

**Darstellung und Diels-Alder-Reaktionen
von Bis- und Tris-o-benzochinonen
der 9,10-Dihydro-anthracenreihe**

Dissertation
Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Christoph Jagiela
geb. in Wiesbaden

Mainz 2000

Mündliche Prüfung: 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1993 bis Mai 2000 am Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz unter Anleitung von Prof. Dr. E. Geyer angefertigt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1	Diels-Alder-Reaktionen	4
2.2	ortho-Benzochinone als Diels-Alder-Reagenzien	8
2.2.1	ortho-Benzochinone als Dienophile	8
2.2.2	ortho-Benzochinone als Homodiene	9
2.2.3	ortho-Benzochinone als Heterodiene	9
2.2.4	Dimerisierung von ortho-Benzochinonen	11
2.3	Diels-Alder-Polymerisationen	12
2.3.1	Diels-Alder-Polymerisationen mit para-Benzochinonen	15
2.3.2	Diels-Alder-Polymerisationen mit ortho-Benzochinonen	17
2.3.3	Polykondensationen mit ortho-Benzochinonen	18
3	SYNTHESE VON BIS-ORTHO-BENZOCHINONEN UND IHREN ADDUKTEN	20
3.1	Allgemeine Synthesekonzepte	20
3.1.1	Darstellung von Bis-aryl-alkanen	20
3.1.2	Darstellung der Anthracene	20
3.1.3	Darstellung der Dihydro-anthracene	20
3.1.4	Darstellung von Brenzcatechinderivaten durch Etherspaltung	21
3.1.5	Darstellung von ortho-Benzochinonen	21
3.2	Spezielle Synthesekonzepte	22
3.2.1	Anthracenderivate	22
3.2.2	Überbrückte Anthracenderivate	36
3.2.3	Cyclische Verbindungen	39
3.2.4	Offenkettige Verbindungen	46
3.2.5	Dienophile	47
3.2.6	Bis-Dienophile	49
3.2.7	Oxidationsmittel	50
4	EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN DER CHINONE	52
4.1	Oxidationsprodukte	52
4.1.1	Oxidationsprodukte der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivate	52
4.1.2	Verbindungen mit Protonen in 9,10-Stellung → amphi-Chinone	52
4.1.3	Verbindungen ohne Protonen in 9,10-Stellung → Bis-ortho-benzochinone	54
4.1.4	Oxidationsprodukte der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen-Derivate → amphi-Chinone	54
4.1.5	Oxidationsprodukte der Cycloheptenderivate	55
4.1.6	Oxidationsprodukte der Cyclododecen und Cyclononen-Derivate	56
4.1.7	Oxidationsprodukt des Triphenylmethan-Derivates	56
4.2	Reaktivität / Stabilität der Chinone	57
4.2.1	Reaktivität / Stabilität der amphi-Chinone	57
4.2.2	Reaktivität / Stabilität der Bis-ortho-benzochinone	59
4.3	Umsetzung der Bis-ortho-benzochinone mit Dienophilen in Diels-Alder-Reaktionen	59
4.3.1	Umsetzung mit Cyclooctin	59
4.3.2	Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte	63

4.3.3	Umsetzung mit Pentamethylcyclopentadien	64
4.3.4	Umsetzung mit Cyclopentadien	68
4.3.5	Umsetzung mit Styrol	69
4.3.6	Umsetzung mit β -Methoxy-styrol	70
4.3.7	Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion	71
4.3.8	Umsetzung mit ortho-Phenylen-diamin	72
4.3.9	Umsetzung mit Cyclooctadiin	73
4.3.10	Umsetzung von Cyclooctadiin mit Anthradichinonen / Polymerisationsversuche	74
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und kurzer Ausblick	77
5	SPEKTROSKOPISCHER TEIL	78
5.1	Hydroxyverbindungen	78
5.1.1	^1H -NMR-Spektren der Hydroxyverbindungen	78
5.1.2	^{13}C -NMR-Spektren der Hydroxyverbindungen	82
5.1.3	IR-Spektren der Hydroxyverbindungen	84
5.1.4	Massenspektren der Hydroxyverbindungen	85
5.2	Spektroskopische Untersuchung der amphi-Chinone	86
5.2.1	^1H -NMR-Spektren der amphi-Chinone	86
5.2.2	^{13}C -NMR-Spektren der amphi-Chinone	88
5.2.3	IR-Spektren der amphi-Chinone	90
5.2.4	UV-VIS-Spektren der amphi-Chinone	90
5.2.5	Massenspektren der amphi-Chinone	91
5.3	Spektroskopische Untersuchung der Bis-ortho-benzochinone	92
5.3.1	^1H -NMR-Spektren der Bis-ortho-benzochinone	92
5.3.2	^{13}C -NMR-Spektren der Bis-ortho-benzochinone	93
5.3.3	IR Spektren der Bis-ortho-benzochinone	93
5.3.4	UV-VIS-Spektren der Bis-ortho-Benzochinone	94
5.3.5	Massenspektren der Bis-ortho-benzochinone	94
5.4	Spektroskopische Untersuchung der Cyclooctin-Addukte	95
5.4.1	^1H -NMR-Spektren der Cyclooctin-Addukte	95
5.4.2	^{13}C -NMR-Spektren der Cyclooctin-Addukte	97
5.4.3	IR-Spektren der Cyclooctin-Addukte	99
5.4.4	Massenspektren der Cyclooctin-Addukte	99
5.5	Spektroskopische Untersuchung der decarbonylierten Cyclooctin- Addukte	100
5.5.1	^1H -NMR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte	100
5.5.2	^{13}C -NMR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte	102
5.5.3	IR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte	104
5.5.4	Massenspektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte	104
5.6	Spektroskopische Untersuchung der PMCP-Addukte	105
5.6.1	^1H -NMR-Spektren der PMCP-Addukte	105
5.6.2	^{13}C -NMR-Spektren der PMCP-Addukte	109
5.6.3	IR-Spektren der PMCP-Addukte	111
5.6.4	Massenspektren der PMCP-Addukte	111
5.7	Spektroskopische Untersuchung der Triphenylmethan-Derivate	112
5.8	Spektroskopische Untersuchung des Cyclopentadien-Adduktes	113
5.9	Spektroskopische Untersuchung des β -Methoxy-styrol-Adduktes	114
5.10	Spektroskopische Untersuchung des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion- Adduktes	115

5.11	Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes mit ortho-Phenylen-diamin	116
6	EXPERIMENTELLER TEIL	117
6.1	Anthracenderivate	117
6.1.1	3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a)	117
6.1.2	3,7-Dihydroxy-9,10-dimethyl-anthrachinon-(2,6) (6b)	121
6.1.3	3,7-Dihydroxy-9,10-diethyl-anthrachinon-(2,6) (6c)	123
6.1.4	3,7-Dihydroxy-9-ethyl-10-methyl-anthrachinon-(2,6) (6d)	126
6.1.5	9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e)	129
6.1.6	9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5f)	130
6.1.7	3,7-Dihydroxy-9-methyl-anthrachinon-(2,6) (6g)	132
6.1.8	9-Phenyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6h)	134
6.2	Überbrückte Anthracenderivate	136
6.2.1	9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i)	136
6.2.2	9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7) (5j)	138
6.2.3	9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13) (5k)	140
6.3	Cyclische Verbindungen	141
6.3.1	3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenz[o,a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron (158)	141
6.3.2	3,8,13-Trihydroxy-tribenz[o,a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion (163)	143
6.3.3	2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167a)	146
6.3.4	2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167b)	148
6.4	Offenkettige Verbindungen	149
6.4.1	1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-4,5-dion-2yl)-methan (179)	149
6.5	Darstellung der Addukte	150
6.5.1	Umsetzung mit Cyclooctin	150
6.5.2	Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte	152
6.5.3	Umsetzung mit 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien	153
6.5.4	Umsetzung mit Cyclopentadien	153
6.5.5	Umsetzung mit ortho-Phenylen-diamin	154
6.5.6	Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion	154
6.5.7	Polymerisation mit 1,5-Cyclooctadiin	155
6.6	Darstellung der Oxidationsmittel	155
6.6.1	Darstellung von Tetrachlor-ortho-benzochinon (45a)	155
6.6.2	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon	156
6.7	Darstellung der Dienophile	157
6.7.1	Cyclooctin (7)	157
6.7.2	1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadien (11)	158
6.7.3	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12)	159
6.7.4	β -Methoxystyrol (9)	159
6.8	Darstellung der Bis-dienophilen	159
6.8.1	1,5-Cyclooctadiin (13)	159
6.9	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	161
7	ZUSAMMENFASSUNG	162
8	LITERATURVERZEICHNIS	164

1 Einleitung

Ortho-Benzochinone sind Verbindungen, die sich durch eine hohe Reaktivität auszeichnen. Die bisher am häufigsten untersuchten Reaktionen, die ortho-Benzochinone eingehen, sind Diels-Alder-Reaktionen sowie 1,2- und 1,4-Additionen von Nucleophilen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, solche Moleküle darzustellen, die zwei ortho-Benzochinoneinheiten enthalten, und zu überprüfen, ob sich diese Moleküle für eine Diels-Alder-Polymerisation eignen. Dies baut auf der Dissertation von Christmann¹ auf, der Bis-ortho-benzochinone (1) synthetisierte, die durch eine Alkylkette verbrückt sind.

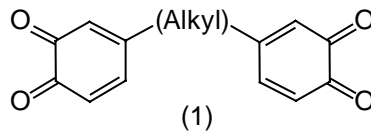


Abb. 1 Alkylverbrückte Bis-ortho-benzochinone

Durch eine Reaktion mit p-Divinyl-benzol (2) versuchte er, zu Diels-Alder-Polymeren (3) zu gelangen.

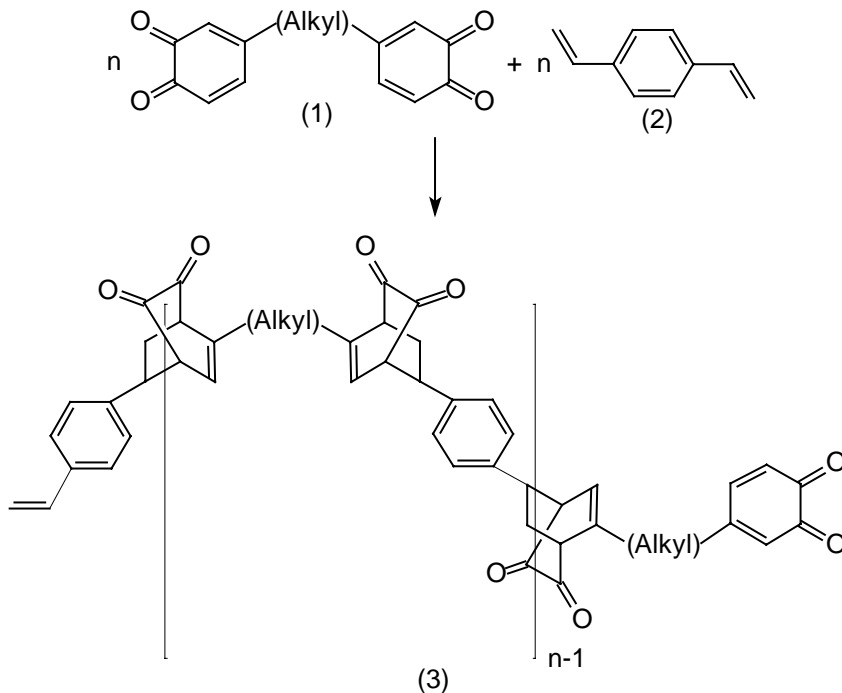
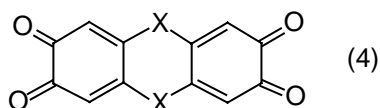


Abb. 2 Versuch der Polymerisation von alkylüberbrückten Bis-ortho-benzochinonen mit p-Divinyl-benzol

Dies ist ihm jedoch nicht gelungen, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion mit p-Divinyl-benzol (2) geringer ist als die der Dimerisierung des Bis-ortho-benzochinons.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, Bis-ortho-benzochinone darzustellen, die über zwei Brücken (4) miteinander verknüpft sind.



X = CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, CH₂CH₂, CH=CH

Abb. 3 Verknüpfte Bis-ortho-benzochinone

Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Verbrückung durch jeweils ein Kohlenstoffatom gelegt, wobei man zu Anthracenderivaten (5) gelangt.

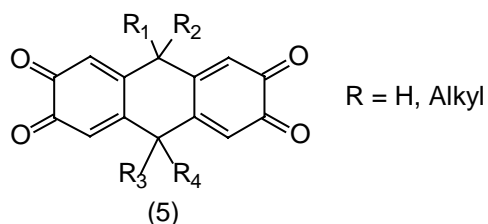


Abb. 4 allgemein: 9,10-Dihydro-anthradichinon-(2,3;6,7)

Diese Verbindungen sollten auf ihre Stabilität in Substanz und Lösung, ihre Löslichkeit sowie ihre chemische Reaktivität in Diels-Alder-Reaktionen untersucht werden.

Diese 9,10-Dihydro-anthradichinone (5) sind bisher in der Literatur noch nicht bekannt. Bekannt sind dagegen 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a) und das 9,10-Dimethylderivat (6b), die von Boldt² synthetisiert wurden und formal die Enolform der 9,10-Dihydro-anthradichinone (5) darstellen.

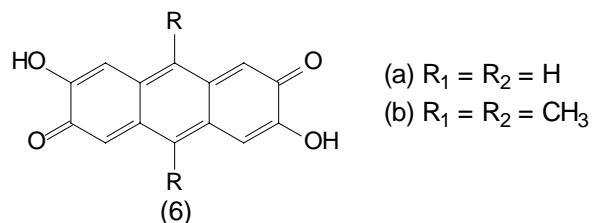


Abb. 5 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

Als geeignete Reagenzien für Diels-Alder-Reaktionen wurden die Umsetzungen mit Cyclooctin (7), Styrol (8), β -Methoxy-styrol (9), Cyclopentadien (10), Pentamethylcyclopentadien (11) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12) in Betracht gezogen.

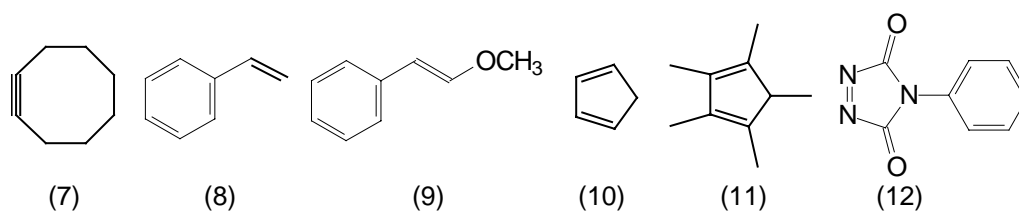


Abb. 6 Geeignete Reagenzien für die Umsetzung mit Bis-ortho-benzochinonen

Falls diese Umsetzungen erfolgreich verlaufen würden, sollte eine Diels-Alder-Polyaddition mit geeigneten Bis-dienophilen versucht werden, z.B. 1,5-Cyclooctadiin (13), p-Divinyl-benzol (2), Dibenzo-cycloocta-1,5-diin (14) und 1,7-Cyclododecadiin (15).

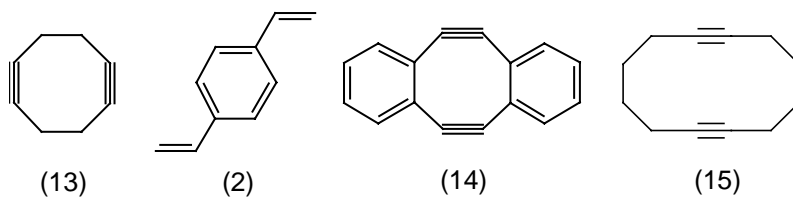


Abb. 7 Geeignete Bis-dienophile zur Diels-Alder-Polyaddition

Mit p-Divinyl-benzol (2) versuchte Christmann¹ ein 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinon-bis-Addukt zu synthetisieren. Er erhielt aber nur ein Mono-Addukt neben größeren Mengen des dimeren 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinons. Im Falle des Dibenzo-cycloocta-1,5-diins (14) stellte Meier³ das Bis-Addukt mit 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinon dar.

Wenn die eigenen Vorversuche positiv verlaufen würden, sollte eine Diels-Alder-Polyaddition der erhaltenen Bis-ortho-benzochinone (5) mit einem geeigneten Bis-dienophil, z.B. 1,5-Cyclooctadiin (13) erfolgen.

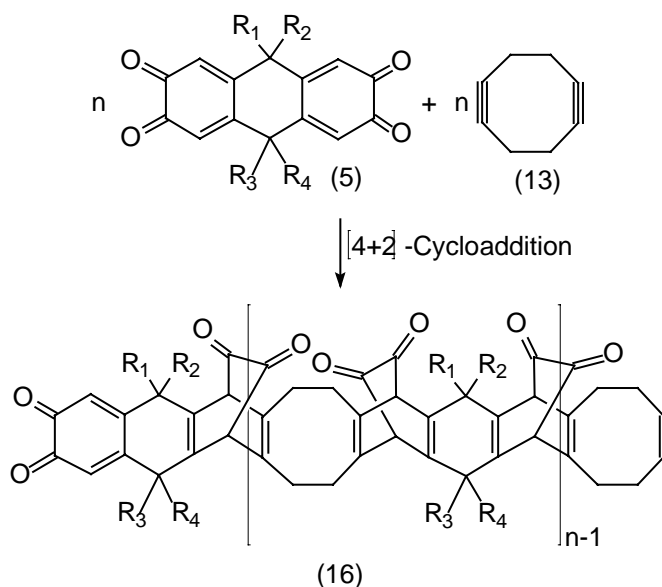


Abb. 8 Polymerisation von Bis-ortho-benzochinonen mit Bis-dienophilen am Beispiel des 1,5-Cyclooctadiins

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Diels-Alder-Reaktionen^{4a,b}

Die Diels-Alder-Reaktion ist ein Beispiel der Cycloadditionsreaktionen. Bei dieser Reaktion entsteht aus einem konjugierten Diensystem (4 π -Elektronen) mit einem Olefin (2 π -Elektronen) unter Lösen zweier π -Bindungen und Bilden zweier σ -Bindungen ein Cyclohexenderivat.

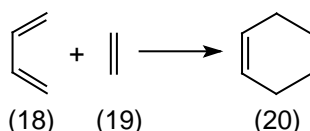


Abb. 9 allgemeine Diels-Alder-Reaktion

Die von Diels und Alder 1928 entdeckte und nach ihnen benannte Reaktion⁵ gehört zu den am besten untersuchten organischen Reaktionen. In neuerer Zeit gewinnt sie bei der Synthese von Naturstoffen zunehmend an Bedeutung. Diels-Alder-Reaktionen verlaufen stereospezifisch unter cis-Addition^{6,7}. Dies lässt sich unter Anwendung der Grenzorbitaltheorie⁸ erklären. Diese Theorie besagt, daß ein Energiegewinn, also eine Stabilisierung und damit eine Bindungsbildung, nur durch Wechselwirkungen des HOMO („highest occupied molecular orbital“, höchstes besetztes Molekülorbital) des einen Reaktanden mit dem LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des anderen Reaktionspartners zustandekommt. Nach Woodward und Hoffmann^{9,10} sind bei Cycloadditionen mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen entweder ein suprafacial-suprafacialer (s,s) oder ein antarafacial-antarafacialer (a,a) Angriff thermisch erlaubt. Letzterer ist allerdings aus sterischen Gründen nicht möglich.

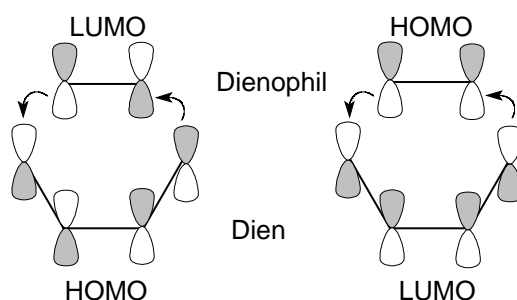


Abb. 10 HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen Dien und Dienophil

Die Reaktionsbereitschaft der beiden Edukte wird durch unterschiedliche Elektronendichten an den reagierenden Zentren erhöht. So erfolgen Diels-Alder-Reaktionen besonders leicht bei der Umsetzung eines elektronenreichen Diens mit einem elektronenarmen Dienophil¹¹ (Diels-Alder-Reaktion mit normalen Elektronenbedarf, siehe Abb. 11a^{4a,b,5}) oder bei der Umsetzung eines elektronenarmen Diens mit einem elektronenreichen Dienophil (Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, siehe Abb. 11b).

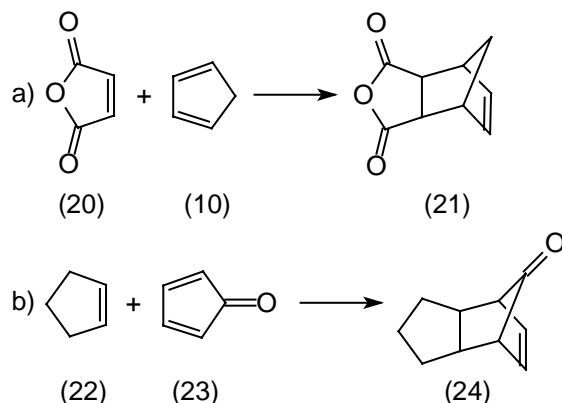


Abb. 11 Diels-Alder-Reaktion mit normalem (a) und inversem (b) Elektronenbedarf

Unsymmetrisch substituierte Edukte reagieren regio-spezifisch zu einem Cycloaddukt. Dies sei am Beispiel des elektronenarmen Dienophils Acrylsäuremethylester (26) gezeigt. Mit 1-substituierten Dienen entsteht bevorzugt dasjenige Addukt, bei dem die Substituenten ortho-ständig angeordnet sind^{12a-d}. Sind die Diene dagegen in 2-Stellung substituiert, bilden sich Addukte mit para-ständigen Substituenten.

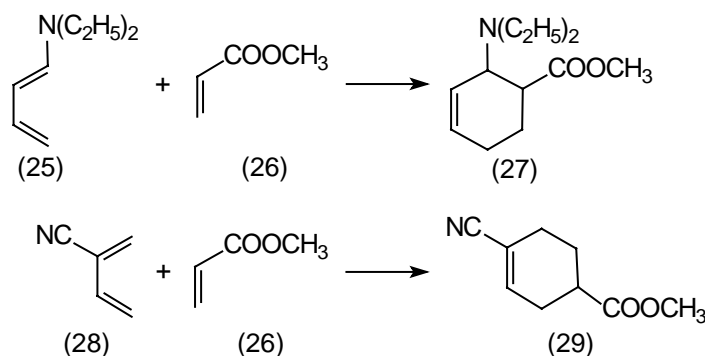


Abb. 12 Regioselektivität bei Diels-Alder-Reaktionen von Acrylsäuremethylester

Einfache elektronische oder sterische Effekte genügen nicht, um diese Regioselektivität erklären zu können. Sie wird dagegen verständlich, wenn man sich die Eigenvektorkoeffizienten der vier reagierenden Zentren unter Einsatz von störungstheoretischen Überlegungen betrachtet¹³. Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit der Werte der Eigenvektorkoeffizienten von konjugationsfähigen (C), elektronenziehenden (Z) und elektronenabgebenden (X) Substituenten. Dabei ist der Radius der Kreise proportional der Koeffizientengröße.

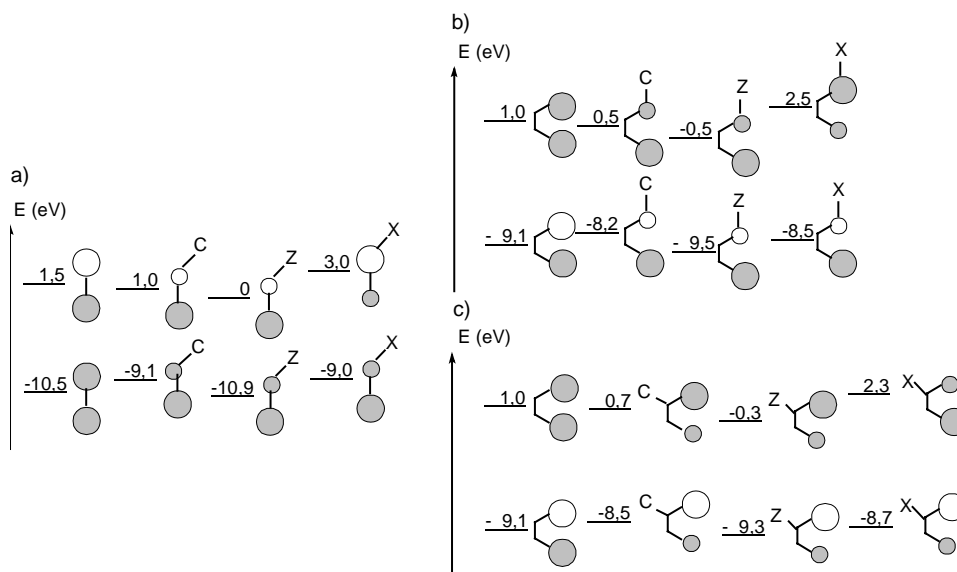


Abb. 13 Abhängigkeit der Grenzorbitalenergien und -koeffizienten vom Substituenten in Dienophil (a) und Dien (b,c) nach Houk¹³

Für Dienophile (Abb. 13a) sieht man bei einem C-Substituenten eine Anhebung der HOMO- und eine Absenkung der LUMO-Energie. Ein Z-Substituent senkt beide Energien ab, ein X-Substituent hebt beide an.

Für das Dien ist eine Substitution an C-1 oder C-2 möglich. C-1-Substitution (Abb. 13b) bei Dienen ist Abb. 13a sehr ähnlich. Bei Konjugation erfolgt eine Anhebung der HOMO- und eine Absenkung der LUMO-Energie. Elektronenakzeptoren führen zur Absenkung beider Energien, Elektronendonatoren zur Anhebung. Bei C-2-Substitution (Abb. 13c) erfolgt eine Verschiebung der Energien in die gleiche Richtung, jedoch ist der Betrag kleiner. Dies ist durch die geringere Größe der Koeffizienten am C-2 des Diens zu erklären.

Bei Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf ist die für den Reaktionsablauf relevante Wechselwirkung die zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils. In Abb. 13b erkennt man, daß sich der betragsmäßig größte Koeffizient des HOMOs bei 1-substituierten Dienen in der 4-Position befindet, unabhängig von der Art des Substituenten. Bei 2-substituierten Dienen (Abb. 13c) ist der größte Koeffizient des HOMOs an der 1-Position. In Abb. 13a sieht man, daß Acrylsäuremethylester (26) (COOCH_3 : Z-Substituent) den größten Koeffizienten des LUMOs am unsubstituierten Olefinkohlenstoff trägt. Die Kombination der jeweils betragsmäßig größten und kleinsten Koeffizienten von HOMO-Dien und LUMO-Dienophil miteinander führt dann zwangsläufig zu den in Abb. 12 angegebenen Produkten.

Bei der Diels-Alder-Reaktion cyclischer Diene tritt eine weitere Stereoselektivität auf, die endo-/exo-Selektivität^{12a,d,14a,b,15}. Bei Diels-Alder-Reaktionen bildet sich bevorzugt das thermodynamisch ungünstigere endo-Produkt, was aber von Temperatur und Lösungsmittel beeinflusst werden kann. Dies läßt sich durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen (bindende Wechselwirkungen zwischen an der Reaktion nicht beteiligten π -Orbitalen) erklären^{4b,16a-f}. Als Beispiel für diese endo-Selektivität dient die Umsetzung von Maleinsäureimid (30) mit Furan (31)^{6,17}. Zunächst bildet sich das kinetisch kontrollierte endo-Produkt (32). Dieses zerfällt bei

Temperaturerhöhung in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in die Edukte, die sich dann erneut, jetzt unter Bildung des thermodynamisch stabileren exo-Produktes (33), vereinigen.

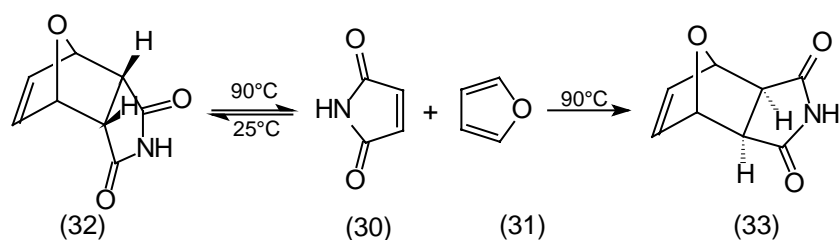


Abb. 14 endo/exo-Selektivität der Diels-Alder-Reaktion von Furan mit Maleinimid

Sterische Gründe spielen ebenfalls eine Rolle. Bei der Umsetzung von Cyclopenten (22) mit Cyclopentadien (10) ist der Raumanspruch der Methylengruppe in der Brücke bereits so ausgeprägt, daß sich ausschließlich das endo-Produkt (34) bildet¹⁸.

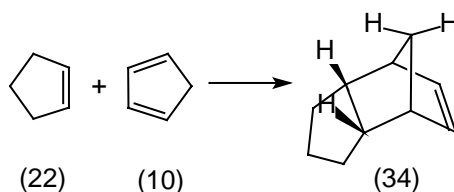


Abb. 15 endo-Selektivität durch sterische Hinderung

Setzt man in einer Diels-Alder-Reaktion zwei 1,3-Diene miteinander um, reagiert also eines der Diene als Dienophil, sind weitere Selektivitäten möglich. Die Chemo- und Positionselektivität ergibt sich daraus, welcher Reaktionspartner als Dien und welcher als Dienophil reagiert. Die Positionselektivität ergibt sich daraus, welche der Doppelbindungen des als Dienophil reagierenden Diens an der Reaktion teilnimmt.

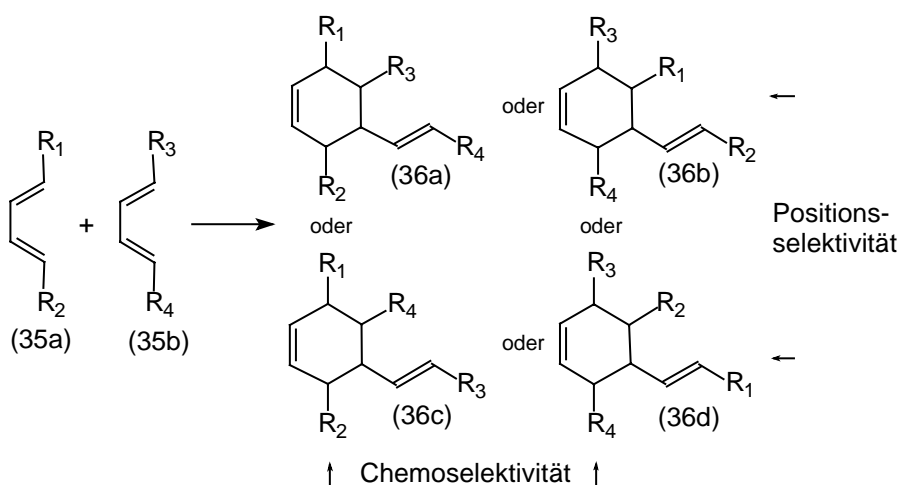


Abb. 16 Chemo- und Positionselektivität bei Diels-Alder-Reaktion zweier 1,3-Diene

2.2 ortho-Benzochinone als Diels-Alder-Reagenzien

Die Diels-Alder-Reaktionen der ortho-Benzochinone stellen die wichtigste und am intensivsten untersuchte Gruppe von Reaktionen dieser Substanzklasse dar. Durch seine Struktur kann das ortho-Benzochinon unterschiedlich reagieren:

- als Dienophil
- als Homodien
- als Heterodien

2.2.1 ortho-Benzochinone als Dienophile

Unsubstituiertes ortho-Benzochinon (37) reagiert mit 2,3-Dimethyl-butadien (38) als Dienophil zu 4a,5,8,8a-Tetrahydro-6,7-dimethyl-naphthochinon-(1,2) (39) ^{19a,b}.

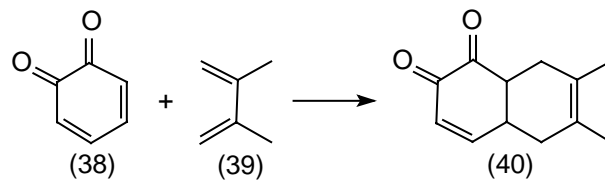


Abb. 17 Umsetzung von ortho-Benzochinon mit 2,3-Dimethyl-butadien

Bei der Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien (10) reagiert das ortho-Benzochinon (37) ebenfalls als Dienophil. So gelangt man zu Tricyclo[6,2,1,0^{2,7}]undeca-3,9-dien-5,6-dion (40) ^{20a,b}.

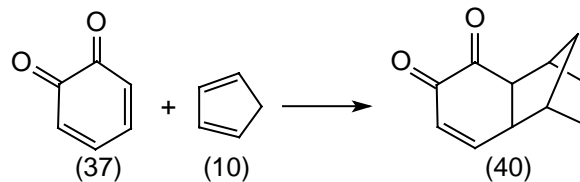


Abb. 18 Umsetzung von ortho-Benzochinon mit Cyclopentadien

Dieses Produkt geht bei leichtem Erwärmen eine sigmatrope [3,3]-Umlagerung (Cope-Umlagerung) ein und wird in das Tricyclo[5,2,2,0^{2,6}]undeca-3,8-dien-10,11-dion (41) umgewandelt. Das dabei entstehende Molekül entspricht formell einer inversen Diels-Alder-Reaktion, in der das ortho-Benzochinon als Dien reagiert ^{21a,b}.

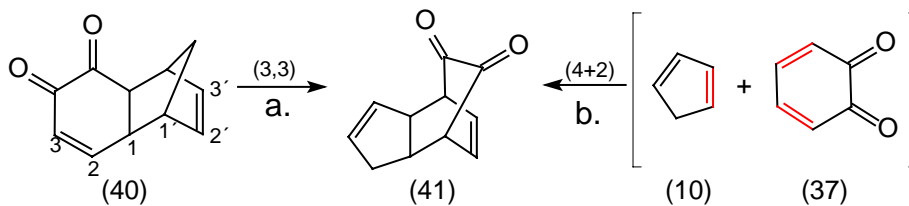


Abb. 19 a. sigmatrope Umlagerung des Diels-Alder-Produktes
b. inverse Diels-Alder-Reaktion

Ortho-Benzochinone mit hohem Oxidationspotential reagieren in den meisten Fällen nicht als Dienophile, sondern als Homo- oder Heterodiene²².

2.2.2 ortho-Benzochinone als Homodiene

Mit Olefinen reagieren methyl- bzw. methoxysubstituierte ortho-Benzochinone als Diene zu Molekülen mit einer Diketogruppierung.

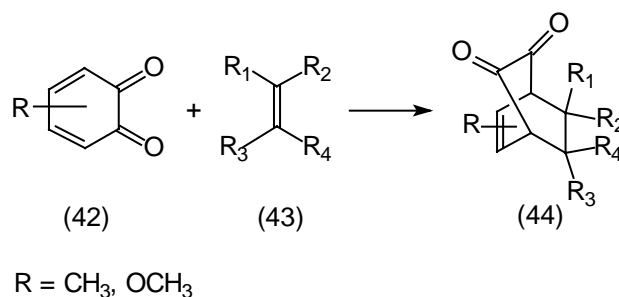
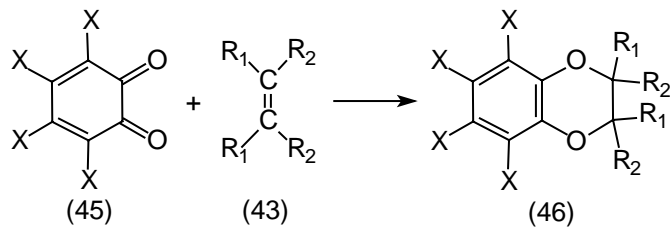


Abb. 20 Reaktion von alkyl- bzw. alkoxy-substituierten ortho-Benzochinonen mit Olefinen

Dazu geeignete Olefine sind z.B. Cyclopentadien (10)²³, Styrol (8), N-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12)²⁴ und Dehydrobenzol²⁵. Analog reagieren Verbindungen mit gespannten Dreifachbindungen, z.B. Cycloheptin^{26a,b} und Cyclooctin (7)²⁷ (siehe 4.3.1).

2.2.3 ortho-Benzochinone als Heterodiene

Als Heterodiene reagieren bevorzugt ortho-Benzochinone mit einem hohen Oxidationspotential, wie z.B. Tetrachlor- (45a) oder Tetrabrom-ortho-benzochinon (45b). Dabei entstehen Produkte mit einer Benzodioxenstruktur^{28a-d}.

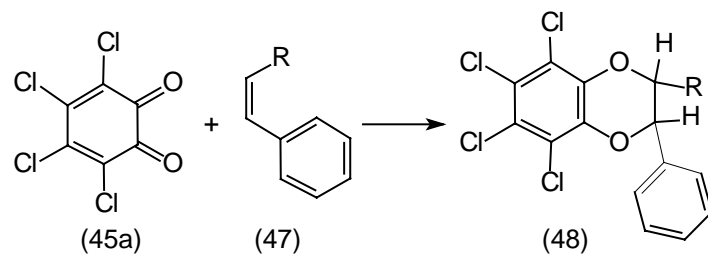


(45a): X = Cl, (45b): X = Br

R₁, R₂ = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy

Abb. 21 Reaktion von TCQ/TBrQ mit substituierten Olefinen zu Benzodioxenen

Während TCQ (45a)²⁹ und TBrQ (45b)³⁰ mit unsubstituiertem Styrol (8) bevorzugt als Homodien reagieren, erhält man bei der Umsetzung von TCQ (45a) mit β -substituierten Styrolen (47) hauptsächlich eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion^{28a,31}.



R = CH₃, OCH₃, Br, NO₂

Abb. 22 Reaktion von TCQ mit β -substituierten Styrolen

Zu der Benzodioxenstruktur gelangt man auch bei der Umsetzung von TCQ (45a)/TBrQ (45b) mit Allenen^{32a,b}, Ketenen³³ (\rightarrow Lactone) und Ketenimininen³⁴ (\rightarrow Iminolactone). Ketene und Enamine reagieren als einzige ungesättigte Verbindungen auch mit ortho-Benzochinonen mit niedrigeren Oxidationspotentialen zu 1,4-Dioxenen. So bildet sich bei der Umsetzung von ortho-Benzochinon (37) mit Diphenylketen (49) das 3-Oxo-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-(benzo-1,4-dioxin) (50)³⁵

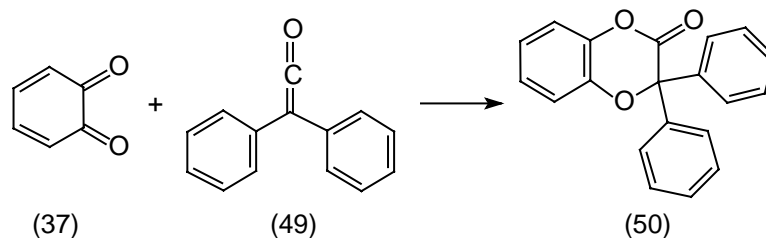


Abb. 23 Umsetzung von ortho-Benzochinon mit Diphenylketen

und bei der Reaktion von 3,5-Di-tert.-butyl-ortho-benzochinon (51) mit 3-Piperidino-isobuten (52) entsteht 3-Piperidino-2,2-dimethyl-5,7-di-tert.-butyl-2,3-dihydro-(benzo-1,4-dioxin) (53)³⁶.

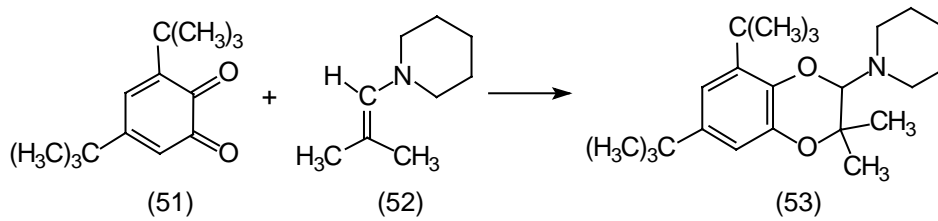


Abb. 24 Umsetzung von 3,5-di-tert.-butyl-ortho-benzochinon mit 3-Piperidino-isobuten

Außerdem ergeben auch die Umsetzungen mit 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadien (11) Benzodioxenderivate (siehe 4.3.3)

2.2.4 Dimerisierung von ortho-Benzochinonen

Da ortho-Benzochinone in der Regel sehr reaktiv sind und sie aufgrund ihrer Struktur als Dien und als Dienophil reagieren können, neigen sie in Abwesenheit geeigneter Abfangreagenzien zur Dimerisierung^{37 38a-f}.

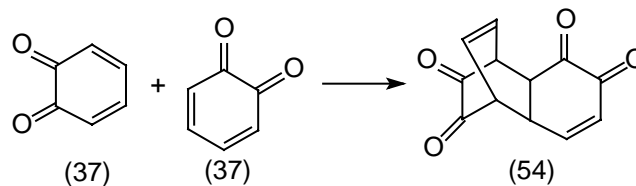


Abb. 25 Dimerisierung von ortho-Benzochinon

Auch in Gegenwart von geeigneten Abfangreagenzien kann die Dimerisierung noch als Nebenreaktion auftreten.

Je nach Substitutionsgrad und -muster der ortho-Benzochinone reagieren auch die Dimeren weiter. So kann es zu einer Enolisierung oder Aromatisierung kommen oder mit geeigneten Reagenzien kann die Diketobrücke in zwei Carbonsäurereste gespalten werden.

Z.B. wird bei der Oxidation von 3-Methoxy-brenzcatechin (55) mit Natriumperjodat die Diketobrücke durch überschüssiges Perjodat gespalten, die gebildete Dicarbonsäure (58) decarboxyliert und zum 3,8-Dimethoxy-naphthochinon-(1,2) (59) oxidiert^{39a,b}.

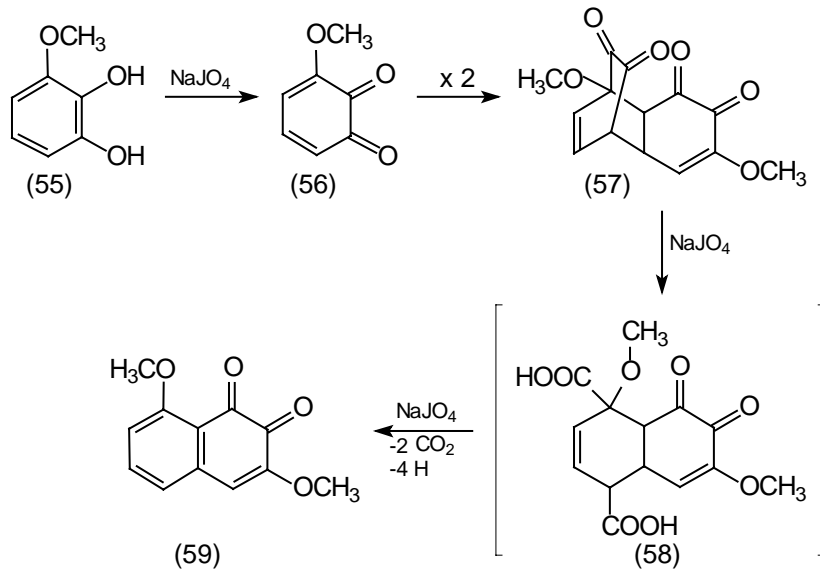


Abb. 26 Reaktion von 3-Methoxy-benzocatechin mit Natriumperjodat zu 3,8-Dimethoxy-naphthochinon-(1,2)

Die Dimerisierung ist abhängig von der Größe und der Anzahl der Substituenten. So ist bei 3,5-Di-tert.-butyl-ortho-benzochinon (51) keine Dimerisierung zu beobachten.

2.3 Diels-Alder-Polymerisationen

Setzt man in einer Diels-Alder-Reaktion geeignete Diene mit geeigneten Dienophilen um, so erhält man eine Synthesereaktion, die hohe Ausbeuten ergibt und eine festgelegte Stereochemie besitzt. Diese Kenntnisse sollte man auch auf die Synthese von Polymeren übertragen können. Man hat zwei Möglichkeiten, diese Polymere durch geeignete Edukte darzustellen:

Die Umsetzung von Bis-Dienen mit Bis-Dienophilen (A-A und B-B-Monomere)

Die Polymerisation von Molekülen, die sowohl eine Dien- als auch eine Dienophil-Struktur enthalten (A-B-Monomer)

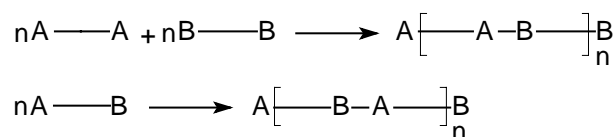


Abb. 27 mögliche Diels-Alder-Polymerisationen

Dabei können aber Probleme auftreten. Zum einen zeigen die Produkte eine schlechte thermische Stabilität. Es erfolgen Retro-Diels-Alder-Reaktionen^{4a,b,40}, so daß das Polymer undefiniert zerfallen kann. Zum anderen sind die entstehenden Sechsringe relativ unbeweglich. Das bedingt eine schlechte Löslichkeit der entstehenden Polymere. Diese fallen als niedermolekulare Oligomere aus der Reaktionsmischung aus und verhindern so die Entstehung

von Polymeren mit hohen Molekulargewichten. Außerdem können in Nebenreaktionen möglicherweise Homopolymerisate des Diens^{4a,b} oder Dienophils entstehen. Diese Nachteile lassen sich dadurch beheben, daß man Dien und Dienophil so wählt, daß sich die durch eine Diels-Alder-Reaktion entstandenen Struktureinheiten in Folgereaktionen so verändern lassen, daß eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unterbleibt. Das Ausfallen der Polymere kann man dadurch verhindern, daß man die Edukte durch langkettige Alkylreste chemisch so verändert, daß ihre Löslichkeit erhöht wird. Stille und Harris⁴¹ setzten zum Beispiel N,N'-para-Phenylen-bis-maleimid (60) mit 3,3'-(Oxi-di-para-phenylen)-bis-(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) (61) um. Dabei spaltet sich bei 200°C CO ab, so daß eine Retro-Diels-Alder-Polymerisation verhindert wird.

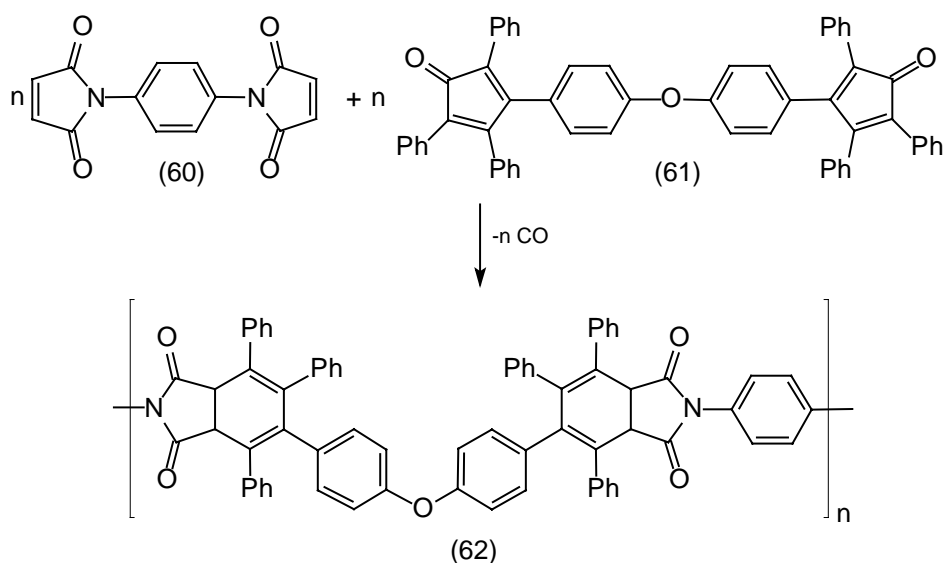
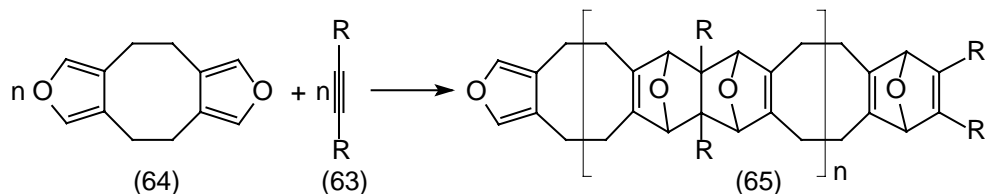


Abb. 28 Umsetzung von 3,3'-(Oxi-di-para-phenylen)-bis-(2,4,5-triphenylcyclopentadienon) mit N,N'-para-Phenylen-bis-maleimid

Fahnenstich, Koch, Pollmann, Scherf, Wagner, Wegener und Müllen⁴² versuchten auch Acetylendicarboxylate (63) als Bis-dienophile einzusetzen. Die Reaktion mit Difurano[a,d]cycloocten (64)⁴³ führte allerdings nicht zu befriedigenden Ergebnissen.



R = COOCH₃, COOC₂H₅, COOC₈H₁₇, COOC₂H₄OCH₃, CN

Abb. 29 Umsetzung von Difurano[a,d]cycloocten mit Acetylendicarboxylaten

Ashton, Isaacs, Kohnke, Mathias und Stoddart⁴⁴ nutzten die Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion, um durch die Reaktion von 2,3,5,6-Tetramethylen-7-oxa-norbornan (66)^{45a,b} mit 1,4;5,8-Tetrahydro-1,4;5,8-diepoxy-anthracen (67)⁴⁶ die Gürtelverbindung Hexaepoxyoctacos-[12]cyclacen („Kohnken“) (69) darzustellen, und zeigten dadurch, daß es möglich ist, kleine Moleküle so zu programmieren, daß sie ohne Reagenzkontrolle zu größeren, hochgeordneten Molekülen reagieren.

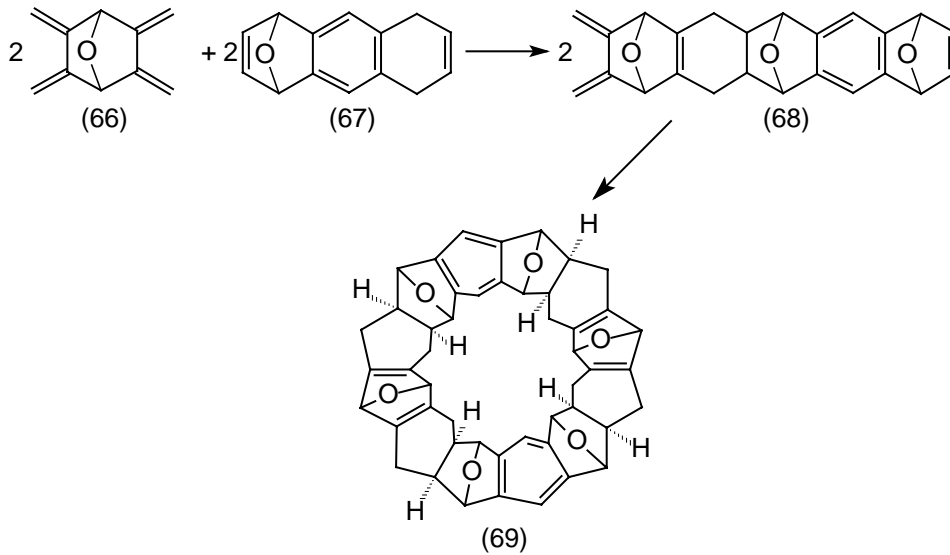


Abb. 30 Darstellung von Hexaepoxyoctacos[12]cyclacen durch Diels-Alder-Polymerisation

Noch einen Schritt weiter gingen Ashton, Isaacs, Kohnke, d'Alcontres und Stoddart⁴⁷ bei der Reaktion von 2,3,5,6-Tetramethylen-7-oxa-norbornan (66) mit syn-1,4;5,8;9,12-Hexahydro-1,4;5,8;9,12-triepoxy-triphenylen (70)^{48a,b}. Es gelang ihnen unter Ausnutzung der Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion die Käfigverbindung Trinacren (72) darzustellen.

