

Diin-Reaktion 40¹⁾

SYNTHESE SUBSTITUIERTER ISOBENZOFURAN-, ISOBENZOTHIOPHEN-,
ISOBENZOSELENOPHEN- UND ISOINDOLC-4,7-CHINONE

Jürgen Hambrecht, Henner Straub und Eugen Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,

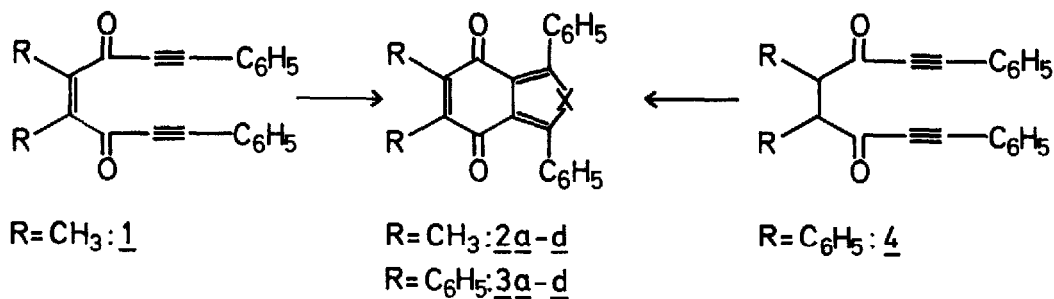
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 74 Tübingen, Germany

(Received in Germany 24 March 1976; received in UK for publication 8 April 1976)

Isokondensierte heterocyclische Chinone, die sich einerseits von dem instabilen und hochreaktiven Isobenzofuran²⁾ und Isoindol^{3, 4)} ableiten, andererseits aber mit dem stabilen 1,4-Naphthochinon isoelektronisch sind, beanspruchen großes theoretisches Interesse. Über ihre Synthese ist kürzlich in der Literatur berichtet worden⁵⁻⁷⁾. Die beschriebenen Herstellungsmethoden sind aber sehr aufwendig und in Bezug auf das Heteroatom wenig variabel.

Nachdem wir bereits früher eine große Zahl höherkondensierter heterocyclischer Chinone aus aromatischen Bisacetylenketonen mit Hilfe der Diin Reaktion zugänglich machen konnten⁸⁾ ist uns nun die Synthese solcher isokondensierter heterocyclischer "Benzochinone" der Struktur 2 und 3 aus aliphatischen Bisacetylenketonen^{9 11)} gelungen.

Setzt man dazu das Bisacetylenketon 1¹¹⁾ mit Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)chlorid in siedendem Benzol unter Stickstoff um und gibt nach kurzer Zeit m-Chlorperbenzoesäure, Schwefel, rotes Selen oder Nitrosobenzol hinzu, so erhält man nach der säulenchromatographischen Reinigung des Reaktionsansatzes¹²⁾ die gelb- bis orangegefärbten isoheterocyclischen Chinone 2a (Fp.: 236°C, 25%); 2b (Fp.: 259°C, 50%); 2c (Fp.: 263°C (Zers.), 15%); 2d (Fp.: 272°C (Zers.), 5%). Die oxidierende Wirkung der als Heteroatomüberträger eingesetzten Reagenzien erlaubt sogar eine Umsetzung des in 4,5-Stellung hydrierten Bisacetylenketons 4⁹⁾ zu den entsprechenden Chinonen 3a (Fp.: 264°C, 15%); 3b (Fp.: 248°C, 40%); 3c (Fp.: 256°C (Zers.), 20%) und 3d (Fp.: 330°C (Zers.), 15%). Die Isobenzoselenophen-4,7-chinone 2c und 3c stellen dabei die ersten Vertreter ihrer Substanzklasse dar¹³⁾. Bemerkenswert ist, daß weder bei der Umsetzung von 1, noch bei der von 4, die intermediär auftretenden Rhodiumkomplexe, der an sich zu erwartenden Struktur 2e und 3e, bzw. die entsprechend hydrierte Form von 3e, isoliert werden können.



$X = \text{O} (\underline{a})$; $\text{S} (\underline{b})$; $\text{Se} (\underline{c})$; $\text{N-C}_6\text{H}_5 (\underline{d})$; $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \text{Cl} (\underline{e})$

Die geringe thermische Stabilität des Bisacetylenketons 1 läßt für die Umsetzung zu 2 nur relativ niedere Reaktionstemperaturen zu. Erhöht man die Temperatur über die des siedenden Benzols, so tritt die thermische Isomerisierung¹⁴⁾ zum 2, 3-Dimethyl-9-phenyl-1, 4-anthraquinon, als Konkurrenzreaktion in den Vordergrund. Mit dieser Nebenreaktion und mit Untersuchungen über die Umsetzung der in 4, 5-Stellung unsubstituierten Bisacetylenketone 1 und 4 ($R=H$) sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) Diin-Reaktion 39: A. Scheller, W. Winter u. E. Müller, Liebigs Ann.Chem., im Druck
- 2) R.N. Warrenner, J. Am. Chem. Soc. 93, 2346 (1971); D. Wege, Tetrahedron Lett. 1971, 2337
- 3) G.M. Priestley u. R.N. Warrenner, Tetrahedron Lett. 1972, 4295; R. Bonnett, R. F. C. Brown u. R. G. Smith, J. C. S. Perkin I 1973, 1432
- 4) Über die stabileren substituierten Systeme s. z. B.: J. D. White, M. E. Mann, H. D. Kirshenbaum u. A. Mitra, J. Org. Chem. 36, 1048 (1971)
- 5) E. Ghera, Y. Gaoni u. D. H. Perry, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 1034
- 6) R. G. F. Giles u. G. H. P. Roos, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 260; G. M. L. Cragg, R. G. F. Giles u. G. H. P. Roos, J. C. S. Perkin I 1975, 1339
- 7) Frühere Arbeiten: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler u. E. Singer, Chem. Ber. 75, 1976 (1942); R. Pummerer u. G. Marondel, Chem. Ber. 89, 1454 (1956); G. Weisgerber u. C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta 49, 1806 (1966); S. E. Fumagalli u. C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta, 54, 959 (1971)
- 8) E. Müller, Synthesis 1974, 761 u. dort zit. Lit.
- 9) J. Hambrecht, H. Straub u. E. Müller, Chem. Ber. 107, 3962 (1974)
- 10) J. Hambrecht, H. Straub u. E. Müller, Chemiker-Ztg. 100 (1976), 91
- 11) J. Hambrecht u. H. Straub, Tetrahedron Lett. 1976, im Druck
- 12) Die Säulenchromatographie wurde an Aluminiumoxid (Akt. -St. III) mit Benzol als Laufmittel durchgeführt.
- 13) Der Strukturbeweis für die heterokondensierten Chinone 2 und 3 gründet sich auf die Analytik und die spektroskopischen Daten, die später im Rahmen einer zusammenfassenden Arbeit veröffentlicht werden.
- 14) s. dazu: H. A. Staab u. B. Draeger, Chem. Ber. 105, 2320 (1972)