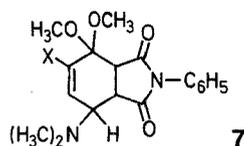
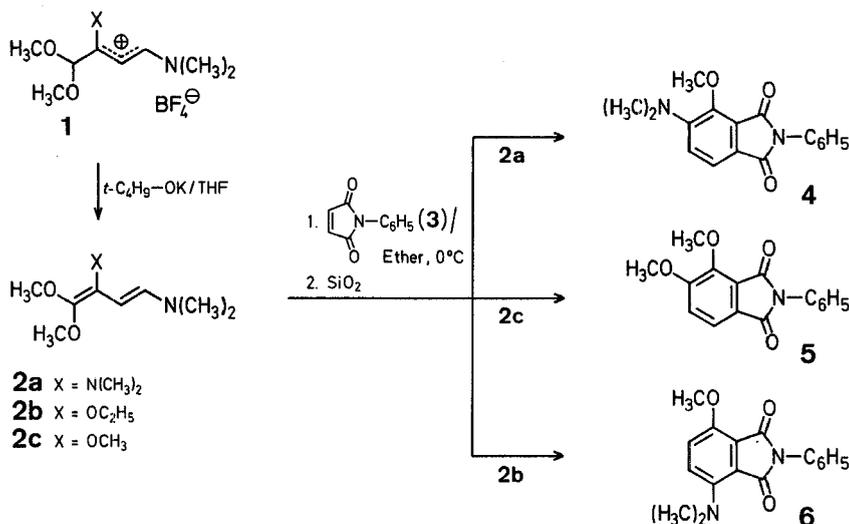


## Anthrachinone und Naphthacenchinone aus Naphthochinonen bzw. 1,4-Dihydroxyanthrachinon und 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxybutadien

Rudolf GOMPPER\*, Maria SRAMEK

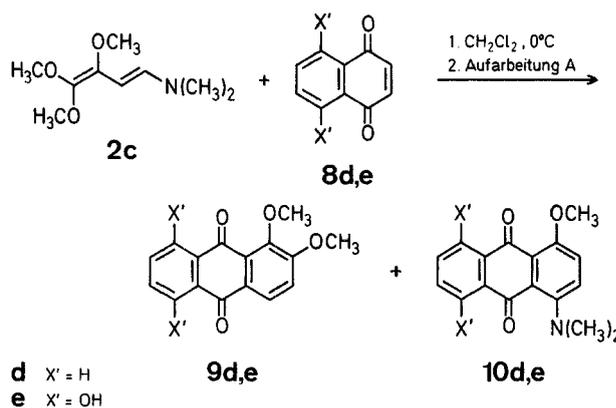
Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-8000 München 2

1-Alkylvinamidinium-salze und verwandte Iminium-salze lassen sich in elektronenreiche Butadiene und 2-Azabutadiene überführen<sup>1,2,3</sup>; aus **1a**, **b** erhält man z. B. die Butadiene **2a**, **b**<sup>1</sup>. Mit Kalium-*t*-butoxid/Tetrahydrofuran sind, wie sich auch bei der Umwandlung von **1c**→**2c** gezeigt hat, die Ausbeuten an **2** generell besser als mit Natriumhydrid (**2a**: 80%; **2c**: 77%). Die Diels-Alder-Reaktionen von **2b**, **c** laufen ebenso wie die von **2a**<sup>1</sup> schon bei 0–25 °C rasch ab. Aus **2a** und *N*-Phenylmaleinimid (**3**) hatten wir über das Cycloaddukt **7a** das Phthalimid-Derivat **4** (F: 167 °C; Lit.<sup>1</sup>, F: 161–163 °C) hergestellt<sup>1</sup>. Analog entsteht aus **2c** und **3** (das entstandene Cycloaddukt **7c** wird an Kieselgel chromatographiert, wobei Methanol und Dimethylamin abgespalten werden) das *N*-Phenylhemipinimid **5**, das wie andere Hemipinsäure-Derivate<sup>4</sup> in Dichloromethan oder Chloroform gelbgrün fluoresziert. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von **2b** mit **3** das in Lösung ebenfalls gelbgrün fluoreszierende 3-Dimethylamino-6-methoxy-*N*-phenylphthalimid **6**; die Ausbeute an **6** ist allerdings geringer als die an **5**. Die Aromatisierung der Cycloaddukte **7** kann also verschiedenartig verlaufen.



Die Cycloadditionen der Butadiene **2** an 1,4-Naphthochinone (**8**) eröffnen einen einfachen Zugang zu substituierten Anthrachinonen (**9**, **10**).