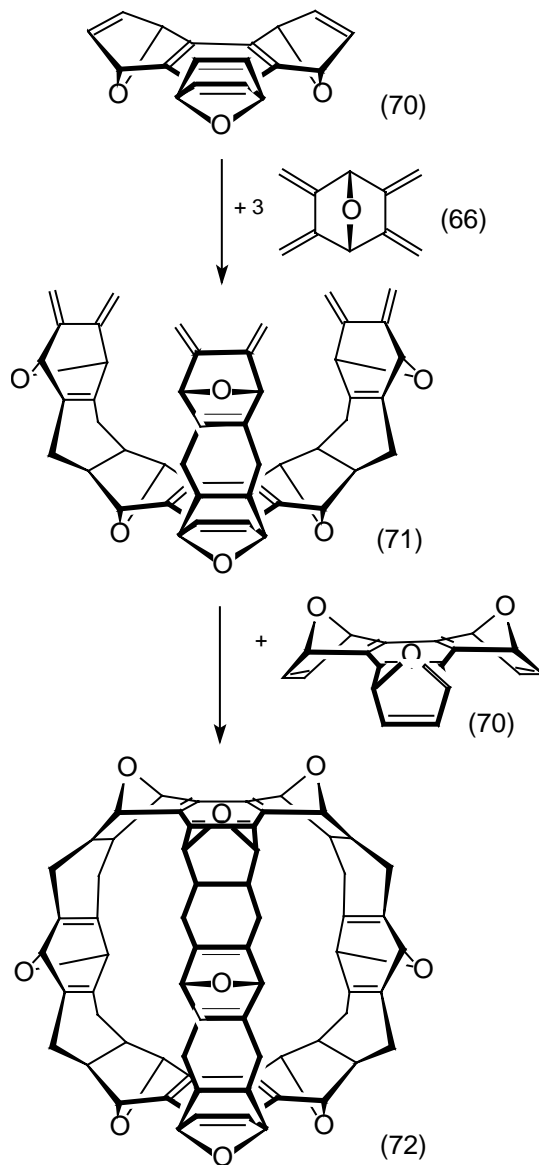


Abb. 31 Darstellung von Trinacren durch Diels-Alder-Polymerisation

2.3.1 Diels-Alder-Polymerisationen mit para-Benzochinonen

Blatter und Schlüter⁴⁹ beschäftigten sich mit der Darstellung von vollaromatischen Leiterpolymeren. Dabei setzten sie als Dien das 4,8-Di-n-hexyl-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']difuran-4,8-diyl (73)⁵⁰ mit verschiedenen Bis-para-benzochinonen, z.B. 6,14-Dihexyldibenzo[c,l]chrysen-1,4;9,12-dichinon (74)⁵¹, um und gelangten dadurch zu Polycatafusenderivaten (75). Sie erreichten dabei einen Polymerisationsgrad bis zu 10.

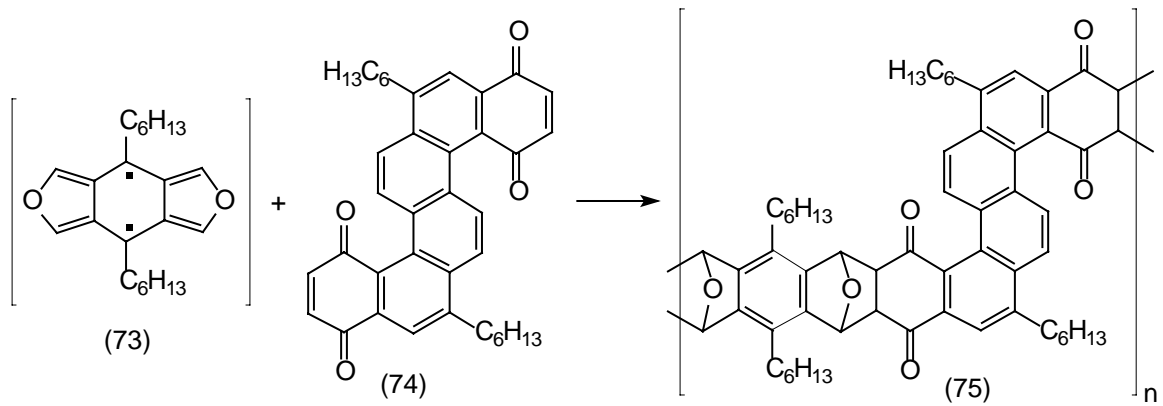


Abb. 32 Polymerisation von Difuranen mit Bis-papa-benzoquinonen

Thomas und Miller⁵² versuchten, lineare polychinoide Polyacene darzustellen. Dazu setzten sie para-Benzochinon (76) mit 2,3,5,6-Tetramethyliden-7-oxa-norbornan (66) und Naphthochinon-(1,4) um und gelangten durch Diels-Alder-Reaktionen und Oxidationen zu Molekülen mit elf linear annelierten Ringen.

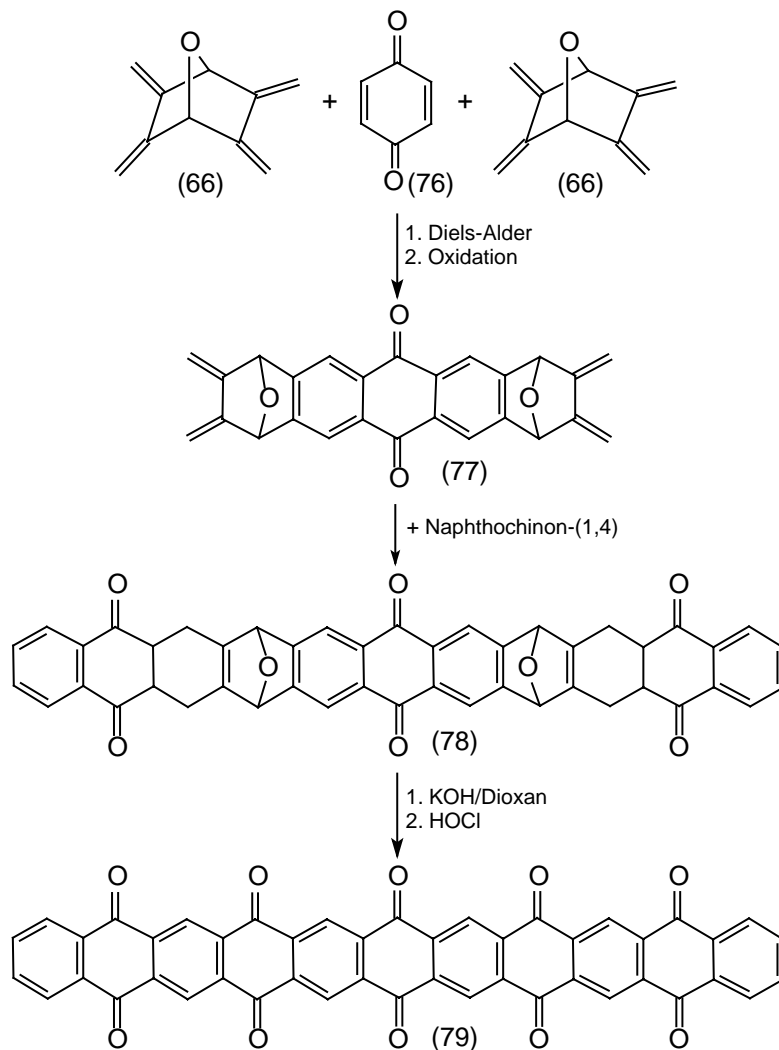


Abb. 33 Darstellung von polychinoiden Polyacenen

Wagner, Wohlfarth und Müllen⁵³ versuchten polymere Ladungsacceptoren mit Anthracen- bzw. 9,10-Anthrachinon-Einheiten darzustellen. Als Dien verwendeten sie dabei 1,2,5,6-Tetra-exo-methylen-cyclooctan (80), das mit para-Benzochinon (76) umgesetzt wurde. Sie gelangten so zu Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad von 35-40.

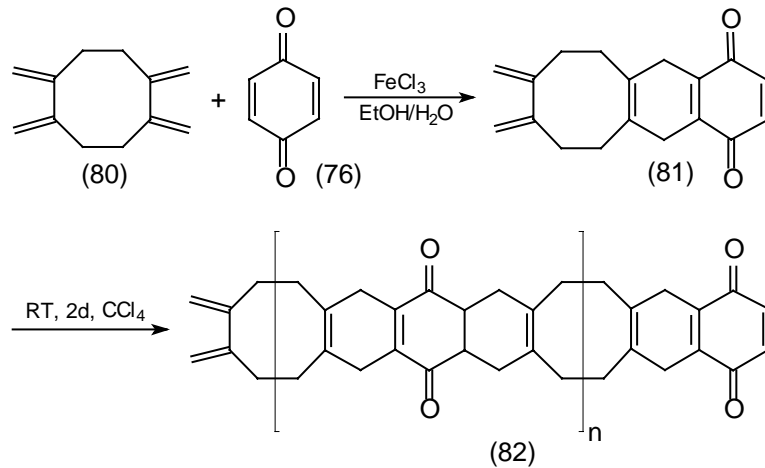


Abb. 34 Polymerisation von 1,2,5,6-Tetra-exo-methylen-cyclooctan mit para-Benzochinon

2.3.2 Diels-Alder-Polymerisationen mit ortho-Benzochinonen

Polymerisationen, bei denen eine Monomereinheit eine ortho-Benzochinon-Funktion enthält, sind bisher unbekannt. Dagegen sind Polymerisationen bekannt, bei denen ortho-benzochinonmethid-Einheiten als funktionelle Gruppen eingesetzt werden, die sich in situ aus Benzocyclobuten (83b) bilden.

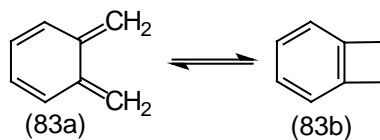


Abb. 35 Chinonmethid-Benzocyclobuten-Gleichgewicht

Loon-Seng Ton, Arnold und Soloski⁵⁴ setzten dabei Bis-maleinimide (84) mit Bis-benzocyclobutenen (85) um.

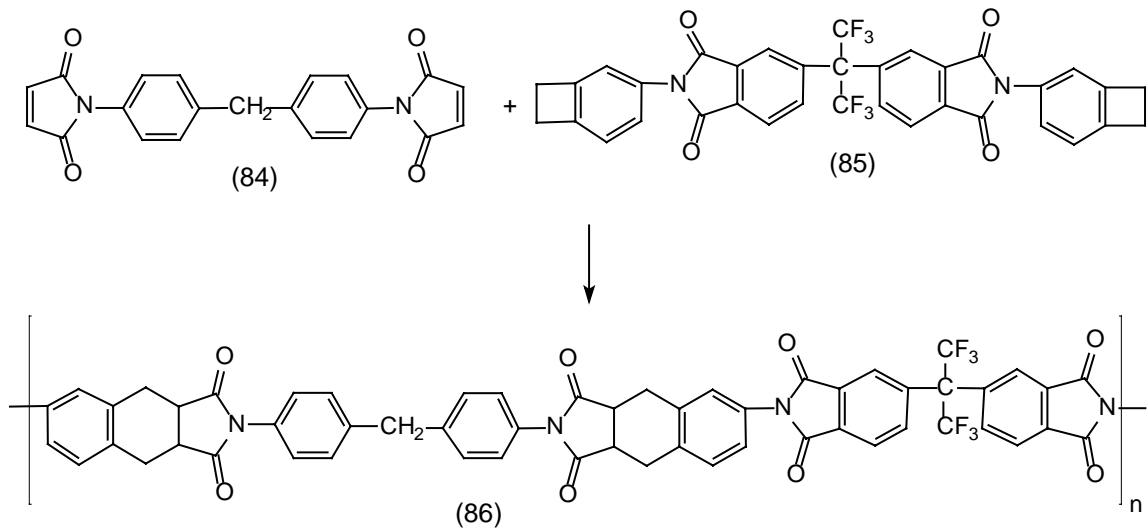


Abb. 36 Polymerisation von Bis-maleinimiden mit Bis-benzocyclobutenen

2.3.3 Polykondensationen mit ortho-Benzochinonen

Polykondensationen mit Bis-ortho-benzochinonen sind in der Literatur nur wenig bekannt. Stille und Mainen⁵⁵ sowie Imai, Kurihara, Mathias, Wittmann, Alston und Stille⁵⁶ beschrieben die Polykondensation von Pyrendichinon-(4,5;9,10) (87) und von Anthradichinon-(1,2;5,6) (88) mit verschiedenen Bis-ortho-phenylen-diaminen.

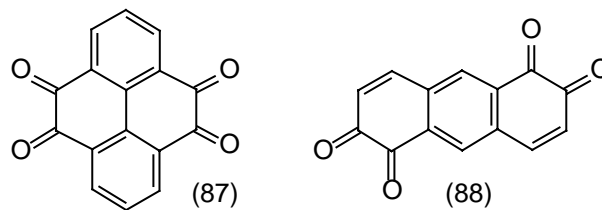


Abb. 37 Bis-ortho-benzochinoide Monomereinheiten

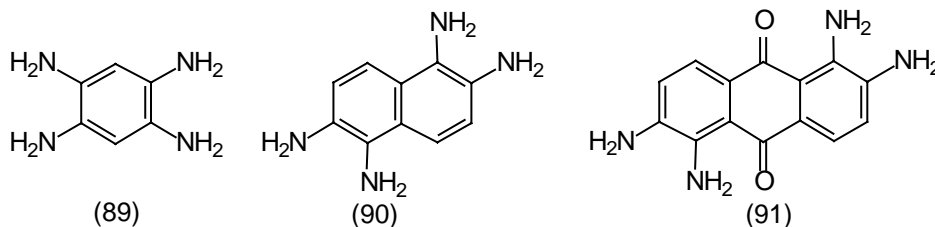


Abb. 38 Bis-ortho-phenylen-diamin-Monomereinheiten

Sie gelangten dabei zu verschiedenen vollaromatischen Polychinoxalinen [Ausnahme: Polymerisation mit 1,2,5,6-Tetraamino-anthrachinon-(9,10)].

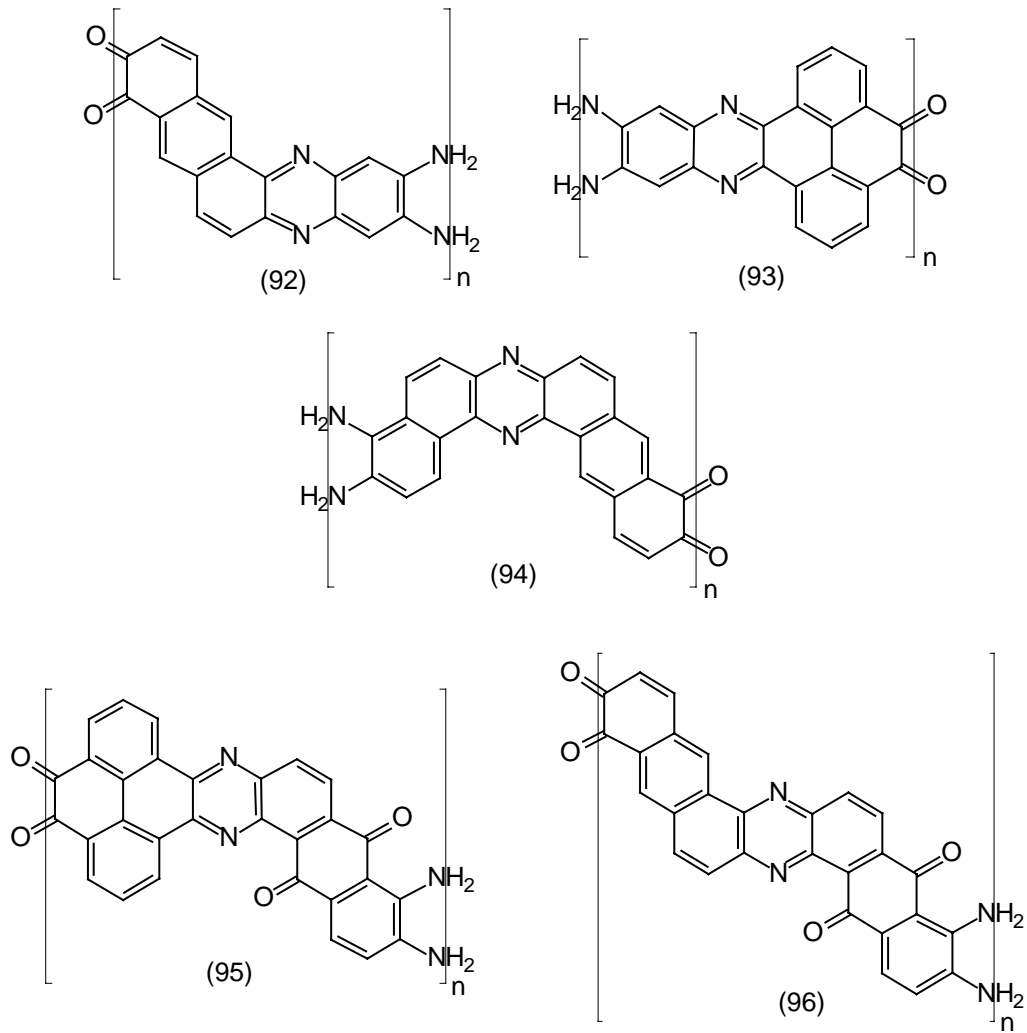


Abb. 39 Polykondensation von Bis-ortho-benzochinonen mit Bis-ortho-diamino-benzolen

Stille und Meinen⁵⁵ führten auch eine Polykondensation von 2,5-Dihydroxy-para-benzochinon (97) mit 1,2,4,5-Tetramino-benzol (89) durch und gelangten dabei zu Poly-dihydro-chinoxalinen (98).

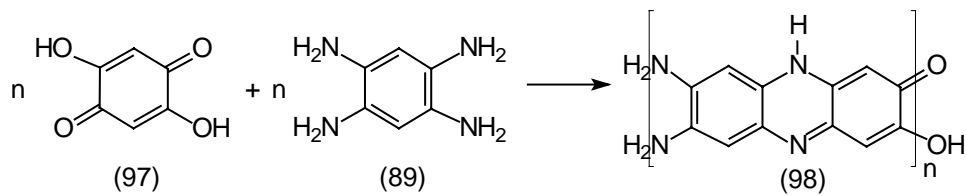


Abb. 40 Polykondensation von 2,5-Dihydroxy-para-benzochinon mit 1,2,4,5-Tetramino-benzol

3 Synthese von Bis-ortho-benzochinonen und ihren Addukten

3.1 Allgemeine Synthesekonzepte

Um die angestrebten Anthradichinone zu erhalten, stellte sich die Frage, welcher Reaktionsweg dazu eingeschlagen werden muß. Da es schwierig ist, in die gewünschten Positionen 2, 3, 6 und 7 des Anthracen Grundgerüsts Hydroxygruppen einzuführen, wurde nach Edukten gesucht, die diese Substituenten schon enthielten oder die so substituiert waren, daß sie auf einfachem Wege in Hydroxyderivate überführt werden konnten, wie z.B. Methoxysubstituenten durch Etherspaltung. Es wurde also nach Möglichkeiten gesucht, ausgehend von 1,2-Dihydroxy-benzol oder 1,2-Dimethoxy-benzol den mittleren Ring des Anthracens aufzubauen. Es stellte sich heraus, daß der einfachste Weg dazu die Darstellung von Diarylalkanen war, die in einem zweiten Schritt durch die Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden in Anthracene überführt wurden.

3.1.1 Darstellung von Bis-aryl-alkanen

Die Umsetzung von Aromaten mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen unter sauren Reaktionsbedingungen ergibt über die Zwischenstufe der Benzylalkohole Bis-aryl-alkane. Als saure Reagenzien dienen in der Regel Salzsäure oder 70%ige Schwefelsäure, die bei der Reaktion direkt als Lösungsmittel verwendet werden. Als Alternative kann man auch einen Friedel-Crafts-Katalysator zugeben, z.B. $ZnCl_2$. Der Aldehyd wird als wäßrige Lösung bei Temperaturen zwischen 0 bis $10^\circ C$ zu einer Mischung des Aromaten in der Säure zugetropft. Nach dem Gießen auf Eis fällt das Produkt aus und wird abfiltriert und neutralisiert oder es bildet sich eine zähe Masse, die in Ether oder CH_2Cl_2 aufgenommen wird. Setzt man bei der Reaktion Benzaldehyd ein, gelangt man zu Triphenylmethanen.

3.1.2 Darstellung der Anthracene

Anthracene erhält man durch die Umsetzung der Bis-aryl-alkane in Carbonsäureanhydriden unter sauren Reaktionsbedingungen. Als Katalysator werden wenige Tropfen Perchlorsäure zugesetzt. Dabei greift das gebildete Acylkation einen aromatischen Ring an. Über die Zwischenstufe des Benzylalkohols wird dann intramolekular der zweite aromatische Ring angegriffen und es entsteht ein Anthracenderivat. Durch Zutropfen von Ethanol wird das Produkt ausgefällt.

3.1.3 Darstellung der Dihydro-anthracene

Mögliche Darstellungsmethoden von 9,10-Dihydro-anthracenen aus Anthracenen sind die Reduktionen nach Birch oder Hückel. In beiden Fällen wird in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel gearbeitet. Die beiden typischen Reaktionstemperaturen sind $-33^\circ C$ (Siedepunkt

von NH_3) und -78°C (Temperatur der Trockeneis/Aceton-Kühlung). Als Reduktionsmittel werden Lithium oder Natrium, seltener auch Kalium oder Calcium verwendet. Dabei hat Lithium den Vorteil, daß es in flüssigem Ammoniak löslicher als Natrium ist und auch das höhere Reduktionspotential besitzt. Bei der Methode nach Birch wird das Metall zu einer Lösung des Eduktes in NH_3 in Gegenwart einer Protonenquelle gegeben. Bei der Hückel-Methode wird das Metall zu einer Lösung des Eduktes in NH_3 gegeben. Die Protonenquelle wird erst bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung zugesetzt. Als Protonenquelle dient in der Regel ein Alkohol oder NH_4Cl . Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Methode nach Hückel angewandt, bei der die Protonenquelle (Methanol) zuletzt zugegeben wird. Wird nach Zugabe von Natrium statt der Protonenquelle (Methanol) Methylbromid zugegeben, erhält man eine Methylierung des mittleren Ringes (Beispiel siehe 3.2.1.5).

3.1.4 Darstellung von Brenzcatechinderivaten durch Etherspaltung

Die Entmethylierung von Methylphenylethern ist auf verschiedenen Wegen möglich⁵⁷. Am gebräuchlichsten ist die Anwendung von konstant siedender Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Dabei wird Essigsäure als Lösungsvermittler verwendet. Diese Methode ist bei Brenzcatechindimethylethern nicht besonders gut geeignet, da sie längere Reaktionszeiten erfordert, will man eine zufriedenstellende Ausbeute erreichen. Bei diesen Reaktionsbedingungen treten allerdings in Gegenwart von O_2 in größerem Umfang Oxidations- und Zersetzungsprodukte auf. Dies erschwert die Isolierung der Brenzcatechine. Eine schonende Methode der Etherspaltung ist die Umsetzung mit Bortribromid. Dieses wird unter Schutzgas bei -15°C zu einer Lösung oder Suspension des Ethers in CH_2Cl_2 gegeben, die sich dabei violett färbt. Das Ende der Umsetzung ist erreicht, wenn diese Farbe verschwunden ist, was zwischen 3 und 12 Stunden dauert. Durch die Zugabe von Wasser werden die Brenzcatechine ausgefällt und abfiltriert. Sind sie in CH_2Cl_2 löslich, wird dieses am Rotationsverdampfer entfernt und das Brenzcatechin anschließend vom Wasser abfiltriert.

3.1.5 Darstellung von ortho-Benzochinonen

Der letzte Schritt zur Darstellung von ortho-Benzochinonen ist in der Regel eine Oxidation geeigneter aromatischer Brenzcatechine oder Phenole. Als geeignete Oxidationsmittel haben sich dabei Kaliumnitrosodisulfonat (Frémy-Salz)^{58a-d}, Silberoxid^{59a,b}, Tetrachlor-ortho-benzochinon (TCQ)^{28a,60a,b} und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon (DDQ)⁶¹ erwiesen. Weiterhin wurden auch Bleidioxid^{37a,62}, Natriumperjodat⁶³ oder Salpetersäure⁶⁴ verwendet. Als Edukte bei der Oxidation mit Silberoxid, TCQ und DDQ werden Brenzcatechine eingesetzt. Die schonendere Methode ist die Oxidation mit TCQ in etherischer Lösung. In vielen Fällen fällt dabei das gebildete ortho-Benzochinon aus oder scheidet sich durch Kühlen auf -25 bis -70°C ab und verschiebt so das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite. Die Oxidation mit Silberoxid wird meist dann angewendet, wenn das entstehende ortho-Benzochinon eine zu hohe Löslichkeit in Ether besitzt. Dabei wird in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (meist

MgSO₄) gearbeitet. Alle anfallenden Nebenprodukte (elementares Silber, MgSO₄) können am Ende abfiltriert werden, so daß nur die ortho-Benzochinonlösung übrig bleibt. Zur Oxidation von Phenolen ist ausschließlich Frémy-Salz geeignet, da erst bei der Reaktion der zweite Sauerstoff eingefügt wird. Voraussetzungen an das Phenol bei der Darstellung von ortho-Benzochinonen mittels Frémy-Salz ist einerseits eine gute Löslichkeit des Phenols in Wasser, da in einem zweiphasigen System gearbeitet wird, andererseits muß das Phenol para-ständig zur Hydroxygruppe substituiert sein, da sonst para-Chinone entstehen. Da alle im Rahmen der eigenen Arbeit hergestellten Chinone in Ether sehr schlecht bzw. gar nicht löslich sind, wurden alle Oxidationen mit TCQ durchgeführt. Sollte in Gegenwart eines geeigneten Abfangreagenzes (z.B. Cyclooctin) oxidiert werden, wurde DDQ benutzt, da sich TCQ als ortho-Benzochinon selbst mit dem Abfangreagenz umsetzen kann.

3.2 Spezielle Synthesekonzepte

Zuerst wurde versucht, Verbindungen darzustellen, bei denen die beiden ortho-Benzochinone über zwei Brücken aus jeweils einem Kohlenstoffatom verbunden sind, so daß man zu 9,10-Dihydro-anthradichinon-(2,3;6,7)-Derivaten gelangen sollte. Diese sind in der Literatur bisher unbekannt. Es existieren jedoch die tautomeren Formen des unsubstituierten und des 9,10-Dimethylderivates als 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6)². Es sollte untersucht werden, ob die Bis-ortho-benzochinone in Substanz isolierbar sind oder ob sie über die Zwischenstufe des Bis-ortho-benzochinons eine Keto-Enol-Tautomerie eingehen. Dazu dienen Oxidationen in Gegenwart von Abfangreagenzien (siehe 4.3.1 und 4.3.3).

3.2.1 Anthracenderivate

3.2.1.1 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a)

Die Reaktionsfolge wurde durchgeführt, um zu sehen, ob bei der Oxidation von 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (108) das gewünschte 9,10-Dihydro-anthradichinon-(2,3;6,7) (5a) entsteht. Es wurde allerdings festgestellt, daß bei dieser Oxidation nur das tautomere 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) erhalten wurde, das identisch ist mit dem Produkt, das Boldt bei der Oxidation von 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen (107) erhalten hat.

Ausgehend von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und Acetaldehyd (101) wurde zuerst 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) dargestellt. Dabei wurde die Acetaldehydlösung allerdings nicht wie in der Vorschrift von Oliverio⁶⁵ 30%ig zugetropft, sondern auf 10% verdünnt. Das hatte zur Folge, daß das Produkt beim Gießen auf Eis unter Rühren direkt als farbloser Feststoff anfiel, während nach Literatur nur eine violette gummiartige Masse entsteht, die erst durch Mörsern in Hydrogencarbonat-Lösung fest wurde. Das Ethanderivat wurde zur Darstellung von 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) nach Boldt² in Acetanhydrid gerührt. Da das eigentliche angreifende Reagenz bei dieser Reaktion die Acylkation ist, das aus dem Acetanhydrid durch saure Spaltung mittels der Perchlorsäure entsteht, wurde auf das Zutropfen

der Paraldehydlösung verzichtet. Die physikalischen Daten von (103) wurden der Veröffentlichung von Chung, Duerr, McKelvey, Nanjappan und Czarnik⁶⁶ entnommen, da sie in dem Artikel von Boldt nicht stimmen. Boldt² lieferte auch die Vorschrift zur Darstellung von 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9,10) (104) aus (103) durch Oxidation mit Natriumdichromat in Essigsäure. Durch Reduktion von (104) mit Zinkstaub in NaOH-Lösung gelangte man nach Rabideau⁶⁷ zu 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105). Daß Rabideau bei diesem Versuch nur eine 14%ige Ausbeute erhielt, ist wahrscheinlich auf das starke Schäumen der Reaktionsmischung zurückzuführen, die das Edukt aus der Lösung treibt, so daß es nicht an der Reaktion teilnehmen kann. Wird der Mischung noch Toluol zugesetzt, wie es Martin⁶⁸ bei der Reduktion von unsubstituiertem Anthrachinon-(9,10) zu Anthracen vornahm, so wird das Schäumen verhindert und man erhält fast quantitative Ausbeuten. Durch eine Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak gelangte man aus (105) analog zur allgemeinen Literatur^{69a,b} zu 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106). Der Versuch gelang nach Rabideau⁶⁷ ebenso mit Lithium, jedoch mit geringerer Ausbeute. Durch Etherspaltung von (106) mit BBr₃ gelangte man dann zum 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (108), bzw. ausgehend von 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) zum 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen (107). Beide lieferten bei der Oxidation mit TCQ das 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a), welches als graues Pulver anfiel. Boldt² gelangte bei der Oxidation von 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen (107) mit DDQ ebenfalls zu einem grauen Pulver, über das er allerdings keine physikalischen Daten angibt. Er vergleicht das UV-Spektrum dieser Verbindung lediglich mit dem UV-Spektrum des 2,5-Dihydroxy-para-benzochinons und stellt eine auffällige Übereinstimmung fest.

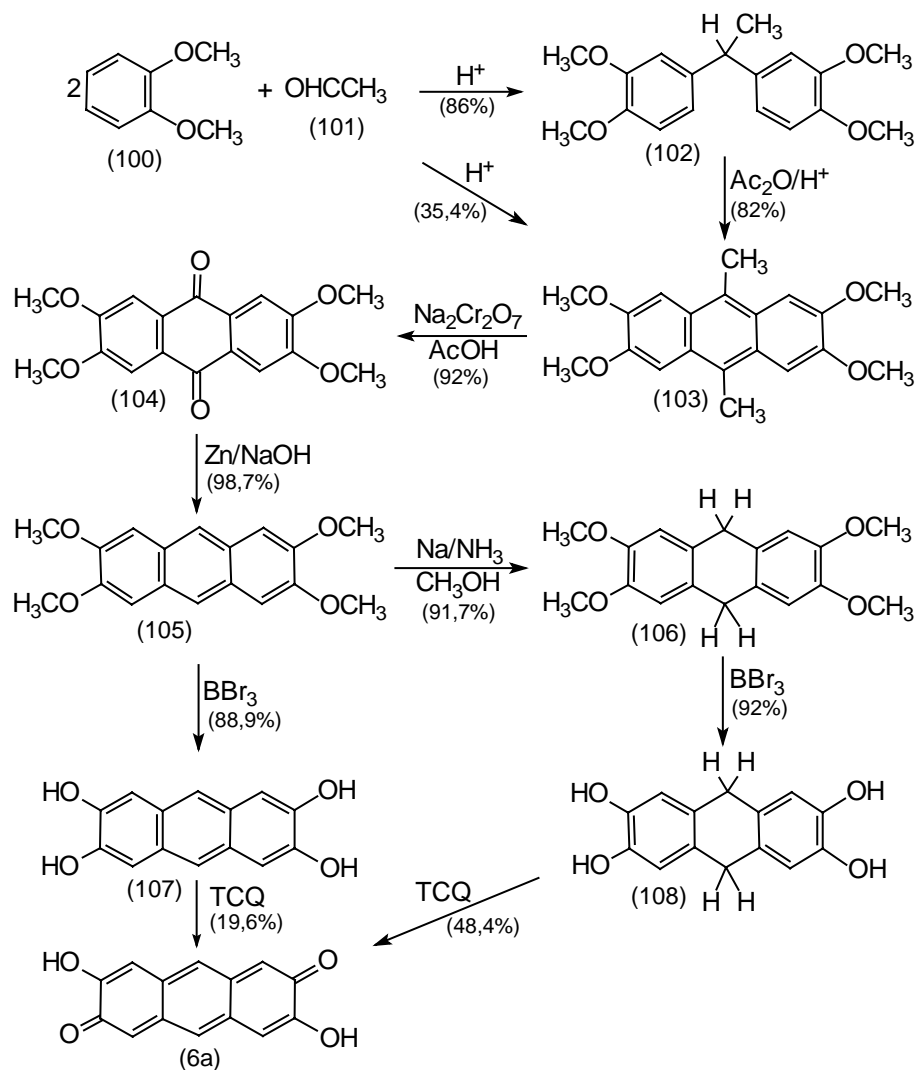


Abb. 41 Darstellung von 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

Da Boldt² in seinem Artikel bei der Darstellung von 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) den Paraldehyd als angreifendes Reagenz beschrieben hat und diesen auch in stöchiometrischen Mengen zusetzte, wurde versucht, diese Reaktion so zu modifizieren, daß man zu anderen Produkten gelangt. Zur Darstellung von 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (109) wurde 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) mit Formaldehyd (111) umgesetzt. Zur Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110) wurde Aceton (135) eingesetzt. Bei diesen beiden Versuchen entstand aber ausschließlich 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103). Diese Beobachtungen führten dann zu der Annahme, daß sich Boldt in seinem Artikel geirrt hat und das eigentlich angreifende Reagenz das Acylkation ist und daß somit auf das Zutropfen des Aldehyds verzichtet werden kann.

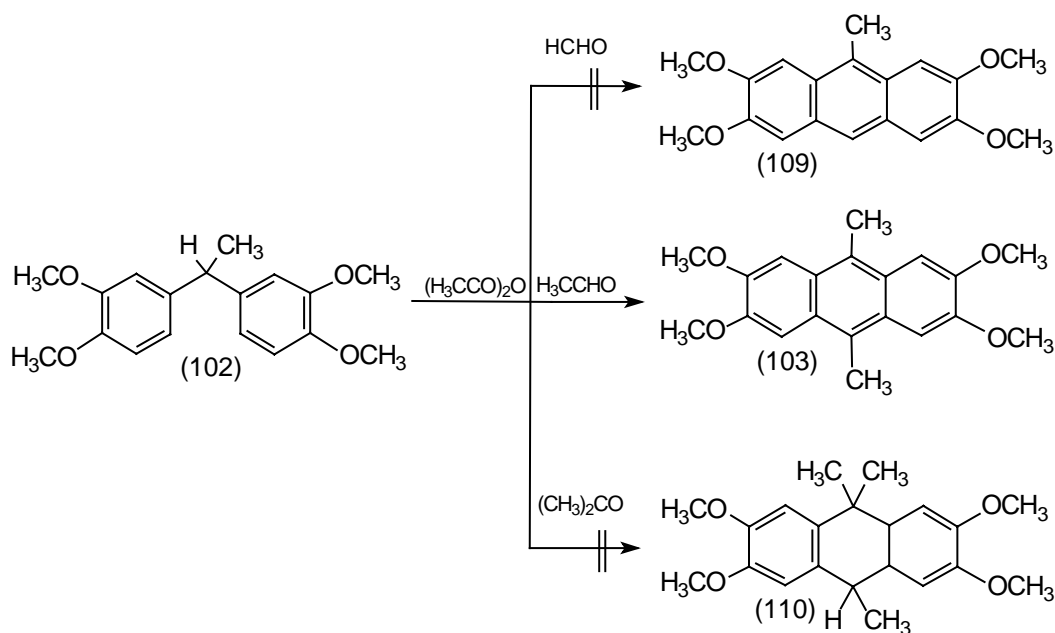


Abb. 42 Umsetzung von 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan mit Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton (Es entsteht jeweils 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen)

In dem Artikel von Chung, Duerr, McKelvey, Nanjappan und Czarnik⁶⁶ stellten die Autoren das 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) direkt aus 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und Acetaldehyd (101) dar, indem sie die Komponenten bei 0°C 24 h miteinander reagieren ließen.

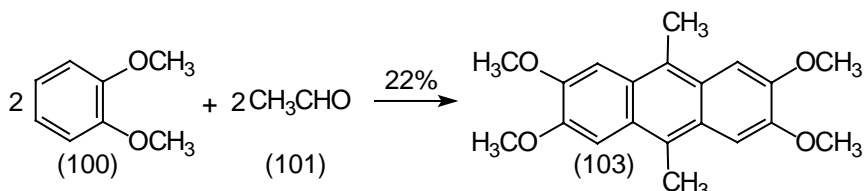


Abb. 43 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen nach Chung, Duerr, McKelvey, Nanjappan und Czarnik

Das dazu benötigte Oxidationsmittel ist Luftsauerstoff. Auf diese Reaktion wurde aber verzichtet, da sie mit 22% Ausbeute im Vergleich zu 70% auf dem zweistufigen Weg deutlich schlechter abschneidet und das 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) auch als Edukt für weitere Reaktionen benötigt wurde. Ließ man dagegen die Komponenten 120 h bei Raumtemperatur miteinander reagieren, so erhielt man mit einer Ausbeute von 35,4% das 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) (mehr zu dieser Reaktion: siehe: 3.2.1.2).

Die Reduktion von 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9,10) (104) wurde zuerst nach den üblichen Methoden nach Wolff-Kishner und Clemmensen versucht. Beide Reaktionen lieferten allerdings kein Produkt. In beiden Fällen wurde das Edukt zurückgewonnen, da es sich in den verwendeten Lösungsmitteln (Triglycol bzw. wäßr. HCl) nicht löste und somit an keiner Reaktion teilnahm.

Eine direkte Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Formaldehyd (111) in saurem Medium führte Robinson⁷⁰ durch, die annahm, bei dieser Reaktion das 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106) erhalten zu haben. Wie sich später jedoch herausstellte, handelte es sich bei dem Produkt von Robinson um 10,15-Dihydro-2,3,7,8,12,13-hexamethoxy-5H-tribenzo-[a,d,g]cyclononen (112), wie es von Lindsay⁷¹ sowie von Goldup, Morrison und Smith⁷² nachgewiesen wurde (näheres dazu: siehe 3.2.3.2).

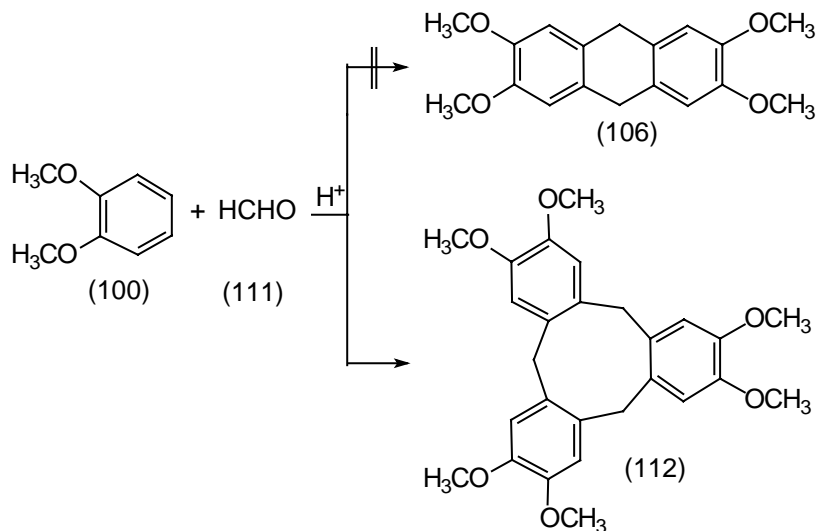


Abb. 44 Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) nach Robinson

3.2.1.2 9,10-Dimethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6b)

Der Versuch wurde aus demselben Grund durchgeführt wie die Darstellung von 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a). Auch hier sollte festgestellt werden, ob sich bei der Oxidation von 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (115) das gewünschte 9,10-Dimethyl-anthrachinon-(2,3;6,7) (5b) bildet und als solches isolierbar ist oder ob wie im Fall der unsubstituierten Verbindung das amph-Chinon entsteht. Die Oxidationen lieferten als isolierbares Produkt nur das bereits von Boldt² beschriebene 9,10-Dimethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6b).

Zuerst wurde das 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) auf dem in 3.2.1.1 beschriebenen Weg dargestellt. Dieses wurde einer Birch-Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak unterzogen und lieferte dabei 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113). Etherspaltung mit BBr₃ ergab 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (115), welches durch Oxidation mit TCQ (45a) in das 9,10-Dimethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6b) überging. Zu diesem Chinon gelangte man ebenfalls, wenn man 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) durch Etherspaltung mit BBr₃ in das 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (114) umwandelte und dieses mit TCQ (45a) in Ether oxidierte. Boldt² führte die Oxidationsreaktion mit DDQ (206) in DMF aus.

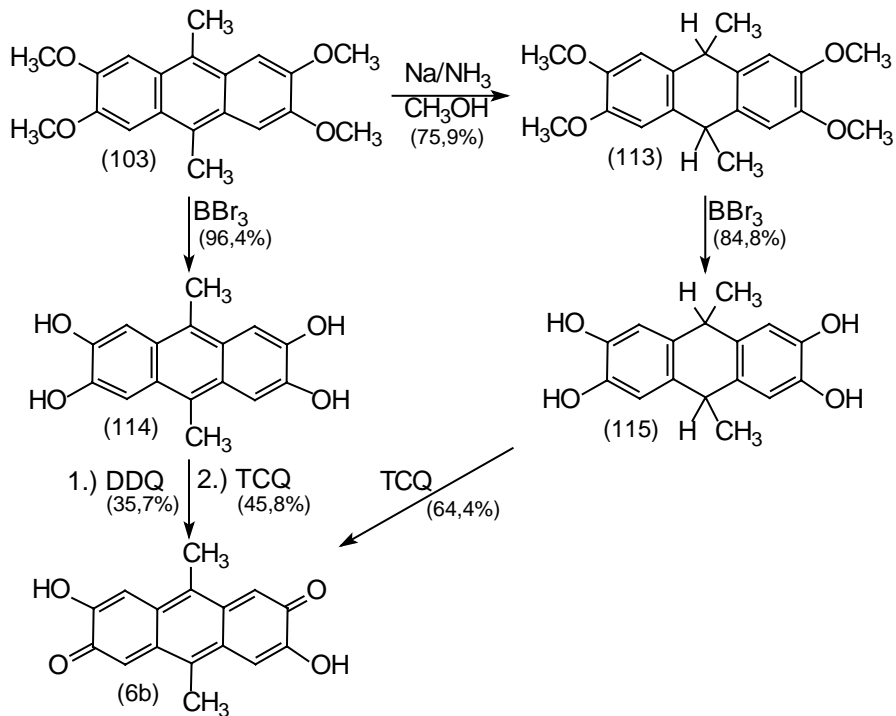


Abb. 45 Darstellung von 9,10-Dimethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

Es wurde auch versucht, direkt durch Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Acetaldehyd (101) zu 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113) zu gelangen:

Durch langsames Zutropfen (10 ml/h) erhielt man eine Mischung aus 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) und 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113). Diese Verbindungen ließen sich wegen ihrer gleichen Lösungseigenschaften nicht voneinander trennen. Eine säulenchromatographische Trennung war ebenfalls nicht möglich, da sich kein Lösungsmittelgemisch finden ließ, in dem die Verbindungen ein deutlich unterschiedliches Fließverhalten gezeigt hätten. Auch eine destillative Trennung scheiterte, da die Siedepunkte zu dicht beieinander lagen.

Setzte man einen großen Überschuß Acetaldehyd (101) ein, entstanden auch beide Produkte. Zusätzlich wurde noch 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) gefunden, was sich durch Oxidation von 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113) mit Luftsauerstoff bildete. Das 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) ließ sich gut abtrennen, da es im Gegensatz zu (102) und (113) in heißem Ethanol unlöslich ist.

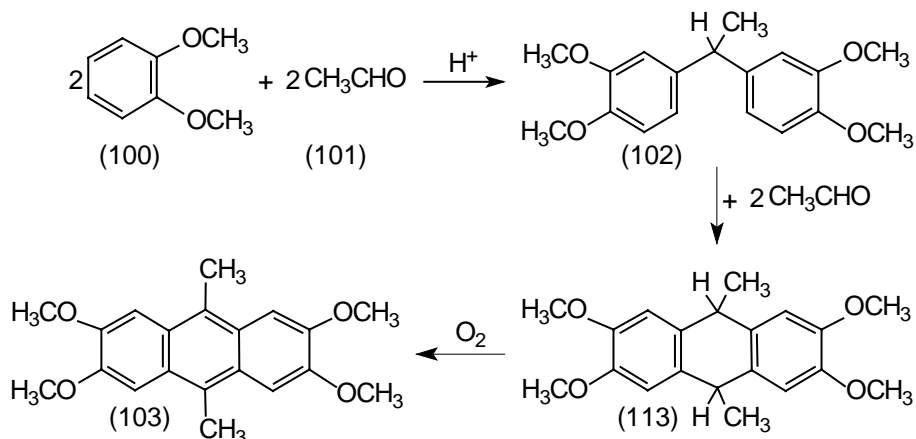


Abb. 46 Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Acetaldehyd (101)

In beiden Fällen ist zu sehen, daß man auf diesem Reaktionsweg zu 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113) gelangen kann, wenn man die Reaktionszeit lange genug wählt, daß sich das primär gebildete 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) weiter umsetzt, und die Reaktion unter Ausschluß von Sauerstoff durchführt, so daß eine anschließende Oxidation zum 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) verhindert wird. Auf eine Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Acetaldehyd (101) unter Schutzgas wurde allerdings verzichtet, da das in dieser Arbeit auf dem zweistufigen Weg dargestellte 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) auch als Edukt für die Darstellung des in 9,10-Stellung unsubstituierten Anthracens (siehe 3.2.1.1) sowie für die 9,9,10-Trimethyl-Verbindung (siehe 3.2.1.5) und daraus die 9,9,10,10-Tetramethyl-Verbindung benötigt wurde (siehe 3.2.1.6).

3.2.1.3 9,10-Diethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6c)

Da sich bei der Darstellung von 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a) und 9,10-Dimethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6b) gezeigt hat, daß die bei diesen Reaktionswegen dargestellten Verbindungen nur schwer in organischen Solventien löslich sind, wurde versucht, durch eine Verlängerung der Alkylreste die Löslichkeit zu erhöhen. Dabei stellte sich heraus, daß schon die Verlängerung der Ketten von Methyl- zu Ethylresten die Löslichkeit der dargestellten Verbindungen deutlich erhöhte. Wie nach den Ergebnissen von 3.2.1.1 und 3.2.1.2 erwartet, entstand auch bei diesem Reaktionsweg das 9,10-Diethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6c) anstelle des 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-anthrachinon-(2,3;6,7) (5c).

Aus Propionaldehyd (116) und 1,2-Dimethoxy-benzol (100) wurde als erstes 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (117) dargestellt. Dieses wurde dann in Propionsäureanhydrid unter saurer Katalyse gerührt, wobei 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) entstand. Durch eine Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde nach Cartwright und Haworth⁷³ 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (119) synthetisiert, welches dann in einer Etherspaltung mit BBr_3 zum 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (120) reagierte. Dieses wurde einer Oxidation mit TCQ (45a) unterzogen, wobei das 9,10-

Diethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6c) entstand. Zu diesem Produkt gelangte man auch durch Oxidation des 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracens (121) mit TCQ (45a). (121) wurde aus 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) mittels einer Etherspaltung mit BBr_3 hergestellt.

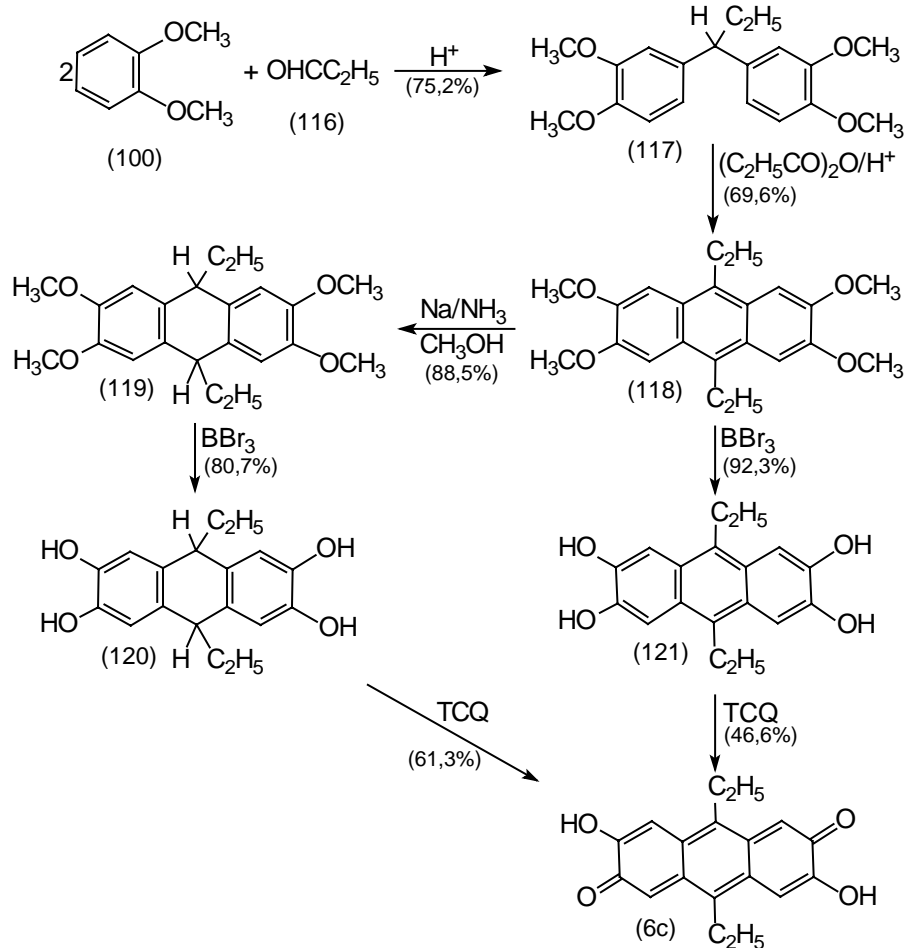


Abb. 47 Darstellung von 9,10-Diethyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

Der Versuch, 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) in einem Schritt aus 1,2-Dimethoxybenzol (100) und Propionaldehyd (116) darzustellen, wie es bei Müller, Raltschewa und Papp⁷⁴ in 80%iger Ausbeute beschrieben wurde, gelang trotz mehrerer Versuche nicht. In keinem der Fälle ließ sich die beschriebene Verbindung nachweisen, auch nicht die dafür benötigte Zwischenstufe des 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracens (119). Statt dessen erhielt man einen schwarzen Feststoff, der nur sehr schlechte Lösungseigenschaften zeigte.

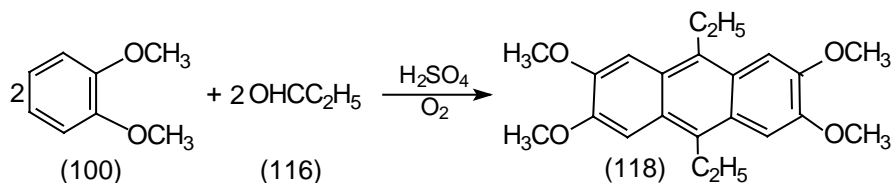


Abb. 48 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen nach Müller, Raltschewa und Papp

3.2.1.4 9-Ethyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6d)

Dieses Produkt wurde dargestellt, um zusätzlich zu den symmetrischen Anthracenderivaten auch Untersuchungen an einem in 9- und 10-Stellung alkylierten unsymmetrischen Derivat durchführen zu können. Wie nach den Ergebnissen aus 3.2.1.1 bis 3.2.1.3 vermutet, entstand auch hier das 9-Ethyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6d) anstelle des 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5d).

