

fields in the optical region to induce different electron populations by electron charge transfer within the molecules.

We regret extremely the sudden and too early death of Prof. *P. Huber*, initiator of  $\Delta\lambda/\lambda$  experiments in Basle. We thank Prof. *K. Alder* for many helpful comments and discussions and Prof. *H. R. Striebel* for his advice and criticism of the manuscript. We acknowledge the work done by *F. Abt* (electronic workshop) and by *H. Weyeneth* (mechanical workshop). This research was made possible through the financial support of the *Swiss National Foundation*.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] *K. T. Bainbridge, M. Goldhaber & E. Wilson*, Phys. Rev. **90**, 430 (1953).
- [2] *D. H. Byers & R. Stump*, Phys. Rev. **112**, 77 (1958); *R. A. Porter & W. G. McMillan*, *ibid.* **117**, 795 (1960).
- [3] *C. M. Lederer, J. M. Hollander & L. Perlman*, "Table of Isotopes", John Wiley and Sons, N.Y. (1967).
- [4] Radiological Health Handbook, p. 291 (1960).
- [5] *P. Huber, St. Gagneux & H. Leuenberger*, Phys. Letters **27 B**, 86 (1968).
- [6] *St. Gagneux, P. Huber, H. Leuenberger & P. Nyikos*, Helv. phys. Acta **43**, 39 (1970).
- [7] *C. J. Böttcher*, "Theory of Electric Polarisation", Elsevier, Amsterdam (1952), p. 180.
- [8] *J. D. Jackson*, "Classical Electrodynamics", p. 116, John Wiley and Sons, New York 1965.
- [9] *K. Schwochau*, "Zur Komplexchemie und Polarographie des Technetiums", Bericht der Kernforschungsanlage Jülich Nr. 465 (1967).
- [10] *H. Leuenberger, St. Gagneux, P. Huber, H. R. Kobel, P. Nyikos & H. Seiler*, Helv. phys. Acta **43**, 411 (1970).
- [11] *H. Leuenberger*, Thesis, Basel 1971.
- [12] *C. K. Joergenson*, "Orbitals in Atoms and Molecules", p. 94, Academic Press, London (1962).
- [13] *K. Schwochau*, Z. Natf. **24a**, 40 (1968).
- [14] *J. C. Slater*, Phys. Rev. **84**, 1261 (1951).
- [15] *M. L. Perlman & G. T. Emery*, BNL-13921, Brookhaven.
- [16] *I. M. Band, L. A. Sliv & M. B. Trzhaskovskaya*, Nucl. Phys. **A 156**, 170 (1970).
- [17] *R. L. Mössbauer*, Angew. Chem. **14**, 529 (1971).
- [18] *H. B. Gray & N. A. Beach*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2922 (1963).
- [19] *R. W. Dixon & N. Bloembergen*, J. chem. Physics **41**, 1739 (1964).
- [20] *G. K. Wertheim*, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York (1964).
- [21] *K. Alder, J. Hadermann & U. Raff*, Phys. Letters **30 A**, 487 (1969).
- [22] *H. G. Drickamer*, J. chem. Physics **51**, 4353, 4360 (1969).
- [23] *G. Römelt & K. Schwochau*, Z. Natf. **22a**, 519 (1967).

## 100. Addition von Phthalidnatrium an 2-Carbäthoxy-8-methoxy-naphthochinon; eine neue Synthese für Hydroxy-naphthacenchinone

