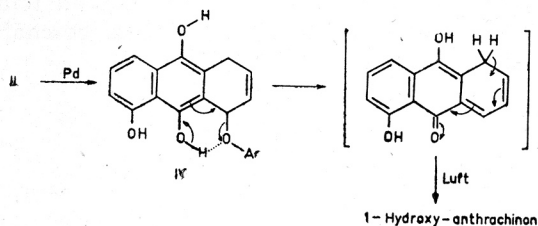
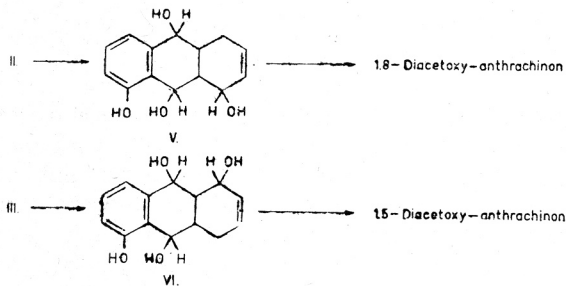


Um zu klären, welche Strukturen den beiden Dien-Addukten zuzuordnen sind, haben wir zunächst versucht sie direkt zu den entsprechenden Dihydroxy-anthracinonen zu dehydrieren. Da jedoch die Addukte in siedendem Benzol von Chloranil, Tetrachlor-*o*-chinon oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-chinon unangegriffen blieben, wurde versucht, den Umsatz mit den Dehydrierungsmitteln durch Palladium zu katalysieren². Dabei entstand als einziges Reaktionsprodukt 1-Hydroxy-anthracinon, das, wie wir feststellten, auch ohne Dehydrierungsmittel in siedendem Benzol bei Gegenwart von Palladium gebildet wird. Diese Reaktion scheint am besten deutbar mit der Annahme, dass durch Palladium die Enolisierung beispielsweise des Dien-Addukts II zu IV katalysiert wird³, woran sich leicht die Essigsäureabspaltung und Luftoxydation anschliessen kann.



Um den für die leichte Essigsäureabspaltung verantwortlichen Einfluss der β -ständigen Ketogruppe auszuschalten, wurden die Dien-addukte mit überschüssigem Lithiumalanat zu den isomeren Tetrolen V und VI reduziert und diese anschliessend mit Braunstein oxydiert, in der Annahme, dass bei der Oxydation in gewissem Umfang die allyl-ständige Hydroxygruppe vor den meso-ständigen angegriffen werde. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Als wir die gelben Oxydationsprodukte acetylierten^b und anschliessend an saurem Kieselgel⁴ chromatographierten, konnten neben 1-Acetoxy-anthracinon die entsprechenden Diacetoxy-anthracinone isoliert werden. Das Dien-Addukt vom Schmp. 132–133⁰ lieferte bei dieser Reaktionsfolge 1,8-Diacetoxy-anthracinon. Entsprechend entstand aus dem Dien-Addukt vom Schmp. 156–157⁰ 1,5-Diacetoxy-anthracinon. Demnach ist dem niedriger schmelzenden Addukt die Konstitution II und seinem höher schmelzenden Isomeren die Konstitution III zuzuordnen.



b) Nur die Acetate des 1-Hydroxy-, 1,5-Dihydroxy-, und 1,8-Dihydroxyanthracinons lassen sich durch Chromatographie an saurem Kieselgel trennen.

Auffallend ist der Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Grignard-Reaktionen von II und III. Während VII aus II am besten in Tetrahydrofuran und schlecht in Toluol gebildet wird, erhält man die besten Ausbeuten an IX aus III, wenn die Reaktion in Toluol vorgenommen wird. In Gegenwart von Tetrahydrofuran entsteht IX nur in sehr geringer Ausbeute.

Der Befund, dass die Grignard-Reaktion mit II bevorzugt an der chelierten Carbonylgruppe angreift, hat uns zunächst überrascht und liess einen Einfluss der Acetoxygruppe in II auf den Verlauf der Reaktion vermuten. Diese Annahme wurde erhärtet durch das eben mitgeteilte weitere Ergebnis der Reaktion von III mit Methylmagnesiumjodid, bei der gleichfalls die zur Acetoxygruppe β -ständige, nicht chelierte Ketogruppe angegriffen wird. Darüberhinaus konnten die Dien-Addukte II und III mit Lithiumalanat in hoher Ausbeute zu den Diolen X resp. XI partiell reduziert werden.

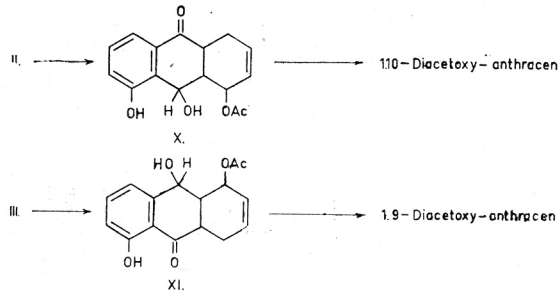


TABELLE I

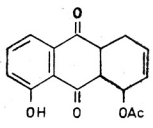
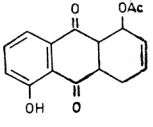
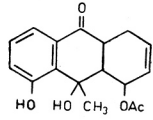
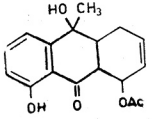
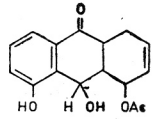
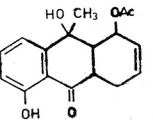
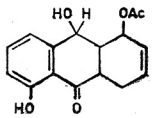
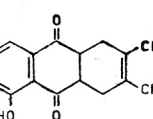
Für die einzelnen Typen von Reaktionsprodukten zu erwartende chemische und physikalische Eigenschaften