Im ersten Schritt wurde 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122) dargestellt. Dazu wurde das in 3.2.1.2 dargestellte 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (117) unter Säurekatalyse in Acetanhydrid gerührt. Als Alternative dazu wurde das in 3.2.1.1 beschriebene 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) in Propionsäureanhydrid gerührt, was allerdings zu deutlich schlechteren Ausbeuten führte. Das 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122) wurde einer Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak unterzogen, bei der 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (123) entstand, welches dann durch eine Etherspaltung mit BBr_3 in das 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (124) überführt wurde. Oxidation mit TCQ (45a) ergab anschließend das 9-Ethyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6d). Dieses erhielt man auch durch die Oxidation mit TCQ (45a) von 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (125), welches durch Etherspaltung mit BBr_3 aus 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122) entstand.

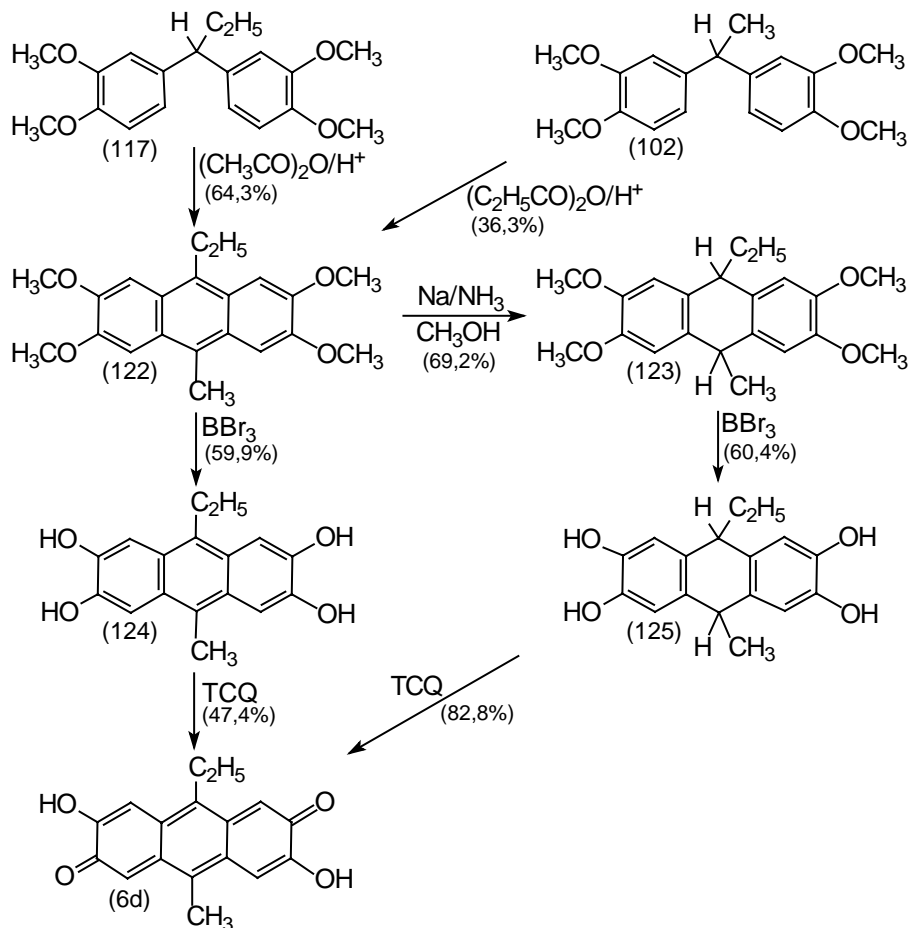


Abb. 49 Darstellung von 9-Ethyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

3.2.1.5 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e)

Diese Verbindung wurde dargestellt, da bei ihr keine Möglichkeit mehr besteht, daß auf beiden Seiten des Moleküls eine Keto-Enol-Tautomerie wie bei 3.2.1.1 bis 3.2.1.4 und 3.2.1.7 bis 3.2.1.8 eintritt. Somit müßte mindestens einer der beiden äußeren Ringe in einer ortho-benzochinoiden Struktur in dem entstehenden Molekül enthalten sein.

Ausgangsverbindung für das 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e) war das in 3.2.1 dargestellte 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103). Dieses wurde einer reduktiven Methylierung analog der Vorschrift von Harvey und Arzadon⁷⁵ unterzogen, wobei sich das 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110) bildete. Diese Verbindung erhielt bereits Arcoleo⁷⁶ durch eine Hydrierung von 9,10-Dihydro-9-methylen-10,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen mit Wasserstoff. (110) wurde durch eine Etherspaltung mit BBr_3 in das 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (126) überführt. Durch Oxidation mit TCQ gelangte man zum 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e).

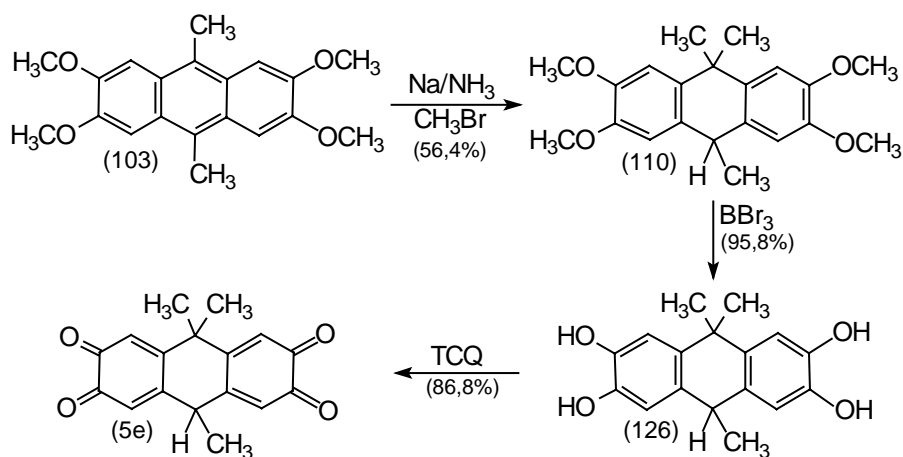


Abb. 50 Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7)

Harvey und Arzadon⁷⁵ beschrieben in ihrem Artikel die Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthracen (128) aus 9,10-Dimethyl-anthracen (127) durch reduktive Methylierung mittels Methylbromid:

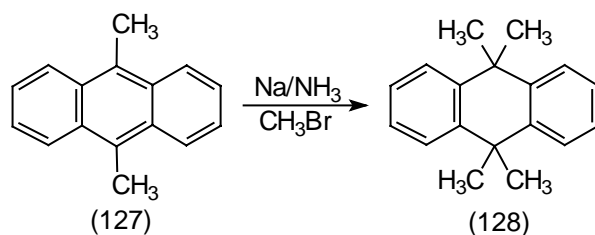


Abb. 51 Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthracen nach Harvey und Arzadon

Trotz mehrmaliger Versuche, diese Reaktion mit 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) als Edukt durchzuführen, konnte dabei jeweils nur das 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110) nachgewiesen und isoliert werden. Rabideau und Mitarbeiter⁷⁷ haben dann den Mechanismus dieser Reaktion so beschrieben, daß zwar zunächst das Anthracendianion gebildet wird, dieses aber durch Protonierung durch den Ammoniak in das Monoanion übergeht, so daß man durch die Reaktion mit Methylbromid nur zu dem Trimethylderivat gelangt.

Eine Enolisierung von 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e) an einer Seite, wie es bei den in 3.2.1.1 bis 3.2.1.4 dargestellten 9,10-Dihydroverbindungen beobachtet wurde, konnte spektroskopisch nicht festgestellt werden.

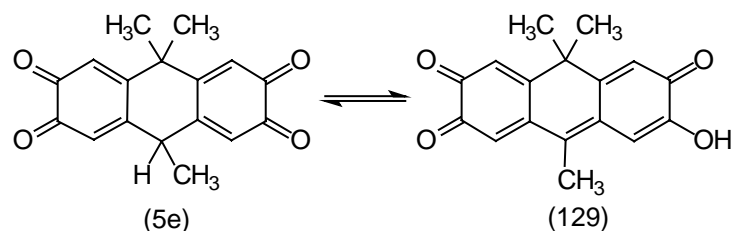


Abb. 52 Mögliche Tautomerie des 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7)

3.2.1.6 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5f)

Die Verbindung wurde dargestellt, da hier durch die vollständige Alkylierung in 9,10-Stellung eine Keto-Enol-Tautomerie ausgeschlossen ist und man damit ein isolierbares Bis-ortho-benzochinon-Derivat erhalten sollte, was die ursprüngliche Motivation dieser Arbeit war.

Als Ausgangsverbindung diente 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110), welches auf die in 3.2.1.5 beschriebene Weise hergestellt wurde. Dieses wurde dann mit *n*-Buthyllithium deprotoniert und mit Methylbromid zum 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (130) umgesetzt. Dieses wurde mit BBr_3 zum 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (131) entmethyliert. Oxidation mit TCQ (45a) ergab das 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5f).

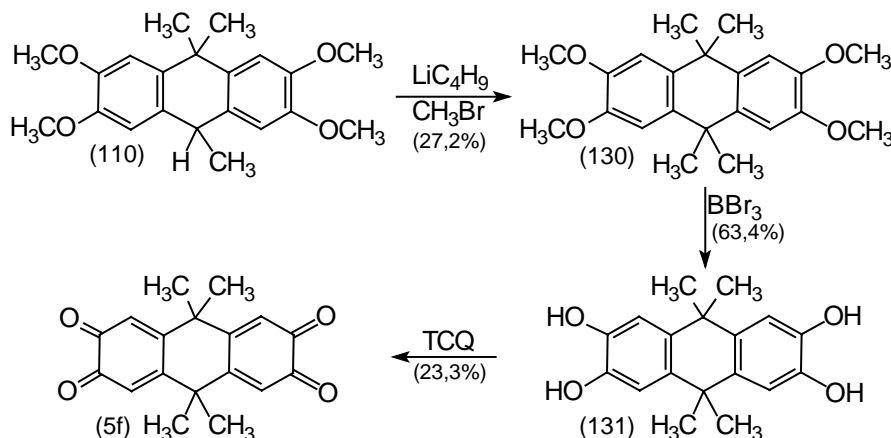


Abb. 53 Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7)

Weitere Versuche, 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (130) auf einem anderem Wege darzustellen, waren zum einen der Versuch einer reduktiven Methylierung von 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) nach Harvey und Arzadon⁷⁵, wie in 3.2.1.5 beschrieben, wobei man jedoch nur zur Trimethylverbindung gelangte. Außerdem wurde versucht, die Verbindung analog nach Bender, Herbst, Schade und Müllen⁷⁸ darzustellen, die 9,10-Dihydro-9,10-di-*n*-Propyl-anthracen (132) zu 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetra-*n*-propyl-anthracen (133) umsetzten.

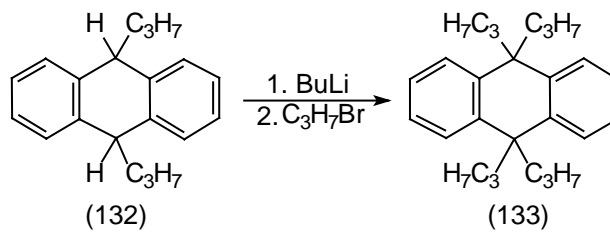


Abb. 54 Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetra-n-propyl-anthracen nach Bender, Herbst, Schade und Müllen

Bei der analogen Reaktion mit 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113) als Edukt und Methylbromid konnte das gewünschte 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (130) nicht isoliert und nachgewiesen werden, was wahrscheinlich auf einen nicht vollständigen Ausschluß von Wasser zurückzuführen ist. Durch DC-Kontrolle wurde festgestellt, daß ein Produktgemisch entstand, das sich nicht trennen ließ.

Der Versuch, 2,2-Bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan (136), welches nach Ramesat⁷⁹ aus 1,2-Dihydroxy-benzol (134) und Aceton (135) dargestellt wurde, im sauren Medium mit einem weiteren Molekül Aceton (135) zu 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (131) zu kondensieren, gelang nicht. Statt dessen ließ sich das Edukt zurückgewinnen.

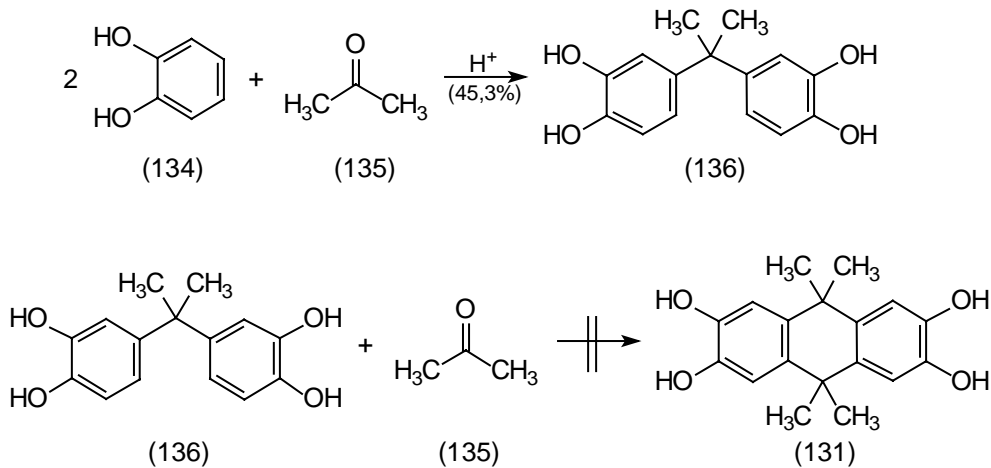


Abb. 55 Versuch der Darstellung von 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen aus 1,2-Dihydroxy-benzol und Aceton über 2,2-Bis-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan

3.2.1.7 9-Methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6g)

Diese Verbindung wurde als unsymmetrische Verbindung dargestellt und diente zur Vervollständigung der Reihe der methylsubstituierten Anthracenderivate. Wie nach den bisherigen Ergebnissen erwartet, bildete sich das 9-Methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6g).

Bis zum 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) wurde der in 3.2.1.1 beschriebene Weg eingeschlagen. Dieses wurde mit Methylbromid unter Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak reaktiv zum 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (137) methyliert.

Eine Etherspaltung mit BBr_3 ergab 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (138). Durch Oxidation mit TCQ (45a) erhielt man daraus das 9-Methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6g).

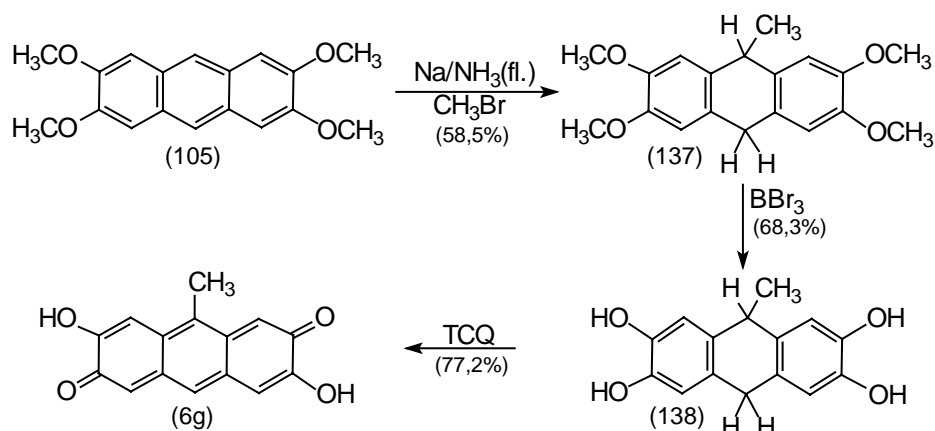


Abb. 56 Darstellung von 9-Methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

Es wurde auch versucht, das in 3.2.3.2 dargestellte 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139) durch Rühren in Acetanhydrid (140) in diese Verbindung zu überführen. Dabei bildete sich zwar im ersten Schritt das 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen, welches aber unter diesen Reaktionsbedingungen acetyliert wurde und zum 9-Acetyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (141) weiterreagierte.

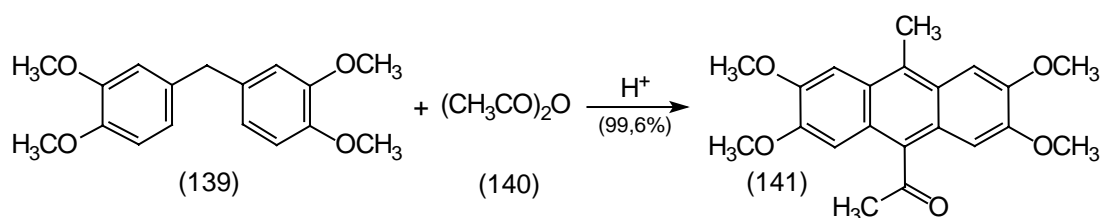


Abb. 57 Umsetzung von 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan mit Acetanhydrid zu 9-Acetyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen

3.2.1.8 9-Phenyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6h)

Die erste Stufe dieser Verbindung (143) wurde als Vorversuch zur Synthese von 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan (179) (siehe 3.2.4.1) dargestellt. Danach wurde (143) weiter zu dem beschriebenen Anthracenderivat umgesetzt. Da bei den bis dahin in 3.2.1.1 bis 3.2.1.4 und 3.2.1.7 untersuchten Verbindungen stets aus den 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-derivaten nur die amphi-chinoide Form entstanden war, wurde darauf verzichtet, 9,10-Dihydro-9-phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen darzustellen, das als Edukt für die bis-chinoide Form geeignet wäre.

Unter sauren Bedingungen wurde Benzaldehyd (142) mit 1,2-Dimethoxy-benzol (100) zum 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-phenyl-methan (143) gekoppelt, welches dann durch Rühren in Acetanhydrid in das 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (144) überführt wurde.

Dieses reagierte mit BBr_3 in einer Etherspaltung zum 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (145). Anschließende Oxidation mit TCQ (45a) ergab das 9-Phenyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6h).

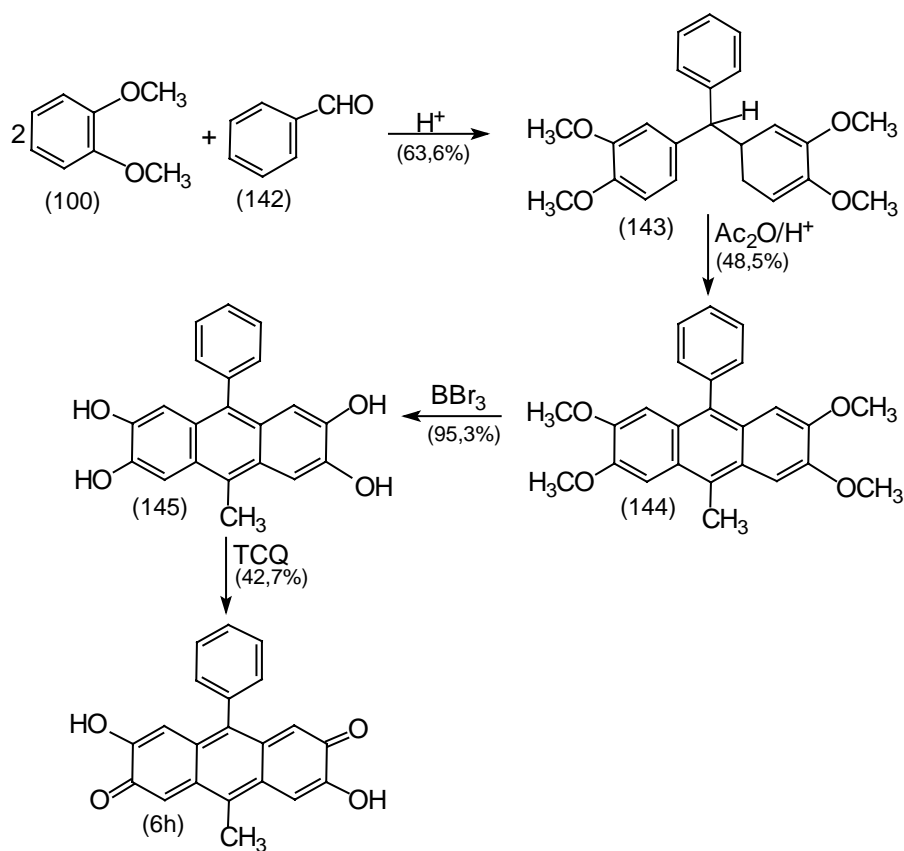


Abb. 58 Darstellung von 9-Phenyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6)

3.2.2 Überbrückte Anthracenderivate

3.2.2.1 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i)

Diese Verbindung wurde dargestellt, um weitere vollständig alkylierte Anthracenderivate zu erhalten. Außerdem wurde das entstandene 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) wegen seiner einfachen Synthese und seiner großen Stabilität für die Untersuchungen mit geeigneten Dienophilen eingesetzt.

9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) erhielt man durch Oxidation von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (148) mit TCQ (45a). (148) wurde dargestellt nach Davidson und Musgrave⁸⁰ durch saure Kondensation von Hexan-2,5-dion (146) mit 1,2-Dimethoxy-benzol (100) zum 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (147) und anschließende Etherspaltung mit BBr_3 oder direkt nach Niederl und Nagel⁸¹ in kürzerer Zeit, wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute, durch saure Kondensation von Hexan-2,5-dion (146) mit 1,2-Dihydroxybenzol (134).

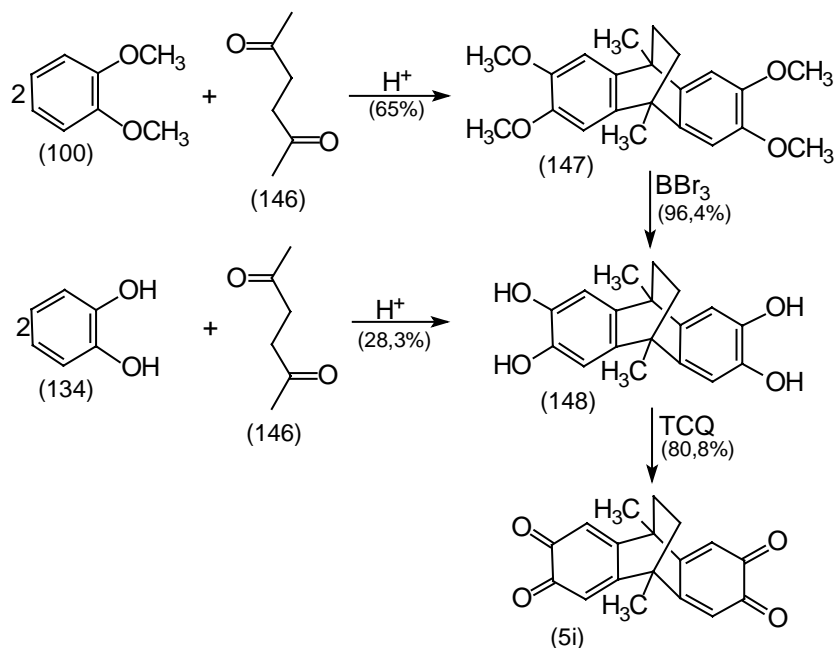


Abb. 59 Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7)

Niederl und Nagel⁸¹ nahmen allerdings an, bei ihrer Reaktion zu Indano-indanen (149) gelangt zu sein. Die richtige Struktur ermittelte Le Goff⁸², der von der Substanz ein Protonenspektrum anfertigte. Dieses war nicht mit der vorgeschlagenen 'Indano-indan'-Struktur vereinbar.

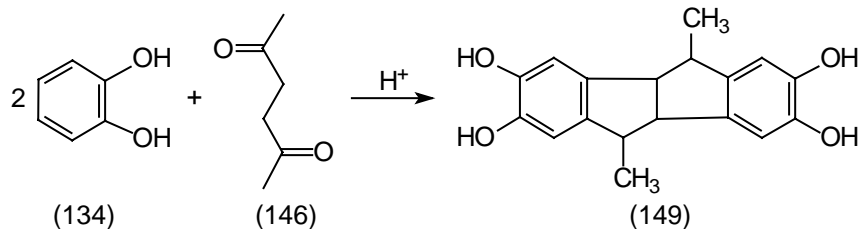


Abb. 60 Indano-indane nach Niederl und Nagel⁸¹

Das 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (148) ist für beide Reaktionswege identisch. Durch spektroskopische Verfahren wurde von mir festgestellt, daß die Substanz rein ist, so daß der um 31°C niedrigere Schmelzpunkt in der Literatur nicht korrekt ist.

3.2.2.2 9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7) (5j)

Die Verbindung wurde wie das 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) dargestellt, um die Möglichkeit zu besitzen, an einer größeren Anzahl von Molekülen die bisher unbekanntes Dihydro-anthradichinone zu untersuchen. Außerdem diente der Versuch als Probe für die eventuell mögliche Darstellung eines Trichinons. Als Edukt wurde dafür das 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) verwendet, da es von den vorhandenen 9,10-Dialkyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracenen die größte Löslichkeit in organischen Solventien zeigt. 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) wurde mit 1,2-Dehydro-benzol, welches in situ durch eine Diazotierung von Anthranilsäure mit Isoamylnitrit erzeugt wurde, zum 9,10-

Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-triptycen (151) umgesetzt⁸³. Durch eine Etherspaltung mittels BBr_3 gelangte man zu 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-triptycen (152). Eine Oxidation mit TCQ (45a) ergab das 9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7) (5j).

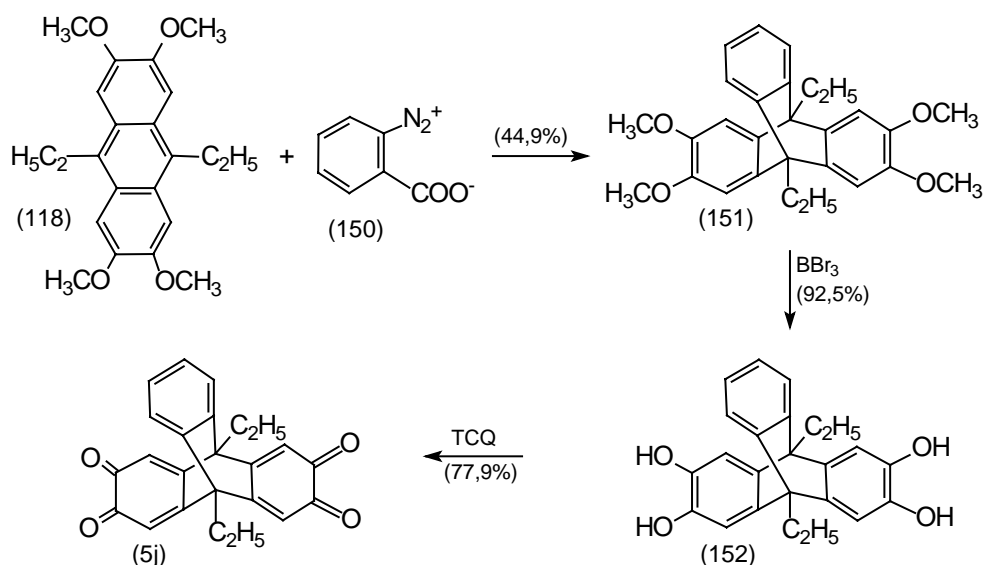


Abb. 61 Darstellung von 9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7)

3.2.2.3 9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13) (5k)

Diese Verbindung wurde ebenfalls dargestellt, um die Anzahl der Anthradichinone zu erhöhen und somit eine größere Anzahl von Molekülen zu haben, um ihre Eigenschaften zu untersuchen (formal ist dieses Triptycenderivat ein chinonüberbrücktes Dichinon). Außerdem gelangte man in diesem Fall zu einem Monomeren, welches bei einer Diels-Alder-Polymerisation als Stelle einer Verzweigung eingesetzt werden kann.

Durch Diazotierung von 3,4-Dimethoxy-anthranilsäure mit Isoamylnitrit in Gegenwart von 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) gelangte man zu 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxy-triptycen (153). Dieses wurde mit BBr_3 zum 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexahydroxy-triptycen (154) umgesetzt. Durch Oxidation mit TCQ (45a) erhielt man daraus 9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13) (5k).

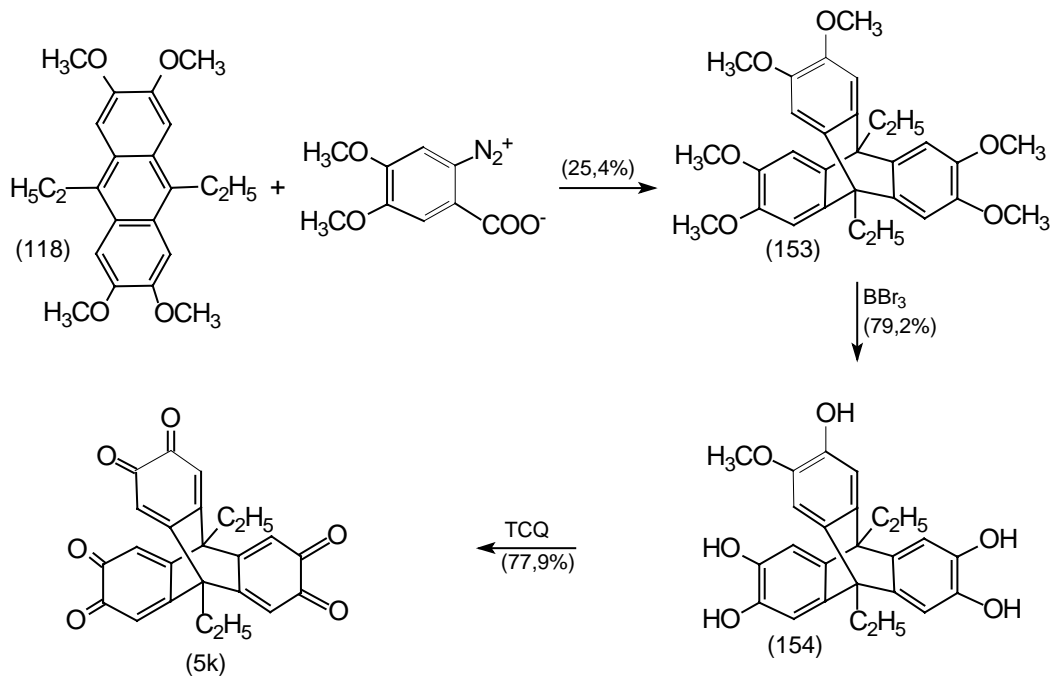


Abb. 62 Darstellung von 9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13)

3.2.3 Cyclische Verbindungen

3.2.3.1 3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron

Die Verbindung wurde synthetisiert, um zu Polychinonen zu gelangen, die wie das Triptycentrichinon (6k) aus 3.2.2.3 bei Diels-Alder-Polymerisationen als Verbrückungsstelle eingesetzt werden können. Allerdings bildete sich nicht das Tetrachinon, sondern analog den 9,10-Dihydro-anthracenderivaten eine enolisierte Form.

3,4-Dimethoxy-benzylalkohol (155) wurde nach White und Gesner⁸⁴ durch schwefelsaure Katalyse zu 5,10,15,20-Tetrahydro-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethoxy-tetrabenzo[a,d,g,j]-cyclododecen (156) cyclisiert. In Abwandlung der Vorschrift wurde das Produkt nicht in Benzol/CHCl₃ umkristallisiert, sondern in wenig CHCl₃ gelöst und mit Benzol ausgefällt. Eine Etherspaltung mit BBr₃ ergab daraus 5,10,15,20-Tetrahydro-2,3,7,8,12,13,17,18-octahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen (157). Oxidation mit TCQ (45a) lieferte dann 3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron (158).

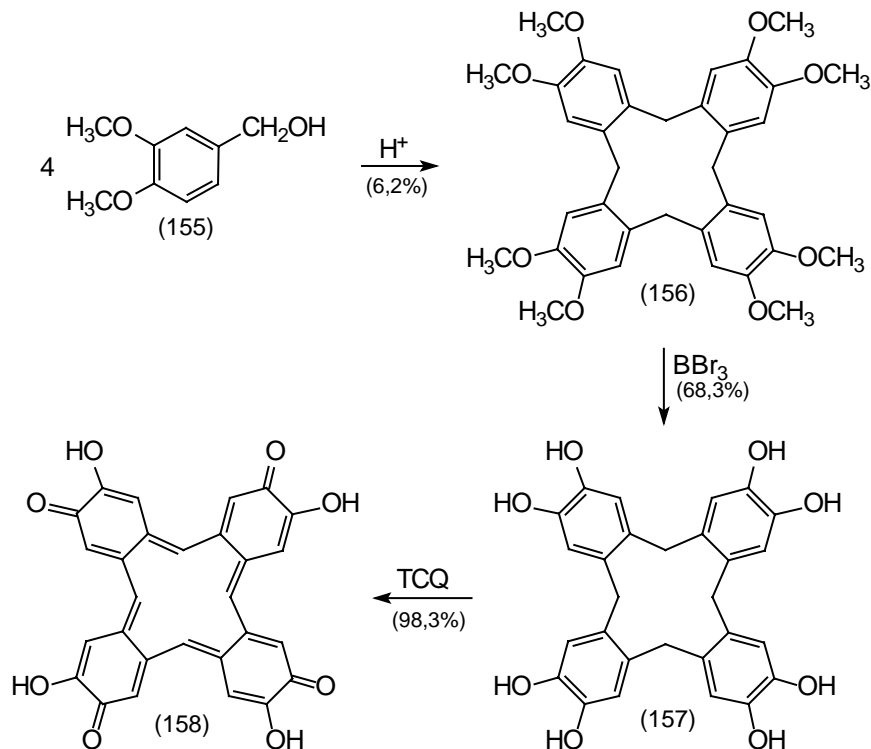


Abb. 63 Darstellung von 3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron

3.2.3.2 3,8,13-Trihydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion

Diese Verbindung wurde zufällig dargestellt bei dem Versuch der Synthese des 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracens (106) (siehe 3.2.1.2). Wie bei 3.2.3.1 besteht die Möglichkeit, das Molekül in Diels-Alder-Polymerisationen als Verbrückungsstelle einzusetzen.

3,4-Dimethoxy-benzoesäure (159) wurde mit PCl_5 in 3,4-Dimethoxy-benzoesäurechlorid (160) umgewandelt und dieses in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit 1,2-Dimethoxy-benzol (100) zum 3,3',4,4'-Tetramethoxy-benzophenon (161) umgesetzt. Durch Reduktion mit Natrium in Ethanol nach Horning und Parker⁸⁵ erhielt man 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139). Zu (139) gelangte man auch über eine Friedel-Crafts-Alkylierung⁸⁶ von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit 3,4-Dimethoxy-benzylalkohol (155) und durch Umsetzung von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Formaldehyd (111) unter sauren Bedingungen. Alle drei Versuche ergaben ähnliche Ausbeuten von ca. 50% der Theorie, so daß aus wirtschaftlichen Gründen die Reaktion mit Formaldehyd am günstigsten ist. Setzte man 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139) nach Arcoleo, Giammona und Fontana⁸⁷ mit Formaldehyd (111) um, gelangte man zu 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen (112). Die Behandlung mit BBr_3 ergab 2,3,7,8,12,13-Hexahydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]-cyclononen (162), welches mit TCQ (45a) zu 3,8,13-Trihydroxy-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion (163) oxidiert wurde. Eine Oxidation von (162) führte schon Lindsay⁷¹ durch, der die Verbindung in wasserfreiem Methanol mit Ag_2O umsetzte. Er ging allerdings davon aus, ein Polymer erhalten zu haben.

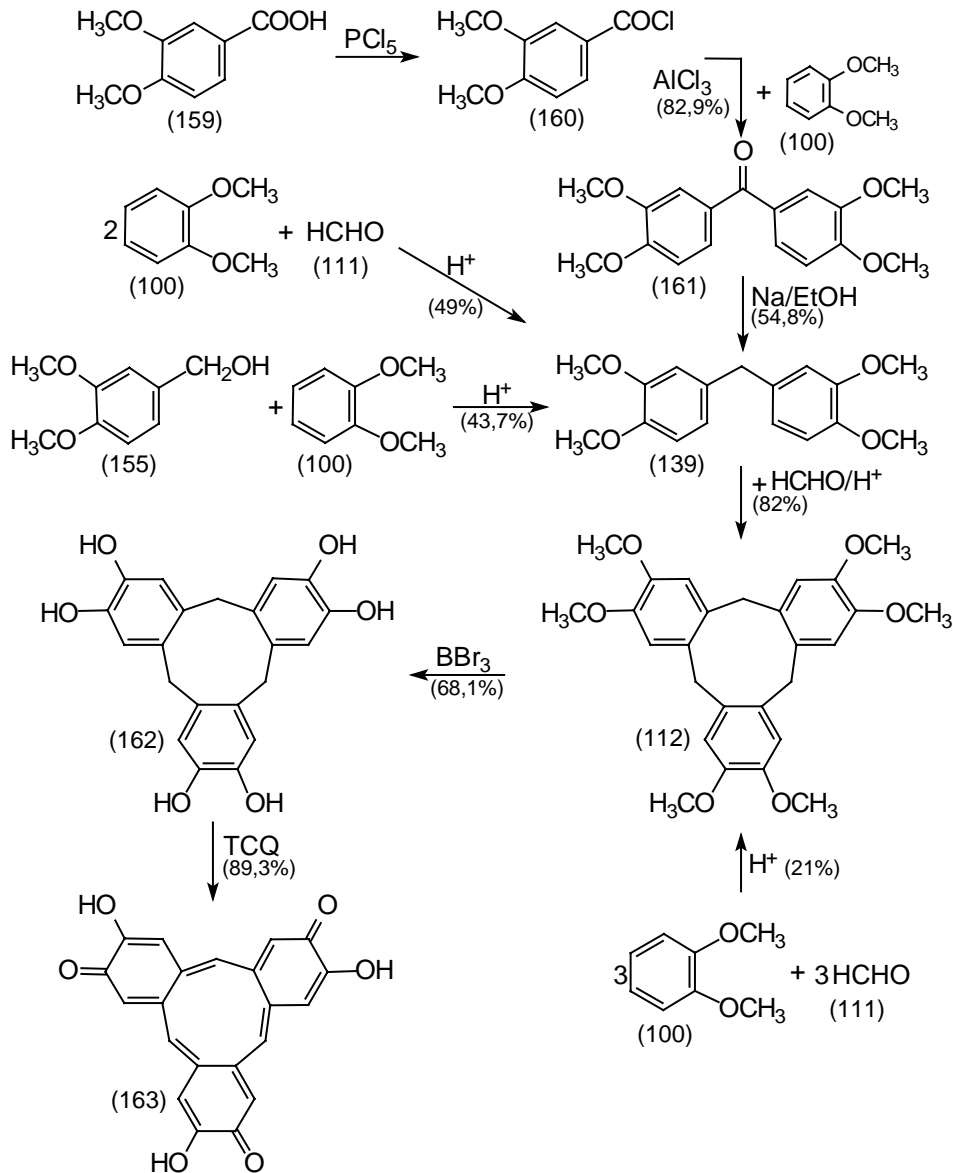


Abb. 64 Darstellung von 3,8,13-Trihydroxy-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion

Der von Arcoleo, Giammona und Fontana⁸⁷ vermutete Mechanismus der Reaktion von 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139) mit Formaldehyd (111) ist eine Protonierung des Methanderivates mit anschließender Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung. Das so erhaltene 3,4-Dimethoxy-benzylkation (164) reagiert dann mit jeweils einem Molekül des Eduktes (139) und einem Molekül Formaldehyd (111) zum Produkt. Das entstandene 1,2-Dimethoxy-benzol (100) geht mit Formaldehyd (111) in den 3,4-Dimethoxy-benzylalkohol (155) über, der nach Protonierung und anschließender Wasserabspaltung das 3,4-Dimethoxy-benzylkation (164) bildet, welches durch Trimerisierung zum Produkt reagiert.

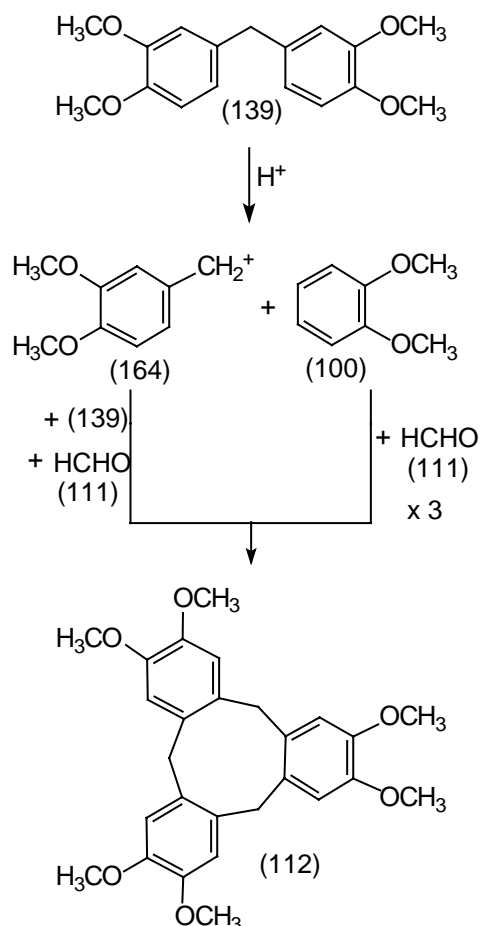


Abb. 65 Mechanismus der Darstellung von 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen aus 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan und Formaldehyd nach Arcoleo, Giammona und Fontana

Robinson⁷⁰ hatte geglaubt, bei der Reaktion von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit Formaldehyd (111) 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106) (siehe 3.2.1.1, S.26) dargestellt zu haben. Oliverio und Casinovi⁸⁸ sowie Bertinotti, Carelli, Liquori und Nardi⁸⁹ haben aber nachgewiesen, daß es sich bei dem Produkt von Robinson nicht um das 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106) handeln kann. Sie stellten fest, daß sich die Eigenschaften des Robinsonschen Produktes von denen des auf einem anderen Weg (Reduktion von 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9,10) (104)) dargestellten 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracens (106)⁹⁰ (siehe Abb. 41, S. 24) unterscheiden, während bei der Umsetzung äquimolarer Mengen 6-(3,4-Dimethoxy-benzyl)-3,3',4,4'-tetramethoxy-diphenylmethan (165) mit Formaldehyd (111) fast quantitativ ein Produkt entsteht, das die gleichen Eigenschaften wie das von Robinson dargestellte Produkt besitzt.

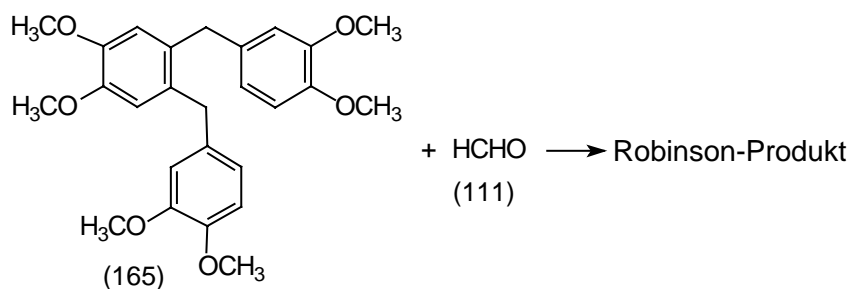


Abb. 66 Strukturaufklärung des Robinson-Produktes

Am deutlichsten erkennt man den Unterschied zwischen 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxyanthracen (106) und 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]-cyclononen (112) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: während man bei (106) aufgrund des dynamischen Effektes nur ein Signal für die Methylengruppen sieht⁶⁷, ergibt das Spektrum von (112) zwei unterschiedliche Signale für die axial und äquatorial stehenden Protonen⁹¹.

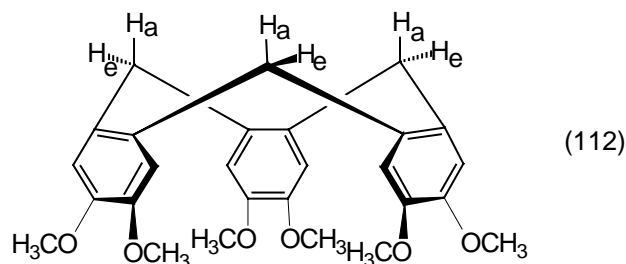


Abb. 67 Struktur von 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]-cyclononen

Nachdem die Verbindung als 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]-cyclononen (112) erkannt worden war, wurde sie direkt aus 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und Formaldehyd (111) nach Lindsay⁷¹ mit einer Ausbeute von 21% d.Th. synthetisiert.

3,8,13-Trihydroxy-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion (163) stellte schon Christmann¹ in seiner Dissertation dar, der bei dieser Reaktion das entsprechende Tris-ortho-benzochinon (166) synthetisieren wollte. Er beschreibt, wie in der Literatur⁷¹ ein braunes Pulver erhalten zu haben, das er nicht als (166) identifizieren konnte, obwohl er im IR-Spektrum C=O-Banden gefunden hat, die einem ortho-Benzochinon zugeordnet werden können. Desweiteren gelang es ihm nicht, ein Cyclooctin-Addukt dieser Verbindung darzustellen. Auch Lindsay⁷¹ führte eine Oxidation von 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]-cyclononen (112) mit Ag_2O durch. Er gibt nur an, eine instabile gelbe Komponente erhalten zu haben, die sehr schnell ein dunkelbraunes Polymer bildet, mit für ortho-Benzochinone charakteristischen IR-Banden bei 1730 und 1664 cm^{-1} .

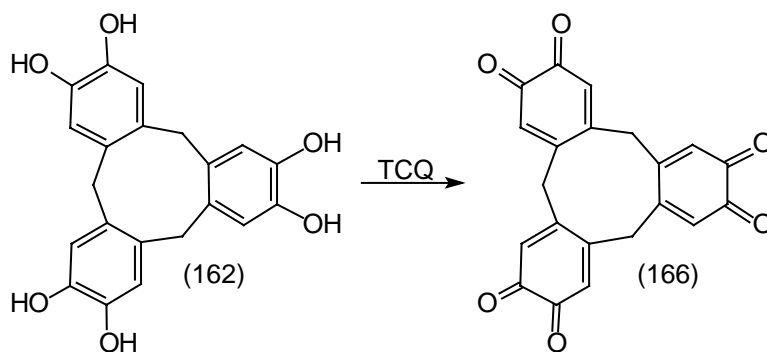


Abb. 68 Reaktion von 2,3,6,7,12,13-Hexahydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen nach Christmann

3.2.3.3 2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion

Dieses Produkt und das 5-Methyl-derivat (167b) wurden synthetisiert, um zu untersuchen, ob sich bei einer Vergrößerung des mittleren Ringes das Dichinon bildet. Aber auch hier, wie bei den 9,10-Dihydro-anthracenen, erfolgte eine Enolisierung und es entstanden die in der Literatur bisher unbekannt überbrückten Stilbenchinone (167a) und (167b). Nicht überbrückte Stilbenchinone sind dagegen literaturbekannt⁹².

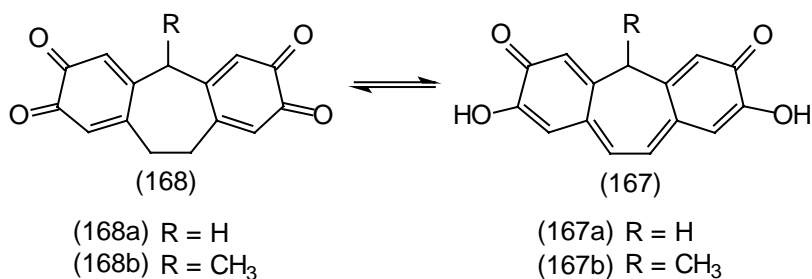


Abb. 69 Keto-Enol-Tautomerie zu überbrückten Stilbenchinonen

Aus 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (169) wurde mittels einer McMurry-Reaktion nach Lingsten, Wennerstroem und Thulin⁹³ bzw. nach Karlsson, Lundquist und Stomberg⁹⁴ 3,3',4,4'-Tetramethoxy-E-1,2-diphenyl-ethen (170) dargestellt. Dieses wurde nach Humber⁹⁵ mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator zum 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (171) hydriert. Durch Zugabe von Formaldehyd (111) in schwefelsaurer Lösung analog Battersby und Bings⁹⁶ (siehe 3.2.3.4) bildete sich daraus 2,3,7,8-Tetramethoxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (172). Durch eine Etherspaltung mit BBr₃ erhielt man 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (173). Eine Oxidation mit TCQ (45a) lieferte 2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167a).

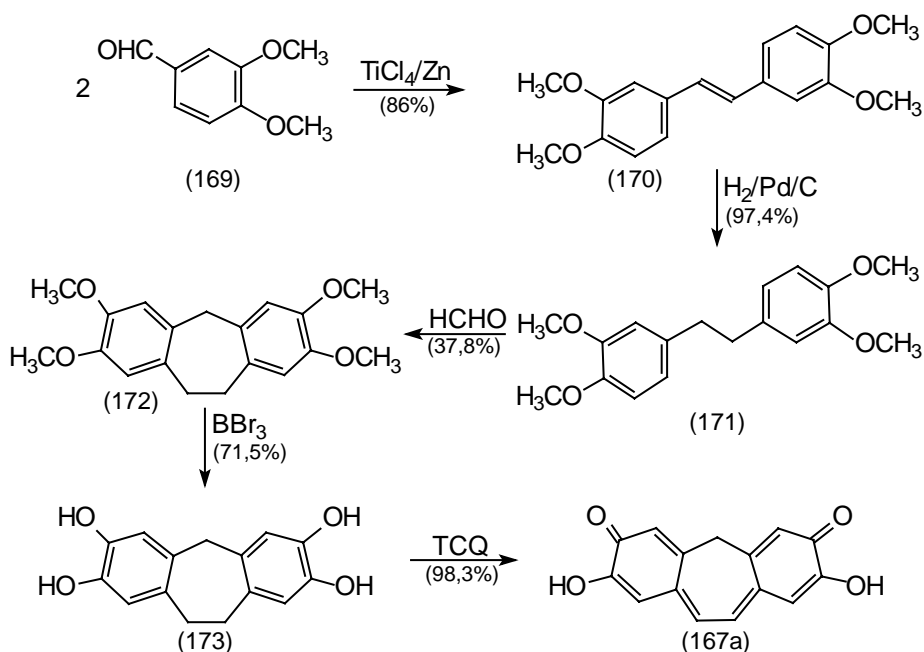


Abb. 70 Darstellung von 2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion

Das Entstehen der Stilbenchinone paßt nicht zu dem Befund von Christmann¹, der in seiner Arbeit die Darstellung von 1,2-Bis-(4-cyclohexa-3,5-dien-1,2-dionyl)-ethan (174) beschrieb und dieses als Bis-chinon formulierte.

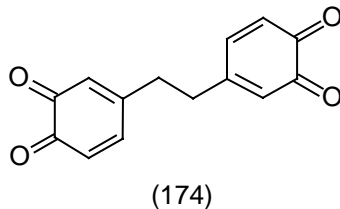


Abb. 71 1,2-Bis-(4-cyclohexa-3,5-dien-1,2-dionyl)-ethan nach Christmann

Die Struktur der in dieser Arbeit erhaltenen Cyclohepten-Derivate als 2,8-Dihydroxy-3,7-dion-Verbindungen (167a) und (167b) wird allerdings durch die spektroskopischen Untersuchungen gestützt (siehe Kapitel 5).

3.2.3.4 2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion

Bis zur Stufe des 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethans (171) wurde analog 3.2.3.3 vorgegangen. Die Reaktion mit Paraldehyd in schwefelsaurer Lösung nach Battersby und Bings⁹⁶ ergab daraus 2,3,7,8-Tetramethoxy-10,11-dihydro-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (175). Die anschließende Etherspaltung mit BBr_3 lieferte 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (176). Eine Oxidation mit TCQ (45a) führte zu 2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167b).