Die Reaktionsbedingungen haben einen erheblichen Einfluß auf die Produktbildung. 1,4-Naphthochinon (**8d**) setzt sich mit **2c** glatt zu einem 1:1-Cycloaddukt um, dessen Chromatographie an Kieselgel etwa gleiche Anteile der Anthrachinone **9d**<sup>5</sup> und **10d**<sup>6</sup> ergibt (Tabelle 1, A). Eine Änderung der Aufarbeitungsbedingungen (B, C, D) läßt meist den Anteil an **10d** zurückgehen; die beste Ausbeute an **9d** wird bei der Behandlung mit Schwefelsäure (B) erzielt.



**Tabelle 1.** Reaktion von 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxybutadien (**2c**) mit 1,4-Naphthochinon (**8d**); Abhängigkeit der Ausbeuten an den Anthrachinonen **9d** und **10d** von der Aufarbeitung des Primär-Adduktes

Aufarbeitung	Ausbeute [%]	
	<b>9d</b>	<b>10d</b>
A Chromatographie an SiO <sub>2</sub>	37	43
B konz. Schwefelsäure	70	—
C <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OK/DMSO, 25 °C; DMSO abdestilliert	54	—
D KOH, H <sub>2</sub> O, 25 °C; Chromatographie an SiO <sub>2</sub>	24	23

Naphthazarin (**8e**) reagiert mit **2c** bei Raumtemperatur zu Chinalizarin-dimethylether<sup>7</sup> (**9e**; 65%); arbeitet man mit einem doppelten Überschuß an **2c**, dann steigt die Ausbeute an **9e** auf 95%. Führt man die Reaktion bei –78 °C durch (Mengenverhältnis 1:1 bzw. 4:1), so erhält man bei der anschließenden chromatographischen Aufarbeitung neben **9e** (42 bzw. 6%) 5-Dimethylamino-8-methoxychinizarin **10e** (38 bzw. 60%).

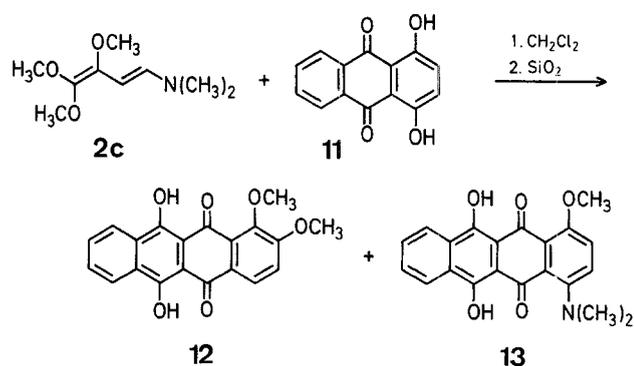
Auch bei der Umsetzung von **2c** mit Chinizarin (**11**) im Verhältnis 2:1 bei Raumtemperatur bzw. in siedendem Dichloromethan entstehen zwei Produkte: 6,11-Dihydroxy-1,2-dimethoxynaphthacen-5,12-chinon<sup>8</sup> (**12**; 41 bzw. 77%) und 6,11-Dihydroxy-1-dimethylamino-4-methoxynaphthacen-5,12-chinon (**13**; 50 bzw. 20%).

**Tabelle 2.** Aus 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxybutadien (**2c**) und *N*-Phenylmaleinimid (**3**) bzw. Chinonen (**8**, **11**) erhaltene Cyclisierungsprodukte