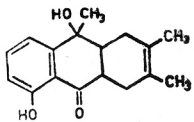
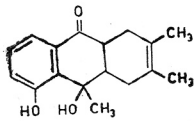
Verbindungstyp (R=H oder CH ₃)	IR-Absorption (in μ)			UV-Absorption	Verhalten gegenüber Alkali	Reaktion mit TiCl ₃
	I	II	III			
	5.8	5.9—6.0	—	wie 5-Hydroxy- tetralon	Verseifung u. Isomeri- sierung	negativ
	5.8	—	6.1	wie 8-Hydroxy- tetralon	Essigsäure- abspaltung	positiv
	5.8	5.9—6.0	—	wie 5-Hydroxy- tetralon	Essigsäure- abspaltung	negativ
	5.8	—	6.1	wie 8-Hydroxy- tetralon	Verseifung u. Isomeri- sierung	positiv

TABELLE II

Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

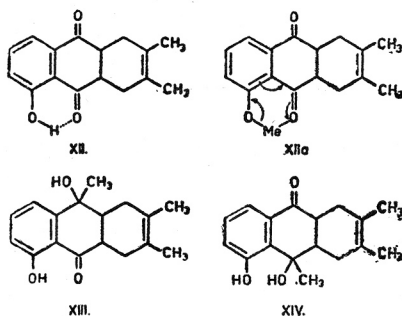
*) in KBr gemessen, **) in Chloroform gemessen

Verbindung	IR-Absorption (in μ)			UV-Absorption (in Methanol)	Verhalten gegenüber Alkali	Reaktion mit $TiCl_3$	Fluores- zenz im UV-Licht
	I	II	III				
	5.75	5.85	6.09*	λ_{max} 229 347 ϵ (20500) (4800)	Bildung von 1-Hydroxy- anthrachi- non	grün	grün
	5.78	5.95	6.09**	λ_{max} 230 346 ϵ (20900) (4850)	„	grün	grün
	5.80	5.90	—*	λ_{max} 257 311.5 ϵ (7250) (2600)	Verseifung u. Isomerisie- rung	negativ	—
	5.85	—	6.10*	λ_{max} 262 336 λ_{max} 342	—	grün	grün
	5.80	5.98	—*	224 257 311.5 (13050) (6980) (2490)	—	negativ	—
	5.85	—	6.10**	λ_{max} 261.5 330 ϵ (8120) (3925)	Verseifung u. Isomerisie- rung	dunkel- grün	grün
	5.90	—	6.13*	λ_{max} 262 330 ϵ (8350) (3900) λ_{max} 332 ϵ (3900)	—	grün	hell- grün
	—	5.90	6.09**	—	Bildung von 2,3-Dime- thyl-5- hydroxy- anthrachi- non	grün	grün

Verbindung	IR-Absorption (in μ)			UV-Absorption (in Methanol)	Verhalten gegenüber Alkali	Reaktion mit $TiCl_3$	Fluores- zenz im UV-Licht
	I	II	III				
	—	—	6.13**	λ_{max} 258 333 ϵ (8350) (4160) λ_{max} 336 ϵ (4180)	Isomerisie- rung	grün	gelb- grün
	—	5.97	—	λ_{max} 256 313 ϵ (7390) (3070)	Isomerisie- rung	negativ	—

Die Konstitution dieser Reduktionsprodukte ergab sich wiederum aus den in Tabelle II angegebenen Daten, ihrem UV-Absorptionsspektrum (Abb. 1 u. 2) sowie aus der Umwandlung in 1,10- bzw. 1,9-Diacetoxyanthracen bei der Wasserabspaltung und anschliessenden Acetylierung in Pyridin mit Acetanhydrid.

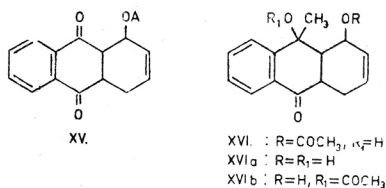
Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir schliesslich die Grignard-Reaktionen noch an zwei einfachen Modellen untersucht. Am Dienaddukt XII¹¹ sollte geprüft werden, ob in dem bei metallorganischen Reaktionen mit XII sicherlich primär entstehenden Phenolat XIIa der elektropositive Charakter des C-Atoms 10 durch Resonanz so stark abgeschwächt ist, dass metallorganische Reaktionen nur an C 9 angreifen.



Dies ist, wie sich herausstellte, nicht ausschliesslich der Fall. Zwar erhielten wir beim Umsatz einer Lösung von XII in Toluol als einziges Reaktionsprodukt neben 2,3-Dimethyl-5-hydroxy-anthracinon die Verbindung XIII, doch entstand bei der gleichen Reaktion mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel auch XIV, und zwar in höherer Ausbeute als XIII. Mit Lithiummethyl in Tetrahydrofuran erhielten wir XIII und XIV im Verhältnis 3:1 (UV-Spektren, Abb. 3).