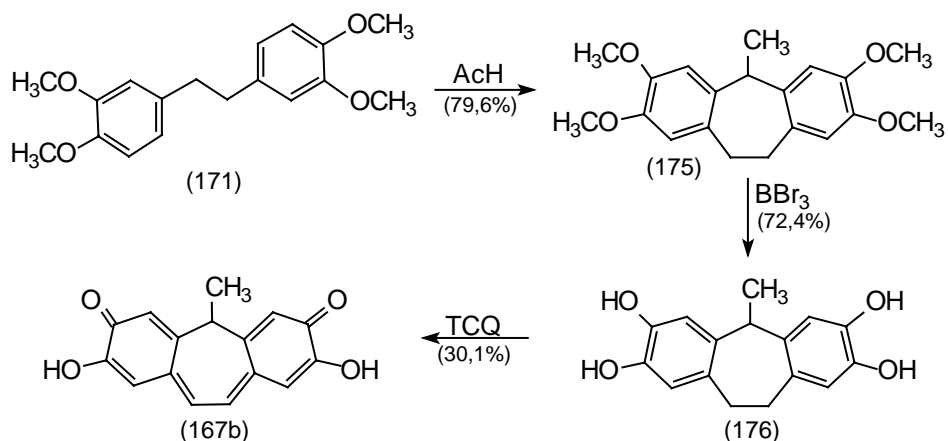


Abb. 72 Darstellung von 2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion

3.2.4 Offenkettige Verbindungen

3.2.4.1 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan

Die Verbindung wurde dargestellt, um bei Diels-Alder-Polymerisationen eine Möglichkeit der Verzweigung bzw. Vernetzung zu haben.

Durch eine Reaktion von 1,2-Dimethoxy-benzol (100) mit 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd (169) erhielt man nach Dreyfuss und Serra⁹⁷ 1,1,1-Tris-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (177). Eine Etherspaltung mit BBr₃ ergab daraus das 1,1,1-Tris-(3,4-dihydroxyphenyl)-methan (178) (phys. Daten von Foeldi⁹⁸, Patentliteratur), welches mit TCQ (45a) zu 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan (179) oxidiert wurde.

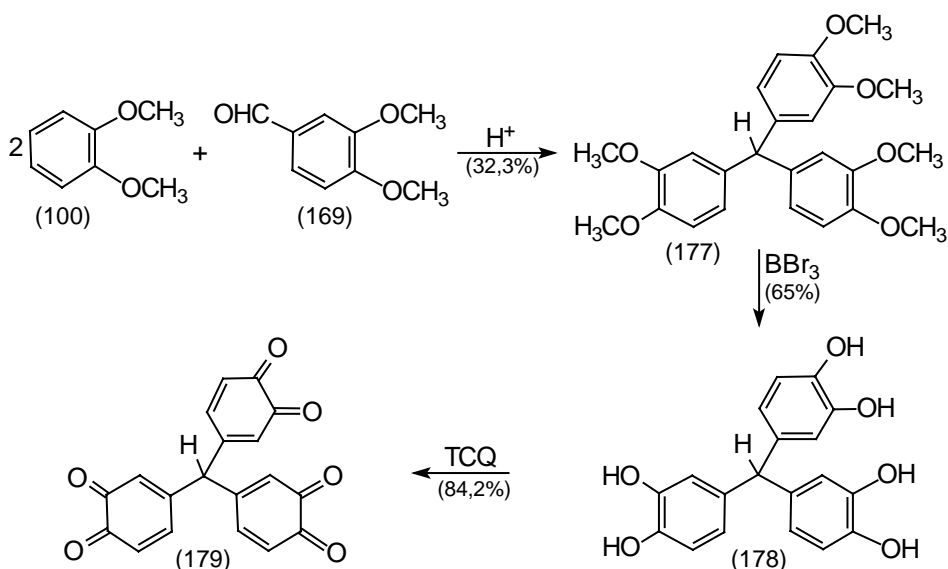


Abb. 73 Darstellung von 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan

Zur Tautomerie von (179) siehe 4.1.7.

3.2.5 Dienophile

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die erhaltenen Bis-ortho-benzochinone in Diels-Alder-Reaktionen mit Dienophilen umgesetzt werden, um so zu testen, welche dieser Dienophile sich als Bis-Dienophile in Diels-Alder-Polymerisationen eignen würden. Hier folgt eine kurze Beschreibung der Reaktionswege zur Darstellung der Dienophile.

3.2.5.1 Cyclooctin

Nach Meier, Trickes, Laping und Merkle⁹⁹ erhielt man durch die Umsetzung von Cyclooctanon (180) mit Semicarbazon (181) das Cyclooctanon-semicarbazid (182). Dieses reagierte nach Meier und Voigt¹⁰⁰ mit Selendioxid in das 1,2,3-Cyclooctano-selenadiazol (183). Durch eine thermische Zersetzung nach Petersen und Meier¹⁰¹ unter Zugabe von Kupferpulver gelangte man dann zum Cyclooctin (7).

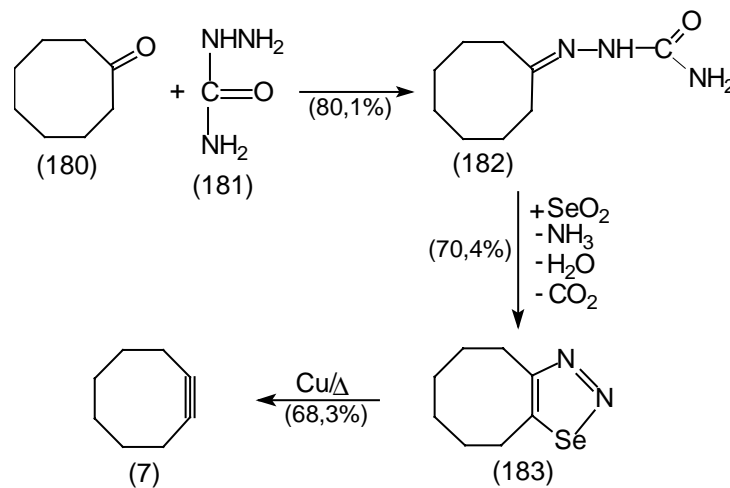


Abb. 74 Darstellung von Cyclooctin

3.2.5.2 Pentamethylcyclopentadien

Diethylketon (184) reagierte nach Kohl und Jutzi¹⁰² mit Acetaldehyd (101) unter basischen Bedingungen durch eine Aldolkondensation zum 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,6,7-tetramethyl-4-pyron (185). Dieses lagerte sich durch Erhitzen am Wasserabscheider zum 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-en-1-on (186) um, welches durch eine Grignard-Reaktion¹⁰³ mit Methylmagnesiumjodid in das 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (11) überführt wurde.

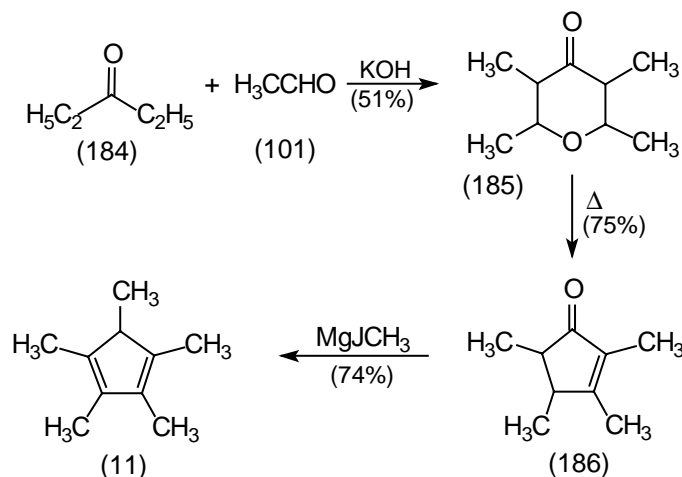


Abb. 75 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien

3.2.5.3 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Das 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12) erhielt man durch Oxidation des 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dions (187) mit NBS (188) nach Bausch und David¹⁰⁴. Alternativ können z.B. rauchende HNO₃¹⁰⁵ oder N₂O₄¹⁰⁶ verwendet werden. Auch PbO₂¹⁰⁷ oder ammoniakalisches AgNO₂¹⁰⁸ wurden als Oxidationsmittel verwendet, man erhält jedoch dabei nur geringere Ausbeuten an (12).

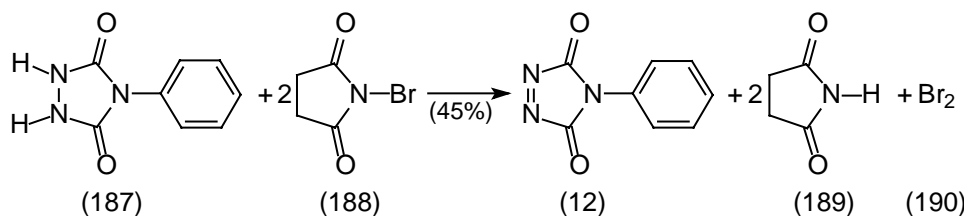


Abb. 76 Darstellung von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Durch die Umsetzung von Hydrazin (191) mit Kohlensäurediethylester (192) erhält man Ethylhydrazin-carboxylat (193). Dieses addiert sich an Phenylisocyanat (194) zum 4-Phenyl-1-carbethoxy-semicarbazid (195). Durch alkalische Kondensation erhält man daraus das 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (187)¹⁰⁹.

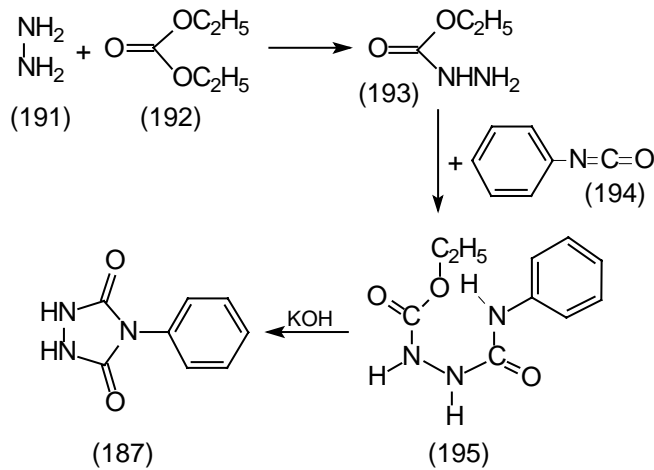


Abb. 77 Darstellung von 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion aus Hydrazin, Kohlensäurediethylester und Phenylisocyanat

3.2.5.4 β -Methoxy-styrol

Zu β -Methoxy-styrol (9) gelangte man durch katalytische Alkoholabspaltung aus Phenylacetaldehyddimethylacetal (196) mit 85%iger Phosphorsäure und Pyridin¹¹⁰.

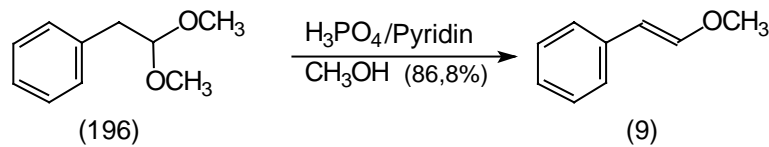


Abb. 78 Darstellung von β -Methoxy-styrol aus Phenylacetaldehyddimethylacetal

Sigmund und Uchann¹¹¹ führten diese Synthese mit feinverteiltem Nickel bei 200°C durch. Mildere Bedingungen hatten Gassman, Burns und Pfister¹¹², die N,N-Diisopropyl-ethylamin und Trimethylsilyltriflat einsetzten.

3.2.6 Bis-Dienophile

3.2.6.1 1,5-Cyclooctadiin

Durch Bromierung von 1,5-Cyclooctadien (197) nach Jones¹¹³ erhielt man 1,2,5,6-Tetrabromcyclooctan (198). Dieses wurde nach Detert, Rose, Mayer und Meier¹¹⁴ in einem ersten Schritt mittels Kalium-tert.-butanolat zu einem Isomerengemisch aus 1,5-Dibrom-cycloocta-1,5-dien und 1,6-Dibrom-cycloocta-1,5-dien (199) dehydrobromiert, welches anschließend wieder mit Kalium-tert.-butanolat unter Zusatz von 18-Krone-6 zum Cyclooctadiin (13) umgesetzt wurde.

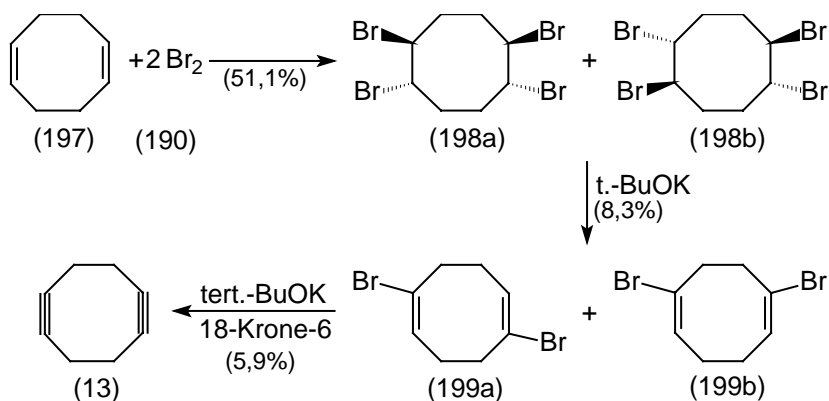


Abb. 79 Darstellung von 1,5-Cyclooctadiin

1,5-Cyclooctadiin (13) wurde zuerst von Kloster-Jensen und Wirz¹¹⁵ bei der Dimerisierung von Butatrien (200) nachgewiesen.

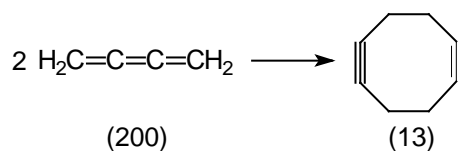


Abb. 80 Darstellung von 1,5-Cyclooctadiin aus Butatrien

3.2.7 Oxidationsmittel

3.2.7.1 Tetrachlor-ortho-benzochinon

TCQ (45a) wurde durch Oxidation von Pentamethylphenol (202) mit Salpetersäure nach Chang¹¹⁶ dargestellt. Außerdem diene das Natrium-pentamethylphenolat (201) als Edukt, welches in einem ersten Schritt mit Schwefelsäure zum Phenol (202) hydrolysiert wurde.

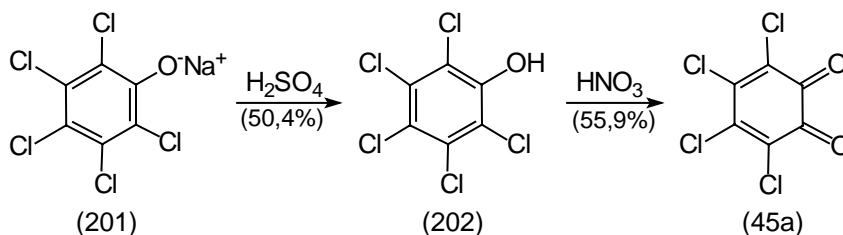


Abb. 81 Darstellung von Tetrachlor-ortho-benzochinon aus Natrium-pentachlorphenolat

Alternativ dazu kann auch das Tetrachlorbrenzcatechin (203) nach Horner und Dürckheimer^{37e} mit Salpetersäure in Essigsäure zu TCQ (45a) oxidiert werden.

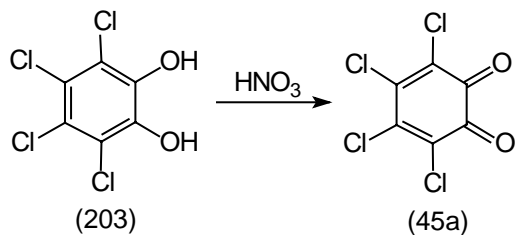


Abb. 82 Darstellung von TCQ aus Tetrachlorbrenzcatechin

3.2.7.2 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon

Ließ man Blausäure, die sich in situ durch die Reaktion von Schwefelsäure mit Kaliumcyanid bildete, nach Wallenfels, Bachmann, Hofmann und Kern¹¹⁷ im Überschuß auf para-Benzochinon (76) einwirken, erhielt man 2,3-Dicyan-hydrochinon (204). Dieses wurde nach Walker und Waugh¹¹⁸ durch eine Salzsäure-/ Salpetersäuremischung in DDQ (206) überführt.

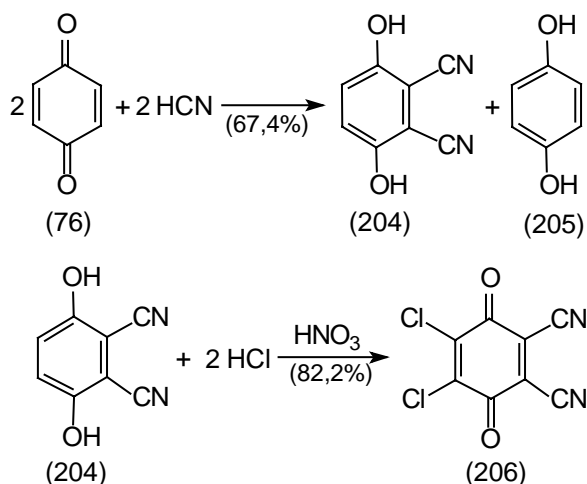


Abb. 83 Darstellung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon

4 Eigenschaften und Reaktionen der Chinone

4.1 Oxidationsprodukte

4.1.1 Oxidationsprodukte der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivate

Werden die 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivate (207) mit TCQ (45a) umgesetzt, so sollte man aufgrund der Tatsache, daß TCQ (45a) zwei Elektronen überträgt, als Produkt ein Bis-ortho-benzochinon erwarten.

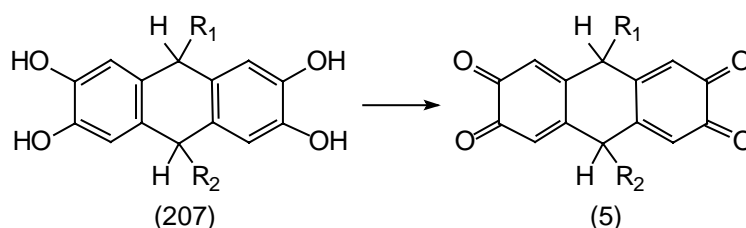


Abb. 84 erwartetes Produkt bei der Oxidation von 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivaten mit TCQ

Dies ist nicht in allen Fällen das Produkt, welches am Ende der Reaktion als Feststoff isoliert werden kann. Die Struktur des Produktes hängt ab von der Struktur des eingesetzten Eduktes.

4.1.2 Verbindungen mit Protonen in 9,10-Stellung → amphi-Chinone

Werden 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene, die in 9,10-Stellung jeweils mit einem Proton substituiert sind, mit TCQ (45a) oxidiert, so erhält man als isolierbares Produkt am Ende der Reaktion nur das entsprechende amphi-Chinon (3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6)-Derivat) (6). Dieses wird aus dem Bis-ortho-benzochinon (5) durch eine Keto-Enol-Tautomerie gebildet.

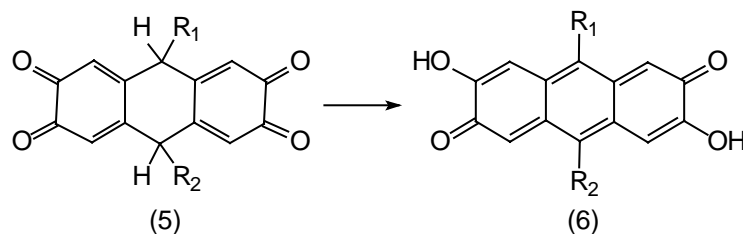


Abb. 85 Keto-Enol-Tautomerie zu amphi-Chinonen

Daß es sich bei der Struktur der Produkte tatsächlich um die amphi-chinoide Form handelt, wird durch folgende Feststellungen bestätigt:

Spektroskopische Untersuchungen

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte (siehe 5.2.1.1) findet man einen breiten Peak zwischen 8,7 und 9,7 ppm. Dieser verschwindet bei der Zugabe eines Tropfens D_2O , was ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein von leicht beweglichen Hydroxy-Protonen ist. Außerdem findet man für eine Methylgruppe in 9,10-Stellung statt eines Dubletts nur noch ein Singulett, für die Methylengruppe eines Ethylrestes in 9,10-Stellung nur noch ein Quartett statt eines Oktetts. Das Fehlen der Kopplung ist ein eindeutiger Hinweis auf das Nichtvorhandensein von Protonen in 9,10-Stellung.

Im IR-Spektrum der Oxidationsprodukte kann im Bereich von 3200 bis 3400 cm^{-1} eindeutig eine OH-Valenzschwingungsbande nachgewiesen werden (siehe 5.2.3). Außerdem ist im IR-Spektrum keine starke Bande zwischen 1690 und 1640 cm^{-1} zu erkennen (Chinon-C=O-Valenzschwingung), dafür ist eine Bande bei 1710 cm^{-1} und eine schwächere bei 1730 cm^{-1} vorhanden (Carboxyl-C=O-Valenzschwingung). Boldt² erklärt das damit, daß das amphi-Chinon als vinyloge Carbonsäure vorliegt.

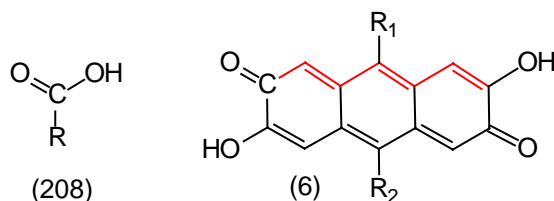


Abb. 86 Formulierung der amphi-chinoiden Form als vinyloge Carbonsäure

Da die Bis-ortho-benzochinone keine OH-Gruppe besitzen, scheidet diese Struktur aus.

In den Massenspektren wird anstelle eines Molekülpeaks eine um zwei erhöhte Molekülmasse festgestellt. Carbonylgruppen fangen im Massenspektrometer häufig ein Proton ein und zeigen dann eine um eins erhöhte Molekülmasse. Die aufgenommenen Spektren (siehe 5.2.5) entsprechen also einem Molekül mit zwei Carbonylgruppen. Die bis-ortho-benzochinoide Struktur müßte dagegen eine um vier erhöhte Molekülmasse zeigen. Dies ist bei den überbrückten Anthradichinonen (5e), (5f) und (5i) bis (5k) auch zu beobachten.

Vergleicht man die UV-Spektren der Oxidationsprodukte mit dem literaturbekannten UV-Spektrum von 2,5-Dihydroxy-para-benzochinon², so stellt man fest, daß sich die eigenen Spektren kaum davon unterscheiden. Man erhält ein Maximum im Bereich von 267 bis 280 nm sowie eine Schulter bei 340 bis 390 nm (siehe 5.2.4). 2,5-Dihydroxy-para-benzochinon hat das Maximum bei 286 nm und eine Schulter bei 400 nm .

Reaktionen

Werden die isolierten Oxidationsprodukte der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivate (207) mit Cyclooctin (7) umgesetzt, so ist keine Reaktion zu beobachten. Die Oxidationsprodukte lassen sich quantitativ zurückgewinnen. Da Cyclooctin (7) als reaktives Dienophil leicht mit Chinonen reagiert, kann eine bis-ortho-benzochinoide Struktur der Oxidationsprodukte ausgeschlossen werden.

Daß es sich bei der Oxidation von 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracenen (207) tatsächlich um eine Keto-Enol-Tautomerie handelt, sieht man daran, daß man bei dieser Oxidation in Gegenwart von geeigneten Abfangreagenzien (Cyclooctin (7), siehe 4.3.1 und PMCP (7), siehe 4.3.3) die gewünschten Addukte erhält. Eine Tautomerisierung tritt also nur ein, wenn kein geeignetes Abfangreagenz anwesend ist und dem Oxidationsprodukt genügend Zeit für die Tautomerisierung gegeben wird.

4.1.3 Verbindungen ohne Protonen in 9,10-Stellung → Bis-ortho-benzochinone

Oxidiert man 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivate (209), die in 9,10-Stellung vollständig alkyliert sind, erhält man als isolierbare Produkte die erwarteten und gewünschten Bis-ortho-benzochinone (5). Eine Keto-Enol-Tautomerie ist in diesem Fall nicht mehr möglich.

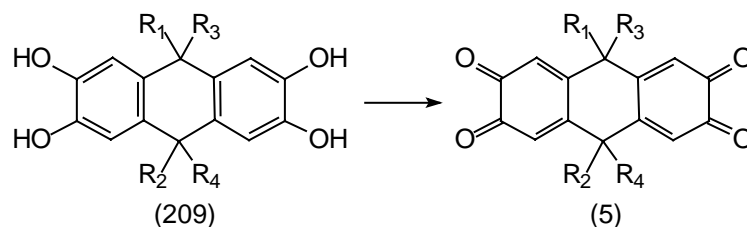


Abb. 87 Bis-ortho-benzochinone durch Oxidation von 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen-Derivaten

4.1.4 Oxidationsprodukte der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen-Derivate → amphi-Chinone

Werden 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene (210) mit TCQ (45a) oxidiert, erhält man, wie bei den 9,10-Dihydro-Derivaten (207), die in 9,10-Stellung mit Protonen substituiert sind, ebenfalls amphi-Chinone (6).

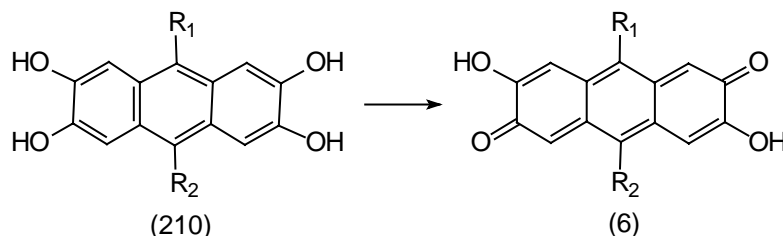


Abb. 88 Oxidation von 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracenen zu amphi-Chinonen

Diese Reaktion wurde schon von Boldt für $R_1 = R_2 = H$ (107) und $R_1 = R_2 = CH_3$ (114) durchgeführt². Die auf diese Weise erhaltenen Oxidationsprodukte sind identisch mit denen aus 4.1.2. Auch in diesem Fall sollte die Oxidation eine ortho-benzochinoide Zwischenstufe (211) durchlaufen und erst anschließend tautomerisieren.

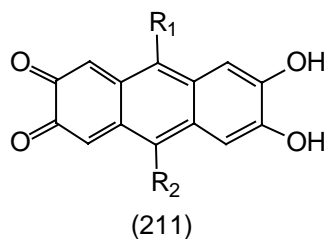


Abb. 89 ortho-benzochinoide Zwischenstufe

Bei der Oxidation der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene (210) in Gegenwart von Cyclooctin (7) ließ sich allerdings kein Cyclooctin-Addukt erhalten. Statt dessen entstanden die amphi-Chinone (6). Dies läßt darauf schließen, daß im Falle von (211) die Tautomerisierungsgeschwindigkeit deutlich höher liegt als die Reaktionsgeschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion mit Cyclooctin (7).

4.1.5 Oxidationsprodukte der Cycloheptenderivate

Nachdem festgestellt wurde, daß sich keine in Substanz isolierbaren Bis-ortho-benzochinone der Anthracenreihe darstellen lassen, die in 9- und 10-Position je ein Proton haben, wurde versucht, durch eine Ringvergrößerung zu Bis-chinonen zu gelangen. Aus diesem Grund wurden die beiden Cycloheptenderivate (167) synthetisiert.

Spektroskopische und chemische Untersuchungen zeigen jedoch, daß die bei dieser Reaktion isolierten Moleküle nicht in dieser Form vorliegen:

Spektroskopisch: In den NMR-Spektren findet man bei ca. 9 ppm ein breites Signal, das bei der Zugabe von D₂O verschwindet und so einer OH-Gruppe zugeordnet werden kann (siehe 5.2.1.3). Außerdem fehlt im Bereich von 2,5 ppm das Singulett der Ethylenbrücke. In den IR-Spektren sieht man eine breite Bande bei ca. 3370 cm⁻¹ (siehe 5.2.3), was ebenfalls auf eine OH-Gruppe hinweist.

Chemisch: Wie im Falle der amphi-Chinone reagiert der erhaltene Feststoff nicht mit Cyclooctin (7), obwohl man bei der Oxidation der Tetrahydroxyverbindungen mit DDQ (206) in Gegenwart von Cyclooctin (7) die entsprechenden Addukte abfangen kann.

Diese Erkenntnisse sprechen dafür, daß die beiden Produkte als Stilbenchinone (167) vorliegen.

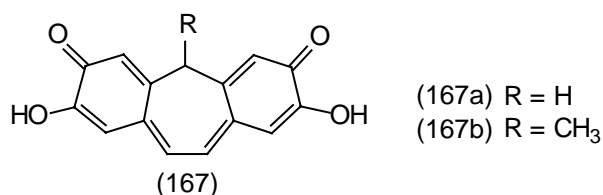


Abb. 90 Stilbenchinone

In der Literatur sind bisher keine Stilbenchinone bekannt⁹², deren Struktur durch eine weitere Verbrückung zwischen den Ringen festgelegt ist.

Wie in 3.2.3.3 bereits erwähnt ist, fand Christmann¹ für eine analoge nicht verbrückte Verbindung stabile Bis-ortho-benzochinone.

Im Fall der Cycloheptenderivate scheint die Tautomerisierungsgeschwindigkeit deutlich niedriger zu liegen als bei den amphi-Chinonen. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß bei der Oxidation von 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (173) in Gegenwart von Cyclooctin (7) eine Ausbeute von 73% d.Th. und bei der Oxidation von 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5H-5-methyl-dibenzo[a,d]cyclohepten (176) in Gegenwart von Cyclooctin (7) sogar eine Ausbeute von 99% d.Th. erreicht wurde (siehe 6.5.1). D.h. die primären Oxidationsprodukte liegen lange genug in der bis-ortho-benzochinoiden Form (168) vor, um eine Reaktion als Bis-ortho-benzochinon einzugehen.

4.1.6 Oxidationsprodukte der Cyclododecen und Cyclononen-Derivate

Für die Oxidationsprodukte von 5,10,15,20-Tetrahydro-2,3,7,8,12,13,17,18-octahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen (157) und 2,3,6,7,12,13-Hexahydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen (162) gilt dasselbe wie für die Cyclohepten-Derivate. Spektroskopisch sind die Moleküle in den enolisierten Formen (158) und (163) nachzuweisen.

Auch hier liegt die Tautomerisierungsgeschwindigkeit niedriger als bei den amphi-Chinonen (Ausbeute der Oxidation der Hydroxyverbindungen (157) und (162) in Gegenwart von Cyclooctin (7) 92% d.Th. und 90% d.Th.), so daß die Oxidationsprodukte eine gewisse Zeit als Tetra- bzw. Trichinon vorliegen.

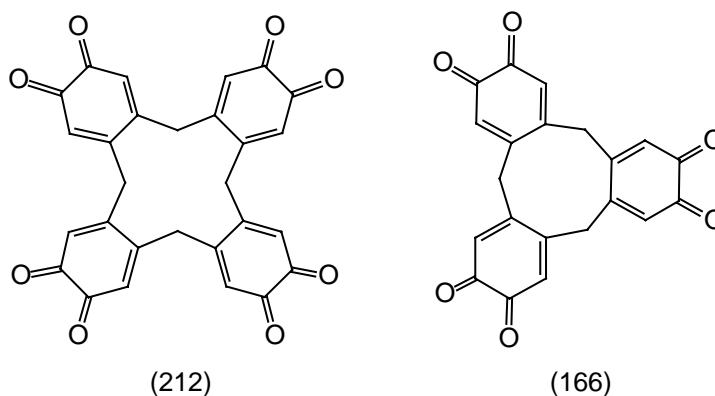


Abb. 91 ortho-benzochinoide Strukturen der Cyclododecen- und Cyclononen-Derivate

4.1.7 Oxidationsprodukt des Triphenylmethan-Derivates

Das Triphenylmethan-Derivat besitzt ein sehr labiles Proton. Dies läßt sich ähnlich wie bei den Triphenylmethan-Farbstoffen leicht entfernen. Bei der Oxidation entsteht so zunächst ein ortho-Benzochinon (213), das über eine Keto-Enol-Tautomerie in eine para-benzochinoide Struktur (214) übergeht. Weitere Oxidation führt dann zu einem Produkt, das neben der para-Chinonmethid-Einheit zwei ortho-benzochinoide Einheiten besitzt (215).

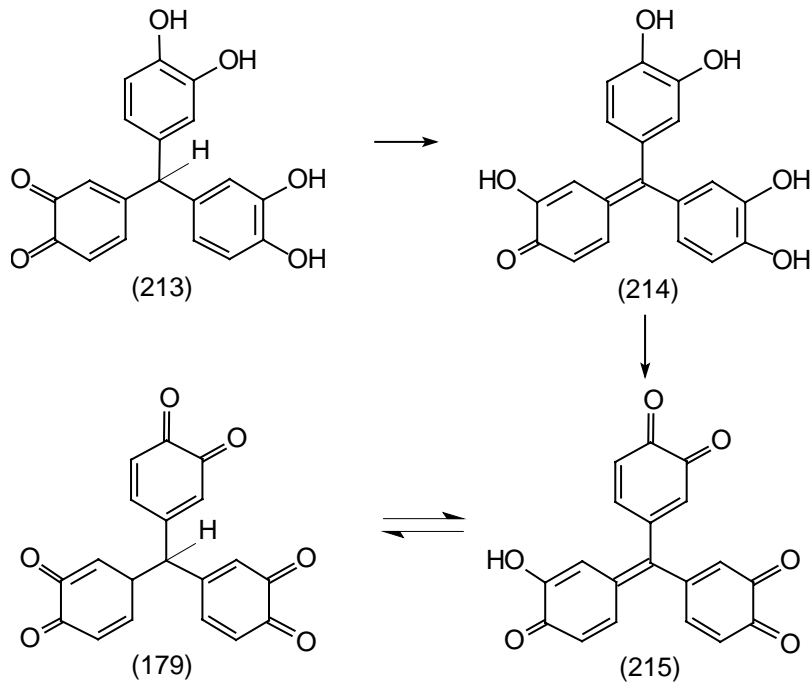


Abb. 92 Oxidation des Triphenylmethan-Derivates

Tatsächlich erhält man bei der Reaktion ein Produkt, das eine Chinon-methid-Einheit besitzt. Es läßt sich aber nicht sauber isolieren. Die Struktur wird spektroskopisch bestätigt durch einen Peak im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 9,4 ppm, der bei der Zugabe von D_2O verschwindet, sowie im IR-Spektrum durch die O-H-Valenzschwingungsbande bei 3350 cm^{-1} .

In Lösung scheint diese Struktur aber im Gleichgewicht mit der tris-ortho-benzochinoiden Form zu stehen:

Dies läßt sich indirekt daraus beweisen, daß man bei der Umsetzung mit Cyclooctin (7) das Tris-Addukt (216) und daraus durch Bestrahlung und Decarbonylierung den entsprechenden Kohlenwasserstoff (217) erhält.

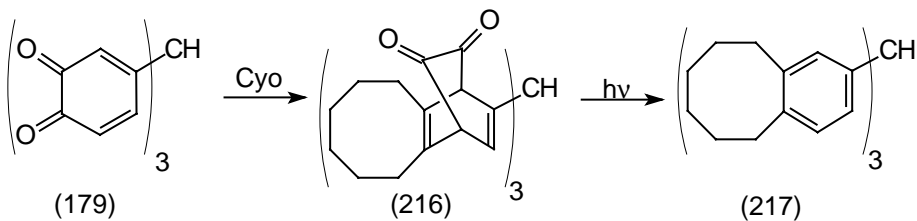


Abb. 93 Umsetzung zum decarbonylierten Cyclooctin-Addukt des Triphenylmethan-Derivates

4.2 Reaktivität / Stabilität der Chinone

4.2.1 Reaktivität / Stabilität der amphi-Chinone

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen amphi-Chinone sind mittel- bis dunkelbraune Feststoffe, die sich oberhalb 200°C zersetzen ohne zu schmelzen. Sie zeigen außer in DMSO

nur schlechte Löslichkeit. In DMSO lösen sie sich mit der für Chinone typischen roten Farbe. Sie sind in fester Form stabil. In Lösung ist bei dem unsubstituierten (6a) und dem Monomethyl-substituierten amphi-Chinon (6g) nach kurzer Zeit eine Dunkelfärbung festzustellen. Es entsteht ein nicht mehr zu charakterisierender Feststoff. Dies liegt daran, daß beide Verbindungen in 9,10-Stellung reaktive Zentren besitzen, die sterisch nur schlecht von einem Proton abgeschirmt werden. Diese Reaktionszentren können dann leicht andere amphi-Chinon-Moleküle angreifen.

Bei den Umsetzungen mit Cyclooctin (7) und PMCP (11) stellt man fest, daß bei den Reaktionen nur eine sehr geringe Ausbeute entsteht, wenn in 9,10-Stellung maximal ein Alkylrest steht. Dies ist auf die Struktur der 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene (207) zurückzuführen. Der mittlere Ring ist gewinkelt. Die daran befindlichen Alkylreste stehen trans zueinander:

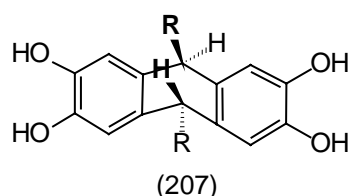


Abb. 94 Struktur der 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene

Das Molekül kann am mittleren Ring umklappen und seine Konformation ändern. Dieses Umklappen durchläuft eine planare Form. Je größer die Substituenten in 9,10-Stellung sind, desto höher ist dabei die Energiebarriere, die das Molekül durchlaufen muß^{119, 121d}. Dies liegt an der Wechselwirkung des Alkylsubstituenten mit den benachbarten aromatischen Protonen in 1,8- bzw. 4,5-Stellung des Dihydro-anthracens. Die Wirkungsradien der beiden Protonen und des Alkylrestes behindern sich gegenseitig beim Umklappen. Je kleiner der Alkylrest ist, desto leichter erfolgt das Umklappen und desto häufiger wird auch die planare Form durchlaufen. Dies hat zur Folge, daß die Geschwindigkeit der Keto-Enol-Tautomerie, die das Molekül in eine planare Form überführt, größer ist. Die Tautomerie erfolgt so schnell, daß das primär entstehende Bis-ortho-benzochinon (5) sich schneller zum amphi-Chinon (6) umlagert als es mit den Abfangreagenzien Cyclooctin (7) oder PMCP (11) reagieren kann.

Alle 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene (207), unabhängig von ihrer Substitution, bilden bei der Oxidation in Gegenwart geeigneter Abfangreagenzien wie z.B. Cyclooctin (7) die entsprechenden Addukte. Damit ist bewiesen, daß in allen Fällen primär die Bis-ortho-benzochinone (5) entstehen und daß es sich bei der Tautomerie der Produkte, die in 9,10-Stellung noch durch Protonen substituiert sind und zu den entsprechenden amphi-Chinonen (6) führen, um einen sekundären Prozeß handelt.

4.2.2 Reaktivität / Stabilität der Bis-ortho-benzochinone

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Bis-ortho-benzochinone (5) sind rotbraune bis braune Feststoffe. Eine Ausnahme davon ist das 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i), welches ein grüner Feststoff ist. Wie die amphi-Chinone sind sie ausschließlich in DMSO mit roter Farbe löslich. Wiederum bildet das 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) eine Ausnahme, das auch in CHCl_3 und CH_2Cl_2 löslich ist und sich zunächst mit grüner, erst in größeren Verdünnungen mit roter Farbe löst. Die Verbindungen sind gegenüber Luft und in Lösung stabil.

Die Bis-ortho-benzochinone gehen die für ortho-Benzochinone typischen Diels-Alder-Reaktionen ein (Umsetzung mit Cyclooctin (7), PMCP (11)), sie sind allerdings sehr reaktionsträge. So findet man die Addukte weniger reaktiver Dienophile (β -Methoxy-styrol (9), Cyclopentadien(10)) nur in sehr geringen Ausbeuten. Bei den Umsetzungen mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion (12) und ortho-Phenyl-diamin (250) fallen bereits die Mono-Addukte aus und werden so einer Weiterreaktion entzogen. Im Fall des Reaktionsproduktes mit ortho-Phenylendiamin erfolgt darüber hinaus eine Reduktion an der freien chinoiden Seite.

Während die Bis-Chinone mit Cyclooctin (7) nur als Homodien und mit PMCP (11) und β -Methoxy-styrol (9) als Heterodien reagieren, erhält man bei der Reaktion mit Cyclopentadien (10) eine Mischung, in denen das Chinon als Homo- und Heterodien reagiert.

4.3 Umsetzung der Bis-ortho-benzochinone mit Dienophilen in Diels-Alder-Reaktionen

4.3.1 Umsetzung mit Cyclooctin

Zur Darstellung der Cyclooctin-Addukte wurden zwei Wege eingeschlagen:

- a. die direkte Umsetzung des Bis-ortho-benzochinons mit Cyclooctin (7);
- b. die Oxidation der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxyverbindungen (209) mit DDQ (206) in Gegenwart von Cyclooctin.

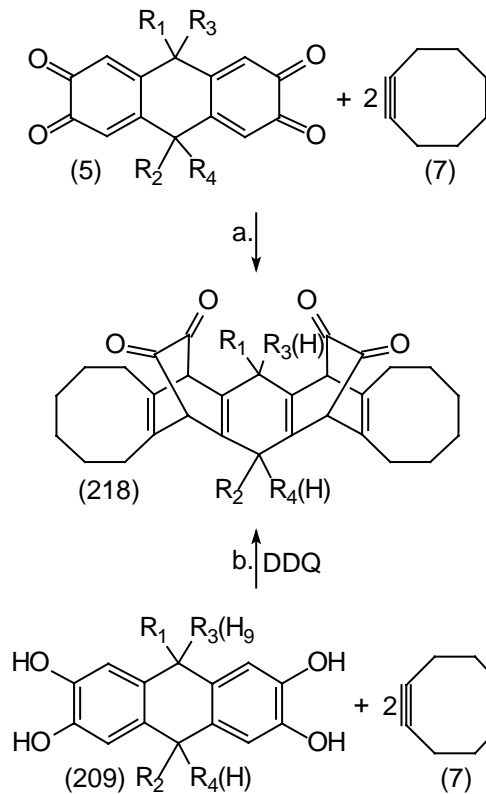


Abb. 95 Darstellung der Cyclooctin-Addukte

Die Reaktionslösungen färben sich nach kurzer Zeit gelb bis orange. Sie werden 1 bis 14 Tage unter Ausschluß von Licht gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen.

Das Benzochinon reagiert dabei ausschließlich als Carbodiensystem¹²⁰.

Beim Cyclooctin sind die Winkel zwischen der Dreifachbindung und dem direkt benachbarten C-Atom nicht wie bei linearen ungespannten Acetylenen 180° , sondern verringern sich auf ca. 160° . Dies führt zu einer Deformation der π -Bindung in der Ringebene. Dadurch wird der Winkel zwischen C_1C_2 und dem π -Orbital größer als 90° , was eine Energieerhöhung des HOMO und eine Energieabsenkung des LUMO zur Folge hat.

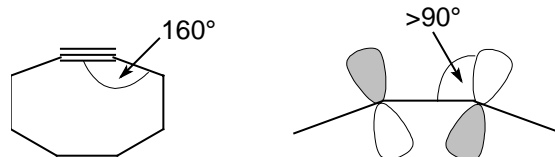


Abb. 96 Winkel im Cyclooctin

Durch die Beteiligung dieses π -Orbitals bei [4+2]-Cycloadditionen ordnet sich das Cyclooctin nicht wie üblich coplanar an, sondern steht senkrecht zum ortho-Benzochinonring.

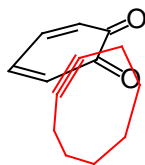


Abb. 97 Anordnung des Cyclooctins in [4+2]-Cycloadditionen

Da bei den eigenen Verbindungen der Angriff des Cyclooctin-Moleküls von beiden Seiten der chinoiden Struktur erfolgen kann, erhält man Isomere. Im Falle von 9,10-Dihydro-anthracen-derivaten erhält man zwei Diastereomere und ein Enantiomerenpaar, wenn man voraussetzt, daß die Alkylgruppen in 9,10-Stellung des Anthracenderivates in trans-Form zueinander stehen, was von Rabideau und Mitarbeitern^{77,121} durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen wurde.

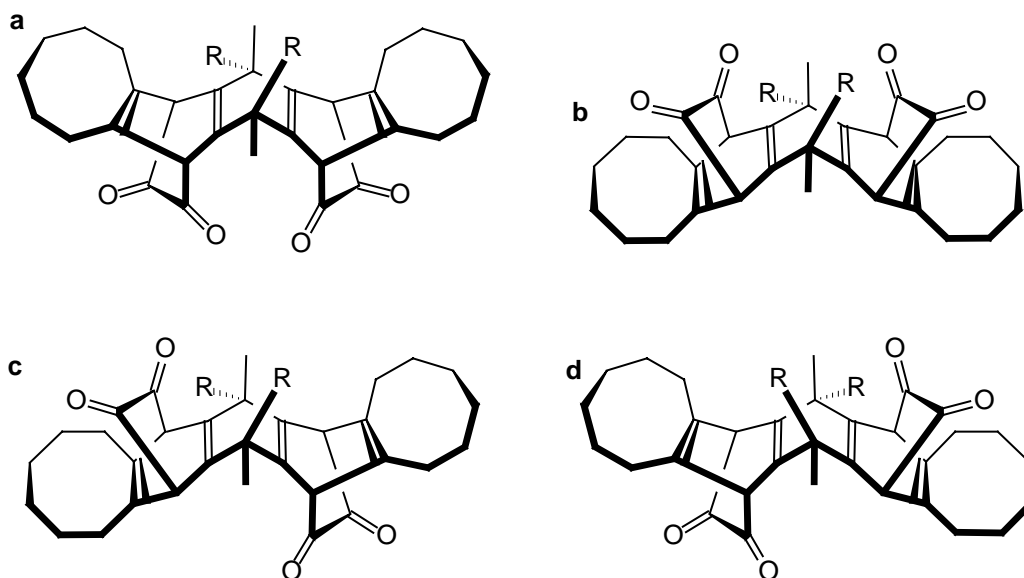


Abb. 98 Stereoisomere der Cyclooctin-Addukte symmetrischer 9,10-Dihydro-anthracen-derivate

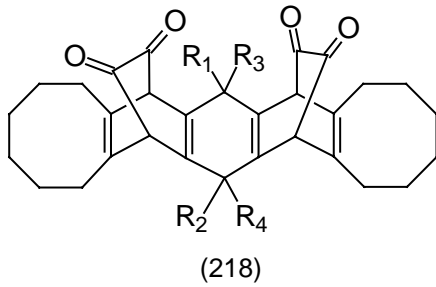
Aufgrund der sterischen Verhältnisse in den 9,10-Dihydro-anthracen-derivaten ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung mit Cyclooctin hauptsächlich Verbindungen der Struktur **a** entstehen, da hier der Angriff des Cyclooctins von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgt. Wie die NMR-Spektren aber zeigen, entstehen in gewissem Umfang auch die beiden anderen Diastereomere.

Die Umsetzungen der eigenen Verbindungen mit Cyclooctin verlaufen bis auf die Umsetzung mit dem in 9,10-Stellung unsubstituierten 9,10-Dihydro-anthracen glatt, es werden dabei Ausbeuten von 40 bis 90% erzielt.

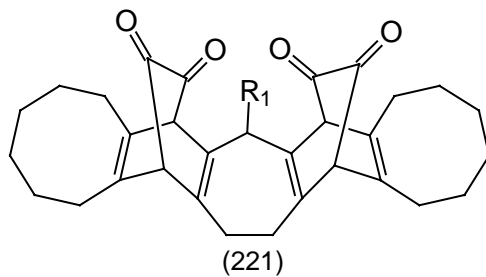
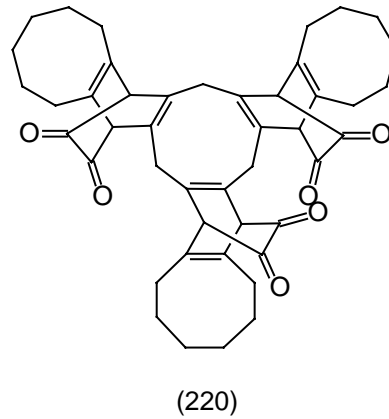
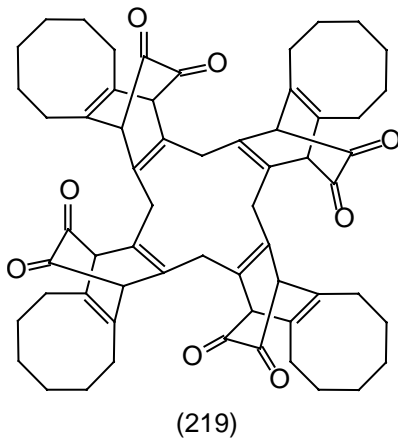
Auffällig ist die Tatsache, daß man im Fall der Bis-ortho-benzochinone eine höhere Ausbeute erhält, wenn man die Tetrahydroxyverbindungen in Gegenwart von Cyclooctin oxidiert als bei der direkten Umsetzung der Chinone mit Cyclooctin. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Chinone bis zu den Umsetzungen schon einige Tage gestanden haben und die Substanz durch Nebenreaktionen nicht mehr vollständig als Bis-ortho-benzochinon vorliegt.

Die Cyclooctin-Addukte sind als Feststoff relativ stabil, sofern man sie unter Ausschluß von Licht lagert, da sie sonst decarboxylieren.

Die guten Ergebnisse mit Cyclooctin zeigen, daß Verbindungen mit zwei gespannten Dreifachbindungen in der Lage sein sollten, mit den dargestellten Bis-chinonen eine Diels-Alder-Polymerisation einzugehen.



- (218a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (218b) $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (218c) $R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = R_4 = H$
 (218d) $R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (218e) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$
 (218f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$
 (218g) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (218h) $R_1, R_2 = (CH_2)_2, R_3 = R_4 = CH_3$
 (218i) $R_1, R_2 = C_6H_4, R_3 = R_4 = C_2H_5$
 (218j) $R_1, R_2 = C_6H_2(OH)_2, R_3 = R_4 = C_2H_5$



- (221a) $R_1 = H$
 (221b) $R_1 = CH_3$

Abb. 99 Reaktionsprodukte der Cyclooctin-Umsetzungen

Tabelle der Ergebnisse: Experimenteller Teil, Kap. 6.5.1, S. 150

4.3.2 Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte

Die Cyclooctin-Addukte können wegen des Übergangs in ein aromatisches System sowohl photochemisch als auch thermisch sehr leicht decarbonyliert werden¹²². Dabei bilden sich die entsprechenden Hexamethylen-Derivate (222) bis (225). Hierzu werden die entsprechenden Cyclooctin-Addukte (218) bis (221) in CHCl_3 gelöst und mit einer UV-Lampe (Hanau Quarz-Lampe Q81)¹²³ ein bis drei Tage bestrahlt. Den Reaktionsverlauf kann man durch das Aufsteigen von Gasblasen und die Entfärbung der Lösung beobachten.