Produkt	Ausbeute [%]	F [°C] (Solvens)	Summenformel <sup>a</sup> bzw. F [°C] aus Lit.	U.V. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> /TMS) δ [ppm]
<b>5</b>	69	162° (Cyclohexan) gelbe Nadeln	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> (283.3)	242.5 (4.19) 332.5 (3.69)	4.03 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ); 4.23 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ); 7.28 (d, 1 H, <i>J</i> =8 Hz); 7.56 (s, 5 H, N—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.76 (d, 1 H <sub>arom.</sub> , <i>J</i> =8 Hz)
<b>6<sup>b</sup></b>	40	149° (Cyclohexan) gelbe Nadeln	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (296.3)	237 (4.32) 388.5 (3.59)	3.07 [s, 6 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 4.10 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ); 7.27 (d, 1 H, <i>J</i> =8 Hz); 7.60 (s, 5 H, N—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.73 (d, 1 H <sub>arom.</sub> , <i>J</i> =8 Hz)
<b>9d</b>	70	208° (Ethanol)	210 <sup>5</sup>		
<b>10d</b>	43	137° (Ethanol)	136–137 <sup>6</sup>		
<b>9e</b>	95	227° (Ethanol)	225–230 <sup>7</sup>		
<b>10e</b>	60	125° (Methanol) dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> (313.3)	239.5 (4.42) 318 (4.12) 501 (4.09)	3.08 [s, 6 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 3.82 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ); 7.06 (d, 1 H, <i>J</i> =9 Hz); 7.16 (s, 2H); 7.99 (d, 1 H, <i>J</i> =9 Hz); 13.05 (s, 1 H, OH); 13.13 (s, 1 H, OH)
<b>12</b>	77	260–263° (Methanol)	265 <sup>8</sup>		
<b>13</b>	50	191° (Methanol) dunkle Nadeln mit grünem Oberflächenglanz	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> (363.3)	255 (4.62) 498 (4.27) 530 (4.27)	3.10 [s, 6 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 3.90 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ); 7.18 (d, 1 H, <i>J</i> =9 Hz); 7.75 (mc, 2H); 8.17 (d, 1 H, <i>J</i> =9 Hz); 8.45 (mc, 2H); 15.34 (s, 1 H, OH); 15.78 (s, 1 H, OH)

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten innerhalb der folgenden Fehlergrenzen überein: C, ±0.37; H, ±0.32; N, ±0.38.

<sup>b</sup> Unter Verwendung von **2b** anstelle von **2c**.



#### Reaktionen von **2b**, **c** mit *N*-Phenylmaleinimid bzw. von **2c** mit mehrkernigen *p*-Chinonen; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Lösung des Butadiens **2b** (403 mg, 2 mmol) bzw. **2c** (380 mg, ~2 mmol) in Dichloromethan (10 ml) wird langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Reaktionspartners (2 mmol) in Dichloromethan (20 ml) gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert oder das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Produkte werden an Kieselgel (Laufmittel Dichloromethan) chromatographiert; weitere Reinigung teilweise durch Dickschicht-Chromatographie.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

#### 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxybutadien (**2c**):

*N,N*-Dimethyl-3,4,4-trimethoxy-2-buteniminium-tetrafluoroborat (**1c**): Zu 4-Dimethylamino-1,1-dimethoxy-3-buten-2-on<sup>1</sup> (15.6 g, 0.09 mol) in Dichloromethan (100 ml) wird Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (13.3 g, 0.09 mol) portionsweise unter Rühren gegeben. Das Lösungsmittel wird nach Abklingen der leichten Selbsterwärmung im Vakuum entfernt, das zurückgebliebene Öl mit Ether ausgeschüttelt und der ether-unlösliche Anteil isoliert; Ausbeute: 23.5 g (95%); dunkelbraunes Öl.

4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxybutadien (**2c**): Zu einer siedenden Suspension von **1c** (5.5 g, 0.02 mol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) läßt man unter Stickstoff eine Lösung von Kalium-*t*-butoxid (2.24 g, 0.02 mol) in Tetrahydrofuran (40 ml) tropfen, erhitzt das Gemisch 30 min unter Rückfluß und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Ether (100 ml) versetzt, der unlösliche Anteil abfiltriert, die etherische Lösung eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 2.88 g (77%); hellgelbes Öl, K<sub>p</sub>: 78°C/0.15 mbar.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> ber. C 57.73 H 9.15 N 7.48  
(187.2) gef. 57.49 9.49 7.77

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ=2.73 [s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 3.30 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); 3.60 (s, 6 H, 2OCH<sub>3</sub>); 4.80 (d, 1 H, *J*=14 Hz); 6.50 ppm (d, 1 H, *J*=14 Hz).

\* Korrespondenz-Adresse.

<sup>1</sup> R. Gompper, R. Sobotta, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 921.

<sup>2</sup> R. Gompper, U. Heinemann, *Angew. Chem.* **92**, 207 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 216 (1980).

<sup>3</sup> R. Gompper, U. Heinemann, *Angew. Chem.* **92**, 208 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 217 (1980).

<sup>4</sup> C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19**, 2282 (1886).

<sup>5</sup> H. Decker, E. Laube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 115 (1906).

<sup>6</sup> A. Allais, *Ann. Chim. (Paris)* [12] **2**, 739 (1947).

<sup>7</sup> C. Liebermann, W. Wense, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **240**, 297 (1887).

<sup>8</sup> C. Weizmann, L. Haskelberg, T. Berlin, *J. Chem. Soc.* **1939**, 398.

Eingang: 11. Februar 1981