Eindeutig verliefen dagegen die metallorganischen Reaktionen mit dem zweiten von uns untersuchten Modell, dem Dienaddukt XV.⁶ Sowohl mit Methylmagnesiumjodid als auch mit Lithiummethyl resultierte unabhängig von der Art des verwendeten Lösungsmittels neben Anthracinon als einziges

weiteres Reaktionsprodukt die Verbindung XVI, deren Konstitution sich daraus ergab, dass sie sich mit Alkali zu einem Gemisch zweier *cis-trans* isomerer Diöle $C_{15}H_{16}O_3$ (XVIa) verseifen liess.



Durch dieses Ergebnis findet der an den eingangs erwähnten Beispielen demonstrierte stark dirigierende Einfluss der Acetoxygruppe bei metallorganischen Reaktionen mit Verbindungen vom Typ XV eine eindeutige Bestätigung. Es ist anzunehmen, dass dieser Effekt der Acetoxygruppe durch die Möglichkeit zur Ausbildung eines Sechsrings im Übergangszustand der Reaktion in dem in XVII angedeuteten Sinne zustandekommt.

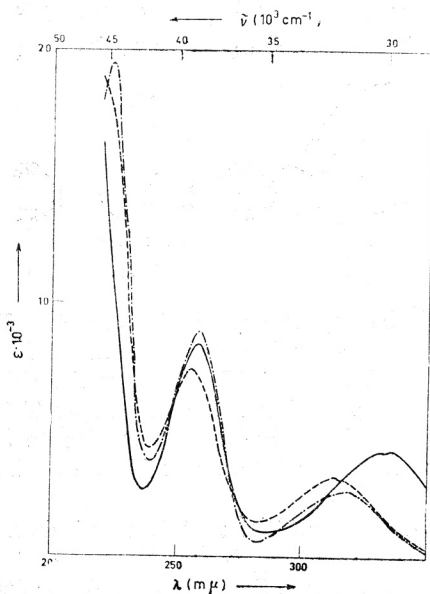
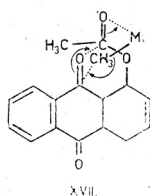
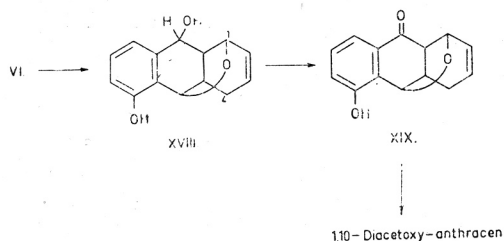


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren (i. Methanol) von: XIII ———, XIV - - - - -, 5-Hydroxy-tetralon-1 - · - · - ·.

Daraus folgt aber zwangsläufig, dass für das Produkt der Grignard-Reaktionen von XV sowohl die Konstitution XVI als auch XVII infrage kommt. Dies gilt sinngemäss auch für die Grignard- und Reduktionsprodukte der Dien-Addukte II und III. Die Frage, welche der beiden genannten Möglichkeiten in den einzelnen Fällen zutrifft, haben wir noch nicht prüfen können.

ZUR STEREOCHEMIE DER REAKTIONSPRODUKTE

Um sicherzustellen, dass bei den metallorganischen Reaktionen mit unseren Dien-Addukten keine Isomerisierung an den *cis*-verknüpften Ringen⁷ B und C eintritt⁸, wurde das bei der Lithiumalanat-Reduktion des Adduktes III



erhaltene Tetrol VI durch Behandlung mit verdünnter Säure in den cyclischen Äther XVIII übergeführt und dieser mit Chromsäure in Pyridin⁹ zum Keton XIX oxydiert. Da so erhaltene Keton XIX geht bei energischer Säurebehandlung und anschliessender Acetylierung in 1,10-Diacetoxy-anthracen über. Aus der Bildung des Äthers XVIII, dessen Konstitution sich aus den Folgereaktionen XVIII → XIX → 1,10-Diacetoxy-anthracen ergab, geht eindeutig

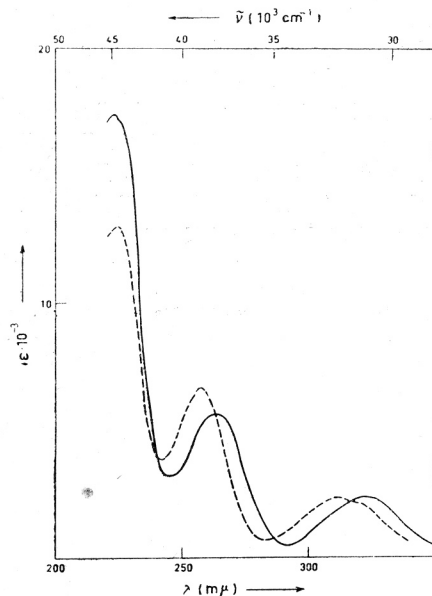
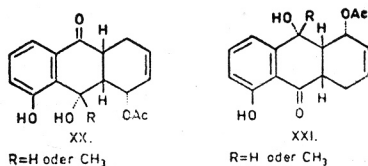


Abb. 4. UV-Absorptionsspektren (i. Methanol) von:
 XIX —————, X - - - - -.