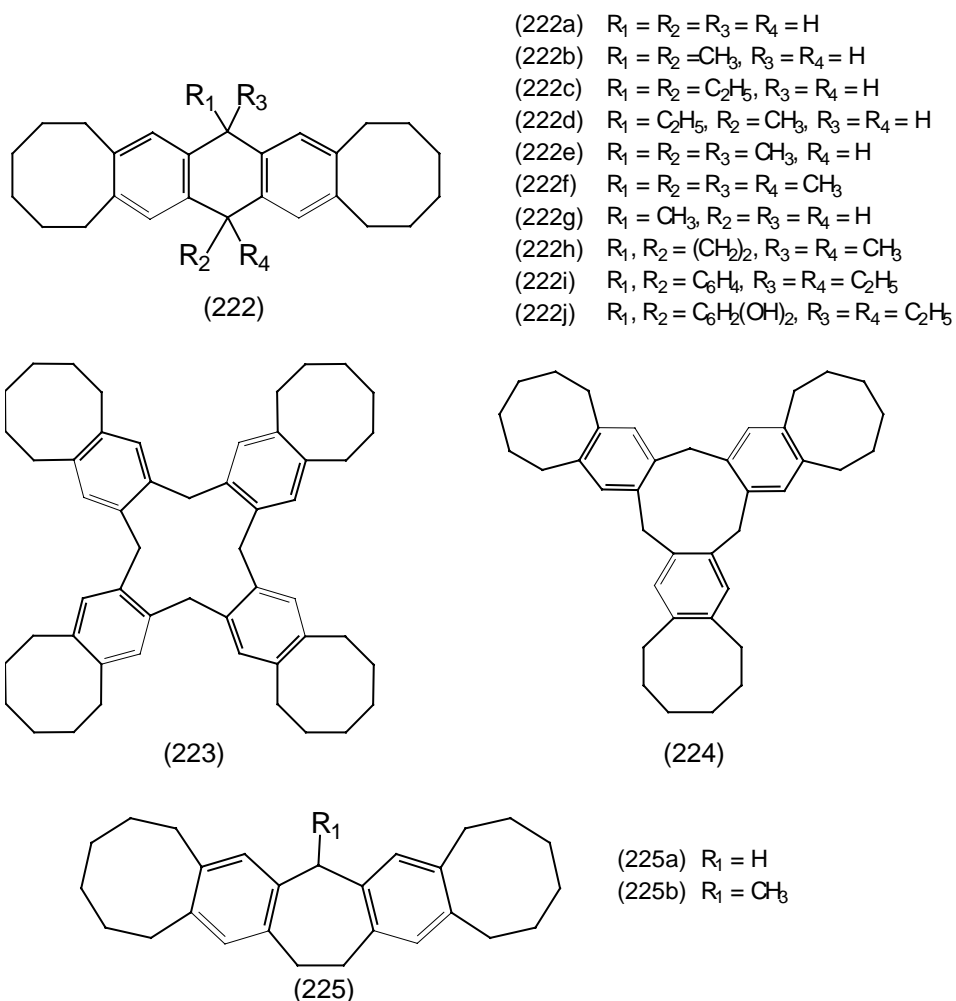


Abb. 100 Reaktionsprodukte bei der Decarbonylierung der Cyclooctin-Addukte

Tabelle der Ergebnisse: Experimenteller Teil, Kap. 6.5.2, S. 152

4.3.3 Umsetzung mit Pentamethylcyclopentadien

Ebenso wie bei der Darstellung der Cyclooctin-Addukte hat man auch hier zwei Darstellungsmöglichkeiten:

- die Umsetzung eines Bis-ortho-benzochinons (5) mit Pentamethylcyclopentadien (11);
- die Oxidation einer 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxyverbindung (209) mit DDQ (206) in Gegenwart von Pentamethylcyclopentadien (11).

In diesen Fällen reagiert das ortho-Benzochinon (5) ausschließlich als Heterodienkomponente.

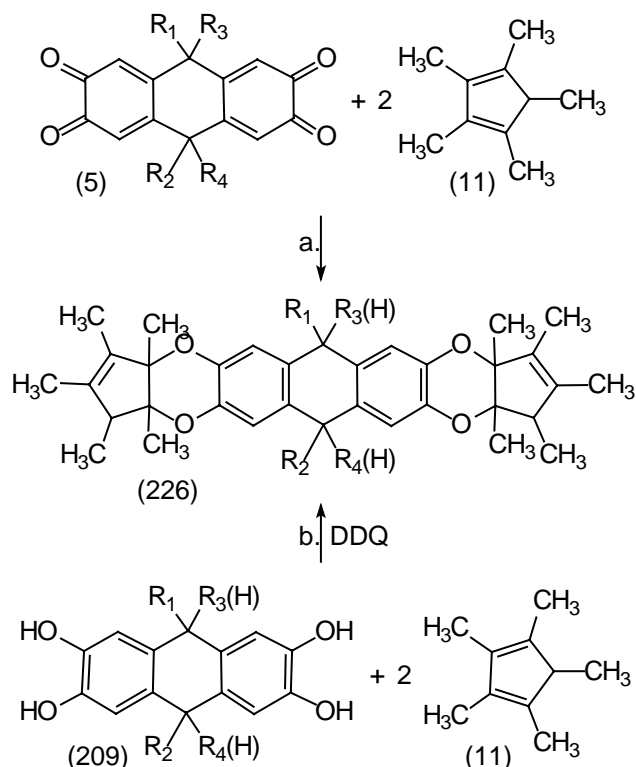


Abb. 101 Darstellung der Pentamethylcyclopentadien-Addukte

In der Literatur sind bisher hauptsächlich Diels-Alder-Reaktionen bekannt, bei denen das PMCP (11) als Dien-Komponente eingesetzt wird, z.B. die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (20)^{124a,b} und substituierten Maleinimiden^{124a,125}, mit Ketenen (228)^{126a,b} und Allenen (230)^{127a,b}.

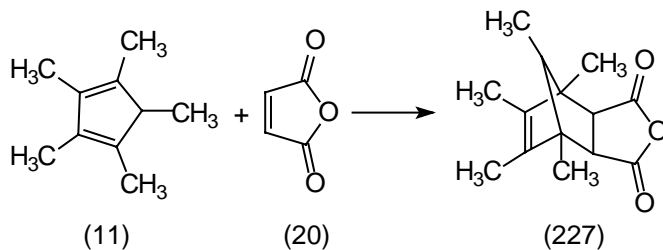


Abb. 102 Diels-Alder-Reaktion von PMCP mit Maleinsäureanhydrid

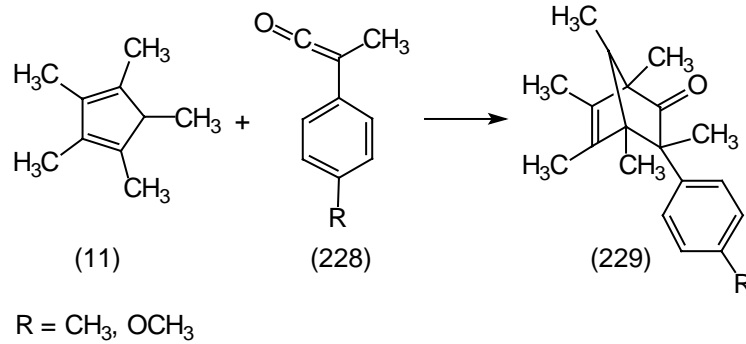


Abb. 103 Diels-Alder-Reaktion von PMCP mit Ketenen

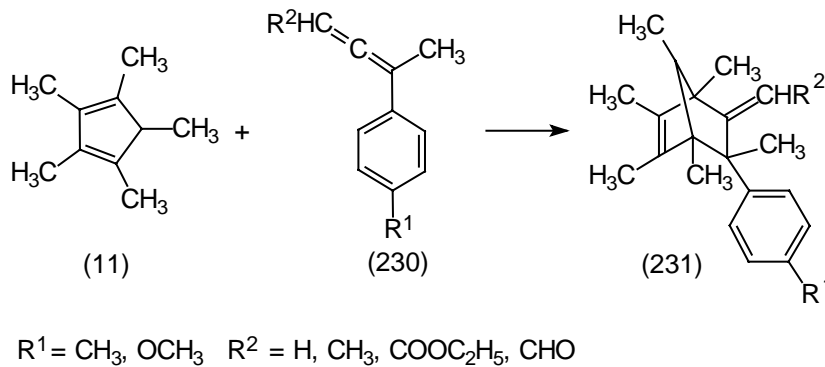
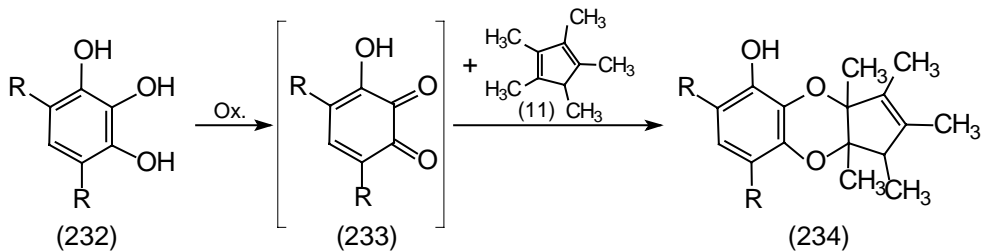
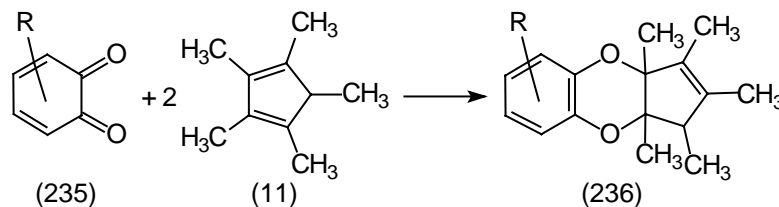


Abb. 104 Diels-Alder-Reaktion von PMCP mit Allenen

Als Dienophil-Komponente in Diels-Alder-Reaktionen ist das PMCP (11) bisher von Hermann¹²⁸, der substituierte Pyrogallole (232) in Gegenwart von PMCP (11) oxidierte, und von Etzel¹²⁹ untersucht worden, die methylysubstituierte ortho-Benzochinone (235) damit umsetzte.

Abb. 105 Umsetzung von PMCP mit oxidierten Pyrogallolen nach Hermann¹²⁸

R = es wurden alle möglichen Mono-, Di- Tri- und das Tetramethyl-ortho-benzochinon eingesetzt

Abb. 106 Umsetzung von PMCP mit ortho-Benzochinonen nach Etzel¹²⁹

Die Umsetzungen mit PMCP verlaufen glatt, wenn die eingesetzten 9,10-Dihydro-anthracene mindestens zwei Alkylgruppen in 9,10-Stellung tragen. Im Fall des 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracens (138) gelingt es nicht, das gewünschte Addukt zu erhalten.

Eine mögliche Nebenreaktion bei der Oxidation in Gegenwart von PMCP (11) ist die Diels-Alder-Reaktion von PMCP (11) mit DDQ (206), die von Lied¹³⁰ beschrieben wurde.

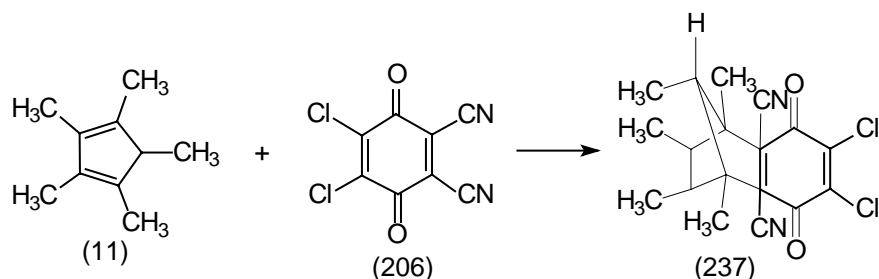
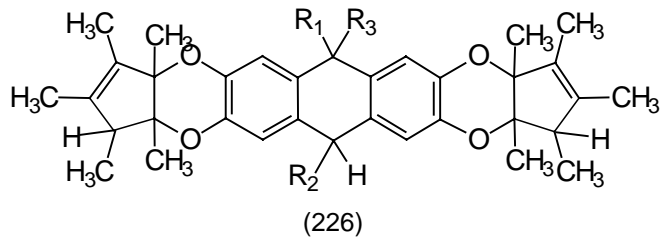


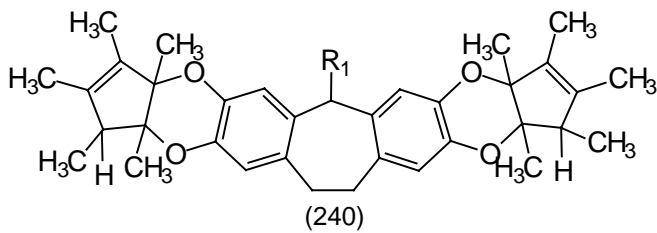
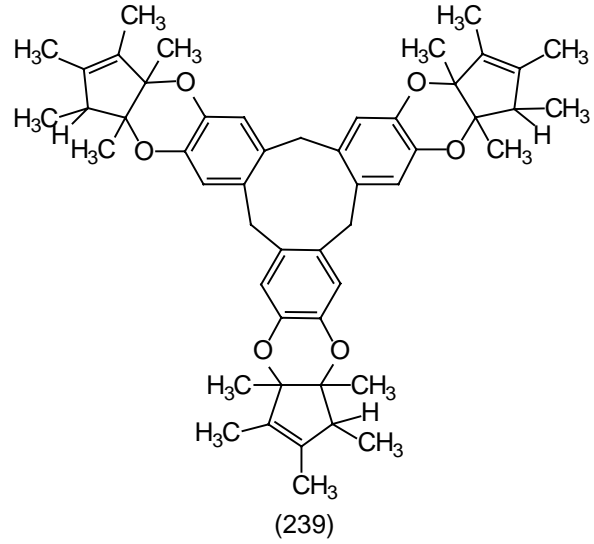
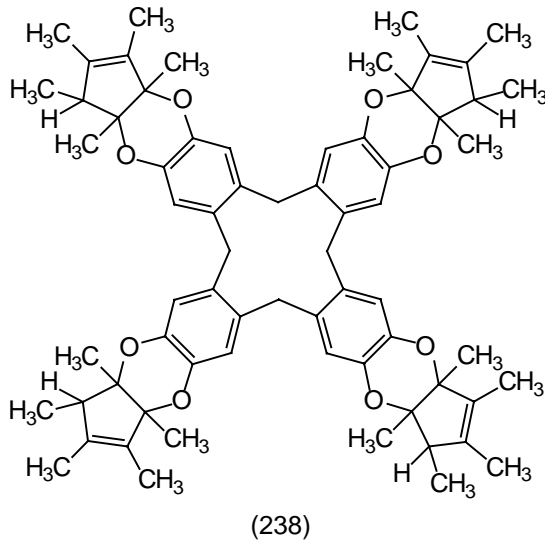
Abb. 107 Umsetzung von PMCP mit DDQ nach Lied

Da bei der Oxidation der Hydroxyverbindungen (207) mit DDQ (206) in Gegenwart von PMCP (11) Ausbeuten von 50 bis 70% entstehen, ist davon auszugehen, daß die Oxidationsgeschwindigkeit deutlich größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion von DDQ (206)/PMCP (11), folglich das DDQ (206) schon zu wesentlichen Teilen für die Oxidation der Hydroxyverbindungen (207) verbraucht ist, ehe die Reaktion mit dem PMCP (11) merklich voranschreitet. Allerdings sind keine Aussagen aus den unterschiedlichen Ausbeuten der beabsichtigten Diels-Alder-Reaktionen möglich.

Die PMCP-Addukte sind als Feststoffe relativ stabile Verbindungen. Es wurde aber beobachtet, daß sie sich in CHCl₃ zersetzen. Wahrscheinlich ist der geringe Anteil an HCl, der in CHCl₃ vorhanden ist, dafür verantwortlich und wird eine Etherspaltung an den Addukten einleiten.



- (226a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (226b) $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (226c) $R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = R_4 = H$
 (226d) $R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (226e) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$
 (226f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$
 (226h) $R_1, R_2 = (CH_2)_2, R_3 = R_4 = CH_3$
 (226i) $R_1, R_2 = C_6H_4, R_3 = R_4 = C_2H_5$
 (226j) $R_1, R_2 = C_6H_2(OH)_2, R_3 = R_4 = C_2H_5$



- (240a) $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 (240b) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$

Abb. 108 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit PMCP

Tabelle der Ergebnisse: Experimenteller Teil, Kap. 6.5.3, S. 153

4.3.4 Umsetzung mit Cyclopentadien

Die Addition von Cyclopentadien (10) am Bis-ortho-benzochinon (5) kann sowohl am Carbodien-System als auch am Heterodien-System erfolgen. Damit besteht bei den Bis-ortho-benzochinonen die Möglichkeit, daß sich das Cyclopentadien (10) zu einem Bis-ether-Addukt anlagert (a), ein Addukt mit zwei Diketobrücken entsteht (c) oder daß jeweils eine dieser Gruppierungen in dem Produkt enthalten ist (b).

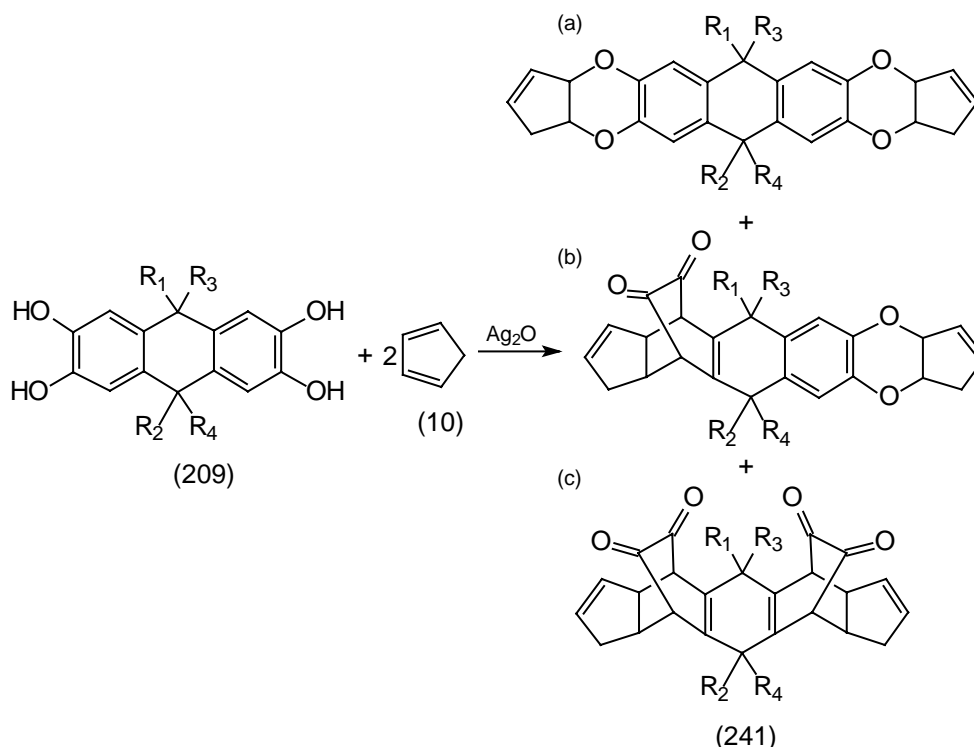


Abb. 109 Umsetzung von Bis-ortho-benzochinonen mit Cyclopentadien

Dies konnte am Beispiel der Reaktion des 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthrachinon-(2,3;6,7) (5i) ($R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_2$, $R_3, R_4 = \text{CH}_3$) mit Cyclopentadien (10) nachgewiesen werden. Im erhaltenen Produkt sind Ether- (241a) und Diketostruktur (241c) zu annähernd gleichen Teilen vorhanden, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt (eine genauere Bestimmung der Zusammensetzung kann nicht getroffen werden, da noch eine Verunreinigung des Mono-Adduktes vorliegt, die sich nicht abtrennen ließ). Durch Inkrementrechnung wurden die Lagen der relevanten Protonen (die beiden Protonen an der Cyclopentadien-Doppelbindung, die reagiert hat, sowie die Brückenkopfprotonen der Diketostruktur) berechnet. Diese Rechnung liefert für die Protonen an der Doppelbindung des Cyclopentadiens, die reagiert hat, im Falle der Etherstruktur einen Wert von 4,6 – 5,0 ppm, im Falle der Diketostruktur einen Wert von 2,1 – 2,5 ppm. Für die Brückenkopfprotonen erhält man einen Wert von 2,8 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind dort auch Peaks zu sehen.

Da man eine 1:1-Mischung aus (241a) und (241c) ausschließen kann, da diese beiden Verbindungen bei der Chromatographie ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen sollten, kommt als mögliche Struktur des erhaltenen Produktes nur (241b) in Frage.

Im FD-Massenspektrum erhält man neben dem Produktpeak mit einer Intensität von 94% noch einen Peak des Mono-Adduktes mit einer Intensität von 1,8%. Im IR-Spektrum erkennt man bei 1715 cm^{-1} eine starke Carbonylbande, man hat aber auch Banden bei 1590 und 1480 cm^{-1} , was der aromatischen Ringschwingung entspricht, sowie bei 1260 und 1060 cm^{-1} , was einer C-O-C-Valenzschwingung entspricht (wobei diese Banden, da sie im Fingerprintbereich liegen, keinen großen Aussagewert haben).

Die Ausbeute ist mit 16,8% d.Th. allerdings so gering und die Reaktionszeit mit insgesamt 34 Tagen so lange, daß von einer Polymerisation mit Bis-cyclopentadienen Abstand genommen wurde.

4.3.5 Umsetzung mit Styrol

Die Diels-Alder-Reaktion von Styrol (8) mit ortho-Benzochinonen ist seit langem bekannt. Bei Umsetzungen mit Styrol kann das ortho-Benzochinon sowohl als Heterodien als auch als Homodien reagieren. Reaktive ortho-Benzochinone reagieren teilweise so schnell, daß die Umsetzung mit Styrol in verdünnter Lösung eines Lösungsmittels erfolgt. Bei Chinonen mit geringerer Reaktivität kann Styrol (8) direkt im Überschuß als Lösungsmittel eingesetzt werden.

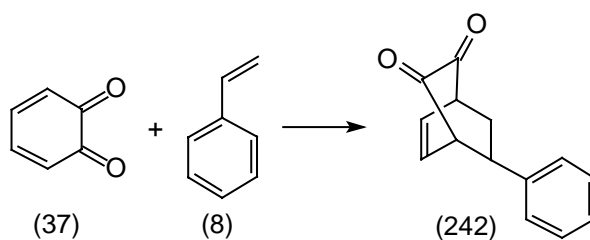


Abb. 110 Reaktion von Styrol mit ortho-Benzochinon

Versuche der Umsetzung der in dieser Arbeit dargestellten Bis-ortho-Benzochinone (5) mit Styrol (8) gelangen nur mit unbefriedigenden Ergebnissen. Die Reaktion in Styrol (8) als Lösungsmittel lieferte nur polymere Produkte. Arbeitet man mit äquimolaren Mengen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, so erhält man nach mehreren Wochen ein Styrol-Addukt, welches sich aber nicht vollständig von Polystyrol abtrennen läßt, so daß die erhaltenen Spektren nicht sauber sind. Auch bei einer Reaktion im Autoklaven bei einem Druck von 6,5 kbar bei verschiedenen Reaktionszeiten (30 min; 14 Tage) erhielt man keine definierten Styrol-Addukte.

Die Oxidation von 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracenen mit DDQ in Gegenwart von Styrol lieferte in keinem Fall ein Styrol-Addukt, da die Umlagerungsgeschwindigkeit zu den entsprechenden amphi-Chinonen deutlich größer ist und so auch nur diese amphi-Chinone isoliert werden.

Aufgrund dieser erhaltenen Ergebnisse wurde davon Abstand genommen, eine Polymerisation mit p-Divinylbenzol zu versuchen.

4.3.6 Umsetzung mit β -Methoxy-styrol

β -Methoxy-styrol (9) ist in Diels-Alder-Reaktionen bisher in der Literatur kaum in Erscheinung getreten. Bekannt ist die Umsetzung nach Meier, Eckes, Niedermann und Kolshorn¹³¹ mit 6-Methylen-cyclohexa-2,4-diention (243), einem schwefelanalogen ortho-Benzochinon, zu 2-Methoxy-3-phenyl-thiochroman (244).

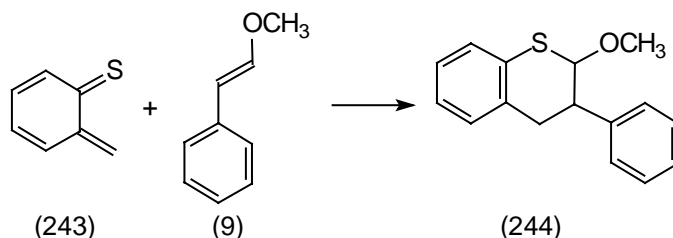


Abb. 111 Umsetzung von β -Methoxy-styrol mit 6-Methylen-cyclohexa-2,4-diention

Außerdem setzte Geyer³¹ das β -Methoxy-styrol (9) mit ortho-Benzochinonen (236) um.

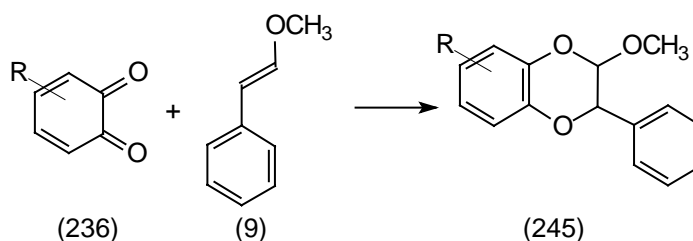


Abb. 112 Umsetzung von ortho-Benzochinonen mit β -Methoxy-styrol nach Geyer

Die Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) mit β -Methoxy-styrol (9) lieferte nach 14tägigem Rühren nur ein Produktgemisch aus dem Mono-Addukt (246) und kleinen Teilen des Bis-Addukts (247).

Zu dem Bis-Addukt (247) gelangte man durch die Umsetzung des Produktgemisches mit einem Überschuß an β -Methoxy-styrol (9).

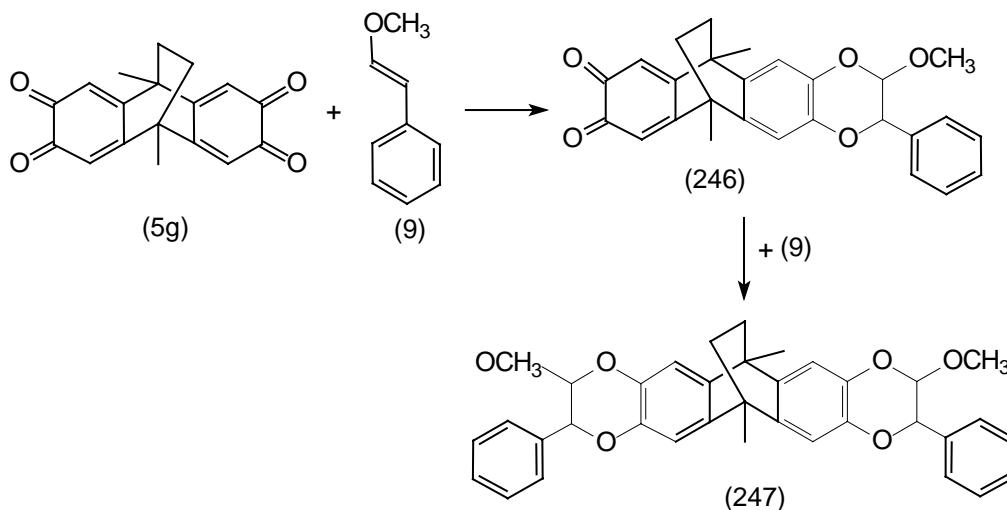


Abb. 113 Darstellung des Bis-Adduktes aus 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit β -Methoxy-styrol

Die Struktur des Adduktes wurde wie im Fall der PMCP-Umsetzungen (siehe 4.3.3) als Etherstruktur ermittelt (siehe spektroskopischer Teil).

Aufgrund der sehr niedrigen Ausbeute von 10% wurde von einer Polymerisation mit Molekülen, die zwei β -Methoxy-styrol-Einheiten besitzen, Abstand genommen.

4.3.7 Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12) ist eines der stärksten bekannten Dienophile bzw. Enophile. Magenheimer setzte verschiedene methyl- und methoxysubstituierte ortho-Benzochinone (42) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12) um und erhielt dabei die gewünschten Addukte (248).

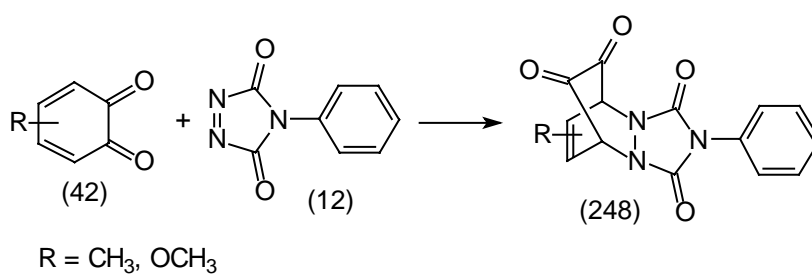


Abb. 114 Umsetzung von ortho-Benzochinonen mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion

Reaktionen von ortho-Benzochinonen mit Styrol (8) und anderen Dienophilen verlaufen normalerweise als Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf. Die Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (12) drängt die Diels-Alder-Reaktion in den Bereich mit normalem Elektronenbedarf.

Bei der Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion fällt nach einiger Zeit ein gelbbrauner Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde abgetrennt und ließ sich als Mono-Addukt charakterisieren (siehe spektroskopischer Teil).

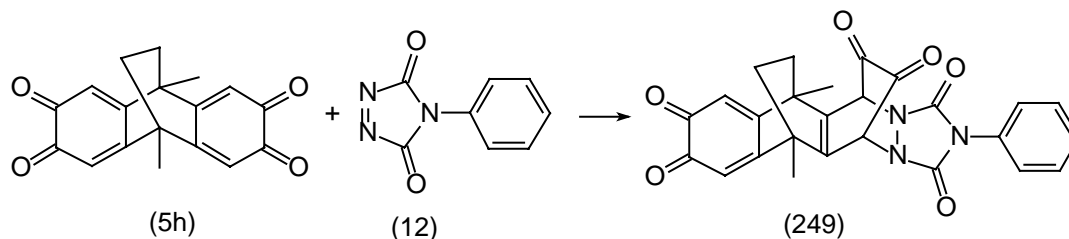


Abb. 115 Mono-Addukt aus 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,4-dion

4.3.8 Umsetzung mit ortho-Phenylen-diamin

Ortho-Phenylen-diamin (250) ist ein verbreitetes Reagenz bei der Umsetzung mit ortho-Benzochinonen^{132a-c} zu Phenazin-Derivaten (251).

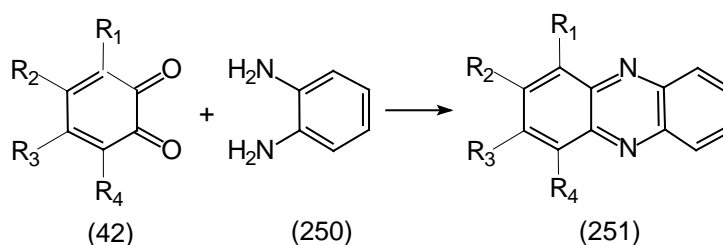


Abb. 116 Umsetzung von Bis-ortho-benzochinonen mit ortho-Phenylen-diamin

In dieser Arbeit wurde versucht, 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) mit ortho-Phenylen-diamin (250) umzusetzen. Die Edukte wurden in CH_2Cl_2 gelöst und gerührt. Der sich dabei abscheidende Feststoff wurde als Verbindung identifiziert, bei der das eingesetzte Bis-ortho-benzochinon (5i) nur mit einem Molekül ortho-Phenylen-diamin (250) reagiert hat. Die nicht umgesetzte chinoide Seite des Bis-Chinons (5i) wurde dabei zum Dihydroxid reduziert.

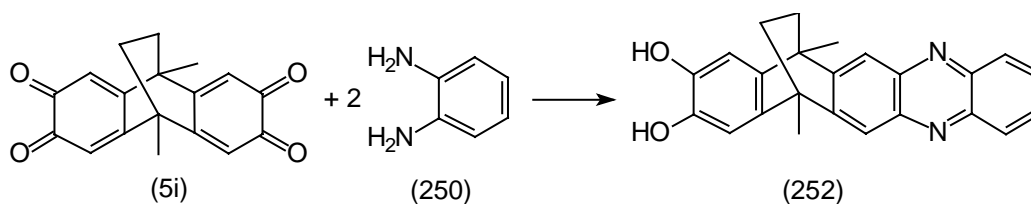


Abb. 117 Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit ortho-Phenylendiamin

4.3.9 Umsetzung mit Cyclooctadiin

Cyclooctadiin (13) wurde in Diels-Alder-Reaktionen bisher mit Butadien (17), 2,3-Dimethylbutadien (38)¹³³ sowie mit Tetraphenyl-cyclopentadienon (254)¹¹⁴ umgesetzt.

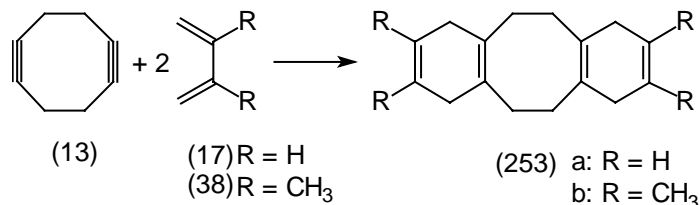


Abb. 118 Umsetzung von Cyclooctadiin mit Butadien/2,3-Dimethyl-butadien

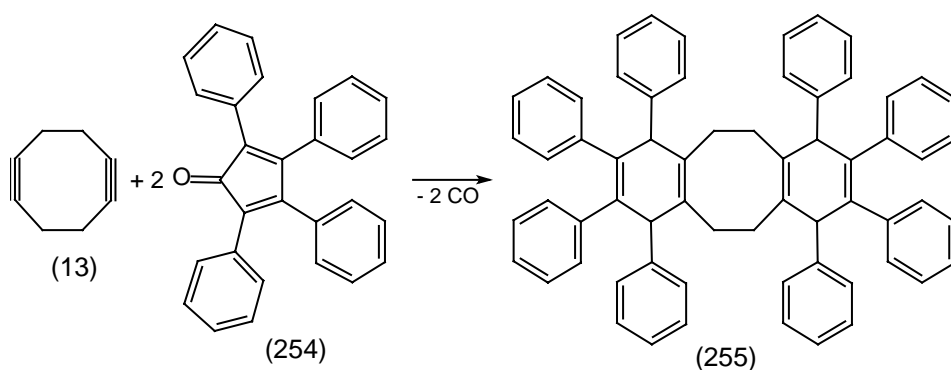


Abb. 119 Umsetzung von Cyclooctadiin mit Tetraphenyl-cyclopentadienon

Weitere Diels-Alder-Reaktionen findet man bei Detert¹³⁴.

Um die Reaktivität des Cyclooctadiins (13) mit Chinonen zu testen, wurde dieses in einem Vorversuch mit 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinon (256) umgesetzt.

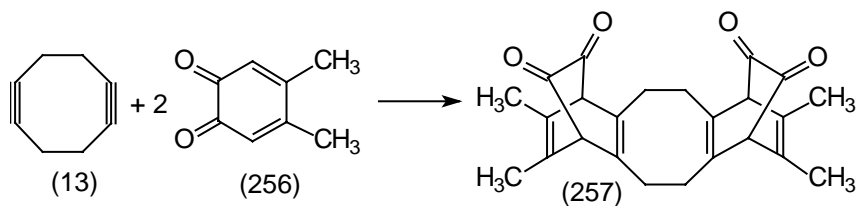


Abb. 120 Umsetzung von Cyclooctadiin mit 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinon

Diese Umsetzung gelang ohne Probleme. Das direkte Reaktionsprodukt (257) konnte nicht sauber erhalten werden, da nicht nur die beiden isomeren Bis-diketo-Addukte vorlagen, sondern dieses Produkt bereits teilweise decarboxyliert war. Eine Bestrahlung einer Lösung von (257) in CHCl₃ mit UV-Licht und anschließender säulenchromatographischer Reinigung lieferte aber reines 5,6,11,12-Tetrahydro-2,3,8,9-tetramethyl-dibenzo[a,e]cycloocten (258).

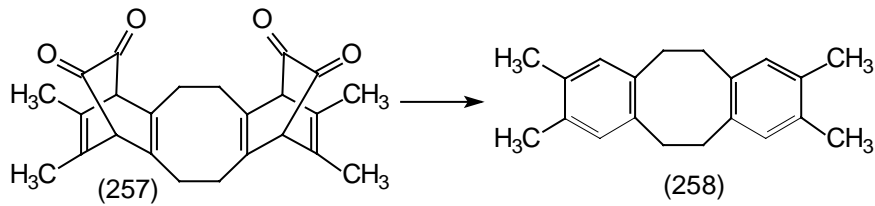


Abb. 121 Decarbonyliertes Cyclooctadiin-4,5-dimethyl-o-benzochinon-Addukt

Diese Verbindung ist in der Literatur bekannt. Kloster-Jensen und Wirz¹³³ erhielten sie durch Oxidation des Produktes der Diels-Alder-Reaktion von Cyclooctin (13) mit 2,3-Dimethyl-butadien (38). Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen überein.

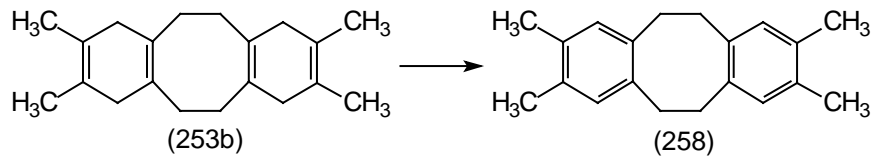


Abb. 122 Darstellung von 5,6,11,12-Tetrahydro-2,3,8,9-tetramethyl-dibenzo[a,e]cycloocten nach Kloster-Jensen und Wirz

4.3.10 Umsetzung von Cyclooctadiin mit Anthradichinonen / Polymerisationsversuche

Nach den erfolgreichen Reaktionen von Anthradichinonen (5) mit Cyclooctin (7) und von Cyclooctadiin (13) mit ortho-Benzochinonen (256) wurde versucht, die eigenen Dichinone (5) mit Cyclooctadiin (13) umzusetzen, um dabei festzustellen, ob eine Diels-Alder-Polymerisation möglich ist. Als Edukt wurde das 9,10-Dihydro-9,10-diethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5h) verwendet, da dieses in größerer Menge darzustellen ist und sich auch nach Monaten nicht verändert.

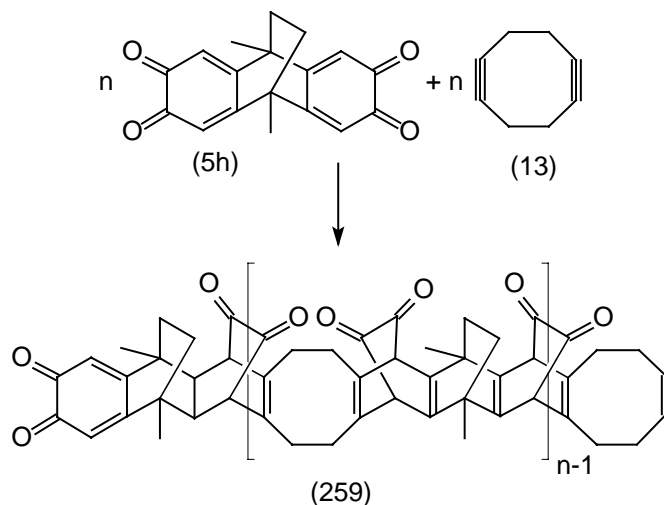


Abb. 123 Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit Cyclooctadiin

Diese Umsetzung wurde in mehreren Schritten versucht.

4.3.10.1 Umsetzung mit einem großen Überschuß an Dichinon

Die Edukte wurden im Verhältnis Cyclooctadiin (13):Chinon (5i) 1:10 eingesetzt.

Der Versuch wurde durchgeführt, um definiert das Addukt von Cyclooctadiin (13) mit zwei Molekülen 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) darzustellen.

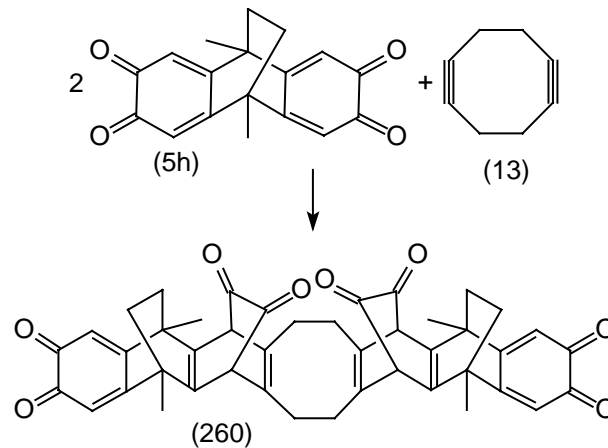


Abb. 124 Addukt aus Cyclooctadiin und zwei Molekülen 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i)

Dieses Addukt läßt sich nur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisen, da es nur in einer sehr kleinen Ausbeute entstanden ist und eine Abtrennung aufgrund der erwarteten ähnlichen Eigenschaften von (260) und (5h) nicht möglich ist.

4.3.10.2 Umsetzung mit einem Überschuß an Dichinon

Die Edukte wurden wie im vorigen Versuch, nur im Verhältnis 1:3 eingesetzt.

Diese Umsetzung erbrachte keine brauchbaren Ergebnisse. Man erkennt zwar im Aliphatenbereich eine Zunahme der Peaks, diese konnten aber keiner der größeren Strukturen zugeordnet werden.

4.3.10.3 Polyaddition von Cyclooctadiin (13) mit 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) im Verhältnis 1:1

Bei der äquimolaren Umsetzung der beiden Edukte erhält man ein gelbes Pulver. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die für Polymere typische Peakverbreiterung. Dabei erhält man folgende identifizierbare Signale:

5,99 – 6,10 ppm: olefinische Protonen der endständigen Chinoneinheiten;

3,73 – 4,00 ppm: Brückenkopfprotonen;

0,82 – 1,80 ppm: CH_2 -, CH_3 -Protonen.

Eine genauere Aussage über die Intensität ist nicht möglich, da durch die Peakverbreiterung die einzelnen Signale ineinander übergehen und so eine Integration keine verwertbaren Ergebnisse mehr liefert.

Im IR-Spektrum sind bei 1670 und 1737 cm^{-1} deutlich zwei Carbonylbanden zu erkennen, wobei 1737 cm^{-1} der Diketogruppe entspricht und 1670 cm^{-1} einer endständigen Chinoneinheit. Bei 2254 cm^{-1} erscheint ein scharfes Signal, das der acetylenischen Valenzschwingung eines endständigen Cyclooctinrestes zugeordnet werden kann. Vergleicht man diesen Wert mit der Literatur, so stellt man fest, daß Cyclooctin bei 2260 cm^{-1} ein Signal gibt. Sonst sind nur typische C-H-Schwingungen bei 2968 , 1464 , 1386 und 1360 cm^{-1} zu erkennen.

Im GPC erkennt man, daß sich bei der Reaktion vorwiegend Oligomere gebildet haben. Man erhält keine typische Gauß-Kurve, sondern erkennt Banden im Bereich von ca. 450 , 750 , 1200 , 1800 und 2000 g/mol sowie ein Abfallen der Kurve zu größeren Molekülmassen hin (bis ca. 7000 g/mol). Als mittleres Molekulargewicht erhält man 2106 g/mol . Die Werte beziehen sich auf den Polystyrol-Standard, da eine universelle Kalibrierung (über die Viskosität der Polymerlösung wird die Eichgerade eines Polystyrol-Standards korrigiert) nicht möglich ist, da die Viskosität der eigenen Lösung zu gering ist.

Die Aufnahme eines MALDI-Spektrums bestätigte das Ergebnis der GPC-Messung. Die dort aufgezeichneten Meßwerte liegen zwischen 798 und 1489 (mit Silber) bzw. zwischen 773 und 1418 (mit Kalium). In den Spektren selbst erscheinen einige Peaks mit einer Differenz von 56 . Dies entspricht der Abspaltung von zwei Molekülen CO aus der Diketobrücke. Molekülmassen lassen sich bis zu einem Oligomer aus 4 Diin- und 5 -Chinoneinheiten (Molekulargewicht 1716 g/mol) nachweisen. Höhere Massen sind nicht mehr angegeben und gehen im allgemeinen Rauschen des Spektrums unter.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und kurzer Ausblick

Die Reaktionen der Bis-ortho-benzochinone zeigen, daß diese Moleküle für eine Diels-Alder-Polymerisation geeignet sind. Die guten Ausbeuten der Umsetzung mit Cyclooctin (7) dienen als Vorversuche zur Umsetzung mit 1,5-Cyclooctadiin (13). Daß bei dem Versuch der Polymerisation hauptsächlich Oligomere entstehen, kann an der Darstellung des Diins liegen. Es ist nur in schlechter Ausbeute darstellbar und zersetzt sich leicht. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß das eingesetzte 1,5-Cyclooctadiin (13) bei Reaktionsbeginn schon teilweise abreagiert ist. Da es bei einer Polyaddition darauf ankommt, daß man die Edukte in äquimolaren Mengen einsetzt, wenn man einen großen Polymerisationsgrad erhalten will, führt jede Verunreinigung in dem eingewogenen Diin zu einer Verminderung des Polymerisationsgrades.

Eine Möglichkeit, die Reaktivität des Cyclooctin (7) bei der Reaktion mit den Bis-ortho-benzochinonen auszunutzen, wäre die Darstellung von Molekülen, die zwei Cyclooctin-Einheiten enthalten.

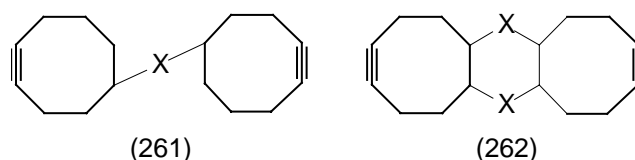


Abb. 125 Moleküle mit zwei Cycloocteineinheiten

Ferner wäre zu untersuchen, ob diejenigen 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene, die in 9- und 10-Stellung mit Protonen substituiert sind, in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadiin (13) mit DDQ (206) oxidiert werden können und ebenfalls Polymere bilden. Die Vorversuche lassen das erwarten.

Bei der Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion (12) fiel das Mono-Addukt bereits aus der Reaktionsmischung aus. Polyadditionen mit (12) sollten demnach möglich sein, wenn man die Substituenten an den Bis-ortho-benzochinonen so verändert, daß die Moleküle eine größere Löslichkeit zeigen (Verlängerung der Alkylketten in 9,10-Stellung).

5 Spektroskopischer Teil

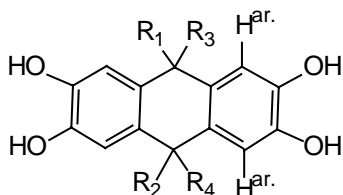
5.1 Hydroxyverbindungen

5.1.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Hydroxyverbindungen

Durch die definierten Alkylreste und die Kopplungskonstanten sind die Spektren leicht zu interpretieren. Die OH-Protonen ergeben ein Signal zwischen 7,5 und 8,6 ppm, das bei den symmetrischen Verbindungen als Singulett zu erkennen ist. Bei den asymmetrischen Verbindungen dagegen ist kein scharfes Signal mehr erkennbar, sondern nur ein breiter Peak. Diese Signale verschwinden bei der Zugabe eines Tropfens D_2O . Die **fett** geschriebenen Verbindungen sind bereits in der Literatur bekannt. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturwerten überein.

(Der in den Tabellen angegebene Substituent $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ steht für das 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexahydroxy-triptycen. Dieser „Substituent“ reagiert bei den Umsetzung ebenfalls. Die Bezeichnung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ wurde der Einfachheit wegen beibehalten. Alle NMR-Werte sind in ppm angegeben).

5.1.1.1 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene



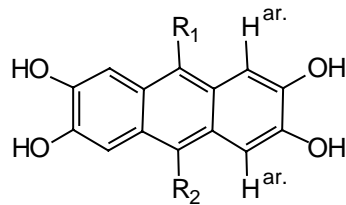
- (108) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H
 (115) R₁ = R₂ = CH₃, R₃ = R₄ = H
 (120) R₁ = R₂ = C₂H₅, R₃ = R₄ = H
 (124) R₁ = C₂H₅, R₂ = CH₃, R₃ = R₄ = H
 (126) R₁ = R₂ = R₃ = CH₃, R₄ = H
 (131) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃
 (138) R₁ = CH₃, R₂ = R₃ = R₄ = H
 (148) R₁, R₂ = (CH₂)₂, R₃ = R₄ = CH₃
 (152) R₁, R₂ = C₆H₄, R₃ = R₄ = C₂H₅
 (154) R₁, R₂ = C₆H₂(OH)₂, R₃ = R₄ = C₂H₅

Abb. 126 ¹H-Numerierung der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H ^{ar.}	OH
(108)	3,53 s, 4H	= R ₁	= R ₁	= R ₁	6,61 s, 4H	8,56 s, 4H
(115)	1,37 d, 6H J = 7,3 Hz	= R ₁	3,68 q, 2H J = 7,3 Hz	= R ₃	6,73 s, 4H	8,57 s, 4H
(120)	1,95 m, 4H 0,59 t, 6H J = 7,3 Hz	= R ₁	3,79 t, 2H J = 4,8 Hz	= R ₃	6,82 s, 4H	7,64 s, 4H
(124)	1,57 dt, 2H J = 7,3 Hz 0,74 t, 3H J = 7,0 Hz	1,48 d, 3H J = 6,8 Hz	3,46 t, 1H J = 6,6 Hz	3,64 q, 1H J = 6,3 Hz	6,62 s, 2H 6,75 s, 2H	8,48, 4H breit
(126)	1,35 s, 3H	1,28 d, 3H J = 6,8 Hz	1,50 s, 3H	3,71 q, 1H J = 6,8 Hz	6,57 s, 2H 6,84 s, 2H	8,36, 4H breit
(131)	1,41 s, 12H	= R ₁	= R ₁	= R ₁	6,78 s, 4H	8,65 s, 4H
(138)	1,18 d, 3H J = 6,7 Hz	3,62 s, 2H	3,53 m, 1H	= R ₂	6,59 s, 2H 6,62 s, 2H	8,37, 4H breit
(148)	1,41 s, 4H	= R ₁	1,69 s, 6H	= R ₃	6,62 s, 4H	7,97 s, 4H
(152)	6,92 s, 2H 7,29 s, 2H	= R ₁	2,82 q, 4H J = 7,3 Hz 1,61 t, 6H J = 7,3 Hz	= R ₃	6,89 s, 4H	7,48 s, 4H
(154)	2,59 q, 4H J = 5,9 Hz 1,50 t, 6H J = 6,0 Hz	= R ₁	---	---	6,70 s, 4H	8,31 s, 4H

Tab. 1 ¹H-NMR-Werte der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxyverbindungen (CDCl₃)

5.1.1.2 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene



- (107) $R_1 = R_2 = H$
 (114) $R_1 = R_2 = CH_3$
 (121) $R_1 = R_2 = C_2H_5$
 (125) $R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3$
 (145) $R_1 = C_6H_5, R_2 = CH_3$

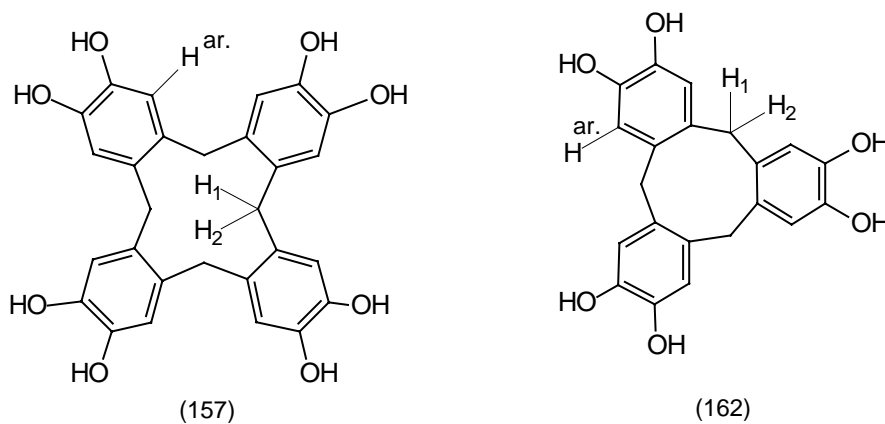
Abb. 127 1H -Numerierung der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene

	R_1	R_2	$H^{ar.}$	OH
(107)	---	---	6,61 s, 4H	8,56 s, 4H
(114)	2,70 s, 6H	= R_1	7,34 s, 4H	9,45 s, 4H
(121)	3,33 q, 4H $J = 7,6$ Hz 1,32 t, 6H $J = 7,6$ Hz	= R_1	7,52 s, 4H	8,39 s, 4H
(125)	3,23 q, 2H $J = 7,1$ Hz 1,25 t, 3H $J = 6,2$ Hz	2,68 s, 3H	7,33 s, 4H	9,38, 4H breit
(145)	7,22*, 2H 7,24*, 2H 7,48*, 1H	2,65 s, 3H	7,19 s, 4H	9,04, 4H breit

*: keine Aufspaltung erkennbar

Tab. 2 1H -NMR-Werte der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene ($CDCl_3$)

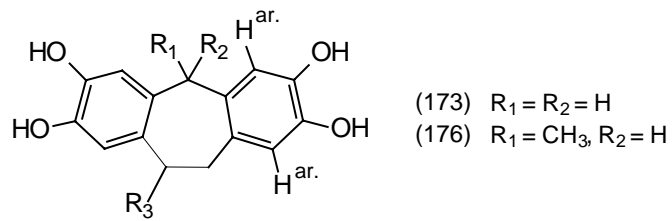
5.1.1.3 Octahydroxy-cyclododecen und Hexahydroxy-cyclononen

Abb. 128 1H -Numerierung der Hydroxyverbindungen des Cyclododecens und Cyclononens

	R_1	R_2	$H^{ar.}$	OH
(157)	3,36 s	= R_1	6,43 s, 8H	8,54 s, 8H
(162)	3,19 d, 3H $J = 13,6$ Hz	4,47 d, 3H $J = 13,6$ Hz	6,64 s, 6H	8,53 s, 6H

Tab. 3 1H -NMR-Werte der Hydroxyverbindungen des Cyclododecens und Cyclononens ($CDCl_3$)

5.1.1.4 2,3,7,8-Tetrahydroxy-cycloheptene

Abb. 129 1H -Numerierung der Tetrahydroxyverbindungen der Cycloheptenderivate

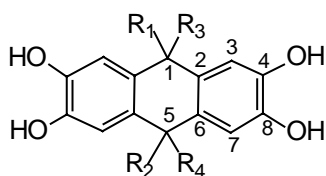
	R_1	R_2	R_3	$H^{ar.}$	OH
(173)	3,64 s, 2H	= R_1	2,80 s, 4H	6,44 s, 2H 6,50 s, 2H	8,06, 4H breit
(176)	1,43 d, 3H $J = 7,3$ Hz	4,01 q, 1H $J = 7,3$ Hz	2,85 s, 4H	6,42 s, 2H 6,53 s, 2H	8,43, 4H breit

Tab. 4 1H -NMR-Werte der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-cycloheptene ($CDCl_3$)

5.1.2 ^{13}C -NMR-Spektren der Hydroxyverbindungen

Auffallend ist bei den Triptycenderivaten die Hochfeldverschiebung der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome (79 ppm statt 112 bis 118 ppm) und eines der beiden quartären Kohlenstoffatome (110, 123 ppm statt 130 bis 148 ppm). Dagegen sind die Kohlenstoffatome in 9- und 10-Stellung tieffeldverschoben (50 ppm statt 31 bis 40 ppm). Dies ist auf die hohe Abschirmung dieser Atome zurückzuführen.

