(d, 1H, J=4.5Hz, H¹²), 6.1(s, 3H, OCH₃ am C⁸), 6.7(s, 3H, OCH₃ am C¹²), 6.5-8.2(m, 6H, -(CH₂)₃-) | entsteht als Hauptprodukt durch Methanolabspaltung 11-Hydroxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chrysenon-1 | Schmp. ab 250 Z.; aus Methanol; M⁺ bei m/e=292; Ausb. 34%; IR: $\nu_{\text{CO}}=1672/\text{cm}$ (Nujol) | Die Verbindungen wurden durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol und dann Essigester/Petroläther getrennt.

Die UV-Spektren von 2 sind für ein 8-Naphthalaceton-Derivat charakteristisch

320 Sch. (4.05); Minimum: 253 (3.32); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.0-2.7 (m, 4H), 5.36 (breit, 1H, H^{10}), 6.65 (breit, 1H, OH), 6.9-8.3 (m, 7H, $-(\text{CH}_2)_3^-$ und OH), 8.69 (s, 3H, C- CH_3). Die Phenanthren-Derivate 5⁹⁾ und 6 sind somit besonders leicht zugänglich.

8 und 9 wurden durch zweimalige Schichtchromatographie getrennt (Kieselgel GF 254, Cyclohexan/Benzol/Essigester 2:2:1). 8: Schmp. 81-82 $^\circ$ (aus Petroläther); Ausb. 6%; IR: ν_{CO} = 1675/cm (Nujol); UV (Methanol): 221 (4.08), 225 (4.09), 293 (4.04), Minimum: 251 (3.44); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.1-2.8 (m, 4H), 6.0 (s, 1H, H^2), 6.7 (s, 3H, OCH_3), 6.93 (breit, 1H, OH), 7.51, 7.65 und 8.58 (jeweils s und 3H, CH_3). 9: farbloses Öl; Ausb. 26%; IR: ν_{CO} = 1710/cm, kein OH (Nujol); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.0-2.6 (m, 4H), 6.25 (d, 1H, J = 3Hz), 6.58 (s, 3H, OCH_3), 6.96 (d, 1H, J = 3Hz), 8.0, 8.04 und 8.17 (jeweils s und 3H, CH_3). 2, 4, 5, 8 und 9 gehen mit konzentrierter Mineralsäure^{3b)} in neue Verbindungen über, deren Aufklärung im Gang ist¹⁰⁾.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

Anmerkungen und Literatur:

- 1) Polycyclische Verbindungen, II. Mitteil., I. Mitteil., voranstehend.
- 2) Zur Chemie und Biochemie von Cyclohexadien-olen und -diolen s. z.B.
 - a) M. Nakajima, I. Tomida und S. Takei, Chem. Ber. 92, 163 (1959) und frühere Arbeiten dieser Autoren.
 - b) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967);
 - c) D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Zaltzman-Nirenberg und S. Udenfriend, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6525 (1968);
 - d) R. M. DeMarinis und G. A. Berchtold, ebenda 91, 6525 (1969); C. H. Foster und G. A. Berchtold, ebenda 93, 3831 (1971);
 - e) G. J. Kasperek, Th. C. Bruice, H. Yagi, N. Kaubisch und D. M. Jerina, ebenda 94, 7876 (1972), sowie die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- 3) Die säurekatalysierte Isomerisierung von Oxanorbornadienen wurde bereits früher eingehend untersucht: a) G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1349 (1956); b) E. Wolthuis, B. Bossenbroek, G. DeWaal, E. Geels und A. Leegwater, J. Org. Chemistry 28, 148 (1963). E. Wolthuis und Mitarbb. formulierten Cyclohexadiendiol-Derivate als (nicht isolierte) Zwischenstufen bei der Aromatisierung von 1.4-Endoxyden. Die Frage, inwieweit die CO-Gruppe zur Stabilisierung von 2 usw. beiträgt, wird zur Zeit geprüft.
- 4) In Lit. 2e) wurde kürzlich über eine ähnlich verlaufende Umwandlung des 1.4-Dimethylbenzol-1.2-oxids berichtet, die zu einem isolierbaren 4-Methoxy-2.4-cyclohexadienol-1 führt.
- 5) Die jeweilige Konfiguration an den Asymmetriezentren des Cyclohexadienringes ist noch nicht bekannt.
- 6) τ -Skala; in $\text{DMSO}-D_6$ und $\text{DMSO}-D_6/\text{CD}_3\text{OD}$, wenn nicht anders angegeben.
- 7) A. L. Wilds, L. W. Beck, W. J. Close, C. Djerfassi, J. A. Johnson, jr., T. L. Johnson und C. H. Shunk, J. Amer. chem. Soc. 69, 1985 (1947).
- 8) Das UV-Spektrum von 4 zeigt ebenso wie diejenigen von 2 in Äthanol eine Zeitabhängigkeit, wobei sich die Lage der Maxima nur wenig, die Extinktionen dagegen stark ändern. Daher sind hier keine log ϵ -Werte angegeben. Die Möglichkeit der Unterscheidung von 2 und 4 wird dadurch nicht beeinträchtigt.
- 9) 5 und 7 wurden aus Dehydrobenzol und Spiro[2-methyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzo[b]furan-4.2'] [1.3]dioxolan bzw. 2.5-Dimethyl-3-acetylfuran dargestellt.
- 10) Der Befund, daß z.B. aus 6a mit konz. HCl in Methanol^{3b)} ein Methoxymethylphenanthren entsteht, zeigt, daß neben der Aromatisierung des Cyclohexadienringes noch weitere Folgereaktionen ablaufen können.