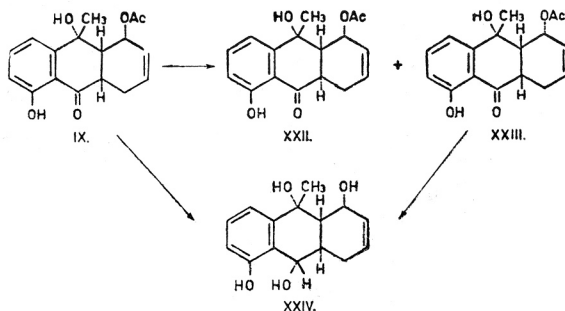
hervor, dass auch im Tetrol XVIII die Ringe B und C noch *cis*-verknüpft sind, eine Isomerisierung an den Ringverknüpfungsstellen bei der metallorganischen Reaktion also nicht eingetreten ist.

Das UV-Absorptionsspektrum des Ketons XIX (Abb. 4) unterscheidet sich sowohl in der Lage als auch in den Extinktionen seiner Maxima erheblich von VII und X mit dem gleichen chromophoren System. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass XIX im Gegensatz zu VII und X vollkommen starr ist.

Da die Konfiguration an C_1 bzw. C_4 bereits in den Dien-Addukten II und III vorgegeben ist⁷ und weiterhin angenommen werden darf¹⁰, dass der Wasserstoff bzw. die Methylgruppe bei den metallorganischen Reaktionen mit II und III von der Seite geringster sterischer Behinderung an das Molekül herantreten, lassen sich die Konfigurationen XX und XXI für die einzelnen Typen von Reaktionsprodukten herleiten.



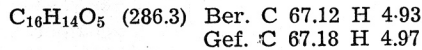
Im Gegensatz zu den metallorganischen Reaktionen an den Dien-Addukten ist die alkalische Verseifung der Reaktionsprodukte, wie man es erwarten sollte, von einer Isomerisierung an der Ringverknüpfung begleitet. Wie bereits erwähnt, liefert beispielsweise IX bei alkalischer Verseifung ein Gemisch zweier Triole, die etwa im Verhältnis 9:1 entstehen und Stereoisomere darstellen, da die reinen Komponenten nach erneuter Behandlung mit Alkali wiederum das Isomerengemisch liefern. Dass dem stabileren Verseifungsprodukt die Konfiguration XXII mit *trans*-verknüpften Ringen B und C sowie seinem instabileren Isomeren die Konfiguration XXIII zukommt, war von vornherein anzunehmen und geht auch daraus hervor, dass XXIII bei der Reduktion mit Lithiumalanat ein Triol XXIV liefert, das identisch mit dem entsprechenden Reduktionsprodukt von IX ist.



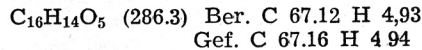
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^c*Anlagerung von 1-Acetoxy-butadien an Juglon*

10 g Juglon, 40 ccm 1-Acetoxy-butadien und 15 mg Methylenblau kochte man in 450 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluss, filtrierte die Lösung und destillierte das Lösungsmittel bei 75^o/15 Torr ab. Der kristalline Rückstand wurde mit wenig Äther ausgekocht, anschliessend in der gerade nötigen Menge heissen Äthers gelöst und auf -10^o abgekühlt. Nach ½ Stde. saugte man von dem ausgefallenen Kristallbrei ab. Als Filtrerrückstand verblieb eine zwischen 117—124^o schmelzende Kristallfraktion, in der Addukt II angereichert war. Aus dem Filtrat fiel beim Kühlen und Anreiben eine weitere, zwischen 131—142^o schmelzende Kristallfraktion aus, die vorwiegend Addukt III enthielt. Beide Rohfraktionen wurden zunächst nochmals aus Äther umkristallisiert und dann mehrfach aus Cyclohexan. Durch Fraktionierung der Mutterlaugen, die genau so wie die des rohen Reaktionsproduktes vorgenommen wurde, konnte die Ausb. an reinen Fraktionen noch erhöht werden.

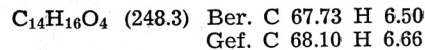
Auf diese Weise wurden 8.6 g Addukt II erhalten, das aus Cyclohexan in seidigen Nadeln kristallisiert und bei 132—133^o schmilzt.



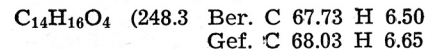
Da die höher schmelzende, Addukt III. enthaltende Fraktion bei der Kristallisation nicht vollkommen rein anfiel, wurde sie in Benzol gelöst und an saurem Kieselgel⁴ adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol wanderte eine geringe Menge undefinierter gelbbrauner Substanz schnell durch die Säule. Ihr folgte eine farblose, im UV-Licht grün fluoreszierende Zone, deren Eluat Addukt III lieferte. I kristallisierte aus Cyclohexan in farblosen Blättchen vom Schmp. 156—157^o und fiel in Ausb. von 1.8 g an.

*Reduktion von II zum Tetrol V*

Zu einer Lösung von 2 g des Dienaddukts II in 100 ccm abs. Tetrahydrofuran tropfte man 11.8 ccm 1.5 m ätherische Lithiumalanatlösung, rührte das Gemisch 5 Stdn. bei Zimmertemp., zerstörte überschüssiges Lithiumalanat mit Aceton und goss das Reaktionsgemisch in 400 ccm gesätt. Ammonchloridlösung. Das Reaktionsprodukt wurde mit Essigester extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das hinterbleibende gelbe Öl liess sich aus Aceton in farblosen Nadeln kristallisieren, die sich oberhalb 170^o langsam zersetzten ohne zu schmelzen. Ausb. 550 mg (31%).