5.1.2.1 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene

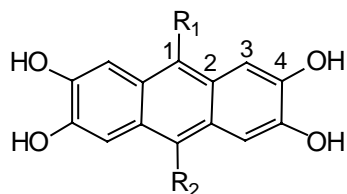


- (108) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
- (115) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
- (120) $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5, R_3 = R_4 = \text{H}$
- (124) $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
- (126) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$
- (131) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
- (138) $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
- (148) $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_2, R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
- (152) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_4, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$
- (154) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 130 ^{13}C -Numerierung der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	C ^{1/5}	C ^{2/6}	C ^{3/7}	C ^{4/8}
(108)	---	---	---	---	33,95	130,74	114,19	143,23
(115)	20,41	= R ₁	---	---	36,03	131,96	113,40	143,05
(120)	33,27 13,77	= R ₁	---	---	36,91	135,71	118,93	148,27
(124)	28,60	17,17	---	---	32,83 36,03	131,04 131,57	112,38 114,98	142,66 142,90
(126)	30,57	29,10	36,28	---	36,52 36,62	129,91 133,89	112,66 114,11	143,29 143,46
(131)	35,12	= R ₁	= R ₁	= R ₁	35,89	132,93	113,03	143,75
(138)	22,03	---	---	---	33,21 36,43	129,79 131,82	113,55 115,27	142,85 143,08
(148)	36,24	= R ₁	18,53	= R ₃	39,96	137,66	108,79	141,73
(152)	140,59 120,92 110,78	= R ₁	19,50 10,69	= R ₃	51,67	123,50	79,12	139,09
(154)	---	---	19,81 10,76	= R ₃	50,99	110,44	79,17	140,25

Tab. 5 ^{13}C -Werte der symmetrischen 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxyverbindungen (CDCl₃)

5.1.2.2 ^{13}C -NMR-Spektren der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene

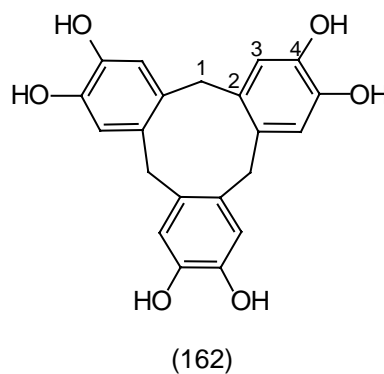
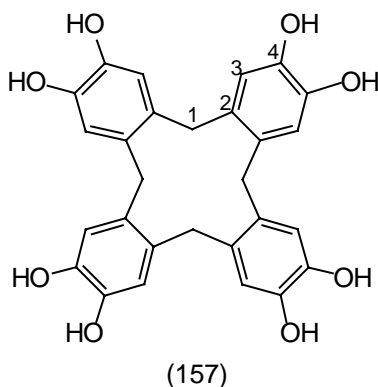
- (107) $R_1 = R_2 = \text{H}$
 (114) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$
 (121) $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (125) $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$
 (145) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$

Abb. 131 ^{13}C -Numerierung der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene

	R_1	R_2	C^1	C^2	C^3	C^4
(107)	---	---	105,40	121,37	104,78	144,94
(114)	14,12	= R_1	125,18	120,92	105,52	145,83
(121)	22,19 15,15	= R_1	130,04	126,18	106,18	146,40
(125)	23,05 14,32	14,93	126,49 129,92	125,62 126,47	107,23 109,65	144,65 144,84
(145)	127,43/127,99 129,07/136,61	15,27	127,17 128,51	124,85 125,49	106,36 109,62	145,02 145,38

Tab. 6 ^{13}C -Werte der 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracene (CDCl_3)

5.1.2.3 Octahydroxy-cyclododecen und Hexahydroxy-cyclononen

Abb. 132 ^{13}C -Numerierung des Hydroxy-cyclododecens und des Hydroxy-cyclononens

	C^1	C^2	C^3	C^4
(157)	33,38	129,99	117,34	143,02
(162)	34,94	130,70	116,62	143,37

Tab. 7 ^{13}C -NMR-Werte des Hydroxy-cyclododecens und Hydroxy-cyclononens (CDCl_3)

5.1.2.4 2,3,7,8-Tetrahydroxy-cycloheptene

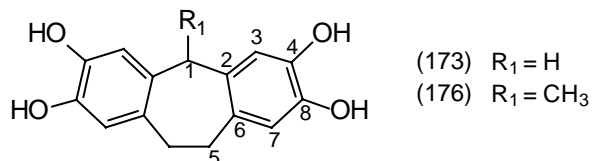


Abb. 133 ^{13}C -Numerierung der 2,3,7,8-Tetrahydroxy-cycloheptene

	R_1	$C^{1/5}$	$C^{2/6}$	$C^{3/7}$	$C^{4/8}$
(173)	---	31,74 38,71	129,56 130,49	116,51 117,08	142,76 143,38
(176)	21,93	32,03 40,90	129,30 134,35	114,61 117,17	142,63 142,80

Tab. 8 ^{13}C -NMR-Werte der 2,3,7,8-Tetrahydroxy-cycloheptene ($CDCl_3$)

5.1.3 IR-Spektren der Hydroxyverbindungen

Charakteristische Banden erhält man im Bereich von 3270 bis 3400 cm^{-1} für die OH-Valenzschwingung. Im Bereich von 3000 bis 3100 cm^{-1} liegen die aromatischen C-H-Valenzschwingungen, die teilweise nur schwer zu erkennen sind, da sie von OH-Valenzschwingungen überlagert werden. Weitere Banden sind im Bereich 2800 bis 3000 cm^{-1} die Valenzschwingungen der Alkylketten. Unterhalb von 1600 cm^{-1} tauchen dann eine Vielzahl von Peaks auf, die angegebenen Werte sind deshalb nicht konkret, es handelt sich lediglich um Peaks in dem zu erwartenden Bereich. Zwischen 1610 und 1630 cm^{-1} liegen Peaks der aromatischen C=C-Valenzschwingungen. Für die aromatischen Ringschwingungen findet man Peaks bei ca. 1500 und 1600 cm^{-1} . Zwischen 1430 und 1450 cm^{-1} sowie zwischen 1335 und 1365 cm^{-1} liegen Peaks, die den C-H-Deformationsschwingungen der Alkylreste entsprechen. Für die C-O-Valenzschwingung sind Peaks im Bereich von 1220 bis 1275 cm^{-1} . Die C-H-Deformationsschwingungen der Aromaten sind zwischen 720 bis 850 cm^{-1} zu finden.

5.1.4 Massenspektren der Hydroxyverbindungen

Die Massenspektren zeigen alle einen Molekülpeak. Im Fall der Anthracene ist dieses auch der Basispeak. Desweiteren erhält man Bruchstücke durch die Abspaltung der Alkylreste. Selten wird eine Hydroxy-Gruppe oder CO abgespalten.

Reste	M ⁺			
(106)	244 (100%)	227 (74,0%) - OH		
(107)	242 (100%)	214 (33,8%) - CO		
(114)	270 (100%)	255 (11,8%) - CH ₃	240 (36,0%) - CO	227 (23,6%) - CH ₃ - CO
(115)	272 (29,2%)	257 (100%) - CH ₃	242 (40,9%) - 2 CH ₃	
(120)	300 (11,0%)	271 (100%) - C ₂ H ₅	242 (68,7%) - 2 C ₂ H ₅	214 (11,4%) - 2 C ₂ H ₅ - CO
(121)	298 (100%)	283 (60,4%) - CH ₃	269 (23,8%) - C ₂ H ₅	254 (17,9%) - C ₂ H ₅ - CH ₃
(124)	286 (6,0%)	271 (3,0%) - CH ₃	257 (100%) - C ₂ H ₅	242 (41,8%) - C ₂ H ₅ - CH ₃
(125)	284 (100%)	269 (72,9%) - CH ₃	255 (30,0%) - C ₂ H ₅	240 (25,0%) - C ₂ H ₅ - CH ₃
(126)	286 (23,0%)	271 (100%) - CH ₃	256 (55,4%) - 2 CH ₃	241 (6,0%) - 3 CH ₃
(131)	300 (14,0%)	285 (100%) - CH ₃	270 (80,4%) - 2 CH ₃	240 (12,1%) - 4 CH ₃
(138)	258 (35,1%)	243 (98,2%) - CH ₃	227 (100%) - CH ₃ - OH	
(145)	332 (100%)	317 (8,0%) - CH ₃	304 (12,2%) - CO	255 (2,8%) - C ₆ H ₅
(148)	298 (100%)	FD-Spektrum		
(152)	274 (73,1%)	345 (87,0%) - C ₂ H ₅	316 (100%) - 2 C ₂ H ₅	
(154)	406 (32,6%)	377 (45,2%) - C ₂ H ₅	348 (63,4%) - 2 C ₂ H ₅	48 (100%)
(157)	488 (100%)	FD-Spektrum		
(162)	366 (63,3%)	349 (20,2%) - OH	256 (36,2%) - C ₆ H ₂ (OH) ₂	243 (100%) - C ₆ H ₂ (OH) ₂ - CH
(173)	258 (100%)	241 (51,7%) - OH		
(176)	272 (34,0%)	257 (100%) - CH ₃		

Tab. 9 Massenspektren der 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracene

5.2 Spektroskopische Untersuchung der amphi-Chinone

5.2.1 ^1H -NMR-Spektren der amphi-Chinone

5.2.1.1 Anthracen-amphi-chinone

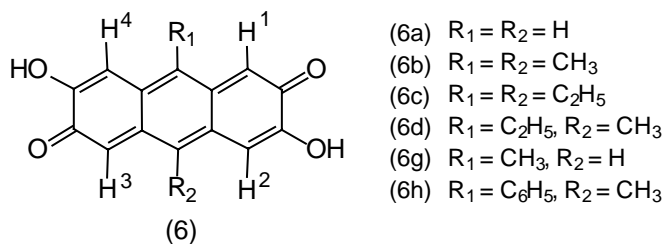


Abb. 134 ^1H -Numerierung der Anthracen-amphi-chinone

	R_1	R_2	$\text{H}^{1/3}$	$\text{H}^{2/4}$	OH
(6a)	7,09 s, 2H	= R_1	6,65 s, 4H	= $\text{H}^{1/3}$	9,46, 2H breit
(6b)	2,64 s, 6H	= R_1	6,28 s, 2H	7,37 s, 2H	9,75, 2H breit
(6c)	3,31 q, 4H $J = 6,3$ Hz 1,14 t, 6H $J = 5,9$ Hz	= R_1	7,20 s, 2H	7,33 s, 2H	9,69, 2H breit
(6d)	3,21 q, 2H $J = 7,1$ Hz 1,25 t, 3H $J = 6,9$ Hz	2,58 s, 3H	7,33 s, 4H	= $\text{H}^{1/3}$	9,36, 2H breit
(6g)	2,10 s, 3H	6,38 s, 1H	6,58 s, 4H	= $\text{H}^{1/3}$	9,35, 2H breit
(6h)	7,40*, 2H 7,44*, 2H 7,51*, 1H	2,15 s, 3H	7,34 s, 2H	7,37 s, 2H	9,73, 2H breit

*: keine genaue Aufspaltung zu bestimmen

Tab. 10 ^1H -NMR-Werte der Anthracen-amphi-chinone (DMSO-d_6)

5.2.1.2 Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone

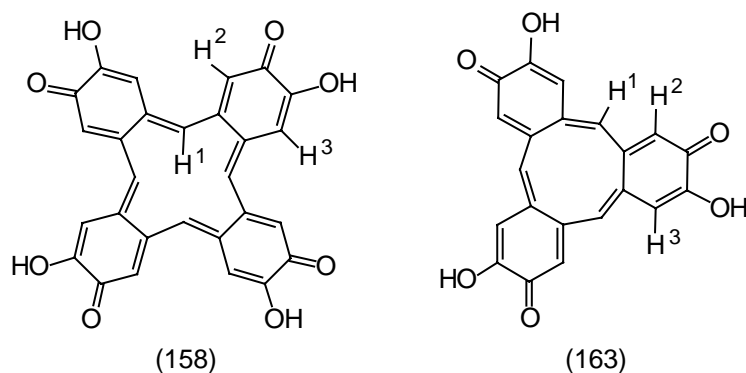


Abb. 135 ¹H-Numerierung der Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone

	H ¹	H ²	H ³	OH
(158)	6,02 s, 4H	6,49 s, 4H	6,62 s, 4H	8,95, 4H, breit
(163)	6,51 s, 3H	6,69 s, 3H	6,75 s, 3H	8,77, 3H, breit

Tab. 11 ¹H-NMR-Werte der Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone (DMSO-d₆)

5.2.1.3 Stilbenchinone

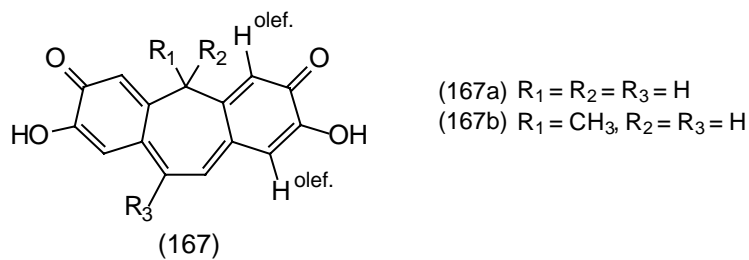


Abb. 136 ¹H-Numerierung der Stilbenchinone

	R ₁	R ₂	R ₃	H ^{olef.}	OH
(167a)	2,75 s, 2H	= R ₁	7,36 s, 2H	7,06 s, 2H 7,63 s, 2H	9,06, 2H breit
(167b)	1,44 d, 3H J = 7,0 Hz	3,64 q, 1H J = 7,1 Hz	6,47 s, 2H	6,26 s, 2H 6,64 s, 2H	8,91, 2H breit

Tab. 12 ¹H-NMR-Werte der Stilbenchinone (DMSO-d₆)

5.2.2 ^{13}C -NMR-Spektren der amphi-Chinone

5.2.2.1 Anthracen-amphi-chinone

Der Carbonylkohlenstoff liegt bei ca. 190 ppm. Dies ist ein deutliches Zeichen auf das Vorliegen der amphi-chinoiden Form, da para-Benzochinone im selben Bereich ein Signal ergeben, welche im Vergleich zu ortho-Benzochinonen bei tieferen Feld liegen.

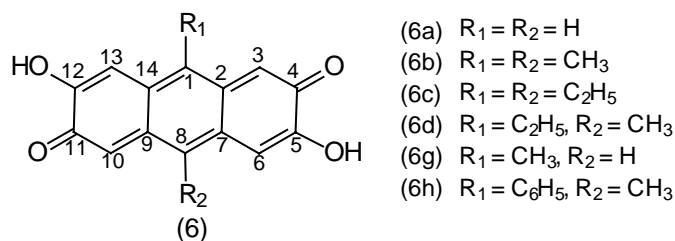


Abb. 137 ^{13}C -Numerierung der Anthracen-amphi-chinone

	R_1	R_2	$\text{C}^{1/8}$	$\text{C}^{2/9}$	$\text{C}^{3/10}$	$\text{C}^{4/11}$	$\text{C}^{5/12}$	$\text{C}^{6/13}$	$\text{C}^{7/14}$
(6a)	---	---	123,83	164,33	125,26	191,15	148,02	114,26	143,53
(6b)	15,38	= R_1	132,42	163,84	126,44	190,04	147,64	116,43	136,28
(6c)	21,33 14,77	= R_1	135,72	164,58	125,19	190,19	147,49	115,47	137,95
(6d)	22,74 13,85	15,28	132,67 133,72	164,79 165,16	125,87 126,21	191,34 191,51	147,83 148,16	115,89 116,27	135,31 136,13
(6g)	31,34	---	134,48 136,03	165,49 165,81	125,42 126,06	193,58 193,97	147,53 147,99	116,60 117,02	136,11 143,25
(6h)	126,25/132,53 134,74/136,19*	14,99	133,51 134,83	163,94 164,69	125,69 126,22	192,19 192,85	146,94 147,38	115,73 116,04	132,72 136,15

*diese Zuordnung ist ungenau, da die der Werte im Bereich von $\text{C}^{1/8}$ und $\text{C}^{7/14}$ liegen

Tab. 13 ^{13}C -NMR-Werte der Anthracen-amphi-chinone (DMSO- d_6)

5.2.2.2 Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone

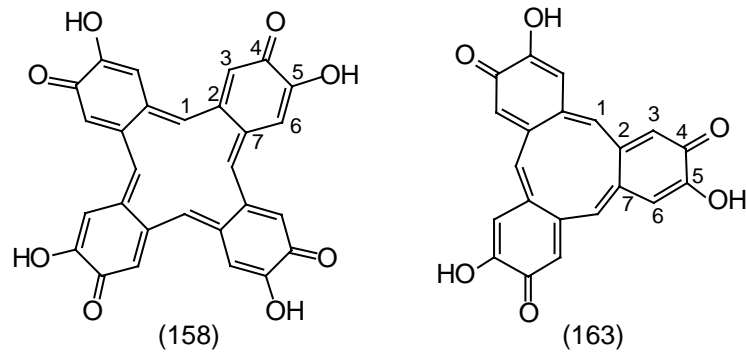


Abb. 138 ^{13}C -Numerierung der Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone

	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷
(158)	122,94	164,94	126,65	190,73	147,56	113,58	142,98
(163)	123,53	165,46	125,88	191,19	147,71	114,36	143,21

Tab. 14 ^{13}C -NMR-Werte der Cyclododecen- und Cyclononen-amphi-chinone (DMSO-d₆)

5.2.2.3 Stilbenchinone

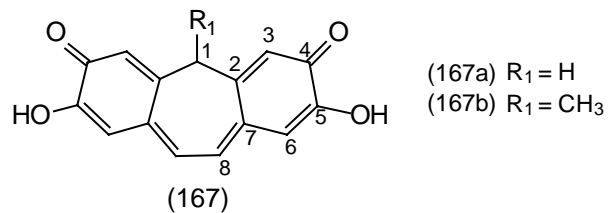


Abb. 139 ^{13}C -Numerierung der Stilbenchinone

	R ₁	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
(167a)	---	39,14	161,62	126,19	191,78	145,46	117,72	143,27	122,94
(167b)	16,04	36,28	164,36	125,65	190,15	146,59	117,54	143,74	122,26

Tab. 15 ^{13}C -NMR-Werte der Stilbenchinone (DMSO-d₆)

5.2.3 IR-Spektren der amphi-Chinone

Die charakteristischen C=O-Valenzschwingungen liegen für die Anthracenderivate zwischen 1700 und 1725 cm^{-1} , was auf eine ungesättigte Carboxylgruppe hindeutet. Die einzige Ausnahme ist das unsubstituierte Anthracen, das wie das Cyclononen-, das Cyclododecen- und das unsubstituierte Cycloheptenderivat bei ca. 1650 cm^{-1} liegt, was Chinonen entspricht. Das methylsubstituierte Cycloheptenderivat mit 1700 cm^{-1} ist ein Grenzfall, da es nicht genau zugeordnet werden kann. Weiterhin ist in allen Spektren eine starke Bande der O-H-Valenzschwingung bei 3280 bis 3400 cm^{-1} zu sehen. Olefinische C-H-Valenzschwingungen liegen zwischen 3020 und 3100 cm^{-1} , aliphatische zwischen 2830 und 2960 cm^{-1} . Die C=C-Valenzschwingungen liegen bei 1600 bis 1620 cm^{-1} .

5.2.4 UV-VIS-Spektren der amphi-Chinone

Die UV-VIS-Spektren der amphi-Chinone zeigen ein Hauptmaximum bei etwa 265 bis 285 nm. Außerdem besitzen sie eine Schulter bei 340 bis 380 nm. Auffällig ist, daß das Maximum der Moleküle, die kein Anthracengrundgerüst haben, zu größeren Wellenlängen verschoben ist. So liegen das Cyclononen- und das Cyclododecen-Derivat bei 290 nm. Noch deutlicher ist diese Beobachtung bei dem Cyclohepten-Derivat, das sein Maximum bei 319 nm hat.

Reste	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [l/mol cm]	E	c [mmol/l]	Schulter [nm]
(6a)	284,5				370
(6b)	274,8	1869,3	2,159	0,1155	380
(6c)	267,3	2282,1	2,540	0,1113	342
(6d)	271,9	2116,4	2,472	0,1168	382
(6g)	281,8	500	0,625	0,125	380
(6h)	265,1	2464,7	1,676	0,0968	340
(158)	288,0	1456,0	1,788	0,1228	320
(163)	290,2	1016,7	1,156	0,1137	380
(167a)	319,2				265
(167b)	317,2	1320,4	1,673	0,1267	261

Tab. 16 UV-VIS-Werte der amphi-Chinone (DMSO)

5.2.5 Massenspektren der amphi-Chinone

Die Massenspektren der amphi-Chinone zeigen keinen Molekülpeak. Statt dessen erhält man eine um zwei erhöhte Masse, was dem Protoneneinfang der Carbonylgruppen entspricht.

	$M^{+•} + 2 H$				
(6a)	242	214 (41,8%) - CO + 2 H	186 (34,9%) - 2 CO + 2 H	100% bei 45,5	FD: 241,7
(6b)	270 (36,2%)	255 (3,8%) - CH ₃ + 2 H	240 (14,0%) - 2 CH ₃ + 2 H	212 (6,3%) - 2 CO	100% bei 44,4
(6c)	298 (100%)	283 (71,7%) - CH ₃ + 2 H	269 (32,4%) - C ₂ H ₅ + 2 H	254 (28,4%) - C ₂ H ₅ - CH ₃ + 2 H	240 (18,7%) - 2 C ₂ H ₅ + 2 H
(6d)	284 (31,2%)	269 (25,1%) - CH ₃ + 2 H	255 (11,4%) - C ₂ H ₅ + 2 H	240 (10,6%) - C ₂ H ₅ - CH ₃ + 2 H	100% bei 45,5
(6h)	332 (77,4%)	240 (100%) - C ₆ H ₅ - CH ₃ + 2 H			
(6g)	256 (100%)	241 (13,1%) - CH ₃ + 2 H	230 (29,5%) - CO + 2 H	215 (19,7%) - CO - CH ₃ + 2 H	FD: 255,7
(158)	482,3 (100%)	FD-Spektrum			
(163)	393 (100%)	131 (26,9%) $M^{+•} / 3$			
(167a)	256 (22,7%)	228 (18,5%) - C ₂ H ₄ + 2 H	100% bei 41,4		
(167b)	270 (31,9%)	255 (100%) - CH ₃ + 2 H	242 (1,9%) - C ₂ H ₄ + 2 H		

Tab. 17 Massenspektren der amphi-Chinone

5.3 Spektroskopische Untersuchung der Bis-ortho-benzochinone

5.3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bis-ortho-benzochinone

Auffallend ist die Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen des 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7). Sie liegt 0,5 bis 0,7 ppm verschoben.

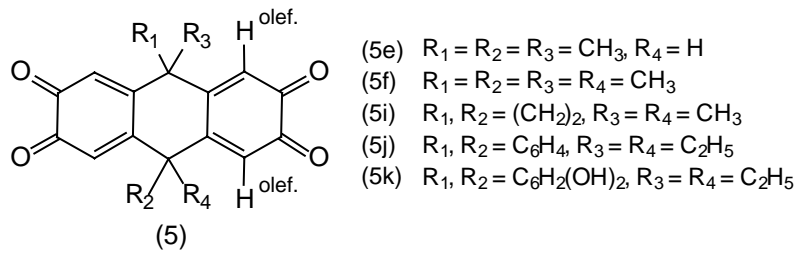


Abb. 140 ^1H -Numerierung der ortho-Benzochinone

	R_1	R_2	R_3	R_4	$\text{H}^{\text{olef.}}$
(5e)	1,57 s, 3H	1,22 d, 3H $J = 6,9 \text{ Hz}$	1,48 s, 3H	2,82 q, 1H $J = 6,8 \text{ Hz}$	6,96 s, 2H 7,01 s, 2H
(5f)	1,52 s, 6H	= R_1	1,60 s, 6H	= R_3	6,59 s, 4H
(5i)	1,90 s, 4H	= R_1	1,43 s, 6H	= R_3	6,24 s, 4H
(5j)	7,48 s*, 4H	= R_1	3,41 s*, 4H 1,37 s*, 6H	= R_3	6,34 s, 4H
(5k)	---	---	2,36 q, 4H $J = 6,8 \text{ Hz}$ 1,21 t, 6H $J = 6,8 \text{ Hz}$	= R_3	6,41 s, 4H

*: keine erkennbare Aufspaltung

Tab. 18 $^1\text{H-NMR}$ -Werte der ortho-Benzochinone (DMSO- d_6)

5.3.2 ^{13}C -NMR-Spektren der Bis-ortho-benzochinone

Der Carbonylkohlenstoff ergibt einen Peak bei 178 bis 180 ppm. Dies entspricht der Lage von ortho-Benzochinonen.

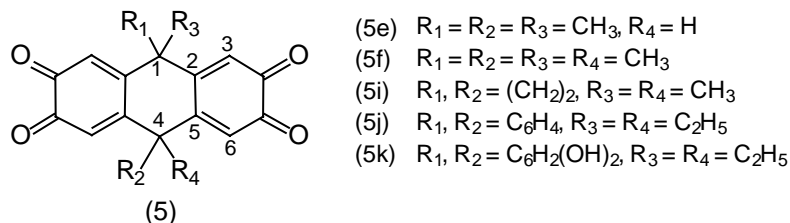


Abb. 141 ^{13}C -Numerierung der ortho-Benzochinone

	R_1	R_2	R_3	R_4	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}^{1/4}$	$\text{C}^{2/5}$	$\text{C}^{3/6}$
(5 ^e)								
(5f)	31,35	= R_1	33,16	= R_3	180,26	40,32	155,81	125,13
(5i)	31,66	= R_1	17,73	= R_3	179,52	40,69	154,80	121,48
(5j)	128,67	= R_1	18,43 9,67	= R_3	178,93	50,84	152,37	124,31
(5k)	---	---	18,18 9,08	= R_3	178,86	50,59	150,59	124,09

Tab. 19 ^{13}C -NMR-Werte der ortho-Benzochinone (DMSO- d_6)

5.3.3 IR Spektren der Bis-ortho-benzochinone

Die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen liegen zwischen 1645 und 1680 cm^{-1} . Dies entspricht den für Chinone erwarteten Werten. Bei ca. 3050 cm^{-1} sind Peaks der olefinischen $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen, zwischen 2860 und 2960 cm^{-1} liegen die aliphatischen $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen. Bei 1610 bis 1630 cm^{-1} sind olefinische $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen zu erkennen.

5.3.4 UV-VIS-Spektren der Bis-ortho-Benzochinone

Die UV-VIS-Spektren der Bis-ortho-benzochinone zeigen ein Hauptmaximum bei 263 bis 287 nm. Außerdem besitzen sie eine Schulter im Bereich von 326 bis 382 nm. Bei 540 bis 560 nm erkennt man schwach den verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol cm]	E	c [mmol/l]	Schulter [nm]	$n \rightarrow \pi^*$ [nm]
(5e)	287,0	982,7	1,079	0,1098	350 nm	555 nm
(5f)	263,4	206,8	1,255	0,607	326 nm	560 nm
(5i)	271,0	527,6	0,735	0,1393	382 nm	550 nm
(5j)	277,4	744,9	0,663	0,089	332 nm	540 nm
(5k)	279,8	868,2	0,889	0,1024	377 nm	560 nm

Tab. 20 UV-VIS-Werte der Bis-ortho-benzochinone (DMSO)

5.3.5 Massenspektren der Bis-ortho-benzochinone

Die Bis-ortho-benzochinone ergeben keinen Molekülpeak, sondern einen um vier größeren Wert. Dies entspricht einem Protoneneinfang der vier Carbonylgruppen. Die Moleküle zerfallen dann unter Abspaltung ihrer 9,10-Substituenten.

	$M^{+} + 4H$				
(5e)	286 (58,5%)	271 (81,9%) - $CH_3 + 4H$	256 (59,8%) - $2 CH_3 + 4H$	241 (30,6%) - $3 CH_3 + 4H$	
(5f)	300	285 (16,6%) - $CH_3 + 4H$	270 (32,1%) - $2 CH_3 + 4H$	255 (100%) - $3 CH_3 + 4H$	240 (42,8%) - $4 CH_3 + 4H$
(5i)	298 (18,4%)	268 (20,0%) - $2 CH_3 + 4H$	240 (100%) - $C_2H_4 - 2 CH_3 + 4H$	178 (72,1%) - $C_2H_4 - 2 CH_3 - CO$	150 (47,9%) - $C_2H_4 - 2 CH_3 - 2 CO$
(5j)	370 (M^{+}) (100%)	FD-Spektrum			
(5k)	402 (+2H) 100%	FD-Spektrum			

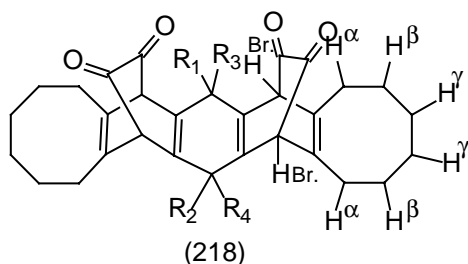
Tab. 21 Massenspektren der Bis-ortho-benzochinone

5.4 Spektroskopische Untersuchung der Cyclooctin-Addukte

5.4.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclooctin-Addukte

In allen Fällen erkennt man, wie in 4.3.1 beschrieben, das Vorliegen von Isomeren. Dies führt dazu, daß in einigen Fällen keine eindeutige Aufspaltung der Alkylsubstituenten in 9- und 10-Stellung zu erkennen ist. Statt dessen erscheinen die Peaks als Multipllett. Die Brückenkopfprotonen liegen im Bereich von 3,5 bis 4,0 ppm, wobei die Anthracenderivate bei tieferem Feld liegen. Die Signale der Cyclooctenreste liegen für die α -Protonen bei 2,3 bis 2,5 ppm, für β -Protonen bei 1,3 bis 1,6 ppm und für γ -Protonen bei 1,2 bis 1,4 ppm.

5.4.1.1 Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate



- (218a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (218b) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
 (218c) $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
 (218d) $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$
 (218e) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{H}$
 (218f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (218g) $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (218i) $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_2$, $R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (218j) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_4$, $R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (218k) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, $R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 142 ^1H -Numerierung der Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate

	R_1	R_2	R_3	R_4	H^{Br}	H^α	H^β	H^γ
(218a)	3,13 s, 4H	= R_1	= R_1	= R_1	3,64 s, 4H	2,40 m, 8H	1,54 m, 8H	1,31 m, 8H
(218b)	1,16 d, 6H $J = 7,3 \text{ Hz}$	= R_1	3,11 m, 2H	= R_3	3,80 s, 4H	2,40 m, 8H	1,55 m, 8H	1,32 m, 8H
(218c)	1,80 m, 4H 0,25 m, 6H	= R_1	3,25 m, 2H	= R_3	3,78 s, 4H	2,33 m, 8H	1,62 m, 8H	1,36 m, 8H
(218d)	1,80 m, 4H 0,36 t, 6H $J = 7,7 \text{ Hz}$	1,17 d, 3H $J = 6,8 \text{ Hz}$	3,13 t, 1H $J = 6,6 \text{ Hz}$	3,21 q, 1H $J = 6,3 \text{ Hz}$	3,72 s, 2H 3,74 s, 2H	2,41 m, 8H	1,55 m, 8H	1,32 m, 8H
(218e)	1,16 s, 3H	1,13 d, 3H	1,30 s, 3H	3,04 q, 1H $J = 4,3 \text{ Hz}$	3,70 s, 2H 3,87 s, 2H	2,38 m, 8H	1,52 m, 8H	1,30 m, 8H
(218f)	1,50 s, 6H	= R_1	1,66 s, 6H	= R_3	3,88 s, 4H	2,41 m, 8H	1,32 m, 8H	1,16 m, 8H
(218g)	1,17 d, 3H $J = 5,4 \text{ Hz}$	3,07 s, 1H	3,64 m, 1H	= R_2	3,72 s, 2H 3,76 s, 2H	2,40 m, 8H	1,54 m, 8H	1,31 m, 8H
(218i)	1,59 s, 4H	= R_1	1,25 s, 6H	= R_3	3,88 s, 4H	2,31 m, 8H	1,33 m, 8H	1,16 m, 8H
(218j)	6,71 m, 2H 6,92 m, 2H	= R_1	1,50 m, 4H 0,82 m, 6H	= R_3	4,02 s, 4H	2,42 m, 8H	1,37 m, 8H	1,22 m, 8H
(218k)	---	---	1,59 m, 4H 1,30 t, 6H $J = 7,3 \text{ Hz}$	= R_3	3,97 s, 4H	2,27 m, 12H	1,43 m, 12H	1,18 m, 12H

Tab. 22 $^1\text{H-NMR}$ -Werte der Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate (CDCl_3)

5.4.1.2 Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

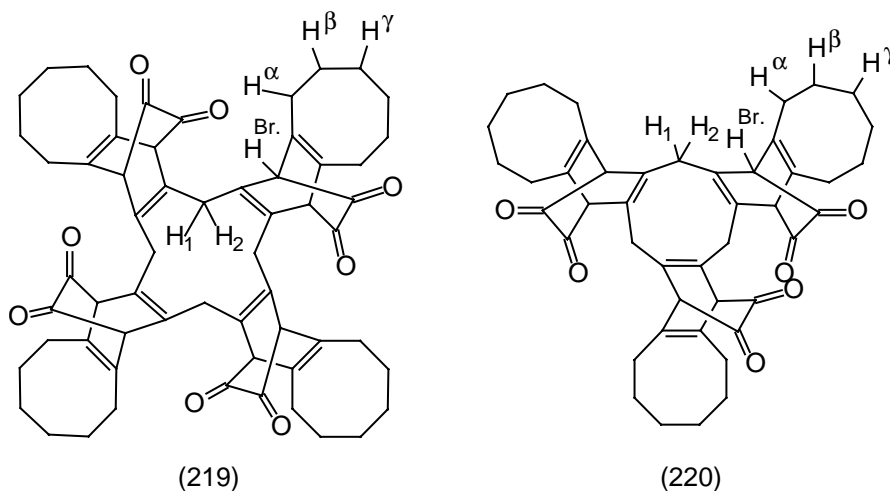


Abb. 143 ¹H-Numerierung der Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	H ¹	H ²	H ^{Br.}	H ^α	H ^β	H ^γ
(219)	2,24 s, 8H	= R ₁	3,52 s, 8H	2,49 m, 16H	1,63 m, 16H	1,39 m, 16H
(220)	3,04 d, 3H J=16,9 Hz	4,28 d, 3H J=14,2 Hz	3,47 s, 6H	2,41 m, 12H	1,55 m, 12H	1,32 m, 12H

Tab. 23 ¹H-NMR-Werte Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl₃)

5.4.1.3 Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

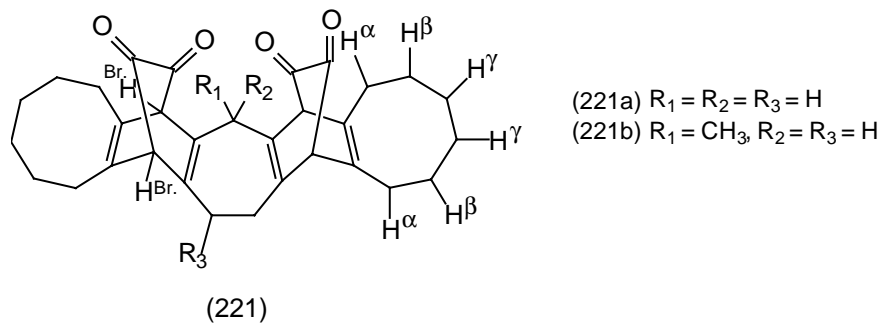


Abb. 144 ¹H-Numerierung der Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

	R ₁	R ₂	R ₃	H ^{Br.}	H ^α	H ^β	H ^γ
(221a)	3,34 s, 2H	= R ₁	2,51 s, 4H	3,51 s, 2H 3,54 s, 2H	2,37 m, 8H	1,48 m, 8H	1,25 m, 8H
(221b)	1,23 d, 3H J = 7,4 Hz	3,00 q, 1H J = 7,4 Hz	2,86 m, 4H	3,51 s, 2H 3,53 s, 2H	2,36 m, 4H 2,39 m, 4H	1,53 m, 8H	1,32 m, 8H

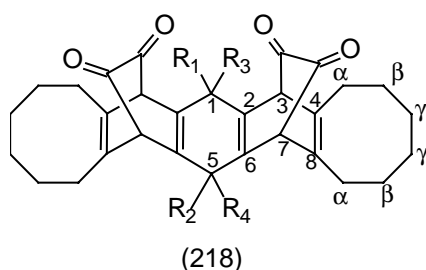
Tab. 24 ¹H-NMR-Werte der Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate (CDCl₃)

5.4.2 ^{13}C -NMR-Spektren der Cyclooctin-Addukte

Auch in den ^{13}C -Spektren erkennt man das Vorliegen von Isomeren. Eine genaue Zuordnung ist auch hier nicht möglich. Die Carbonylkohlenstoffatome findet man zwischen 179 bis 182 ppm. Die olefinischen Kohlenstoffatome C_2 , C_4 , C_6 , C_8 liegen zwischen 131 bis 137 ppm. Die Brückenkopfkohlenstoffatome $\text{C}^{3/7}$ liegen zwischen 55 bis 64 ppm, wobei die Anthracenderivate bei höherem Feld liegen. Die Kohlenstoffatome des Cyclooctenrestes liegen zwischen 25 und 32 ppm, was eine genaue Zuordnung erschwert, da in diesem Bereich teilweise auch die Signale der Alkylreste liegen.

5.4.2.1 Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate

Die Carbonylkohlenstoffe der Diketobrücken liegen zwischen 179 und 183 ppm. Auffällig ist auch hier die Verschiebung zu tiefem Feld der Kohlenstoffatome in 9- und 10-Stellung sowie deren direkt benachbarten olefinischen Kohlenstoffatome bei den beiden Triptycenderivaten.



- (218a) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 (218b) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 (218c) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 (218d) $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 (218e) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{H}$
 (218f) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$
 (218g) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$
 (218i) $\text{R}_1, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CH}_3$
 (218j) $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (218k) $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 145 ^{13}C -Numerierung der Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate

	R_1	R_2	R_3	R_4	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{2/6}$	$\text{C}^{3/7}$	$\text{C}^{4/8}$	C^α	C^β	C^γ
(218a)	---	---	---	---	180,37	31,72	136,31	60,13	131,13	28,51	25,97	30,60
(218b)	18,36	= R_1	---	---	181,46	35,34	136,97	59,23	134,92	28,54	25,96	30,67
(218c)	30,67 8,60	= R_1	---	---	180,60	41,34	136,38	58,12	134,45	25,99	22,69	28,35
(218d)	22,68 8,24	18,32	---	---	180,45 181,32	40,52 35,34	133,51 132,36	59,03 58,65	136,31 136,63	28,35 28,52	25,95 26,00	30,39 30,68
(218e)	24,97	18,79	25,73	---	180,77 181,31	35,52 37,90	134,27 138,83	57,30 58,82	136,80 136,87	28,62	25,94	30,41
(218f)	25,37	= R_1	= R_1	= R_1	181,50	37,58	137,69	57,13	136,95	28,61	25,99	30,49
(218g)	18,33	---	---	---	180,42 180,82	31,66 35,84	130,31 130,50	58,75 60,25	136,33 136,71	28,51 28,59	25,96	30,35 30,57
(218i)	37,58	= R_1	17,17	= R_3	180,30	44,19	145,85	55,20	136,33	28,34	25,85	30,37
(218j)	120,01 123,94 137,34	= R_1	30,76 10,76	= R_3	180,82	57,17	153,00	57,87	136,24	28,49	25,89	30,25
(218k)	---	---	30,47 10,68	= R_3	183,88	57,27	157,58	57,97	136,56	28,48	25,92	30,43

Tab. 25 ^{13}C -Werte der Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate (CDCl_3)

5.4.2.2 Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

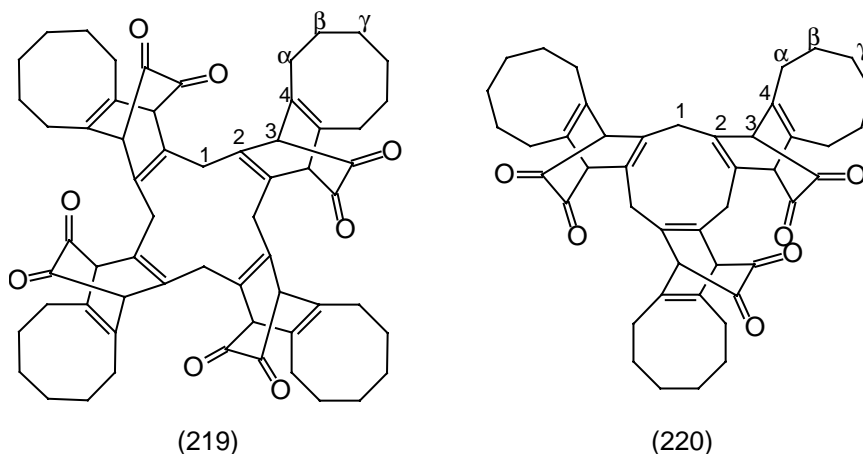


Abb. 146 ^{13}C -Numerierung der Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	C=O	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ^α	C ^β	C ^γ
(219)	179,83	25,89	135,75	62,55	133,47	28,38	26,93	30,66
(220)	179,74	35,08	135,20	64,04	131,10	28,37	25,79	30,46

Tab. 26 ^{13}C -NMR-Werte der Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl_3)

5.4.2.3 Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

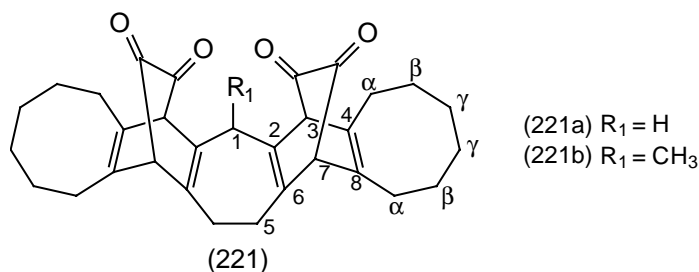


Abb. 147 ^{13}C -Numerierung der Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

	R ₁	C=O	C ^{1/5}	C ^{2/6}	C ^{3/7}	C ^{4/8}	C ^α	C ^β	C ^γ
(221a)	---	180,58	30,69	132,11	63,55	136,19	28,50	25,92	30,16
		180,62	36,64	135,97	63,95	136,45	28,63	26,05	30,36
(221b)	18,69	180,37	30,84	135,03	63,06	136,50	28,54	25,74	30,33
		181,45	43,32	135,83	63,74	137,24	28,65	25,94	30,42

Tab. 27 ^{13}C -NMR-Werte Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate (CDCl_3)

5.4.3 IR-Spektren der Cyclooctin-Addukte

In den IR-Spektren ist eine starke Bande zwischen 1715 und 1730 cm^{-1} zu erkennen, die von der C=O-Valenzschwingung der α -Dicarbonylstruktur stammt. Auch zwischen 2830 und 2980 cm^{-1} ist eine starke Bande. Diese wird durch die C-H-Valenzschwingungen der Cyclooctenringe und der Substituenten hervorgerufen. Nur schwach ausgeprägt sind die Banden der C=C-Valenzschwingungen zwischen 1605 und 1620 cm^{-1} . Für die C-H-Deformationsschwingungen sind im Fingerprintbereich zwischen 1440 - 1465 cm^{-1} und 1355 - 1380 cm^{-1} noch Banden zu finden.

5.4.4 Massenspektren der Cyclooctin-Addukte

Werden die Massenspektren im EI-Verfahren aufgenommen, so erhält man nur einen kleinen Produktpeak. Der Basispeak ist um 112 leichter, was einer Abspaltung von vier Molekülen CO entspricht.

	M**				
(218a)	456 (35,1%)	348 (100%) - Cyo	292 (10,8%) - Cyo - 4 CO		
(218b)	484 (100%)	428 (4,1%) - 4 CO			FD
(218c)	512 (100%)				FD
(218d)	498 (2,1%)	442 (8,6%) - 2 CO	413 (7,1%) - 2 CO - C ₂ H ₅	357 (100%) - 4 CO - C ₂ H ₅	
(218e)	498 (100%)	442 (44,9%) - 2 CO	386 (24,5%) - 4 CO		FD
(218f)	512 (100%)				FD
(218g)	470 (100%)				FD
(218i)	510 (100%)	482 (4,2%) - 2 CO	454 (9,2%) - 4 CO		FD
(218j)	586 (100%)				FD
(218k)	724 (100%)				FD
(219)	912 (100%)				FD
(220)	684 (2,0%)	516 (40,3%) - 6 CO	100% bei 227		
(221a)	nur Bruchstücke kleiner 86				
(221b)	484 (71,0%)	428 (100%) - 2 CO	372 (5,5%) - 4 CO		

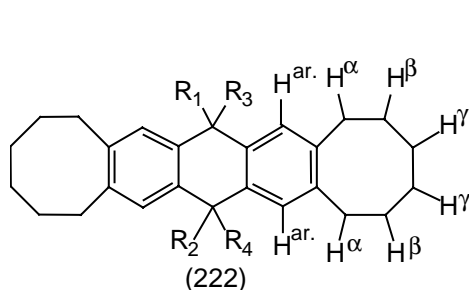
Tab. 28 Massenspektren der Cyclooctin-Addukte

5.5 Spektroskopische Untersuchung der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte

5.5.1 ¹H-NMR-Spektren der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte

Durch die Decarboxylierung erhält man wieder isomerenreine Verbindungen. Die aromatischen Protonen liegen zwischen 6,9 und 7,2 ppm. α -Protonen sind zwischen 2,6 bis 2,8 ppm, β -Protonen zwischen 1,5 bis 1,7 ppm und γ -Protonen zwischen 1,2 bis 1,4 ppm.