von **W. Trueb<sup>1)</sup>** und **C. H. Eugster**

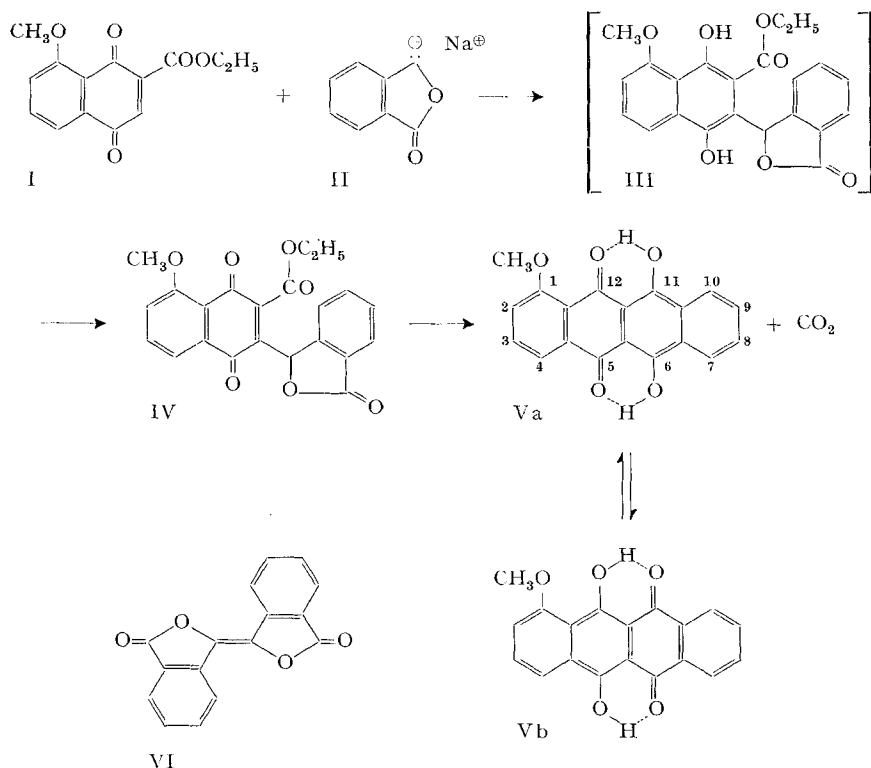
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(7. 1. 72)

*Summary.* A simple method to synthesize hydroxysubstituted naphthacenequinones is described. Phthalide anion adds to negatively substituted quinones, e.g. ethyl-8-methoxy-naphthacenequinone-2-carboxylate. Acid catalysed cyclisation of this adduct under simultaneous decarboxylation yields a substituted naphthacene quinone.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von *Werner Trueb* [1]; jetzige Adresse: *Sandoz AG*, Basel.

Der vorliegenden Arbeit liegt die Absicht zugrunde, eine einfache Synthese für substituierte, isomerenfreie Hydroxy-naphthacenchinone zu entwickeln. Dazu boten sich negativ substituierte Chinone, insbesondere Chinoncarbonester, an. Als Modell-



chinon wählten wir 8-Methoxy-1,4-naphthochinon-2-carbonsäureäthylester I, mit welchem Substitutionsreaktionen von Furan und 3,4-Dimethoxyfuran (in allerdings geringer Ausbeute<sup>2)</sup>) durchgeführt worden sind [2].

Das aus Phthalid mit Trityl-natrium hergestellte Phthalidanion (II) liess sich unter geeigneten Bedingungen, in der erwarteten Weise, allerdings in mässiger Ausbeute, an I addieren. Nach oxydativer Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Reaktionsprodukte erhielten wir das Addukt IV in Form von leuchtend gelben Kristallen mit Doppel-Smp. 132–138°/185–191°. Als Nebenprodukt entstand in grösserer Menge das grünlich-gelbe Selbstkondensationsprodukt VI, das in allen Eigenschaften mit dem in der Literatur [3] beschriebenen Präparat übereinstimmte. Auch die anschliessende Cyclisation zum Tetracenchinon-Derivat unter gleichzeitiger Decarboxylierung gelang sowohl mit Polyphosphorsäure als auch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub>-Ätherat. Die Carboxylgruppe kann erhalten werden, wenn man für die Cyclisation den Leucomethyläther einsetzt (vgl. [4]).

<sup>2)</sup> Damals wurde die verbesserte Arbeitstechnik (z. B. durch Verwendung von Trifluoressigsäure als Katalysator) noch nicht angewendet.

Das gebildete dunkelrote 1-Methoxy-6,11-dihydroxy-naphthacenchinon V, Smp. 244–244,5° hat ein mit dem des 1,6,11-Trihydroxytetracenchinons [5] fast übereinstimmendes Elektronenspektrum; (Fig. 1). Die Kristalle lösen sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer, in Benzol mit roter und in Chloroform mit orangegelber, intensiv gelbgrün