*Reduktion von III zum Tetrol VI*

Das Gemisch einer Lösung von 1 g des Dienaddukts I in 100 ccm abs. Tetrahydrofuran und 11.8 ccm 1.5 m ätherische Lithiumalanatlösung rührte man 24 Stdn. bei Zimmertemp. und arbeitete es wie im vorhergehenden Versuch auf. Das aus Aceton kristallisierte rohe Reaktionsprodukt befreite man durch mehrfaches Auskochen mit Äther von 1-Hydroxy-anthrachinon und kristallisierte es nochmals aus Aceton um. Man erhielt 175 mg (20%) farbloser Kristalle vom Schmp. 257—258^o (Zers.).

*Überführung von V in 1,8-Diacetoxy-anthrachinon*

Ein Gemisch von 200 mg V, 6 g Mangandioxyd und 50 ccm Aceton kochte man 5 Stdn. am Rückfluss, verdünnte mit Wasser und säuerte mit verd. Schwefel-

c) Alle Schmpp. wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

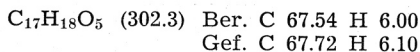
säure an. Das Mangandioxyd brachte man durch Zusatz von Natriumbisulfid in Lösung und extrahierte das Gemisch mehrfach mit Äther. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand schüttelte man 1 Stde. mit 2 ccm Acetanhydrid und einer Spur Perchlorsäure, verdünnte die gelbe Lösung mit 2 ccm Eisessig und anschliessend unter Kühlung langsam mit 20 ccm Wasser. Von dem ausgefallenen Reaktionsprodukt wurde die Mutterlauge abgesaugt und der Filtrückstand in Benzol aufgenommen. Die gelbe Lösung adsorbierte man an saurem Kieselgel; beim Nachwaschen mit Benzol bildeten sich zwei gelbe Zonen. Das Eluat der schneller laufenden Zone lieferte 10 mg 1-Acetoxy-anthrachinon und das Eluat der zweiten Zone 60 mg (23%), 1,8-Diacetoxy-anthrachinon vom Schmp. 230—232°, das im Gemisch mit authentischem Material keine Schmp.-Depression zeigte.

Überführung von VI in 1,5-Diacetoxy-anthrachinon

100 mg VI, genau wie V, mit Braunstein oxydiert und anschliessend acetyliert, lieferten bei der Chromatographie an saurem Kieselgel eine schnell laufende, 6 mg 1-Acetoxy-anthrachinon enthaltende Zone und eine langsamer wandernde, 15 mg (11%) 1,5-Diacetoxy-anthrachinon liefernde Zone. Schmp. und Mischschmp. mit authentischem Material lagen bei 235.5—236.5°.

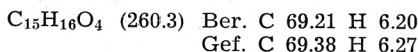
Grignard-Reaktion mit II

Zu einer Lösung von 3 g II in 300 ccm abs. Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren und Kühlen auf Temperaturen von -20 bis -25° innerhalb von 10 Min. eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid, die 764 mg Magnesium enthielt, rührte das Gemisch 1 Stde. und steigerte die Temp. im Verlauf einer weiteren Stde. auf Zimmertemp. Nachdem das Gemisch noch weitere 2 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt worden war, goss man es auf verd. Salzsäure und Eis. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther i. Vak. abdestilliert. Das hinterbleibende dunkle Öl löste man in Benzol und gab die Lösung auf eine Säule von saurem Kieselgel. Beim Nachwaschen mit Benzol wurde zunächst eine gelbe Zone eluiert, die 590 mg (25%) 1-Hydroxy-anthrachinon enthielt. Ihr folgte eine farblose, im UV-Licht grün fluoreszierende Zone, aus deren Eluat 665 mg Ausgangsmaterial isoliert wurden. Schliesslich lieferte das Eluat einer dritten, farblosen, nicht fluoreszierenden Zone ein Öl, das beim Anspritzen mit Äther kristallisierte. Nach dem Umkristallisieren des rohen Kristallisats aus Cyclohexan erhielt man 750 mg (24%) VII in farblosen Prismen vom Schmp. 149.5—150.5°.



Verseifung von VII

450 mg VII wurden in 45 ccm Methanol gelöst, die Lösung mit 22.5 ccm 3-proz. wässrig-methanolischer (1:1) KOH versetzt und das Gemisch 1 Stde. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten goss man es in Wasser und säuerte mit verd. Salzsäure an. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, das beim Anspritzen mit Benzol kristallisierte. Das so dargestellte Rohkristallisat schmolz unscharf zwischen 171 und 174°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol liess sich eine reine Fraktion vom Schmp. 182—183° isolieren; Ausb. 240 mg (60%).