5.5.1.1 Decarboxylierte Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate



- (222a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (222b) $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (222c) $R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = R_4 = H$
 (222d) $R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (222e) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$
 (222f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$
 (222g) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (222i) $R_1, R_2 = (CH_2)_2, R_3 = R_4 = CH_3$
 (222j) $R_1, R_2 = C_6H_4, R_3 = R_4 = C_2H_5$
 (222k) $R_1, R_2 = C_6H_2(OH)_2, R_3 = R_4 = C_2H_5$

Abb. 148 ¹H-Numerierung der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	H ^{ar.}	H ^α	H ^β	H ^γ
(222a)	3,83 s, 4H	= R ₁	= R ₁	= R ₁	7,00 s, 4H	2,73 t, 8H J = 6,4 Hz	1,65 m, 8H	1,36 m, 8H
(222b)	1,59 d, 6H J = 7,3 Hz	= R ₁	3,97 q, 2H J = 7,3 Hz	= R ₃	7,08 s, 4H	2,76 t, 8H J = 6,4 Hz	1,65 m, 8H	1,34 m, 8H
(222c)	2,05 m, 4H 0,79 t, 6H J = 7,3 Hz	= R ₁	3,87 t, 2H J = 7,1 Hz	= R ₃	7,06 s, 4H	2,76 t, 8H J = 6,1 Hz	1,67 m, 8H	1,33 m, 8H
(222d)	1,95 m, 2H 0,96 t, 3H J = 7,2 Hz	1,62 q, 3H J = 7,1 Hz	3,90 t, 1H J = 7,3 Hz	4,08 q, 1H J = 7,0 Hz	7,12 s, 4H	2,74 m, 8H	1,66 m, 8H	1,35 m, 8H
(222e)	1,58 s, 3H	1,52 d, 3H J = 7,4 Hz	1,76 s, 3H	4,07 q, 1H J = 7,2 Hz	7,03 s, 2H 7,27 s, 2H	2,77 m, 8H	1,65 m, 8H	1,34 m, 8H
(222f)	1,62 s, 12H	= R ₁	= R ₁	= R ₁	7,19 s, 4H	2,75 t, 8H J = 6,3 Hz	1,67 m, 8H	1,37 m, 8H
(222g)	1,61 s, 3H	3,88 m, 1H	2,89 q, 1H J = 6,4 Hz	= R ₂	6,99 s, 2H 7,01 s, 2H	2,72 m, 8H	1,71 m, 8H	1,32 m, 8H
(222i)	1,56 s, 4H	= R ₁	1,91 s, 6H	= R ₃	6,97 s, 4H	2,73 t, 8H J = 6,4 Hz	1,65 m, 8H	1,32 m, 8H
(222j)	6,97 dd, 2H J = 7,35 dd, 2H J =	= R ₁	2,97 q, 4H J = 7,3 Hz 1,69 t, 6H J = 7,2 Hz	= R ₃	7,08 s, 4H	2,65 t, 8H J = 6,3 Hz	1,59 m, 8H	1,26 m, 8H
(222k)	---	---	2,91 q, 4H J = 7,4 Hz 1,67 t, 6H J = 7,3 Hz	= R ₃	7,03 s, 6H	2,63 t, 12H J = 6,3 Hz	1,57 m, 12H	1,26 m, 12H

Tab. 29 ¹H-NMR-Werte der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte der Anthracenreihe (CDCl₃)

5.5.1.2 Decarboxylierte Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

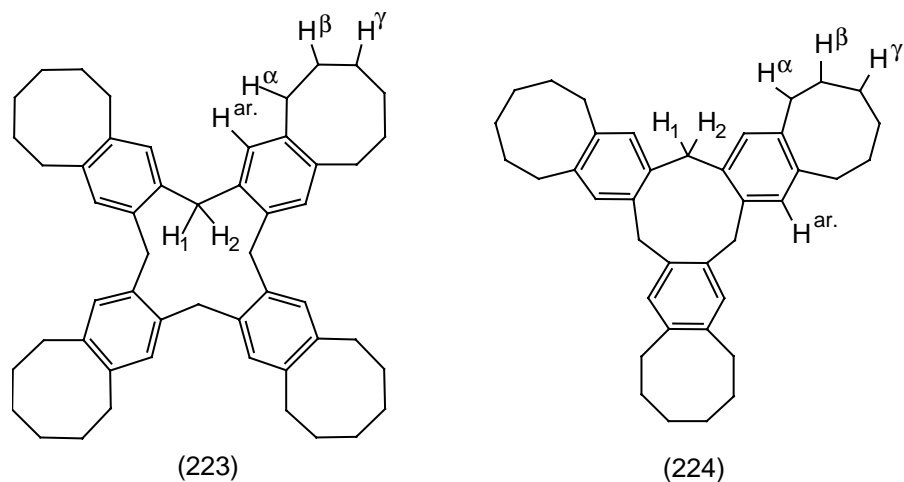


Abb. 149 ¹H-Numerierung der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	H ¹	H ²	H ^{ar.}	H ^α	H ^β	H ^γ
(223)	3,71 s, 8H	= H ¹	7,27 s, 8H	2,59 m, 16H	1,63 m, 16H	1,26 m, 16H
(224)	3,39 s, 3H	3,55 s, 3H	7,07 s, 6H	2,67 m, 12H	1,56 m, 12H	1,32 m, 12H

Tab. 30 ¹H-NMR-Werte der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl₃)

5.5.1.3 Decarboxylierte Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

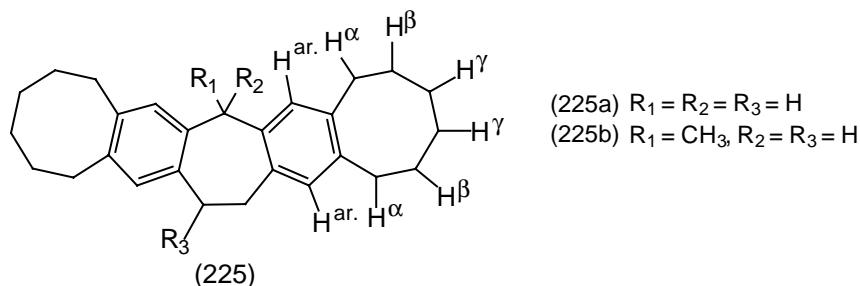


Abb. 150 ¹H-Numerierung der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

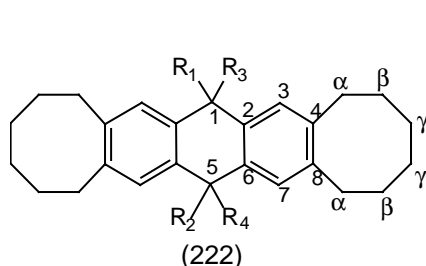
	R ₁	R ₂	R ₃	H ^{ar.}	H ^α	H ^β	H ^γ
(225a)	3,52 s, 2H	= R ₁	3,21 m, 1H	6,91 s, 2H 7,06 s, 2H	3,81 m, 8H	1,62 m, 8H	1,29 m, 8H
(225b)	1,68 d, 3H J = 7,0 Hz	4,25 q, 1H J = 7,3 Hz	3,09 m, 1H	6,82 s, 2H 6,93 s, 2H	3,67 m, 8H	1,65 m, 8H	1,26 m, 8H

Tab. 31 ¹H-NMR-Werte der decarboxylierten Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate (CDCl₃)

5.5.2 ^{13}C -NMR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte

Für die quartären aromatischen Kohlenstoffatome erhält man Signale zwischen 134 bis 144 ppm, die tertiären Kohlenstoffatome ergeben Signale zwischen 121 und 130 ppm. Die Kohlenstoffatome der Cyclooctenreste liegen zwischen 25 und 33 ppm.

5.5.2.1 Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate



- (222a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (222b) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (222c) $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (222d) $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (222e) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$
 (222f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (222g) $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (222i) $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_2, R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (222j) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_4, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (222k) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 151 ^{13}C -Numerierung der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate

	R_1	R_2	R_3	R_4	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{1/5}$	C^α	C^β	C^γ
(222a)	---	---	---	---	31,94	134,65	128,01	138,91	29,70	32,39	25,94
(222b)	19,21	= R_1	---	---	37,64	138,64	126,42	139,33	32,13	32,40	26,00
(222c)	32,12 10,25	= R_1	---	---	43,18	137,33	127,52	138,38	29,99	32,55	29,42
(222d)	32,34 11,02	24,63	---	---	34,93 38,74	138,28 139,31	127,99 128,50	139,48 139,97	29,63 30,11	32,41	26,83
(222e)	32,42	26,02	32,44	---	37,69 38,15	139,07 141,66	126,27 128,30	137,40 138,90	30,24 31,97	36,51	28,80
(222f)	26,00	= R_1	= R_1	= R_1	36,55	138,77	126,85	140,06	32,51	35,02	32,24
(222g)	24,12	---	---	---	34,22 40,31	139,42 139,89	127,54 128,27	138,63 139,04	31,96 32,04	32,41 32,45	25,97
(222i)	41,08	= R_1	18,47	= R_3	36,49	137,38	121,00	144,49	32,27	32,42	26,00
(222j)	121,80 123,00 149,01	= R_1	32,53 11,08	= R_3	52,95	146,17	124,00	136,51	26,97	32,14	25,92
(222k)	---	---	29,70 11,08	= R_3	52,55	122,89	122,79	136,18	32,09	32,50	25,90

Tab. 32 ^{13}C -Werte der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte der Anthracenderivate (CDCl_2)

5.5.2.2 Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

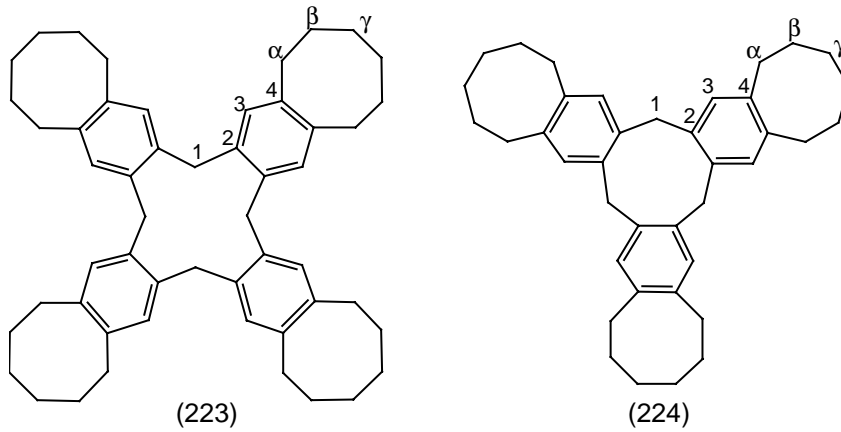


Abb. 152 ^{13}C -Numerierung der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	C^1	C^2	C^3	C^4	C^α	C^β	C^γ
(223)	30,76	134,66	128,59	137,33	30,09	32,37	27,51
(224)	31,48	134,28	128,64	137,83	29,89	32,29	26,32

Tab. 33 ^{13}C -Werte der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl_3)

5.5.2.3 Decarbonylierte Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

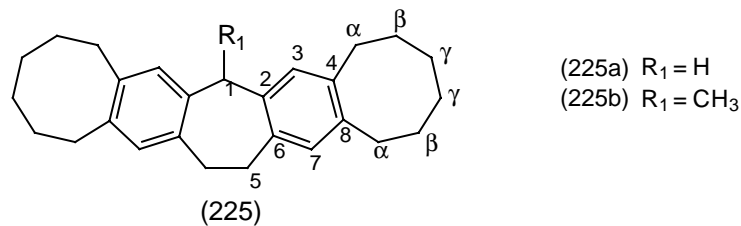


Abb. 153 ^{13}C -Numerierung der Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate

	R_1	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{2/6}$	$\text{C}^{3/7}$	$\text{C}^{4/8}$	C^α	C^β	C^γ
(225a)	---	28,93	137,16	127,93	136,81	30,95	33,05	26,17
		38,32	139,40	128,55	136,92	31,17		
(225b)	23,64	32,30	138,88	128,93	137,18	31,53	33,21	25,98
		44,38	141,16	130,75	138,73	31,76		

Tab. 34 ^{13}C -NMR-Werte der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte der Cycloheptenderivate (CDCl_3)

5.5.3 IR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte

Die einzigen starken Banden in den IR-Spektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte sind die C-H-Valenzschwingungen der Cyclooctenreste und der Substituenten zwischen 2840 - 2980 cm^{-1} . Schwächere Banden liefern die C-H-Valenzschwingungen der Aromaten zwischen 2990 - 3080 cm^{-1} sowie die C=C-Valenzschwingung der Aromaten zwischen 1625 - 1655 cm^{-1} . Banden für die aromatischen Ringschwingungen finden sich zwischen 1595 - 1620 cm^{-1} und 1485 - 1500 cm^{-1} . Im Fingerprintbereich liegen die Banden der aliphatischen C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1440 - 1455 cm^{-1} und 1365 - 1390 cm^{-1} . Diese sind allerdings nicht eindeutig zuzuordnen, ebenso wie die Banden der aromatischen C-H-Deformationsschwingungen, zu finden zwischen 700 - 905 cm^{-1} .

5.5.4 Massenspektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte

	M ⁺		
(222a)	344 (100%)	FD-Spektrum	
(222b)	372 (17,7%)	357 (100%) = M ⁺ - CH ₃	342 (5,7%) = M ⁺ - 2 CH ₃
(222c)	400 (100%)	FD-Spektrum	
(222f)	400 (2,6%)	385 (100%) = M ⁺ - CH ₃	370 (22,5%) = M ⁺ - 2 CH ₃
(222i)	398 (100%)	FD-Spektrum	
(222j)	448 (25,0%)	419 (56,6%) = M ⁺ - C ₂ H ₅	390 (15,7%) = M ⁺ - 2 C ₂ H ₅
(222k)	557 (100%)	FD-Spektrum	
(222d)	386 (100%)	FD-Spektrum	
(222e)	386 (5,7%)	371 (100%) = M ⁺ - CH ₃	356 (14,1%) = M ⁺ - 2 CH ₃
(222g)	256 (100%)	341 (34,5%) = M - CH ₃	
(223)	688 (100%)	FD-Spektrum	
(224)	516 (100%)	344 (72,3%) = M ⁺ - 6 CH ₂ - Benzyl	
(225a)	358 (100%)	FD-Spektrum	
(225b)	372 (100%)	FD-Spektrum	

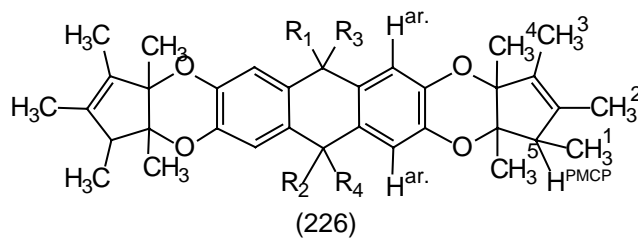
Tab. 35 Massenspektren der decarbonylierten Cyclooctin-Addukte

5.6 Spektroskopische Untersuchung der PMCP-Addukte

5.6.1 ^1H -NMR-Spektren der PMCP-Addukte

Durch die Vielzahl der Signale im Aliphatenbereich sind die Spektren der PMCP-Addukte schwierig zu interpretieren. Dies wird auch noch durch das Vorliegen von Isomeren erschwert. Das einzelne Proton des PMCP-Restes liegt zwischen 1,6 und 1,79 ppm. Die damit koppelnde Methylgruppe gibt Signale zwischen 0,94 und 1,01 ppm. Die restlichen vier Methylgruppen sind zwischen 1,18 bis 1,61 ppm. Die aromatischen Protonen liegen bei 6,52 bis 6,74 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich der Werte mit denen aus der Arbeit von Etzel¹²⁹.

5.6.1.1 PMCP-Addukte der Anthracenderivate



- (226a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
 (226b) $R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (226c) $R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = R_4 = H$
 (226d) $R_1 = C_2H_5, R_2 = CH_3, R_3 = R_4 = H$
 (226e) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$
 (226f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$
 (226i) $R_1, R_2 = (CH_2)_2, R_3 = R_4 = CH_3$
 (226j) $R_1, R_2 = C_6H_4, R_3 = R_4 = C_2H_5$
 (226k) $R_1, R_2 = C_6H_2(OH)_2, R_3 = R_4 = C_2H_5$

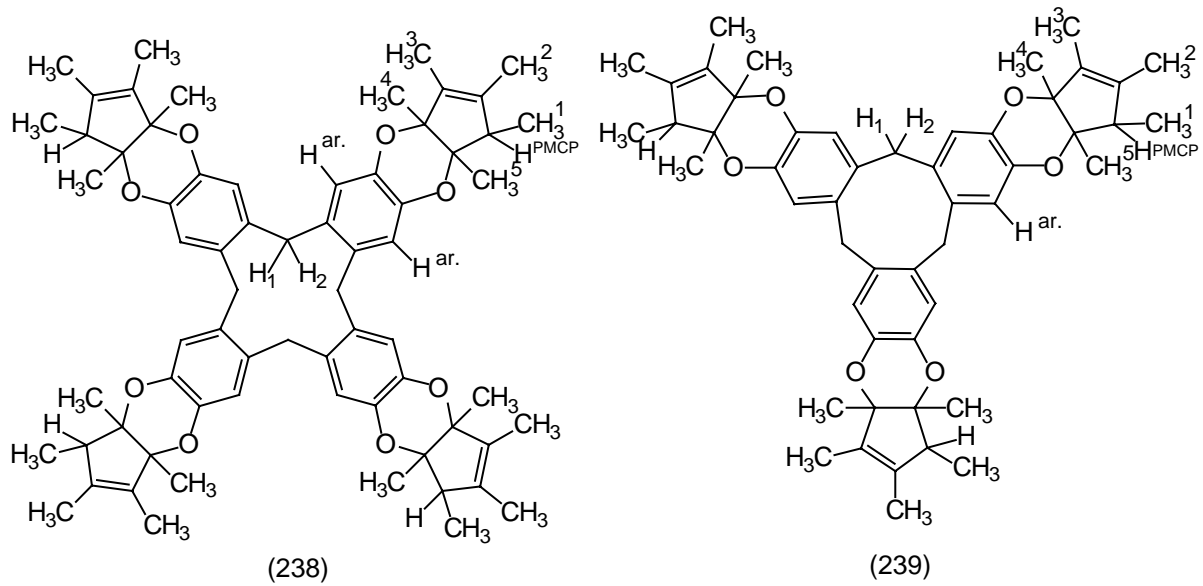
Abb. 154 1H -Numerierung der PMCP-Addukte der Anthracenderivate

	R_1	R_2	R_3	R_4	$H^{ar.}$	H^{PMCP}	H^1	H^2-H^5
(226a)	3,65 s, 4H	= R_1	= R_1	= R_1	6,69 s, 4H	2,65 q, 2H $J = 7,4$ Hz	0,98 d, 6H $J = 7,4$ Hz	1,26 s, 6H 1,30 s, 6H 1,58 s, 6H 1,59 s, 6H
(226b)	1,28 d, 6H $J = 7,9$ Hz	= R_1	3,78 q, 2H $J = 7,0$ Hz	= R_3	6,72 s, 4H	2,69 q, 2H $J = 6,9$ Hz	0,99 d, 6H $J = 8,3$ Hz	1,24 s, 6H 1,40 s, 6H 1,56 s, 6H 1,58 s, 6H
(226c)	1,94 m, 4H 0,79 m, 6H	= R_1	3,64 t, 2H $J = 5,2$ Hz	= R_3	6,69 s, 4H	2,67 q, 2H $J = 7,6$ Hz	1,00 d, 6H $J = 7,7$ Hz	1,29 s, 6H 1,32 s, 6H 1,56 s, 6H 1,59 s, 6H
(226d)	1,32 m, 4H 0,87 t, 6H $J = 7,1$ Hz	1,25 d, 3H $J = 7,6$ Hz	3,49 t, 1H $J = 7,1$ Hz	3,75 q, 1H $J = 7,3$ Hz	6,68 s, 2H 6,84 s, 2H	2,64 m, 2H	0,99 d, 6H $J = 6,4$ Hz	1,34 s, 6H 1,41 s, 6H 1,52 s, 6H 1,60 s, 6H
(226e)	1,41 s, 3H	1,32 d, 3H $J = 8,2$ Hz	1,26 s, 3H	3,85 q, 1H $J = 7,3$ Hz	6,68 s, 2H 6,94 s, 2H	2,70 m, 2H	1,02 d, 6H $J = 7,3$ Hz	1,30 s, 6H 1,46 s, 6H 1,55 s, 6H 1,60 s, 6H
(226f)	1,50 s, 6H	= R_1	1,53 s, 6H	= R_3	6,85 s, 4H	2,73 q, 2H $J = 7,6$ Hz	1,01 d, 6H $J = 7,3$ Hz	1,29 s, 6H 1,33 s, 6H 1,58 s, 6H 1,60 s, 6H
(226i)	1,59 s, 4H	= R_1	1,74 s, 6H	= R_3	6,68 s, 4H	2,64 m, 2H	0,98 d, 6H $J = 7,8$ Hz	1,28 s, 6H 1,31 s, 6H 1,48 s, 6H 1,51 s, 6H
(226j)	6,94 s, 2H 7,26 s, 2H	= R_1	2,78 q, 4H $J = 7,3$ Hz 1,61 t, 6H $J = 7,3$ Hz	= R_3	6,74 s, 4H	2,60 m, 2H	0,94 d, 6H $J = 8,8$ Hz	1,18 s, 6H 1,25 s, 6H 1,51 s, 6H 1,54 s, 6H
(226k)	---	---	2,66 m, ** 1,57 m, 6H	= R_3	6,71 s, 4H	2,66 m **	0,95 d, 9H $J = 7,8$ Hz	1,19 s, 9H 1,24 s, 9H 1,51 s, 9H 1,53 s, 9H

*: teilweise von H^3 überlagert; **: fallen zusammen, keine Unterscheidung möglich insgesamt 7H

Tab. 36 1H -NMR-Werte der PMCP-Addukte der Anthracenderivate ($CDCl_3$)

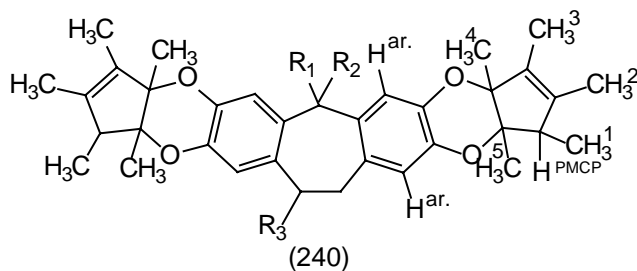
5.6.1.2 PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

Abb. 155 ¹H-Numerierung der PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	H ¹	H ²	H ^{ar.}	H ^{PMCP}	H ¹	H ² -H ⁵
(238)	2,42 s, 8H	= R ₁	6,52 s, 8H	2,69 m, 4H	1,01 d, 12H J = 6,8 Hz	1,27 s, 12H 1,31 s, 12H 1,41 s, 12H 1,60 s, 12H
(239)	4,45 d, 3H J=13,7 Hz	3,41 d, 3H J=13,1 Hz	6,77 s, 6H	2,67 q, 3H J = 5,9 Hz	0,96 d, 9H J = 7,3	1,20 s, 9H 1,28 s, 9H 1,55 s, 9H 1,58 s, 9H

Tab. 37 ¹H-NMR-Werte der PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl₃)

5.6.1.3 PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate



(240a) $R_1 = R_2 = R_3 = H$
 (240b) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$

Abb. 156 1H -Numerierung der PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate

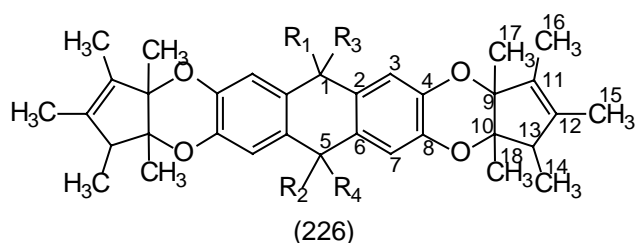
	R_1	R_2	R_3	$H^{ar.}$	H^{PMCP}	H^1	H^2-H^5
(240a)	3,87 s, 2H	= R_1	2,93 s, 4H	6,52 s, 2H 6,58 s, 2H	2,63 q, 2H J = 6,4 Hz	0,98 d, 6H J = 7,3 Hz	1,24 s, 6H 1,28 s, 6H 1,55 s, 6H 1,61 s, 6H
(240b)	1,59 d, 3H J = 7,2 Hz	4,19 m, 1H	2,99 s, 4H	6,52 s, 2H 6,64 s, 2H	2,65 q, 2H J = 7,4 Hz	0,98 d, 6H J = 7,3 Hz	1,23 s, 6H 1,28 s, 6H 1,41 s, 6H 1,56 s, 6H

Tab. 38 1H -NMR-Werte der PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate ($CDCl_3$)

5.6.2 ^{13}C -NMR-Spektren der PMCP-Addukte

Die ^{13}C -Spektren der PMCP-Addukte sind wegen der großen Anzahl der Peaks schwierig zu interpretieren. Die Methylgruppen liegen im Bereich von 9 bis 26 ppm. Zwischen 84 und 87 ppm sind die Signale der gelösten Doppelbindung des PMCP. Die quartären Kohlenstoffatome der Aromaten sind zwischen 131 und 141 ppm, die tertiären Kohlenstoffatome zwischen 109 und 117 ppm. Zum Bestimmen der einzelnen Peaks wurden diese mit den Ergebnissen von Etzel¹²⁹ verglichen.

5.6.2.1 PMCP-Addukte der Anthracenderivate



- (226a) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (226b) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (226c) $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (226d) $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = R_4 = \text{H}$
 (226e) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}$
 (226f) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (226i) $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_2, R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
 (226j) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_4, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (226k) $R_1, R_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2, R_3 = R_4 = \text{C}_2\text{H}_5$

Abb. 157 ^{13}C -Numerierung der PMCP-Addukte der Anthracenderivate

	R_1	R_2	R_3	R_4	$\text{C}^{1/5}$	$\text{C}^{2/6}$	$\text{C}^{3/7}$	$\text{C}^{4/8}$	$\text{C}^{9/10}$	$\text{C}^{11/12}$	C^{13}	C^{14-18}
(226a)	---	---	---	---	34,63	137,60	114,83	140,44	84,79 86,21	128,39 132,54	50,64	9,18/12,55 12,98/17,64 21,71
(226b)	26,93	= R_1	---	---	37,25	134,28	113,88	140,71	84,43 86,44	132,63 133,11	50,10	9,28/12,55 17,78/19,60 21,26
(226c)	25,43 9,34	= R_1	---	---	42,88	137,87	114,32	140,39	86,25 86,92	131,79 132,56	50,47	10,23/12,48 12,87/17,77 21,93
(226d)	28,38 9,27	26,93	---	---	33,45 48,36	137,43 137,79	112,32 115,43	140,30	84,97 85,81	133,04 133,88	50,16	12,56/13,17 15,43/17,72 22,01
(226e)	30,10	26,94	30,35	---	35,37 37,38	136,67 137,60	113,13 114,67	140,46 140,54	84,39 85,83	132,11 132,65	50,35	9,24/12,56 12,74/17,65 21,58
(226f)	35,20	= R_1	= R_1	= R_1	36,61	137,69	113,58	140,84	84,64 86,15	132,72 135,26	50,24	9,23/12,44 12,73/17,80 21,45
(226i)	40,68	= R_1	18,63	= R_3	36,73	137,34	109,16	139,64	83,96 85,67	132,60 132,89	50,26	9,36/12,58 12,88/17,77 21,42
(226j)	121,47 123,86 141,05	= R_1	26,92 10,92	= R_3	52,33	132,62	111,24	138,57	84,29 85,89	137,38 138,22	50,32	9,15/12,43 17,53/20,09 21,58
(226k)	---	---	26,94 10,92	= R_3	51,71	132,70	110,93	137,33	84,14 85,77	137,97 138,33	50,27	9,24/12,53 17,62/20,24 21,66

Tab. 39 ^{13}C -NMR-Werte der PMCP-Addukte der Anthracenderivate (CDCl_3)

5.6.2.2 PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

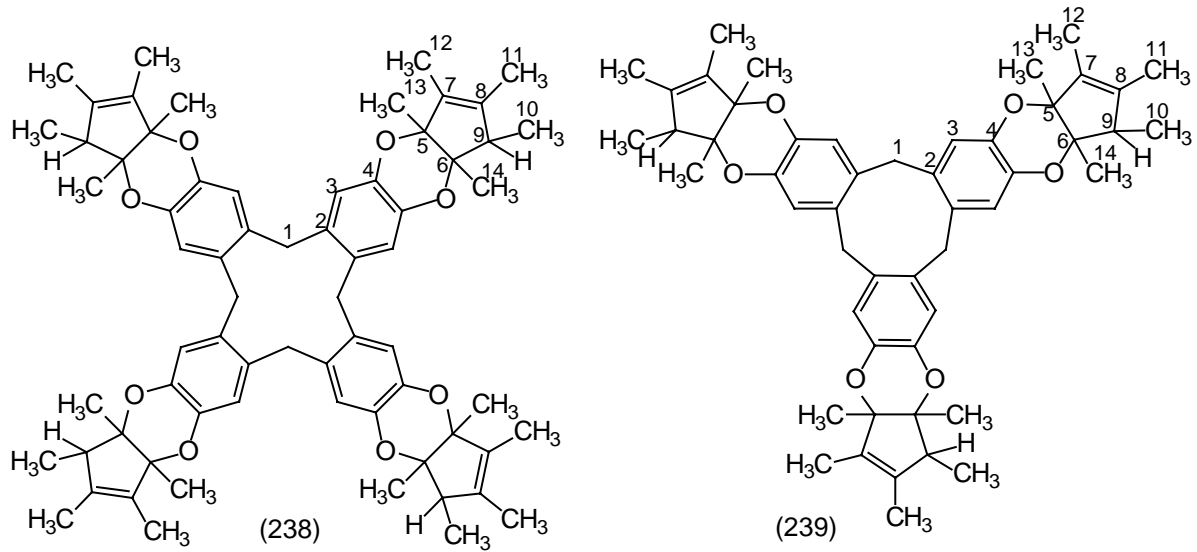


Abb. 158 ^{13}C -Numerierung der PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens

	C ¹	C ₂	C ³	C ⁴	C ^{5/6}	C ^{7/8}	C ⁹	C ^{10/11}
(238)	34,12	137,68	117,95	140,62	84,58 86,08	132,00 132,65	50,05	9,32/12,50 17,83/21,50 22,82
(239)	35,99	137,77	117,57	141,00	84,01 85,43	131,68 132,25	48,91	9,59/12,39 17,78/20,40 22,94

Tab. 40 ^{13}C -NMR-Werte der PMCP-Addukte des Cyclododecens und Cyclononens (CDCl_3)

5.6.2.3 PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate

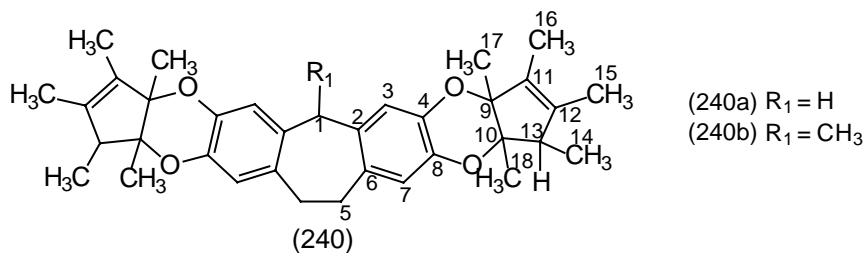


Abb. 159 ^1H -Numerierung der PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate

	R ₁	C ^{1/5}	C ^{2/6}	C ^{3/7}	C ^{4/8}	C ^{9/10}	C ^{11/12}	C ¹³	C ¹⁴ -C ¹⁸
(240a)	---	32,11 39,55	137,4 137,55	116,47 117,14	140,39 140,72	85,97 84,50	131,04 132,56	50,37	9,21/12,55 12,83/17,64 21,58
(240b)	26,94	32,30 32,70	131,53 137,60	114,57 117,38	140,22 140,54	84,27 85,77	132,65 132,73	50,21	9,31/12,56 12,74/17,65 21,58

Tab. 41 ^{13}C -NMR-Werte der PMCP-Addukte der Cycloheptenderivate (CDCl_3)

5.6.3 IR-Spektren der PMCP-Addukte

Die IR-Spektren entsprechen den Erwartungen. Ausgeprägte Banden findet man zwischen 2850 und 2980 cm^{-1} für C-H-Alkylvalenzschwingungen, sowie zwischen 1430 bis 1465 cm^{-1} und 1340 bis 1380 cm^{-1} für Alkyldelationsschwingungen. Charakteristische Banden findet man auch für die Valenzschwingung der Ether zwischen 1250 bis 1280 cm^{-1} und 1040 bis 1075 cm^{-1} . Da in diesem Bereich aber eine große Anzahl von Peaks erscheinen, ist die Zuordnung ungenau.

5.6.4 Massenspektren der PMCP-Addukte

Die mittels des EI-Verfahrens aufgenommenen Massenspektren zerfallen durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von PMCP. Teilweise geht diese Reaktion so schnell, daß das PMCP als Basispeak erscheint.

	M ⁺				
(226a)	512 (100%)				FD
(226b)	540 (100%)				FD
(226c)	568 (100%)				FD
(226d)	554 (100%)				FD
(226e)	554 (7,8%)	284 (2,6%) - 2 PMCP + 2 H	136 (100%) PMCP		
(226f)	568 (100%)				FD
(226i)	566 (52,9%)	432 (11,8%) - PMCP + 2 H	296 (35,1%) - 2 PMCP + 2 H	136 (100%) PMCP	
(226j)	642 (100%)				FD
(226k)	808 (100%)				FD
(238)	1025 (11,5%)	891 (100%) - PMCP + 2 H	755 (24,8%) - 2 PMCP + 4 H	488 (70,4%) - 4 PMCP + 8 H	
(239)	769 (100%)	366 (18,6%) - 3 PMCP + 6 H	136 (13,0%) PMCP		
(240a)	526 (100%)				FD
(240b)	540 (100%)	405 (21,5%) - PMCP + H	136 (31,4%) PMCP		

Tab. 42 Massenspektren der PMCP-Addukte

5.7 Spektroskopische Untersuchung der Triphenylmethan-Derivate

Das Trichinon (179) ließ sich nicht sauber darstellen und ergab keine brauchbaren NMR-Spektren. Dagegen ergab die Umsetzung von (179) mit Cyclooctin (7) ein sauberes Addukt (216), das sich spektroskopisch eindeutig nachweisen ließ. Ebenso ergab die anschließende Decarboxylierung zu (217) ein sauberes Produkt.

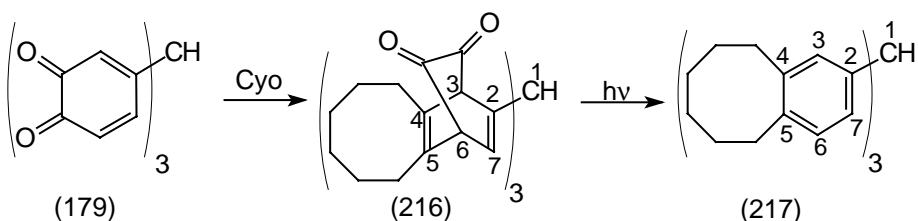


Abb. 160 Struktur der Triphenyl-methan-derivate

Cyclooctin-Addukt (216)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,39 ppm, m, 12 H ($\gamma\text{-H}$); 1,60 ppm, m, 12 H ($\beta\text{-H}$); 2,45 ppm, m, 12 H ($\alpha\text{-H}$); 3,85 ppm, s, 6 H (Brückenköpfe); 4,18 ppm, s, 1 H (Methylenproton); 6,03 ppm, s, 3 H (olefinische H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

25,72/25,87 ppm (C^β); 28,19/28,28 ppm (C^α); 30,51/30,66 ppm (C^γ); 52,53 ppm (C-1); 56,82/60,64 ppm (C-3 , C-6); 126,27 ppm (C-7); 136,03/137,33 ppm (C-4 , C-5); 140,90 ppm (C-7); 180,22/180,63 ppm (C=O)

Massenspektrum: ber.: 658,8 g/mol; gef.: 490,3, M^{+} - 6 CO

Decarboxyliertes Cyclooctin-Addukt (217)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,26 ppm, m, 12 H ($\gamma\text{-H}$); 1,62 ppm, m, 12 H ($\beta\text{-H}$); 2,68 ppm, m, 12 H ($\alpha\text{-H}$); 5,38 ppm, s, 1 H (Methylenproton); 6,84 ppm, s, 6 H (aromatische H); 6,96 ppm, s, 3 H (aromatische H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

25,87/26,06 ppm (C^γ); 31,97/32,21/32,35/32,38 ppm (C^α , C^β); 55,86 ppm (C-1); 127,15/128,74/130,16 ppm (C-3 , C-6 , C-7); 138,83/140,84/142,45 ppm (C-2 , C-4 , C-5)

Massenspektrum: ber.: 490,3 g/mol; gef.: 490,3 M^{+}

5.8 Spektroskopische Untersuchung des Cyclopentadien-Adduktes

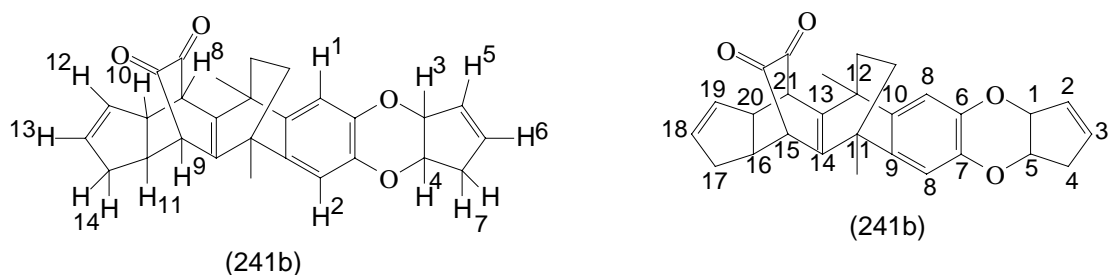


Abb. 161 Struktur des Cyclopentadien-Adduktes mit H- und C-Numerierung

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):$

6,61/6,64 ppm, 2 H, (H^1 , H^2); 5,93/6,04 ppm, 4 H, (H^5 , H^6 , H^{12} , H^{13}); 4,95 ppm, 1 H, (H^3); 4,63 ppm, 1 H, (H^4); 3,73/3,74 ppm, 2 H, (H^8 , H^9); 3,26 ppm, 1 H, (H^{10}); 2,76 ppm: 1 H, (H^{11}); 2,56/2,63 ppm, 4 H, (H^7 , H^{14}); 1,61 ppm, 4 H, (Methylenbrücke); 1,54 ppm, 6 H, (Methylgruppen) (eine Kopplung der Protonen ist nicht zu bestimmen. Eindeutig als Singulett zu erkennen sind H^1 , H^2 sowie die Methylenbrücke und die Methylgruppen).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):$

24,91 ppm (Methylgruppen); 29,95/30,31/31,82 ppm (C-4, 16, 17); 38,60 ppm (C-11, 12); 40,16/40,54/41,33/44,06 (Methylenbrücke, C-15, 20, 21); 80,21/88,93 ppm (C-1, 5); 114,43/114,52 ppm (C-8); 128,58/129,17 /129,28/131,43/131,56/132,01/132,83/133,08 ppm (C-2, 3, 9, 10, 13, 14, 18, 19); 142,91/143,36 ppm (C-6, 7), 199,16 (C=O)

(im Spektrum sind noch weitere Peaks im Bereich von 40 - 45 ppm und 130 - 135 ppm mit deutlich geringerer Intensität zu erkennen)

Massenspektrum:

außer dem Molekülpeak bei 426,2 (89,82%) ist auch ein Peak bei 360,2 (1,8%) zu sehen der dem Mono-Addukt zugeordnet werden kann. Diese Verunreinigung führt dazu, daß sich die NMR-Spektren nicht eindeutiger bestimmen lassen.

5.9 Spektroskopische Untersuchung des β -Methoxy-styrol-Adduktes

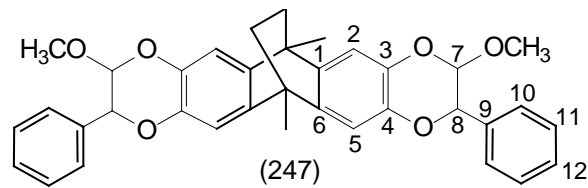


Abb. 162 Struktur des β -Methoxy-styrol-Adduktes

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,23 ppm, s, 6 H, (CH_3); 1,57 ppm, s, 4 H, ($-(\text{CH}_2)_2$ -Brücke); 3,48 ppm, s, 6 H, 4,93 ppm, m, 4 H (Protonen an c-7, 8) (keine Kopplung erkennbar); (Methoxygruppen); 6,92 ppm, s, 4 H, (arom. H aus dem Chinon); 7,31-7,47 ppm, 10 H, Phenylreste

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

18,55 ppm (Methylgruppen); 36,02 ppm (Ethylenbrücke); 49,88 ppm (Brückenköpfe des Chinons); 55,54 ppm (Methoxygruppe); 91,93 ppm (C^8); 109,71/110,09/110,16 ppm (C^2 , C^5 , C^7); 127,06/127,29/128,36/128,53/128,84 ppm (C^1 , C^6 , C^{10} , C^{11} , C^{12}); 138,39/140,28/140,61 ppm (C^3 , C^4 , C^9)

IR-Spektrum (KBr):

3020 ($=\text{C-H-V.}$); 2950, 2880 ($\text{CH}_3\text{-V.}$); 2929, 2850 ($\text{CH}_2\text{-V.}$); 2820 ($\text{O-CH}_3\text{-V.}$); 1620 (C=C-V.); 1595, 1500 (Ringschw.); 1355 ($\text{CH}_3\text{-D.}$); 1235, 1045 (C-O-C-V.); 870, 825, 755 ($=\text{C-H-D.}$)

Massenspektrum:

ber.: 562,7 g/mol; gef: 562 (FD-Spektrum)

5.10 Spektroskopische Untersuchung des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion-Adduktes

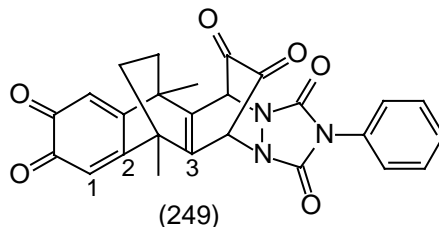


Abb. 163 Struktur des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion-Adduktes

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,44 ppm, s, 6 H, (Methylgruppen); 1,61 ppm, s, 4 H, (Methylengruppen); 4,98 ppm, s, 2 H, (Brückenkopfprotonen); 7,03 ppm, s, 2 H, (olefinische H des Chinons); 7,2-7,7 ppm, 5 H, Phenylrest

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

194,5 ppm (C=O in Ketobrücke); 179,4 ppm (chinoides C=O); 118,6/125,1/129,0/134,4 ppm (Phenylrest); 157,0 ppm (C=O des Triazolins); 155,5 ppm (C_2); 130,5 ppm (C_3); 119,0 ppm (C_1); 60,0 ppm (Brückenkopf der Diketobrücke); 40,6 ppm (Brückenkopf in 9,10-Stellung); 32,6 ppm (CH_2 -Gruppen); 16,5 ppm (CH_3 -Gruppen)

Massenspektrum:

ber. ($\text{C}_{36}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$): 469,5 g/mol; gef.: 469 ($\text{M}^{+\bullet}$, 23%); 441 ($\text{M}^{+\bullet}-\text{CO}$, 3%); 413 ($\text{M}^{+\bullet}-2 \text{CO}$, 57%); 294 ($\text{M}^{+\bullet}$ -Triazolin, 100%)

5.11 Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes mit ortho-Phenylen-diamin

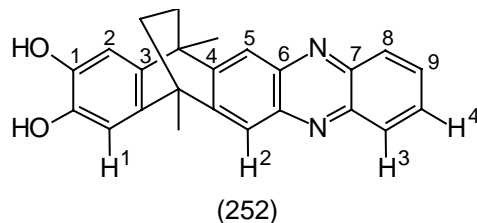


Abb. 164 Struktur des Reaktionsproduktes mit ortho-Phenylen-diamin

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

8,73 ppm, s, 2 H (OH-Protonen) 8,18 ppm, s, 2 H (H-4); 7,88 ppm, s, 4 H (H-2, 3); 6,76 ppm, s, 2 H (H-1); 1,94 ppm, s, 6 H (Methylgruppen); 1,66 ppm, s, 4 H (Methylengruppen)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

150,97 ppm (C-6); 143,04 ppm (C-7); 142,26 ppm (C-1); 142,19 ppm (C-4); 135,06 ppm (C-3); 130,03 ppm (C-8); 128,99 ppm (C-9); 118,24 ppm (C-5); 109,48 ppm (C-2); 40,8 ppm (Methylengruppen); 34,84 ppm (Brückenkopf-C); 18,40 ppm (Methylgruppen)

IR-Spektrum (KBr):

3380 cm^{-1} (O-H-Val.); 3030 cm^{-1} (=C-Val.); 2940, 2910, 2830 cm^{-1} (CH_2 -, CH_3 -Val.); 1640 cm^{-1} (C=C-Val.); 1590, 1490 cm^{-1} (Ringschw.); 1420, 1365 cm^{-1} (CH_2 -, CH_3 -Def.); 820, 750 cm^{-1} (=C-H-Def.)

Massenspektrum: ber. ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$): 368,4 g/mol; gef.: 368,6 (FD-Spektrum)

6 Experimenteller Teil

6.1 Anthracenderivate

6.1.1 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a)

6.1.1.1 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan⁶⁵ (102)

Zu einer gut gerührten und gekühlten Mischung aus 48,3 g (0,35 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 350 ml 70%iger H₂SO₄ tropft man innerhalb von 30 min 15,4 g (0,35 mol) frisch destillierten Acetaldehyd (101) als 10%ige wäßr. Lsg. (insg. 154 ml) zu. Es wird noch 30 min unter Köhlen gerührt. Danach wird die hellviolett gefärbte zähe Mischung auf Eis gegossen und so lange gerührt, bis sich ein weißer Niederschlag abscheidet. Dieser wird abgesaugt, mit NaHCO₃-Lsg. und H₂O säurefrei gewaschen, in 90%igem EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: weiße Kristalle
Smp.: 76°C (Lit.⁶⁵: 77°C)

Ausbeute: 91 g (0,3 mol) = 86% d.Th. (Lit.⁶⁵: 85% d.Th.)

6.1.1.2 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethyl-anthracen (103)

a.²

Zu einer Lsg. von 18 g (60 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) in 80 ml Acetanhydrid gibt man unter kräftigem Rühren 0,1 ml 70%ige HClO₄, läßt 30 min rühren, gibt nochmals 0,1 ml 70%ige HClO₄ zu und rührt weitere 30 min. Dann wird die zähe violette Mischung mit Eis gekühlt und das Produkt durch langsames Zutropfen von 100 ml 70%igem EtOH ausgefällt. Es wird noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit kaltem EtOH gewaschen, aus CHCl₃ umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbliches Pulver
Smp.: 342°C (Lit.⁶⁶: >340°C)

Ausbeute: 14,84 g (46 mmol) = 82% d.Th. (Lit.²: 74% d.Th.)

b.

Zu einer gut gerührten und gekühlten Mischung aus 27,6 g (0,2 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 250 ml 70%iger H₂SO₄ tropft man innerhalb von 30 min 8,8 g (0,2 mol) frisch destillierten Acetaldehyd (101) als 15%ige wäßr. Lsg. zu. Es wird noch 120 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die violett gefärbte Mischung auf Eis gegossen, wobei

sich das Produkt abscheidet. Dieses wird abfiltriert, mit H₂O säurefrei gewaschen, mit heißem EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbliches Pulver
Smp.: 341°C (Lit.⁶⁶: >340°C)

Ausbeute: 11,55 g (35 mmol) = 35,4% d.Th.

6.1.1.3 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9,10)² (104)

Ein Gemisch von 20 g (61,3 mmol) feinpulverisiertem 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethyl-anthracen (103), 100 g (0,38 mol) Na₂Cr₂O₇ und 1 l Essigsäure werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert, mit wenig kalter Essigsäure gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbes Kristallpulver
Smp.: 345°C (Lit.²: 345°C)

Ausbeute: 18,51 g (56,4 mmol) = 92% d.Th. (Lit.²: 90% d.Th.)

6.1.1.4 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen^{67,68} (105)

50 g Zinkstaub werden einige min in einer wäßr. Lsg. von 0,2 g CuSO₄ stehen gelassen. Dann wird die Flüssigkeit abdekantiert und das aktivierte Zink mit 800 ml 2n NaOH, 200 ml Toluol und 25 g (83,9 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthrachinon-(9,10) (104) versetzt. Die Mischung wird 72 h unter mäßigem Rückfluß erhitzt, bis die wäßr. Phase sich hellgelb und die Toluolphase grün gefärbt hat. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Toluol, verdünnter HCl und H₂O gewaschen. Er wird in Nitrobenzol umkristallisiert, mit niedrigsiedendem PE gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Kristallpulver
Smp.: 376°C (Lit.⁶⁷: 376°C)

Ausbeute: 22,4 g (75,1 mmol) = 98,7% d.Th.

6.1.1.5 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106)

a.⁶⁹

14,9 g (50 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) werden unter Stickstoffatmosphäre in 250 ml fl. Ammoniak suspendiert. Dann werden innerhalb von 30 min 2,3 g (100 mmol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben, wobei sich die Mischung zunächst dunkelblau, im Laufe der

Zugabe orange-braun färbt. Es wird noch 30 min gerührt, dann werden 45 ml abs. MeOH zugetropft. Der Ammoniak wird entfernt, der entstandene Feststoff mit kaltem EtOH und H₂O gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Kristalle
Smp.: 231°C (Lit.⁶⁷: 230-250°C, je nach Heizrate)

Ausbeute: 13,76 g (45,8 mmol) = 91,7% d.Th. (Lit.⁶⁷: 35% d.Th.)

b.⁶⁷

Zu einer Suspension aus 7,5 g (25 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) in 250 ml fl. Ammoniak werden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 30 min 0,35 g (50 mmol) Lithium in kleinen Stücken zugegeben. Dabei färbt sich die Mischung zunächst dunkelblau, im Laufe der Zugabe orange-braun. Es wird weitere 30 min gerührt. Anschließend werden 45 ml abs. MeOH zugetropft. Der Ammoniak wird entfernt, der entstandene Feststoff mit kaltem EtOH und H₂O gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Kristalle
Smp.: 232°C (Lit.⁶⁷: 230-250°C, je nach Heizrate)

Ausbeute: 2,2 g (7,3 mmol) = 29,3% d.Th. (Lit.⁶⁷: 35% d.Th.)

6.1.1.6 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (108)

Unter Stickstoffatmosphäre werden 2 g (6,67 mol) 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (106) in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wird auf -15°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren 3,5 ml (9,38 g; 37,45 mmol) BBr₃ zugegeben, worauf sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird über Nacht gerührt. Dann wird die inzwischen gelbe Mischung mit der dreifachen Menge H₂O versetzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 338°C

Ausbeute: 1,5 g (6,1 mmol) = 92% d.Th.

EA (C ₁₄ H ₁₂ O ₄ ; 244,2 g/mol):	ber.:	C: 68,85%,	H: 4,95%,	O: 26,20%
	gef.:	C: 68,47%,	H: 4,97%	

6.1.1.7 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen (107)

2 g (6,7 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und auf -15°C gekühlt. Dann werden unter Stickstoffatmosphäre 3 ml (7,93 g; 31,6 mmol) BBr_3 zugegeben, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird über Nacht gerührt, danach mit dem dreifachen Vol. H_2O versetzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H_2O und CHCl_3 gewaschen, in Dioxan umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: grünliches Pulver
Smp.: 348°C u.Zers. (Lit.²: $325\text{-}335^\circ\text{C}$ u.Zers.)

Ausbeute: 1,44 g (5,9 mmol) = 88,9% d.Th. (keine Literaturangabe)

6.1.1.8 3,7-Dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6a)

a.

244,3 mg (1 mmol) 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (108) werden in 40 ml abs. Ether gelöst; 540,9 mg (2,2 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und weitere 3 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: graubraunes Pulver
Smp.: bis 360°C kein Schmelzen

Ausbeute: 116,3 mg (0,5 mmol) = 48,4% d.Th.

b.

0,2422 g (1 mmol) 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracen (107) werden in einer Mischung aus 10 ml abs. Ether und 10 ml abs. DME gelöst; 0,27 g (1,1 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und weitere 3,5 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird die Mischung i.Vac. auf 5 ml eingengt, mit 40 ml abs. Ether versetzt und wieder auf -18°C gekühlt. Nach 1 h wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: graubraunes Pulver
Smp.: bis 360°C kein Schmelzen

Ausbeute: 47 mg (0,2 mmol) = 19,6% d.Th.

6.1.2 3,7-Dihydroxy-9,10-dimethyl-anthrachinon-(2,6) (6b)

6.1.2.1 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Suspension von 16,3 g (50 mmol) 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) in 250 ml fl. Ammoniak innerhalb von 30 min 2,3 g (0,1 mol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben, wobei sich die Mischung zunächst blau, im Verlauf der Reaktion dann rotbraun färbt. Es wird weitere 30 min gerührt. Danach werden 30 ml abs. MeOH bis zur Entfärbung zugetropft. Der Ammoniak wird entfernt, der feste Rückstand mit kaltem EtOH und H₂O gewaschen, in MeOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloser Feststoff
Smp.: 197°C (Lit.¹³⁵: 197-198°C)

Ausbeute: 12,44 g (37,9 mmol) = 75,9% d.Th.

6.1.2.2 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (115)

3 g (9,2 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (113) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Unter Schutzgas und kräftigem Rühren werden bei -15°C 3,5 g (9,21 g; 36,8 mmol) BBr₃ zugegeben, worauf sich die Mischung violett färbt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit färbt sich die Mischung gelb. Dann wird unter Kühlen die dreifache Menge H₂O zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: leicht violettes Pulver
Smp.: 266°C

Ausbeute: 2,11 g (7,8 mmol) = 84,8% d.Th.

EA (C ₁₆ H ₁₆ O ₄ ; 272,3 g/mol):	ber.:	C: 70,58%;	H: 5,92%;	O: 23,50%
	gef.:	C: 70,45%;	H: 5,91%	

6.1.2.3 3,7-Dihydroxy-9,10-dimethyl-anthrachinon-(2,6) (6b)

a.

609 mg (2,5 mmol) TCQ (45a) werden in 50 ml abs. Ether gelöst und auf -78°C gekühlt. Dann werden unter kräftigem Rühren 306 mg (1,1 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (115) zugegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen und weitere 12 h gerührt. Die Mischung wird auf -78°C gekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rotbraunes Pulver
 Smp.: bis 350°C kein Schmelzen
 (Lit.²: ab 240°C Zers., ohne bis 300°C zu schmelzen)

Ausbeute: 0,194 g (0,725 mmol) = 64,4% d.Th.

b.²

0,27 g (1 mmol) 2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dimethyl-anthracen (114) werden in 4 ml wasser- und aminfreiem DMF gelöst; 0,265 g (1,2 mmol) DDQ (206) werden in 1,5 ml wasser- und aminfreiem DMF gelöst. Die beiden Lsgg. werden vereinigt. Nach 5 min werden 20 ml MeOH/Essigsäure (3:1) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und über H₂SO₄ getrocknet.