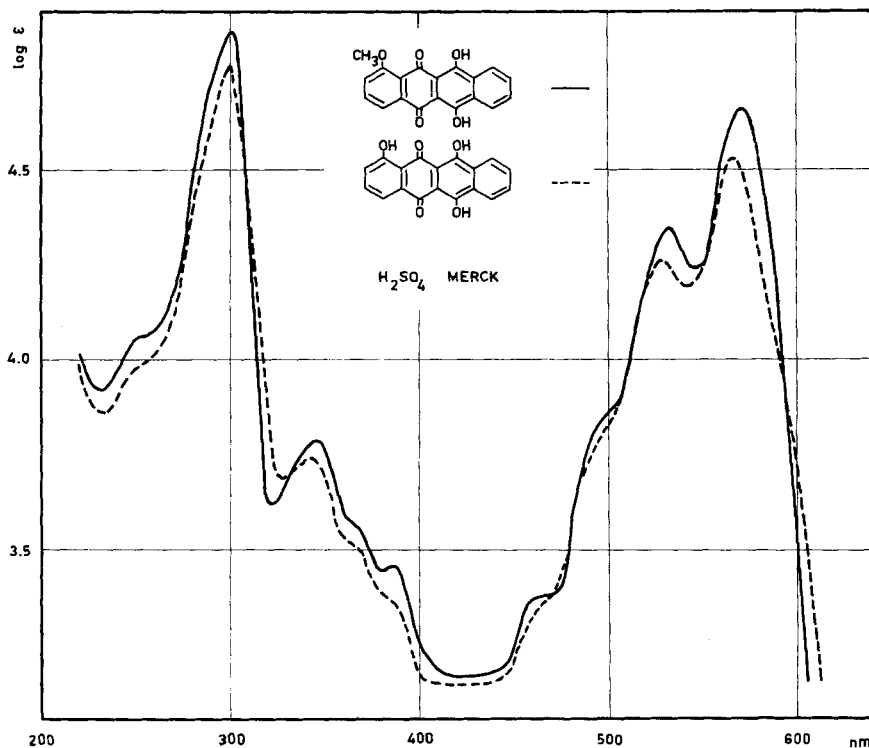


Fig. 1. Elektronenspektrum von V in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz.

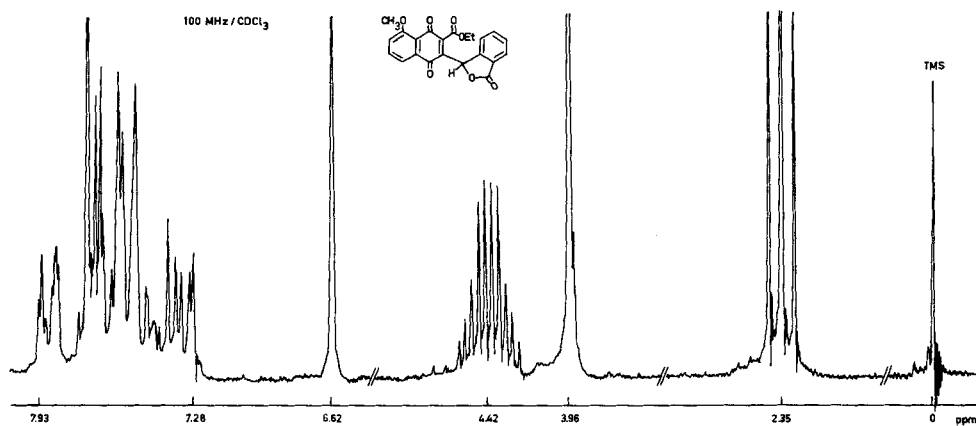


Fig. 2. NMR.-Spektrum des Phthalidadduktes IV ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)

fluoreszierender Farbe. Damit ist ein neuer und verhältnismässig einfacher Weg für substituierte Naphthacenchinone gegeben, welcher isomerenfreie Produkte liefert<sup>3)</sup>. Versuche, auch 1-Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon mit Phthalidnatrium umzusetzen, um damit eine Synthese von Hydroxy-anthrachinonen zu erzielen, führten nicht zum Ziel. Hingegen konnten Phthalidaddukte mit 6-Methoxy- und 5-Methoxy-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinon erhalten werden (vgl. [4]).

Bemerkenswert ist das NMR.-Spektrum des Phthalidadduktes IV (Fig. 2), das nur durch die Annahme gedeutet werden kann, dass im Äthylester eine diastereotopie Methylengruppe vorliegt. Solche Fälle sind bei Äthylestern bisher selten beobachtet worden (vgl. [8] [9] [10]). Eine nähere Untersuchung haben wir nicht ausgeführt.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit haben wir dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuch Nr. 3108), der *Geigy-Jubiläumstiftung* sowie dem *Zürcher kantonalen Stipendienfonds* zu danken. Ebenso danken wir Prof. Dr. W. v. Philipsborn für seine Hilfe bei den NMR.-Aufnahmen und bei der Interpretation der Spektren.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* UV.-Spektren wurden an einem *Unicam SP-500*-Spektrophotometer, IR.-Spektren an einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen Modell 21 mit NaCl-Optik, NMR.-Spektren am *Varian A-60* MHz- und *Varian HR-100* MHz-Spektrometern mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen.