UV-Absorption in Methanol: λ_{max} 257 m μ ($\epsilon = 6820$), 311 m μ ($\epsilon = 2420$)

Partielle Reduktion von II

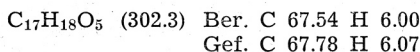
Zu einer Lösung von 1 g des Addukts II in 50 ccm Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren und Kühlung auf -60° im Verlauf von 10 Min. eine ätherische Lösung von Lithiumalanat, die 0.009 Äquiv. (30% Überschuss) Lithiumalanat enthält. Anschliessend wurde das Gemisch noch 30 Min. bei Zimmertemp. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Aus dem schwach gelb gefärbten öligen Reaktionsprodukt kristallisierte beim Anspritzen mit Äther X aus, dessen Ausbeute durch Chromatographie einer benzolischen Lösung des Rückstandes der Mutterlauge an saurem Kieselgel noch erhöht werden konnte. Dabei lieferte eine schnell wandernde, gelbe Zone 7 mg 1-Hydroxyanthrachinon, eine folgende, farblose, im UV-Licht grün fluoreszierende Zone 150 mg Ausgangsmaterial und schliesslich eine farblose, nicht fluoreszierende Zone das restliche X. X kristallisierte aus Cyclohexan in farblosen Nadeln vom Schmp. $174-175.5^{\circ}$; Ausb. 570 mg (57%).

*Überführung von X in 1,10-Diacetoxy-anthracen*

Zu einer Lösung von 200 mg X in 10 ccm Methanol gab man 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure und erwärmte das Gemisch 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten schied sich ein amorpher Niederschlag ab. Die Fällung wurde durch Zusatz von Wasser vervollständigt und die Mutterlauge abgesaugt. Man erhielt 130 mg eines farblosen Pulvers, das zwischen 224 u. 228° unscharf schmolz. Zur Überführung in das Acetat wurde das Reaktionsprodukt 5 Min. in 5 ccm Acetanhydrid und 2.5 ccm Pyridin am Rückfluss erwärmt und die Lösung auf Eis gegossen. Nach einigen Stdn. extrahierte man den Niederschlag mit Äther. Die vereinigten Extrakte wurden zunächst mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit verd. Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den öligen Rückstand nahm man in Benzol auf und adsorbierte ihn an saurem Kieselgel. Benzol eluierte zunächst eine braune, 4 mg eines undefinierten Produktes enthaltende Zone und anschliessend eine intensiv blau fluoreszierende Zone, deren Eluat 240 mg (35%) farbloser Prismen vom Schmp. $171-173^{\circ}$, die im Gemisch mit authentischem 1,10-Diacetoxy-anthracen keine Schmp.-Depression zeigten.

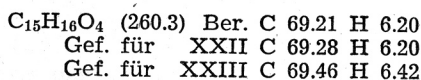
Grignard-Reaktion mit Addukt III

Zu 6 g Addukt III, gelöst in 600 ccm abs. Toluol, tropfte man innerhalb von 20 Min. unter Kühlung auf -75° eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid, die 1.53 g Magnesium enthielt, rührte das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Stdn. und liess die Temp. im Verlauf von weiteren 2 Stdn. auf Zimmertemp. ansteigen, bei der nochmals 2 Stdn. gerührt wurde. Anschliessend goss man das Reaktionsgemisch auf verd. Salzsäure und Eis und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Die vereinigten Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Das hinterbliebene Öl wurde in Benzol gelöst und an saurem Kieselgel adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol bildete sich eine schnell laufende gelbe Zone aus, deren Eluat 240 mg (5%) 1-Hydroxyanthrachinon enthielt. Die folgende, grün gefärbte Zone lieferte 106 mg eines undefinierten Öls, das verworfen wurde. Schliesslich folgten zwei farblose, im UV-Licht grün fluoreszierende Zonen, von denen die schneller wandernde 350 mg Ausgangsmaterial enthielt, während die folgende das Reaktionsprodukt IX lieferte. Das beim Anspritzen des zunächst anfallenden Öls mit Cyclohexan erhaltene Rohkristalliat wurde sorgfältig mit Äther gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. IX kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. $165.5-166.5^{\circ}$; die Ausb. betrug 3.7 g. (58%).



Verseifung von IX

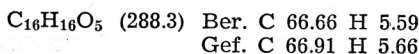
Eine Lösung vom 1.16 g IX in 60 ccm Methanol wurde mit 30 ccm 3-proz.-wässr.-methanolischer (1:1) KOH eine Stde. am Rückfluss gekocht, auf Wasser gegossen, angesäuert und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den öligen Rückstand kristallisierte man aus Benzol um und erhielt 480 mg von XXII, das in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 158—159° kristallisierte. Die Mutterlauge adsorbierte man an saurem Kieselgel. Beim Nachwaschen mit Benzol-Aceton (99:1) bildeten sich eine schnell laufende, im UV-Licht gelbgrün fluoreszierende und eine langsamer wandernde, grün fluoreszierende Zone aus. Nachdem sich die beiden Zonen sauber getrennt hatten, wurde die Säule zerschnitten und die Substanz aus den beiden Zonen mit Benzol-Aceton (10:1) eluiert. Das Eluat der langsamer wandernden Zone lieferte weitere 262 mg XXII (Schmp. 158—159°), während aus dem Eluat der schneller laufenden Zone 52 mg seines Stereoisomeren XXIII erhalten wurden, das aus Cyclohexan in Form farbloser, sechseckiger Blättchen vom Schmp. 175—179° kristallisierte.

*Isomerisierung von XXII*

Eine Lösung von 1 g XXII in 60 ccm Methanol wurde mit 25 ccm 3-proz.-wässr. -methanolischer (1:1) KOH 1 Stde. am Rückfluss gekocht und wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet. Dabei wurden 870 mg XXII vom Schmp. 158—159° erhalten und 78 mg bei 175—179° schmelzendes XXIII isoliert.