*Phthalidaddition an Chinon I.* Die Umsetzung wurde in einer besonderen Apparatur vorgenommen (siehe Fig. 3). Im starkwandigen Pyrexgefäss B wurde Tritylnatrium aus Tritylchlorid mittels 1proz. Natriumamalgam nach [11] hergestellt. Nach dem intensiven Schütteln (4–6 Std.) wurde

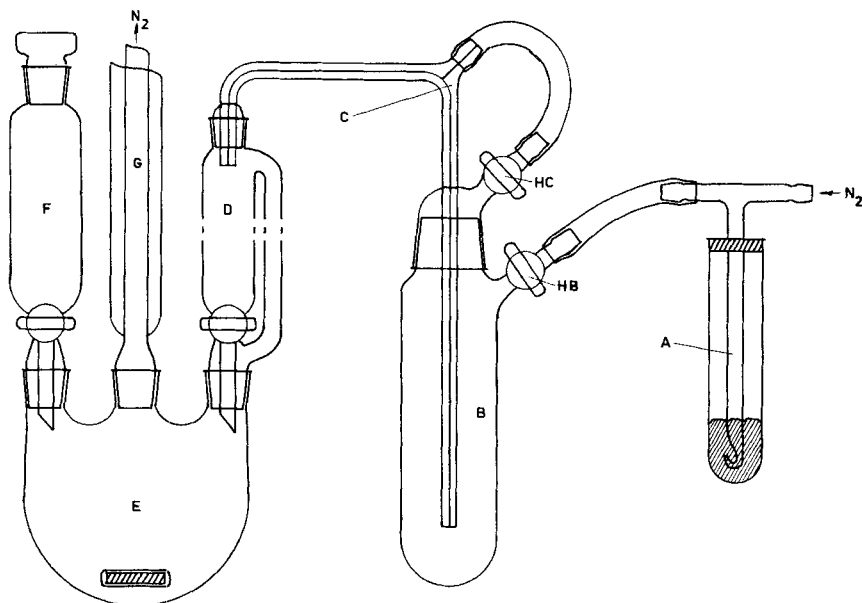


Fig. 3. Apparatur für die Phthalidaddition

<sup>3)</sup> Überblick über Syntheseverfahren zur Herstellung von Naphthacenchinonen, siehe [1]. Neue und in Bezug auf die Substituenten eindeutig verlaufende Synthesen von Naphthacenchinonen sind vor allem von *Brockmann et al.* [6] und *Horii, Momose et al.* [7] entwickelt worden.

die tiefrote Ätherlösung über Nacht erschütterungsfrei aufbewahrt und hierauf mit einem kurzen Stück Schlauch an A angeschlossen. Nach dem Öffnen von Hahn HB wurde unter ständigem Durchleiten von  $N_2$  das an die Apparatur angeschlossene leere *Schlenk*-Gefäss B durch das volle ausgetauscht; Hahn HC muss dabei geöffnet sein, Heber C 2–3 cm über der Quecksilberoberfläche stehen. Durch Schliessen von Hahn HC wurde hierauf die benötigte Menge Tritylnatrium-Lösung in den Tropftrichter D übergedrückt. Im Reaktionsgefäss E wurde frisch sublimiertes Phthalid, gelöst in absolutem Äther, mit der Anionlösung aus D unter Rühren und Kühlen auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  solange tropfenweise versetzt, bis die rote Farbe ca. 60 Sek. bestehen blieb. Hierauf wurde, ebenfalls bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  aus Tropftrichter F die Lösung des Chinons rasch zugegeben.