Partielle Reduktion von Addukt III

Die partielle Reduktion von 500 mg I, in der gleichen Weise wie die entsprechende Reaktion am Addukt II durchgeführt, lieferte ein gelbes Roh-Öl, das in benzolischer Lösung an saurem Kieselgel adsorbiert wurde. Beim Nachwaschen mit Benzol, wanderte eine gelbe, 50 mg 1-Hydroxy-anthrachinon enthaltende Zone schnell durch die Säule. Darauf folgte eine im UV-Licht grün fluoreszierende Zone, deren Eluat 11 mg eines undefinierten Öls lieferte, das verworfen wurde. Schliesslich wurden aus dem Eluat einer darauffolgenden, ebenfalls grün fluoreszierenden Zone 208 mg (40%) XI erhalten, das aus Cyclohexan umkristallisiert, in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 135.5—136.5° anfiel.

*Überführung von XI in 1,9-Diacetoxy-anthracen*

100 mg XI wurden in 5 ccm Methanol mit 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch langsam mit Wasser verdünnt und die Mutterlauge abgesaugt. Der Filterrückstand (72 mg vom Schmp. 127.5—134°) acetylierte man genau wie das entsprechende Reaktionsprodukt aus X. Dabei wurden 41 mg 1,9-Diacetoxy-anthracen erhalten, das aus Methanol in Form blassgelber Nadeln kristallisiert, bei 210—211° schmilzt und im Gemisch mit authentischem Material keine Schmp.-Depression zeigte.

Grignard-Reaktion mit Addukt XII

a) *In Toluol als Lösungsmittel:* Zu einer Lösung von 1 g XII in 100 ccm abs. Toluol tropfte man bei -75° eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid, die 237 mg Magnesium enthielt. Anschliessend rührte man das Gemisch 150 Min., liess dann im Verlauf von 2 Stdn. die Temp. langsam auf Zimmertemp. ansteigen und rührte weitere 2 Stdn. bei Zimmertemp. Nach dem Aufarbeiten in der üblichen Weise wurde das Reaktionsprodukt in benzolischer Lösung an saurem Kieselgel adsorbiert. Beim Nachwaschen mit Benzol entstand eine schnell wandernde, gelbe Zone, die 33 mg 2,3-Dimethyl-5-hydroxy-anthrachinon enthielt. Es folgte eine

farblose im UV-Licht grün fluoreszierende Zone, deren Eluat 23 mg Ausgangsmaterial lieferte. Schliesslich wurde aus der nachfolgenden, grün fluoreszierenden Zone XIII erhalten, das aus Cyclohexan in farblosen Rhomben vom Schmp. 133.5—135.0 kristallisierte und in einer Ausb. von 638 mg (60%) anfiel.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40
Gef. C 75.05 H 7.41

b) *In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel*: Eine Lösung von 1 g XII in 100 ccm Tetrahydrofuran versetzte man bei -20 bis -25° unter Rühren im Verlauf von 10 Min. mit einer 237 mg Magnesium enthaltenden Methylmagnesiumjodidlösung. Das Gemisch wurde 1 Stde. gerührt, dann im Verlauf einer weiteren Stde. auf Zimmertemp. erwärmt und anschliessend noch 2 Stdn. gerührt. In der üblichen Weise aufarbeitet und an saurem Kieselgel mit Benzol als Lösungsmittel chromatographiert, lieferte das Reaktionsprodukt 330 mg 2,3-Dimethyl-5-hydroxy-anthrachinon, 215 mg Ausgangsmaterial, 70 mg XIII und schliesslich 75 mg XIV, das aus dem Eluat der am langsamsten wandernden, farblosen, nicht fluoreszierenden Zone gewonnen wurde. XIV kristallisierte aus Cyclohexan in farblosen Nadeln vom Schmp. 151—152.5°

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40
Gef. C 75.08 H 7.34

c) *Umsatz mit Lithiummethyl in Tetrahydrofuran*: Zu einer Lösung von 1 g XII in 100 ccm abs. Tetrahydrofuran tropfte man bei -70° eine ätherische Lösung von Lithiummethyl, die 59 mg Lithium enthielt. Anschliessend rührte man das Gemisch noch 1 Stde. bei -70° und liess dann die Temp. im Verlauf von 2 Stdn. auf Zimmertemp. ansteigen. Nach weiterem 2-stdgm. Rühren bei Zimmertemp. wurde es wie üblich aufgearbeitet. Bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes an saurem Kieselgel wurden 440 mg 2,3-Dimethyl-5-hydroxyanthrachinon, 60 mg Ausgangsmaterial, 165 mg XIII und 55 mg XIV erhalten.

Grignard-Reaktion mit Addukt XV

Eine Lösung von 1 g XV in 100 ccm abs. Toluol wurde mit einer 180 mg Magnesium enthaltenden Methylmagnesiumjodidlösung umgesetzt und aufgearbeitet wie im vorhergehenden Versuch beschrieben. Bei der Chromatographie der benzolischen Lösung des Reaktionsproduktes an saurem Kieselgel lief eine blassgelbe Zone schnell durch die Säule, deren Eluat 46 mg Anthrachinon lieferte. Es folgte eine 44 mg Ausgangsmaterial enthaltende Zone und schliesslich eine dritte Zone, die XVI enthielt. XVI kristallisierte aus Cyclohexan in farblosen Blättchen vom Schmp. 156.5—157.0, die in einer Ausb. von 535 mg (50%) erhalten wurden.