*Ansatz:* 3 g Phthalid in 150 ml reinstem Äther wurden wie beschrieben ins Natriumsalz übergeführt. Das Natriumsalz fällt innerhalb 10 Min. aus. Hierauf wurde eine Lösung von 1,5 g Chinon I in 40 ml abs. Benzol rasch zur Suspension unter Rühren eingetropft. Das Kühlbad wurde entfernt und der Ansatz 2 Std. bei  $20^\circ$  und 15 Min. bei  $45^\circ$  gerührt (Farbumschlag nach dunkelgrün). Hierauf kühlten wir das Reaktionsgefäss E erneut mit Eis, säuerten die Lösung mit verdünnter ätherischer Salzsäure an (Farbumschlag nach hellorange) und dampfte sie im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, mit  $Ag_2O$  unter Zusatz von  $MgSO_4$  oxydiert, die Lösung durch Celit filtriert und schliesslich an Kieselgel mit Benzol/Äther 4:1 chromatographiert. Aus der raschwandernden gelben Zone erhielten wir durch Kristallisation aus Chloroform grüngelbe Kristalle von VI, Smp.  $220-221^\circ$ . Aus den beiden orangegefärbten Hauptzonen gab die untere 0,6 g unreines IV, das aus Methanol umkristallisiert wurde (380 mg). Tiefgelbe Kristalle mit Doppel-Smp.  $132-138^\circ/185-191^\circ$ . Andere analog durchgeführte Versuche ergaben aus 2 g I 0,34 g IV, bzw. 0,47 g IV aus 3 g I.  $\lambda_{max}$  (Äther) 233 (4,24), 249 (4,19), 400 nm (3,62); IR. ( $CHCl_3$ ): 2950, 1779, 1736, 1664, 1590  $cm^{-1}$ ; NMR. ( $CDCl_3$ ): 1,35 (t, 3H), 3,97 (3H), 4,40 (q, 2H), 6,62 (s, 1H), 7,31–8,04 (m, 7H).

$C_{22}H_{16}O_7$  (392,35) Ber. C 67,3 H 4,1% Gef. C 67,6, 67,1 H 4,3, 4,1%

*Cyclisation zum Naphthacenchinon V.* – Die Lösung von 200 mg IV in 20 ml Toluol wurde mit 2 ml  $BF_3$ -Ätherat versetzt und während 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen der Lösung mit Chloroform, Waschen mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung, Trocknen usw. wurde das Chinon an Kieselgel *Merck* (mit 1% Wasser desaktiviert) mit Benzol/Äther 19:1 chromatographiert. Die aus der roten Hauptzone erhaltene Substanz wurde aus Chloroform umkristallisiert (45 mg) und zur Analyse bei  $160^\circ/0,0001$  Torr im liegenden Rohr sublimiert. Smp.  $244-244,5^\circ$ .  $\lambda_{max}$  ( $H_2SO_4$  konz.)  $\sim 251$ , 300, 446,  $\sim 466$ , 487,  $\sim 459$ ,  $\sim 495$ , 531, 570 nm (Fig. 1); IR. (KBr): 1616, 1580  $cm^{-1}$ ; IR. ( $CHCl_3$ ): 1582  $cm^{-1}$ ; NMR. ( $CDCl_3$ ): 4,09 (s, 3H), 7,26–8,56 (m, 7H), 15,23 und 15,96 (je 1 H der chelierten OH-Gruppen).

$C_{19}H_{12}O_5$  (320,29) Gef. C 71,3 H 3,9% Ber. C 71,2 H 3,8%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Werner Herbert Trueb*, Eine neue Synthese für Hydroxynaphthacenchinone, Dissertation Univ. Zürich (1966).
- [2] *P. Bosshard, S. Fumagalli, R. Good, W. Trueb, W. v. Philipsborn & C. H. Eugster*, *Helv.* 47, 769 (1964).
- [3] *H. D. Becker*, *J. org. Chemistry* 29, 3070 (1964).
- [4] *A. Bräm & C. H. Eugster*, *Helv.* 55, 974 (1972).
- [5] *H. Brockmann & W. Müller*, *Chem. Ber.* 92, 1164 (1959).
- [6] *H. Brockmann, R. Zunker & H. Brockmann jr.*, *Liebigs Ann. Chem.* 696, 145 (1966) und frühere Arbeiten.
- [7] *Z. Horii, S. Yamamuro, H. Hakusui, T. Nishikado & Ta. Momose*, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 16, 2456 (1968) und frühere Arbeiten.
- [8] *T. H. Siddall & W. E. Stewart* in *Progr. Nucl. Magnetic Resonance Spectroscopy* (Ed. Emsley, Feeney, Sutcliffe), Vol. 5, S. 33, Pergamon, London 1969.
- [9] *M. L. Meyer, D. L. Davis, L. Foster, A. L. Levinson, V. L. Sawin, D. C. Shew & R. F. Weddleton*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1573 (1965).
- [10] *G. E. Hall, D. Hughes, D. Rae & A. P. Rhodes*, *Tetrahedron Letters* 1967, 241.
- [11] *W. B. Renfrow & C. C. Hauser*, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 2*, 607 (1943).