$C_{17}H_{18}O_4$ (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34
Gef. C 71.24 H 6.16

Verseifung von XVI

600 mg XVI verseifte man unter den gleichen Bedingungen wie VII. Das zunächst ölig anfallende Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert und lieferte 320 mg des *cis-trans* Isomerengemisches, aus dem durch mehrfaches Umkristallisieren aus Cyclohexan ein reines Isomeres vom Schmp. 142—143.5° in einer Ausb. von 235 mg (46%) isoliert wurde.

$C_{15}H_{16}O_3$ (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60
Gef. C 73.85 H 6.54

Darstellung des cyclischen Äthers XVIII

Eine Lösung von 175 mg VI in 10 ccm Dioxan versetzte man mit 1 ccm 0.01 N HCl, bewahrte das Gemisch 14 Stdn. bei Zimmertemp. auf und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde aus Aceton kristallisiert, das Rohkristallinat sorgfältig mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 100 mg (62%) XVIII in farblosen Nadeln vom Schmp. 257—258° (Zers.).

$C_{14}H_{14}O_3$ (230.3) Ber. C 73.02 H 6.13
Gef. C 72.87 H 6.42

Oxydation von XVIII zum Keton XIX

Zu einer Lösung von 190 mg Chromtrioxyd in 5 ccm Pyridin gab man 140 mg XVIII, gelöst in 2 ccm Pyridin, liess das Gemisch 15 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, trug es in einen Überschuss verd. Salzsäure ein und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Essigester. Die in der organischen Phase aufgeschlämmten Chromsalze wurden abfiltriert, das Filtrat mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand behandelte man in Aceton mit Aktivkohle und kristallisierte ihn aus Benzol um. Man erhielt so 73 mg (53%) XIX in farblosen Blättchen, die sich oberhalb 216° zersetzen ohne zu schmelzen.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30
Gef. C 73.59 H 5.25

Überführung von XIX in 1,10-Diacetoxy-anthracen

75 mg XIX wurden unter den gleichen Bedingungen wie X mit methanolischer Schwefelsäure behandelt und acetyliert. Dabei entstanden 55 mg (64%) blassgelber Kristalle, deren Schmp. und Mischschmp. mit authentischem 1,10-Diacetoxy-anthracen bei 171—173° lag.

Reduktion von IX und XXIII zu XXIV

200 mg IX, gelöst in 20 ccm abs. Tetrahydrofuran, wurden bei Zimmertemp. mit 1.5 ccm 1.5 M ätherischer Lithiumalanatlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch rührte man 5 Stdn., goss es in 50 ccm gesätt. Ammonchloridlösung und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Essigester. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Aceton umkristallisiert wurde. Man erhielt so 56 mg (32%) farblose Nadeln (XXIV), die sich oberhalb 260° zersetzten ohne zu schmelzen.

$C_{15}H_{18}O_4$ (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92
Gef. C 68.64 H 7.06

UV-Absorptionsspektrum in Methanol: λ_{max} 278 m μ ($\epsilon = 2120$), 282 m μ ($\epsilon = 2060$).

Ein unter den gleichen Bedingungen aus XXIII dargestelltes Präparat (Ausb. 33%) war sowohl in seinem UV- und IR-Absorptionsspektrum als auch in seinem Verhalten beim Erhitzen von dem aus IX erhaltenen Reduktionsprodukt nicht zu unterscheiden.

LITERATUR

1. F. A. Hochstein, C. R. Stephens, L. H. Conover, P. P. Regna, R. Pasternack, P. N. Gordon, F. J. Pilgrim, K. J. Brunings und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5455; C. R. Stephens, L. H. Conover, R. Pasternack, F. A. Hochstein, W. T. Moreland, P. P. Regna, F. J. Pilgrim, K. J. Brunings und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3568; C. W. Waller, B. L. Hutchings, R. W. Broschard, A. A. Goldman, W. J. Stein, C. F. Wolf und J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4981.
2. E. A. Braude, R. P. Linstead, P. W. D. Mitchell und K. R. H. Woolbridge, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3595.
3. *vergl.* O. Diels und K. Alder, *Ber.* **62** (1929) 2337.
4. H. Brockmann und H. Muxfeldt, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1397.
5. F. Weygand und E. Csendes, *Chem. Ber.* **85** (1952) 45.
6. W. Flaig, *Ann.* **568** (1950) 1.
7. K. Alder und G. Stein, *Angew. Chem.* **59** (1937) 510.
8. *vergl.* auch R. E. Beyler und L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1406.
9. G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler und L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 427.

10. *vergl.* 8. sowie R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey und R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2023; D. J. Cram und F. A. Abdelhafez, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5828; D. J. Cram und J. D. Knight, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5839.
11. L. F. Fieser und J. T. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1016.

IZVOD

Strukturni i sterički razvoj organometalnih reakcija na dien-aduktima 1,4-naftokinona

H. H. Inhoffen, H. Muxfeldt, H. Schaefer i H. Krämer

U okviru istraživanja sinteze djelomično hidriranih tetracenskih derivata, koji su vrlo bliski tetraciklinskom redu, prikazan je sterički razvoj organometalnih reakcija na adukte 1-acetoksibutadiena i 2,3-dimetilbutadiena s juglonom.

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT
TECHNISCHE HOCHSCHULE
BRAUNSCHWEIG

Primljeno 3. srpnja 1957.