Produkt: orangerotes Pulver
 Smp.: ab 280°C Zers., ohne bis 350°C zu schmelzen
 (Lit.²: ab 240°C Zers., ohne bis 300°C zu schmelzen)

Ausbeute: 95,8 mg (0,36 mmol) = 35,7% d.Th. (Lit.²: 45% d.Th.)

c.

0,27 g (1 mmol) 2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dimethyl-anthracen (114) werden in 30 ml abs. Ether gelöst; 536 mg (2,2 mmol) TCQ (45a) werden in 10 ml abs. Ether gelöst. Die beiden Lsgg. werden auf -18°C gekühlt und vereinigt. Die Mischung wird noch 5 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: orangerotes Pulver
 Smp.: bis 350°C kein Schmelzen
 (Lit.²: ab 240°C Zers., ohne bis 300°C zu schmelzen)

Ausbeute: 0,121 g (0,458 mmol) = 45,8% d.Th.

6.1.2.4 2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dimethyl-anthracen (114)

2 g (6,1 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dimethyl-anthracen (103) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren werden 3 ml (7,92 g; 31,7 mmol) BBr₃ zugegeben, worauf sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach die inzwischen gelbe Mischung mit der dreifachen Menge H₂O versetzt. Der entstandene Feststoff wird mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: grünlichgelbes Pulver
 Smp.: 326°C Zers.
 (Lit.²: Zers. ab 240°C, ohne bis 300°C zu schmelzen)

Ausbeute: 1,6 g (5,9 mmol) = 96,4% d.Th.

6.1.3 3,7-Dihydroxy-9,10-diethyl-anthrachinon-(2,6) (6c)

6.1.3.1 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan⁷⁴ (117)

Es werden 69 g (0,5 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 250 ml 70%ige H₂SO₄ gemischt und mit Eis gekühlt. Dann werden unter kräftigem Rühren 14,52 g (0,25 mol) Propionaldehyd (116) als 10%ige Lsg. zugetropft (insg. 145 ml), wobei sich die Mischung leicht violett färbt. Es wird noch 30 min gerührt und dann auf Eis gegossen. Die entstandene zähe Masse wird in Ether/CH₂Cl₂ aufgenommen, die wäßr. Phase mit Ether/CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phasen vereinigt und mit NaHCO₃-Lsg. und H₂O säurefrei gewaschen. Dann wird die org. Phase mit MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges 1,2-Dimethoxy-benzol (100) wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der entstandene Feststoff in EtOH oder PE umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Kristallpulver
 Smp.: 76-77°C (Lit.⁷⁴: 76-77°C)

Ausbeute: 59,4 g (0,19 mol) = 75,2% d.Th. (Lit.⁷⁴: 40,7% d.Th.)

6.1.3.2 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen^{2,74} (118)

18,8 g (59,5 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (117) werden unter Rühren in 100 ml Propionsäureanhydrid gelöst. Es werden 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugegeben, wobei sich die Lsg. violett färbt, und 30 min gerührt. Dann werden nochmals 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugesetzt und weitere 30 min gerührt. Unter Eiskühlung wird danach das Produkt durch Zutropfen von 100 ml 70%igem EtOH ausgefällt, noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dieser wird mit kaltem EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
 Smp.: 246°C (Lit.⁷⁴: 239-240°C)

Ausbeute: 14,65 g (41,3 mmol) = 69,6% d.Th.

6.1.3.3 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen^{69, 73} (119)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Suspension von 15,93 g (45 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) in 250 ml fl. Ammoniak innerhalb von 30 min 2,07 g (90 mmol) Natrium in kleinen Stücken gegeben, wobei sich die Mischung zunächst dunkelblau, im Laufe der Zugabe dann rotbraun färbt. Es wird noch 30 min gerührt. Dann werden 45 ml abs. MeOH zugetropft, wobei sich die Mischung entfärbt. Der Ammoniak wird entfernt, der feste Rückstand mit H₂O und kaltem EtOH gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 212°C (Lit.⁷³: 211°C)

Ausbeute: 14,18 g (39,8 mmol) = 88,5% d.Th. (Lit.⁷³:)

6.1.3.4 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (120)

2 g (5,6 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (119) werden in 150 ml abs. CH₂Cl₂ unter Rühren gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 3 ml (7,9 g; 31,2 mmol) BBr₃ zugegeben, wodurch sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Mischung eine gelbe Farbe annimmt. Dann wird das dreifache Vol. H₂O zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H₂O und abs. CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
Smp.: 266°C

Ausbeute: 1,36 g (4,5 mmol) = 80,7% d.Th.

EA (C ₁₈ H ₂₀ O ₄ ; 300,4 g/mol):	ber.:	C: 71,98%;	H: 6,71%;	O: 21,31%
	gef.:	C: 71,55%;	H: 6,90%	

6.1.3.5 3,7-Dihydroxy-9,10-diethyl-anthrachinon-(2,6) (6c)

a.

300 mg (1 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (120) werden in 40 ml abs. Ether gelöst; 540 mg (2,2 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt und vereinigt. Man läßt über Nacht bei dieser Temperatur reagieren. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: dunkelbraunes Pulver
Smp.: 220-222°C u.Zers.

Ausbeute: 126,7 mg (0,43 mmol) = 61,3% d.Th.

EA (C₁₈H₁₆O₄; 296,3 g/mol): ber.: C: 72,96%; H: 5,44%; O: 21,60%
gef.: C: 71,33%; H: 5,76%

b.

298,3 mg (1 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (121) werden in 30 ml abs. Ether gelöst; 270 mg (1,1 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden vereinigt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: dunkelbraunes Pulver
Smp.: 228-229°C u.Zers.

Ausbeute: 138,1 mg (0,47 mmol) = 46,6% d.Th.

EA (C₁₈H₁₆O₄; 296,3 g/mol): ber.: C: 72,96%; H: 5,44%; O: 21,60%
gef.: C: 72,26%; H: 6,07%

6.1.3.6 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (121)

In 100 ml abs. CH₂Cl₂ werden 2 g (5,7 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren werden 3 ml (7,9 g; 31,2 mmol) BBr₃ zugegeben, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, wobei sich die Mischung gelb färbt, und gibt dann das dreifache Vol. H₂O zu. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O und abs. CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: ockerfarbenes Pulver
Smp.: 302-304°C

Ausbeute: 1,55 g (5,2 mmol) = 92,3% d.Th.

EA (C₁₈H₁₈O₄; 298,3 g/mol): ber.: C: 72,47%; H: 6,08%; O: 21,45%
gef.: C: 72,08%; H: 6,43%

6.1.4 3,7-Dihydroxy-9-ethyl-10-methyl-anthrachinon-(2,6) (6d)

6.1.4.1 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122)

a.

12,1 g (40 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (102) werden unter Rühren in 67 ml Propionsäureanhydrid gelöst und 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugegeben, wobei sich die Mischung violett färbt. Es wird 30 min gerührt, weitere 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugesetzt und nochmals 30 min gerührt. Dann wird die Mischung mit Eis gekühlt und das Produkt durch Zutropfen von 67 ml 70%igem EtOH ausgefällt. Es wird noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 236-237°C (Lit.¹³⁶: 234-235°C)

Ausbeute: 4,95 g (14,5 mmol) = 36,3% d.Th.

b.

12,64 g (40 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-propan (117) werden unter Rühren in 67 ml Acetanhydrid gelöst und 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugegeben, woraufhin sich die Mischung violett färbt. Es wird 30 min gerührt. Dann werden nochmals 3 Tropfen 70%ige HClO₄ zugesetzt und weitere 30 min gerührt. Danach wird das Produkt durch Zutropfen von 67 ml 70%igem EtOH unter Eiskühlung ausgefällt. Es wird noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert, mit EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 236°C (Lit.¹³⁶: 234-235°C)

Ausbeute: 8,75 g (25,7 mmol) = 64,3% d.Th.

6.1.4.2 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (123)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Suspension von 11 g (32,3 mmol) 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122) in 200 ml fl. Ammoniak innerhalb von 30 min 1,56 g (68 mmol) Natrium in kleinen Stücken gegeben, wobei sich die Mischung zunächst dunkelblau färbt. Es wird noch 30 min gerührt bis die Mischung rotbraun ist. Dann werden 35 ml abs. MeOH zugetropft, wobei die Mischung eine gelbbraune Farbe annimmt. Der Ammoniak wird abdestilliert, der feste Rückstand mit kaltem EtOH und H₂O gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Kristalle
Smp.: 160°C

Ausbeute: 7,71 g (22,5 mmol) = 69,2% d.Th.

EA (C₂₁H₂₆O₄; 342,4 g/mol): ber.: C: 73,66%; H: 7,65%; O: 18,69%
gef.: C: 73,58%; H: 7,67%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

0,81 t, J = 7,3 Hz, 3 H (Ethyl-CH₃); 1,70 d, J = 6,8 Hz, 3 H (Methyl-H); 1,77 m, 2H (Ethyl-CH₂);
3,76 q, J = 6,8 Hz, 1 H (H-10); 3,92 d, J = 6,8 Hz, 1 H (H-9); 3,88/3,89 s, je 6 H (OCH₃);
6,79/6,93 s, je 2 H (arom. H)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

11,65 (Ethyl-CH₃); 17,89 (Methylgruppe), 29,10 (Ethyl-CH₂); 34,17 (C-10); 47,35 (C-9); 56,10/
56,18 (-OCH₃); 109,10/111,38 (C-1, 4, 5, 8); 132,56/133,02 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 147,14/147,22
(C-2, 3, 6, 7)

IR (KBr):

3000 (=C-H-V.); 2980, 2910 (CH₃-V.); 2530, 2860 (CH₂-V.); 2820 (O-CH₃-V.); 1630 (C=C-V.);
1600, 1500 (Ringschw.); 1460/1380 (CH₂-/CH₃-D.); 1230, 1030 (C-O-C-V.); 855, 795 (=C-H-D.)

Massenspektrum: 342, M⁺ (8,7%); 313, M⁺ - C₂H₅ (100%); 298, M⁺ - C₂H₅ - CH₃ (21%).

6.1.4.3 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (124)

3,26 g (9,5 mmol) 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (123) werden
in 250 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren werden bei -15°C 5,5 ml
(15,05 g; 60,1 mmol) BBr₃ zugegeben, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird 4 h bei
Raumtemperatur gerührt bis die Mischung gelb ist. Dann wird das dreifache Vol. H₂O
zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H₂O gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
Smp.: 239°C u.Zers.

Ausbeute: 1,65 g (5,7 mmol) = 72,7% d.Th.

EA (C₁₇H₁₈O₄; 286,3 g/mol): ber.: C: 71,31%; H: 6,34%; O: 22,35%
gef.: C: 70,98%; H: 6,00%

6.1.4.4 3,7-Dihydroxy-9-ethyl-10-methyl-anthrachinon-(2,6) (6d)

a.

303 mg (1,1 mmol) 9,10-Dihydro-9-ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (124) werden in 20 ml abs. Ether gelöst; 572 mg (2,3 mmol) TCQ (45a) werden in 7 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C abgekühlt, vereinigt und weitere 3 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunrotes Pulver
Smp.: $245-248^{\circ}\text{C}$ u.Zers. (ab 150°C Dunkelfärbung)

Ausbeute: 247,6 mg (0,87 mmol) = 82,8% d.Th.

EA ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$; 282,3 g/mol): ber.: C: 72,33%; H: 5,00%; O: 22,67%
gef.: C: 70,94%; H: 5,21%

b.

354,5 mg (1,3 mmol) 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (125) werden in 20 ml abs. Ether gelöst; 337,2 mg (1,4 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden vereinigt und 3,25 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunrotes Pulver
Smp.: $>240^{\circ}\text{C}$ u.Zers.

Ausbeute: 167 mg (0,59 mmol) = 47,4% d.Th.

EA ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$; 282,3 g/mol): ber.: C: 72,33%; H: 5,00%; O: 22,67%
gef.: C: 69,89%; H: 5,60%

6.1.4.5 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (125)

2 g (5,9 mmol) 9-Ethyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (122) werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 unter kräftigem Rühren gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre werden dann 3 ml (7,9 g; 31,2 mmol) BBr_3 zugegeben, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird noch 14 h bei Raumtemperatur gerührt, bis sich die Mischung gelb gefärbt hat. Dann wird das dreifache Vol. H_2O zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H_2O und CHCl_3 gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunes Kristallpulver
Smp.: $298-300^{\circ}\text{C}$ u.Zers.

Ausbeute: 1 g (3,5 mmol) = 59,9% d.Th.

EA (C₁₇H₁₆O₄; 284,3 g/mol): ber.: C: 71,82%; H: 5,67%; O: 22,51%
 gef.: C: 72,01%; H: 5,56%

6.1.5 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e)

6.1.5.1 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110)

Unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren werden zu einer Suspension von 12,7 g (39 mmol) 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (103) in 250 ml fl. Ammoniak innerhalb von 30 min 1,8 g (78 mmol) Natrium in kleinen Stücken gegeben, woraufhin sich die Mischung zunächst dunkelblau, im Laufe der Zugabe rotbraun färbt. Es wird noch 30 min gerührt. Dann wird bis zur Entfärbung der Mischung CH₃Br zugetropft. Der Ammoniak und überschüssiges CH₃Br werden abdestilliert. Das Produkt wird mit EtOH aus dem festen Rückstand gelöst, das EtOH entfernt, der Rückstand mit H₂O und niedrigsiedendem PE gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
 Smp.: 145-147°C (Lit.⁷⁶: 146-147°C)

Ausbeute: 7,53 g (22 mmol) = 56,4% d.Th.

6.1.5.2 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (126)

2 g (5,9 mmol) 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf -15°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren werden 3,5 ml (9,38 g; 37,5 mmol) BBr₃ zugegeben, worauf sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen färbt sich die Mischung hellbraun. Dann wird mit dem dreifachen Vol. H₂O aufgefüllt, das CH₂Cl₂ i.Vac. abdestilliert, der entstandene Feststoff mit H₂O und CH₂Cl₂ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: violettes Pulver
 Smp.: 279°C u.Zers.

Ausbeute: 1,6 g (5,6 mmol) = 95,8% d.Th.

EA (C₁₇H₁₈O₄; 286,3 g/mol): ber.: C: 71,31%; H: 6,34%; O: 22,35%
 gef.: C: 71,17%; H: 6,25%

6.1.5.3 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5e)

572,7 mg (2 mmol) 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (126) werden in 10 ml abs. Ether/10ml abs. DME gelöst; 1,082 g (4,4 mmol) TCQ (45a) werden in 14 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und noch 4,5 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rotbraunes Pulver
Smp.: ab 175°C sintern, Zers. ab 261°C

Ausbeute: 490,1 g (1,74 mmol) = 86,8% d.Th.

EA (C₁₇H₁₄O₄; 282,3 g/mol): ber.: C: 72,33%; H: 5,00%; O: 22,67%
gef.: C: 71,67%; H: 5,39%

6.1.6 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5f)

6.1.6.1 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (130)

3,42 g (10 mmol) 9,10-Dihydro-9,9,10-trimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (110) werden in 100 ml abs. Ether und 30 ml abs. TMEDA suspendiert und unter Schutzgas 12,5 ml (20 mmol) BuLi-Lsg. zugesetzt, woraufhin sich die Mischung orangerot färbt. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Mischung gelb wird. Dann wird Methylbromid einkondensiert bis die Mischung fest und farblos ist. Der entstandene Feststoff wird mit H₂O gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
Smp.: 184°C

Ausbeute: 970 mg (2,7 mmol) = 27,2% d.Th.

EA (C₂₂H₂₈O₄; 356,5 g/mol): ber.: C: 74,13%; H: 7,92%; O: 17,95%
gef.: C: 73,87%; H: 8,03%

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃):

1,63 s, 12 H (CH₃); 3,91 s, 12 H (OCH₃); 6,92 s, 4 H (arom. H)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

34,82 (CH₃); 34,87 (C-9, 10); 55,91 (-OCH₃); 109,51 (C-1, 4, 5, 8); 134,25 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 147,54 (C-2, 3, 6, 7)

IR (KBr):

3000 (=C-H-V.); 2960/2880 (CH₃-V.); 2820 (O-CH₃-V.); 1625 (C=C-V.); 1595, 1505 (Ringschw.); 1370 (CH₃-D.); 1240, 1045 (C-O-C-V.); 860, 760 (=C-H-D.)

Massenspektrum:

356, M⁺ (43,5%); 341, M⁺-CH₃ (100%); 326, M⁺-2 CH₃ (82%), 311, M⁺-3 CH₃ (20,8%).

6.1.6.2 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (131)

970 mg (2,7 mmol) 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (130) werden in 75 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und unter Schutzgas und Rühren bei -15°C mit 3,5 ml (9,25 g; 36,9 mmol) BBr₃ versetzt. Dabei färbt sich die Mischung tiefviolett. Es wird 4 h gerührt und dann das dreifache Vol. H₂O zugegeben, wobei das Produkt ausfällt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: violettes Pulver
Smp.: 326°C

Ausbeute: 520 mg (1,7 mmol) = 63,4% d.Th.

EA (C ₁₈ H ₂₀ O ₄ ; 300,4 g/mol):	ber.:	C: 71,98%;	H: 6,71%;	O: 21,31%
	gef.:	C: 71,47%;	H: 6,65%	

6.1.6.3 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5f)

200 mg (0,7 mmol) 9,10-Dihydro-9,9,10,10-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (131) werden in einer Mischung aus 10 ml abs. Ether und 5 ml abs. DME gelöst; 360,8 mg (1,5 mmol) TCQ (45a) werden in 5 ml abs. Ether gelöst. Dann werden die beiden Mischungen vereinigt und 5 h bei -18°C miteinander reagieren gelassen. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rotbraunes Pulver
Smp.: ab 300°C Dunkelfärbung, ohne bis 360°C zu Schmelzen

Ausbeute: 45,8 mg (0,15 mmol) = 23,3% d.Th.

EA (C ₁₈ H ₁₆ O ₄ ; 296,3 g/mol):	ber.:	C: 72,96%;	H: 5,44%;	O: 21,60%
	gef.:	C: 71,02%;	H: 5,29%	

6.1.6.4 2,2-Bis-(3,4-Dihydroxy-phenyl)-propan⁷⁹ (136)

110 g (1 mol) 1,2-Dihydroxy-benzol (134) werden in 400 ml konz. HCl suspendiert. Dann werden 58 g (1 mol) Aceton (135) zugetropft. Es wird noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die rote Lsg. mit Ether extrahiert, der Ether über Mg₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird in CHCl₃ aufgekocht, wobei sich das Produkt abscheidet. Dieses wird abgesaugt, mehrmals mit eiskaltem CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 144°C (Lit.: 146-147°C)

Ausbeute: 58,9 mg (0,15 mmol) = 45,3% d.Th. (Lit.: keine Angabe)

6.1.7 3,7-Dihydroxy-9-methyl-anthrachinon-(2,6) (6g)**6.1.7.1 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (137)**

6,6 g (22,1 mmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-anthracen (105) werden unter Stickstoffatmosphäre in 250 ml fl. Ammoniak suspendiert. Dann werden innerhalb von 30 min 1,02 g (44,3 mmol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben, wobei sich die Mischung zunächst dunkelblau, im Laufe der Zugabe orange-braun färbt. Es wird noch 45 min gerührt, dann wird CH₃Br in die Lsg. einkondensiert, bis sich diese entfärbt. Der Ammoniak wird abgedampft, der entstandene Feststoff mit EtOH und H₂O gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 157°C

Ausbeute: 4,06 g (12,9 mmol) = 58,5% d.Th.

EA (C ₁₉ H ₂₂ O ₄ ; 314,4 g/mol):	ber.:	C: 72,59%;	H: 7,05%;	O: 20,36%
	gef.:	C: 72,48%;	H: 7,14%	

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

1,31 d, J = 6,8Hz, 3 H (Methylgruppe); 3,72 s, 2 H (H-10); 3,85 d, J = 6,8Hz, 1 H (H-9); 3,94/3,96 s, je 6 H (OCH₃); 3,74/3,83 s, je 2 H (arom. H)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

16,58 (CH₃), 33,28 (C-10); 37,82 (C-9); 56,28/56,33 (-OCH₃); 109,72/110,83 (C-1, 4, 5, 8); 132,88/133,19 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 147,21/147,34 (C-2, 3, 6, 7)

IR-Spektrum (KBr):

3020 (=C-H-V.); 2970, 2900 (CH₃-V.); 2930, 2850 (CH₂-V.); 2830 (O-CH₃-V.); 1625 (C=C-V.); 1595, 1495 (Ringschw.); 1465/1375 (CH₂-/CH₃-D.); 1235, 1035 (C-O-C-V.); 845, 790 (=C-H-D.)

Masse: 314, M⁺ (100%); FD-Spektrum

6.1.7.2 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (138)

2 g (6,37 mmol) 9,10-Dihydro-9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (137) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren bei -15°C mit 3,4 ml (8,96 g; 35,8 mmol) BBr₃ versetzt, wobei die Mischung sich violett färbt. Dann wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Mischung gelb wird. Es wird mit der dreifachen Menge H₂O versetzt. Dabei fällt das Produkt teilweise aus. Das CH₂Cl₂ wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, dann wird der Feststoff abfiltriert, mit H₂O und CH₂Cl₂ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: violettes Pulver
Smp.: 153-154°C

Ausbeute: 1,12 g (4,3 mmol) = 68,3% d.Th.

EA (C ₁₅ H ₁₄ O ₄ ; 258,3 g/mol):	ber.:	C: 69,76%;	H: 5,46%;	O: 24,78%
	gef.:	C: 69,51%;	H: 5,68%	

6.1.7.3 3,7-Dihydroxy-9-methyl-anthrachinon-(2,6) (6g)

258,3 mg (1 mmol) 9,10-Dihydroxy-9-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (138) werden in 10 ml abs. Ether gelöst; 540,9 mg (2,2 mmol) TCQ (45a) werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und noch 4 h bei -18°C reagieren lassen. Dann wird der entstandene dunkelbraune Feststoff abgesaugt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: dunkelbraunes Pulver
Smp.: bis 360°C kein Schmelzen

Ausbeute: 196,2 mg (0,77 mmol) = 77,2% d.Th.

EA (C ₁₅ H ₁₀ O ₄ ; 254,2 g/mol):	ber.:	C: 70,86%;	H: 3,96%;	O: 25,18%
	gef.:	C: 68,65%;	H: 4,09%	

6.1.7.4 9-Acetyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (141)

5 g (17,3 mmol) 1,1-Bis-(3,4-Dimethoxyphenyl)-methan (139) werden in 40 ml Acetanhydrid gelöst und mit einem Tropfen 70%iger HClO_4 versetzt, woraufhin sich die Mischung violett färbt. Nach 30 min wird nochmals ein Tropfen 70%ige HClO_4 zugegeben, weitere 30 min gerührt und anschließend unter Eiskühlung durch Zutropfen von 32 ml 70%igem EtOH das Produkt ausgefällt. Es wird abgesaugt, mit EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 226-227°C

Ausbeute: 5,4 g (17,2 mmol) = 99,6% d.Th.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$; 254,2 g/mol): ber.: C: 73,05%; H: 6,46%; O: 20,49%
gef.: C: 73,17%; H: 6,64%

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

2,76 s, 3 H (CH_3); 2,90 s, 3 H (COCH_3); 3,96/4,03 s, je 6 H (OCH_3); 6,94/7,34 s, je 2 H (arom. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

16,34 (CH_3); 23,84 (CH_3 an Acetylrest); 55,67/55,85 (OCH_3); 106,76/107,48 (C-1, 4, 5, 8); 124,53/125,63 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 127,72/129,39 (C-9, 10); 147,24/147,43 (C-2, 3, 6, 7); 194,67 (C=O)

IR-Spektrum (KBr):

3000 (=C-H-V.); 2950, 2880 (CH_3 -V.); 2820 (O- CH_3 -V.); 1690 (C=O-V.); 1625 (C=C-V.); 1600/1490 (Ringschw.); 1360 (CH_3 -D.); 1240, 1040 (C-O-C-V.); 830, 750 (=C-H-D.)

Masse: 354, $\text{M}^{+\bullet}$ (100%); 339, $\text{M}^{+\bullet}$ - CH_3 (67.6%); 311, $\text{M}^{+\bullet}$ - CH_3 - CO (13,7%)

6.1.8 9-Phenyl-10-methyl-3,7-dihydroxy-anthrachinon-(2,6) (6h)

6.1.8.1 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-phenyl-methan (143)

Zu einer gut gerührten und gekühlten Mischung aus 41,4 g (0,3 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 150 ml 70%iger H_2SO_4 tropft man innerhalb von 30 min 15,9 g (0,15 mol) frisch destillierten Benzaldehyd (142) so zu, daß die Innentemperatur nicht über 10°C ansteigt. Dabei färbt sich die Mischung violett. Es wird noch 2 h unter Kühlen gerührt. Danach wird die zähe Mischung auf Eis gegossen und so lange gerührt, bis sich eine farblose viskose Masse abscheidet. Diese wird in Ether/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgenommen und die wäßr. Phase mit Ether/ CH_2Cl_2 (1:1) extrahiert. Die org. Phasen werden vereinigt und mit NaHCO_3 -Lsg. und H_2O säurefrei gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und Benzaldehyd (142) werden im

Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der entstandene Feststoff in 90%igem EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 117°C (Lit.: 124°C)

Ausbeute: 34,7 g (95,3 mmol) = 63,6% d.Th. (Lit.: 99% d.Th.)

6.1.8.2 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (144)

13 g (35,7 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-phenyl-methan (143) werden in 80 ml Acetanhydrid suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 4 Tropfen 70%ige HClO₄ versetzt, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird 30 min gerührt, nochmals 4 Tropfen 70%ige HClO₄ zugegeben und weitere 30 min gerührt. Dann werden unter Eiskühlung 100 ml 70%iges EtOH zugetropft und noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: orangefarbene Kristalle
Smp.: 219°C

Ausbeute: 6,72 g (17,3 mmol) = 48,5% d.Th.

EA (C ₂₅ H ₂₄ O ₄ ; 388,5 g/mol):	ber.:	C: 77,30%;	H: 6,23%;	O: 10,47%
	gef.:	C: 77,19%;	H: 6,07%	

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

2,97 s, 3 H (-CH₃); 3,71 s, 4,05 s, 12 H (-OCH₃); 6,78 s, 2 H (C-1, 8); 7,39 s, 2 H (C-4, 5); 7,37 - 7,69 m, 5 H (Phenyl)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

14,84 (-CH₃); 55,43 / 55,74 (-OCH₃); 102,03/104,59 (C-1, 4, 5, 8); 125,40/125,65 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 125,94 (Phenyl-δ); 131,62 (Phenyl-γ); 131,92 (Phenyl-β); 132,92 (C-9); 137,31 (C-10); 140,05 (Phenyl-α); 149,02 (C-3, 6)

IR-Spektrum (KBr):

3000 (=C-H-V.); 2950/2890 (CH₃-V.); 2810 (O-CH₃-V.); 1630 (C=C-V.); 1590/1500 (Ringschw.); 1370 (CH₃-D.); 1240, 1040 (C-O-C-V.); 850, 745 (=C-H-D.)

Massenspektrum: 388 (100%), FD-Spektrum

6.1.8.3 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (145)

2 g (5,2 mmol) 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (144) werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und auf -15°C gekühlt. Dann werden unter Stickstoffatmosphäre 3,5 ml (9,38 g; 37,5 mmol) BBr_3 zugegeben, woraufhin sich die Mischung tiefviolett färbt. Es wird über Nacht gerührt, wobei die Mischung eine gelb-braune Farbe annimmt, und anschließend mit der dreifachen Menge H_2O versetzt. Das CH_2Cl_2 wird i.Vac. abdestilliert und der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H_2O und CH_2Cl_2 gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunes Pulver
Smp.: $274\text{-}275^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1,63 g (4,9 mmol) = 95,3% d.Th.

EA ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$; 332,4 g/mol): ber.: C: 75,89%; H: 4,85%; O: 19,26%
gef.: C: 75,73%; H: 4,72%

6.1.8.4 3,7-Dihydroxy-9-phenyl-10-methyl-anthrachinon-(2,6) (6h)

332,4 mg (1 mmol) 9-Phenyl-10-methyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (145) werden in 30 ml abs. Ether suspendiert; 270 mg (1,1 mmol) TCQ werden in 6 ml abs. Ether gelöst. Beide Mischungen werden auf -18°C gekühlt und vereinigt. Es wird noch 5,5 h bei dieser Temperatur reagieren lassen. Dann wird der entstandene Feststoff abgetrennt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunes Pulver
Smp.: bis 375°C kein Schmelzen

Ausbeute: 141,2 mg (0,43 mmol) = 42,7% d.Th.

EA ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$; 330,0 g/mol): ber.: C: 76,36%; H: 4,27%; O: 19,37%
gef.: C: 74,87%; H: 4,10%

6.2 Überbrückte Anthracenderivate

6.2.1 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i)

6.2.1.1 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen⁸⁰ (147)

11,4 g (0,1 mol) Hexan-2,5-dion (146) werden innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer eisgekühlten Mischung von 27,6 g (0,2 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) in 250 ml 70%iger

H₂SO₄ getropft. Die Mischung wird 21 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und danach in 750 ml H₂O aufgenommen, wobei sich das Produkt abscheidet. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O und NaHCO₃-Lsg. säurefrei gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 184°C (Lit.⁸⁰: 186,5-187°C)

Ausbeute: 23,02 g (65 mmol) = 65% d.Th. (Lit.⁸⁰: 81,9% d.Th.)

6.2.1.2 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (148)

a.

2 g (5,6 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (147) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren werden bei -15°C 3,5 ml (9,2 g; 36,8 mmol) BBr₃ zugesetzt, wobei die Mischung sich tiefviolett färbt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit dem dreifachen Vol. H₂O versetzt, der entstandene Feststoff abgetrennt, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 326°C (Lit.⁸¹: 300-301°C!)

Ausbeute: 1,62 g (70,8 mmol) = 96,4% d.Th.

b.⁸¹

55 g (0,5 mol) 1,2-Dihydroxy-benzol (100) werden in 500 ml 70%iger H₂SO₄ suspendiert und unter Eiskühlung werden 14,25 g (0,125 mol) Hexan-2,5-dion (146) zugetropft. Die Mischung wird 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit H₂O säurefrei gewaschen und in der benötigten Menge EtOH gelöst. Unter Eiskühlung scheidet sich das Produkt ab. Es wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 325-332°C (Lit.⁸¹: 300-301°C!)

Ausbeute: 21,05 g (70,8 mmol) = 28,3% d.Th. (Lit.⁸¹: 46% d.Th.)

6.2.1.3 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-anthradichinon-(2,3;6,7)

(5i)

596,7 mg (2 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracen (148) werden in 17 ml abs. DME gelöst; 1,082 g (4,4 mmol) TCQ (45a) werden in 12 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und noch 24 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abgetrennt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: grünes Pulver
Smp.: ab 241°C sintern, Zers. bei 332°C

Ausbeute: 475,6 mg (1,62 mmol) = 80,8% d.Th.

EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$; 294,3 g/mol):	ber.:	C: 73,46%;	H: 4,79%;	O: 21,75%
	gef.:	C: 73,32%;	H: 4,75%	

6.2.2 9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7) (5j)**6.2.2.1 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-triptycen (151)**

9,92 g (28 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) und 3,7 g (31,6 mmol) Isoamylnitrit werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 zum Sieden erhitzt. Dann wird innerhalb von 4 h eine Lsg. von 4 g (29,2 mmol) Anthranilsäure in 22 ml abs. Aceton (135) zugetropft. Die fl. Bestandteile werden abdestilliert und der Rückstand mit 2 g Maleinsäureanhydrid (20) in 40 ml abs. Xylol 15 min zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 100 ml CHCl_3 zugegeben, filtriert und mit 150 ml 15%iger NaOH-Lsg. 12 h gerührt. Die wässr. Phase wird mit CHCl_3 extrahiert und die vereinten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das CHCl_3 wird abdestilliert, der Rückstand in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraune Kristalle
Smp.: 167°C

Ausbeute: 5,41 g (12,6 mmol) = 44,9% d.Th.

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$; 430,5 g/mol):	ber.:	C: 78,11%;	H: 7,02%;	O: 14,87%
	gef.:	C: 77,86%;	H: 7,28%	

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,73 d, 6 H, $J = 7,1$ Hz ($-\text{CH}_3$); 2,98 q, 4 H, $J = 7,2$ Hz ($-\text{CH}_2-$); 6,96 m/7,36 m, 4 H (Benzobrücke); 6,99 s, 4 H (Aromat); 3,83 s, 12 H ($-\text{OCH}_3$)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

11,05 (-CH₃); 20,06 (-CH₂-); 145,59/124,17/121,56 (C-α, C-β, C-γ); 53,02 (C-9, 10); 141,58 (C-4a, 8a, 9a, 10a); 108,01 (C-1, 4, 5, 8); 148,96 (C-2, 3, 6, 7); 56,45 (-OCH₃)

IR-Spektrum (KBr):

3050 (=C-H-V.); 2960/2895 (CH₃-V.); 2930/2860 (CH₂-V.); 2800 (O-CH₃-V.); 1635 (C=C-V.); 1590/1490 (Rings.); 1445/1385 (CH₂-/CH₃-D.); 1230/1035 (COC-V.); 840, 775, 735 (=C-H-D.)

Massenspektrum: 430 (100%), FD-Spektrum

6.2.2.2 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-triptycen (152)

Zu einer Lsg. von 2 g (4,65 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-triptycen (151) in 100 ml abs. CH₂Cl₂ werden bei -15°C und unter Schutzgasatmosphäre 2 ml (5,29 g; 21,1 mmol) BBr₃ gegeben. Es wird 4 h gerührt und dann mit dem dreifachen Vol. H₂O versetzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit CHCl₃ und H₂O gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
Smp.: 275°C

Ausbeute: 1,61 g (4,3 mmol) = 92,5% d.Th.

EA (C ₂₄ H ₂₂ O ₄ ; 374,4 g/mol):	ber.:	C: 76,99%;	H: 5,92%;	O: 17,09%
	gef.:	C: 77,04%;	H: 6,06%	

6.2.2.3 9,10-Diethyl-triptycen-dichinon-(2,3;6,7) (5j)

300 mg (0,8 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetrahydroxy-triptycen (152) werden in 20 ml abs. DME gelöst; 433 mg (1,76 mmol) TCQ (45a) werden in 15 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden vereinigt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunes Pulver
Smp.: 185°C u.Zers.

Ausbeute: 231,2 mg (0,62 mmol) = 77,9% d.Th.

EA (C ₂₄ H ₁₈ O ₄ ; 370,4 g/mol):	ber.:	C: 77,82%;	H: 4,90%;	O: 17,28%
	gef.:	C: 77,62%;	H: 5,13%	

6.2.3 9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13) (5k)

6.2.3.1 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxy-triptycen (153)

5,75 g (29,2 mmol) 4,5-Dimethoxy-anthranilsäure werden in 200 ml abs. Aceton (135) gelöst und innerhalb von 5 h unter Schutzgasatmosphäre zu einer siedenden Mischung von 9,91 g (28 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7-tetramethoxy-anthracen (118) und 3,7 g (31,6 mmol) Isopentylnitrit in 130 ml abs. CH_2Cl_2 getropft. Dann werden die fl. Bestandteile abdestilliert, der Rückstand in 40 ml Xylol aufgenommen, 4 g Maleinsäureanhydrid (20) zugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 100 ml CHCl_3 aufgenommen, filtriert und 10 h mit 150 ml 15%iger NaOH-Lsg. gerührt. Die wäßr. Phase wird abgetrennt, zweimal mit 50 ml CHCl_3 extrahiert, die org. Phasen vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: orangefarbene Kristalle
Smp.: 227°C

Ausbeute: 1,8 g (3,7 mmol) = 25,4% d.Th.

EA ($\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6$; 490,6 g/ml):	ber.:	C: 73,45%;	H: 6,99%;	O: 19,56%
	gef.:	C: 73,07%;	H: 6,62%	

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

1,76 t, 6 H, $J = 7,1$ Hz (CH_3); 2,99, 4 H, $J = 7,1$ Hz (CH_2); 7,00 s, 4 H (Aromat); 3,85 s, 12 H (OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

11,16 (CH_3); 20,22 (CH_2); 52,76 (C-9, 10); 107,63 (C-1, 4, 5, 8, 11, 14); 141,96 (C-4a, 8a, 9a, 9a', 10a, 14a); 145,35 (C-2, 3, 6, 7, 12, 13)

IR-Spektrum (KBr):

3080 (=C-H-V.); 2980/2880 (CH_3 -V.); 2930/2850 (CH_2 -V.); 2830 (O- CH_3 -V.); 1620 (C=C-V.); 1580/1490 (Ringschw.); 1450/1400 (CH_2 -/ CH_3 -D.); 1270/1055 (C-O-C-V.); 860, 795 (=C-H-D.)

Massenspektrum: 490 (100%), FD-Spektrum

6.2.3.2 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexahydroxy-triptycen (154)

1,8 g (3,67 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexamethoxy-triptycen (153) werden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und bei -15°C unter Schutzgas und kräftigem Rühren mit 4 ml (10,57 g; 42,2 mmol) BBr_3 versetzt. Die Mischung wird 12 h gerührt und dann mit 300 ml H_2O versetzt.

Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, gründlich mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: violettes Pulver
Smp.: 305°C

Ausbeute: 1,18 g (2,9 mmol) = 79,2% d.Th.

EA (C ₂₄ H ₂₂ O ₆ ; 406,4 g/mol):	ber.:	C: 70,93%;	H: 5,46%;	O: 23,61%
	gef.:	C: 70,65%;	H: 5,51%	

6.2.3.3 9,10-Diethyl-triptycen-trichinon-(2,3;6,7;12,13) (5k)

203,2 mg (0,5 mmol) 9,10-Diethyl-2,3,6,7,12,13-hexahydroxy-triptycen (154) werden in 3 ml abs. DME gelöst; 406 mg (1,65 mmol) TCQ (45a) werden in 10 ml abs. DME gelöst. Beide Lsgg. werden vereinigt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rotbrauner Feststoff
Smp.: 277°C u.Zers.

Ausbeute: 192,5 mg (0,48 mmol) = 96,3% d.Th.

EA (C ₂₄ H ₁₆ O ₆ ; 400,4 g/mol):	ber.:	C: 72,00%;	H: 4,03%;	O: 25,97%
	gef.:	C: 71,74%;	H: 4,31%	

6.3 Cyclische Verbindungen

6.3.1 3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron (158)

6.3.1.1 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxy-5,10,15,20-tetrahydro-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen⁸⁴ (156)

8,34 g (49,6 mmol) 3,4-Dimethoxy-benzylalkohol (155) werden in 45 ml Essigsäure und 0,5 ml H₂SO₄ 15 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Mischung dunkelgrün färbt und ein voluminöser Feststoff ausfällt. Dieser wird nach dem Abkühlen abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Es wird erst in wenig CHCl₃ gelöst und mit Benzol ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloser Feststoff
 Smp.: 323°C (Lit.⁸⁴: 304-307°C nach Sublimation;
 319-321°C nach Umkristallisation)

Ausbeute: 0,72 g (1,2 mmol) = 6,2% d.Th. (Lit.⁸⁴: 16%)

6.3.1.2 2,3,7,8,12,13,17,18-Octahydroxy-5,10,15,20-tetrahydro-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen (157)

1,7 g (2,8 mmol) 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxy-5,10,15,20-tetrabenzo[a,d,g,j]-cyclododecen (156) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und bei -15°C unter Schutzgas und kräftigem Rühren 6 ml (15,86 g; 63,3 mmol) BBr₃ zugegeben. Dann wird die Mischung über Nacht gerührt und mit dem dreifachen Vol. H₂O versetzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, gründlich mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
 Smp.: >360°C (Lit.⁸⁴: 344-345°C)

Ausbeute: 943 mg (1,93 mmol) = 68,3% d.Th.

6.3.1.3 3,8,13,18-Tetrahydroxy-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen-2,7,12,17-tetron (158)

300 mg (0,61 mmol) 2,3,7,8,12,13,17,18-Octahydroxy-5,10,15,20-tetrahydro-tetrabenzo[a,d,g,j]cyclododecen (157) werden in 23 ml abs. DME suspendiert und mit einer Lsg. von 664 mg (2,7 mmol) TCQ (45a) in abs. Ether versetzt. Dann wird die Mischung 2 Tage gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: braunes Pulver
 Smp.: 234°C u.Zers.

Ausbeute: 280 mg (0,58 mmol) = 98,3% d.Th.

EA (C₂₈H₁₆O₈; 480,4 g/mol): ber.: C: 70,00%; H: 3,36%; O: 26,64%
 gef.: C: 68,76%; H: 3,81%

6.3.2 3,8,13-Trihydroxy-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion (163)

6.3.2.1 3,3',4,4'-Tetramethoxy-benzophenon⁷⁰ (161)

54,6 g (0,3 mol) 3,4-Dimethoxy-benzoesäure (159) werden mit 62,6 g (0,3 mol) PCl_5 gemischt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Mischung verflüssigt. Entstandenes POCl_3 wird im leichten Vakuum abgetrennt. Das entstandene 3,4-Dimethoxy-benzoesäurechlorid (160) wird in 75 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und mit 48 g (0,36 mol) AlCl_3 versetzt. Dann werden 39,8 g (0,36 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100), gelöst in 50 ml abs. CH_2Cl_2 , so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 20°C steigt. Dabei färbt sich die Mischung orange und wird zäh. Es wird mit weiteren 150 ml abs. CH_2Cl_2 verdünnt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf Eis gegossen, die wäßr. Phase mit Ether extrahiert, dieser mit der org. Phase vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rückstand wird in MeOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 145°C (Lit.⁷⁰: 145°C)

Ausbeute: 75,2 g (0,25 mol) = 82,9% d.Th.

6.3.2.2 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139)

a.

18 g (60 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxy-benzophenon (161) werden in 250 ml abs. EtOH gelöst und zum Sieden erhitzt. Dann werden innerhalb von 1 h 22 g (0,95 mol) Natrium in großen Stücken zugegeben. Es wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Dann wird mit Ether extrahiert, der Ether mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer entfernt. Der übriggebliebene Feststoff wird mehrmals in PE umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: $66-67^\circ\text{C}$ (Lit.⁸⁵: $70-74^\circ\text{C}$)

Ausbeute: 9,4 g (32,7 mmol) = 54,8% d.Th.

b.

27,6 g (0,2 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 100 ml konz. H_2SO_4 werden gemischt und auf 0°C gekühlt. Dann werden 3 g (0,1 mol) Formaldehyd als 10%ige wäßr. Lsg. so zugetropft, daß die Temperatur 10°C nicht übersteigt. Dabei wird die Mischung zäh und färbt sich leicht rosa. Es wird noch 2 h gerührt und dann auf Eis gegossen. Der entstandene farblose Feststoff wird in Ether/ CH_2Cl_2 (1:1) aufgenommen und die wäßr. Phase mit Ether/ CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Das Produkt wird zusätzlich in PE umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
 Smp.: 64-67°C (Lit.⁸⁵: 70-74°C)
 Sdp.: 175°C bei 0,62 mbar (Lit.⁸⁵: 257°C bei $2.4 \cdot 10^{-1}$ torr)

Ausbeute: 14,1 g (48,9 mmol) = 49% d.Th.

c.

7,93 g (59 mmol) AlCl_3 werden in 40 ml (43,2 g; 0,31 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) suspendiert. Dann werden 10 g (59 mmol) 3,4-Dimethoxy-benzylalkohol (155), gelöst in 10 ml (10,8 g; 78 mmol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100), so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 20°C ansteigt. Die Mischung wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Die org. Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase mit Ether extrahiert. Beide org. Phasen werden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet. Dann wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt, überschüssiges 1,2-Dimethoxy-benzol (100) im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit PE versetzt. Dabei kristallisiert das Produkt aus. Es wird nochmals in PE umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
 Smp.: 67-68°C (Lit.⁸⁵: 70-74°C)

Ausbeute: 7,5 g (26 mmol) = 43,7% d.Th.

6.3.2.3 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a.d.g]cyclononen (112)

a.

8,5 g (29,5 mmol) 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (139) werden in 20 ml Essigsäure und 2 ml konz. H_2SO_4 gelöst und unter Eiskühlung 5 ml 35%ige wäßr. Formaldehyd-Lsg. (60 mmol) zugetropft. Es wird 6 h gerührt, auf Eis gegossen und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dieser wird mit NaHCO_3 -Lsg. und H_2O säurefrei gewaschen, getrocknet, aus EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
 Smp.: 234°C (Lit.⁷¹: 237°C)

Ausbeute: 7,3 g (16,2 mmol) = 82% d.Th.

b.⁷¹

13,8 g (0,1 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) werden in 50 ml 70%iger H₂SO₄ gelöst. Dann werden langsam 4 g (0,3 mol) 35%ige wäßr. Formaldehyd-Lsg. zugetropft. Es wird 30 min gerührt und auf Eis gegossen. Die entstandene hellviolette Masse wird mit H₂O neutral gewaschen und in Ether aufgenommen. Dabei wird das Produkt fest. Es wird abfiltriert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 235°C (Lit.⁷¹: 237°C)

Ausbeute: 3,21 g (7,1 mmol) = 21,0% d.Th. (Lit.⁷¹: 24% d.Th.)

6.3.2.4 2,3,7,8,12,13-Hexahydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen (162)

2 g (4,4 mmol) 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen (112) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und unter Stickstoffatmosphäre bei -15°C 6 ml (15,8 g; 63,3 mmol) BBr₃ zugegeben, wobei die Mischung sich tiefviolett färbt. Es wird 14 h gerührt und dann mit dem dreifachen Vol. H₂O versetzt. Das CH₂Cl₂ wird i.Vac. entfernt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellgraues Pulver
Smp.: bis 360°C kein Schmelzen

Ausbeute: 1,11 g (3 mmol) = 68,1% d.Th.

6.3.2.5 3,8,13-Trihydroxy-tribenzo[a,d,g]cyclononen-2,7,12-trion (163)

366,4 mg (1 mmol) 2,3,7,8,12,13-Hexahydroxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononen (162) werden in einem Gemisch aus 100 ml abs. Ether, 10 ml abs. DME und 10 ml CH₂Cl₂ gelöst; 811,4 mg (3,3 mmol) TCQ (45a) werden in 12 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -18°C gekühlt, vereinigt und weitere 3 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: dunkelbraunes Pulver
Smp.: bis 311°C u.Zers.

Ausbeute: 321,6 mg (0,89 mmol) = 89,3% d.Th.

EA (C ₂₁ H ₁₂ O ₆ ; 360,3 g/mol):	ber.:	C: 69,99%;	H: 3,36%;	O: 26,65%
	gef.:	C: 69,44%;	H: 3,74%	

6.3.3 2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167a)

6.3.3.1 3,3',4,4'-Tetramethoxy-E-1,2-diphenyl-ethen^{93,94} (170)

24,3 g (128 mmol) TiCl_4 werden in 360 ml abs. THF gelöst. Zu der gelben Lsg. gibt man in kleinen Portionen unter Schutzgas 16,8 g (257 mmol) Zinkstaub. Dann werden 8 ml Pyridin zugesetzt und 18,4 g (110,7 mmol) 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd (169), gelöst in 200 ml THF, zugetropft. Es wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 280 ml 10%iger K_2CO_3 -Lsg.. Die Mischung wird filtriert. Der feste Rückstand wird mit CHCl_3 gewaschen, die wäßr. Phase mit CHCl_3 extrahiert. Die org. Phasen werden vereinigt, mit verd. HCl und H_2O gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i.Vac. entfernt. Der feste Rückstand wird in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Kristalle
Smp.: 155°C (Lit.^{93,94}: 155°C)

Ausbeute: 14,28 g (47,5 mmol) = 86,0% d.Th. (Lit.⁹³: 67% d.Th.)

6.3.3.2 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan⁹⁵ (171)

6,9 g (23 mmol) E-1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (170) werden in 120 ml Essigsäureethylester gelöst und mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle versetzt. Dann wird unter kräftigem Rühren so lange hydriert, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der feste Rückstand wird in MeOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Kristalle
Smp.: 110°C (Lit.⁹⁵: 110°C)

Ausbeute: 6,82 g (23,6 mmol) = 97,4% d.Th.

6.3.3.3 2,3,7,8-Tetramethoxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (172)

Zu einer Lsg. aus 3,9 g (12,9 mmol) 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (171) in 75 ml Essigsäure und 45 ml konz. H_2SO_4 werden innerhalb von 30 min 1,11 g (12,9 mmol) 35%ige Formaldehyd-Lsg. zugetropft. Es wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Der dabei entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H_2O neutral gewaschen, in EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: leicht hellbraunes Pulver
Smp.: 133°C

Ausbeute: 1,53 g (4,9 mmol) = 37,8% d.Th.

EA (C₁₉H₂₂O₄; 314,4 g/mol): ber.: C: 72,59%; H: 7,05%; O: 20,36%
gef.: C: 72,43%; H: 7,09%

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

3,06 s, 4 H (-CH₂)₂-; 3,95 s, 2 H (-CH₂-); 3,82/3,85 s, 12 H (OCH₃); 6,62/6,69 s, 4 H (arom. H).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

32,26 (C-5); 39,98 (C-10, 11); 112,61/113,20 (C-1, 4, 6, 9); 131,15/131,31 (C-4a, 5a, 9a, 11a); 146,74/147,40 (C-2, 3, 7, 8).

IR-Spektrum (KBr):

3100 (=C-H-V.); 2980/2910 (CH₃-V.); 2930 (CH₂-V.); 2820 (O-CH₃-V.); 1625 (C=C-V.); 1595/1505 (Ringschw.); 1450/1385 (CH₃-D.); 1245/1030 (C-O-C-V.); 860, 760 (=C-H-D.)

Massenspektrum: 314 (100%), FD-Spektrum

6.3.3.4 2,3,7,8-Tetrahydroxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (173)

2 g (6,4 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (172) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und bei -15°C unter Schutzgas und kräftigem Rühren mit 5 ml (13,2 g; 52,7 mmol) BBr₃ versetzt. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das dreifache Vol. H₂O zugegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O und CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: violettes Pulver

Smp.: 207°C

Ausbeute: 1,18 g (4,6 mmol) = 71,5% d.Th.

EA (C₁₅H₁₄O₄; 258,3 g/mol): ber.: C: 69,76%; H: 5,46%; O: 24,78%
gef.: C: 69,19%; H: 5,58%

6.3.3.5 2,8-Dihydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167a)

258,3 mg (1 mmol) 2,3,7,8-Tetrahydroxy-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (173) werden in 6 ml abs. Ether gelöst; 541 mg (2,2 mmol) TCQ (45a) werden in 10 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden vereinigt und 3 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: brauner Feststoff
Smp.: 294°C u.Zers.

Ausbeute: 250 mg (0,98 mmol) = 98,3% d.Th.

EA (C₁₅H₁₀O₄; 254,1 g/mol): ber.: C: 70,86%; H: 3,96%; O: 25,18%
gef.: C: 68,64%; H: 4,39%

6.3.4 2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167b)

6.3.4.1 2,3,7,8-Tetramethoxy-5-methyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten⁹⁶ (175)

3,9 g (12,9 mmol) 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethan (171) werden in einer Mischung aus 75 ml Essigsäure und 45 ml konz. H₂SO₄ gelöst und innerhalb von 30 min mit 0,58 g (4,4 mmol) Paraldehyd versetzt. Es werden noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, danach auf Eis gegossen und der entstandene Feststoff abfiltriert. Dieser wird mit NaHCO₃-Lsg. und H₂O neutralgewaschen, aus EtOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 125°C (Lit.⁹⁶: 126-128°C)

Ausbeute: 3,4 g (10,4 mmol) = 79,6% d.Th. (Lit.⁹⁶: 60% d.Th.)

6.3.4.2 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5-methyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (176)

Zu einer Lsg. von 2 g (6,1 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxy-5-methyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (175) in 75 ml abs. CH₂Cl₂ werden 3,5 ml (9,3 g; 37 mmol) BBr₃ unter Schutzgasatmosphäre bei -15°C zugegeben, wobei die Mischung sich violett färbt. Es wird über Nacht gerührt, mit dem dreifachen Vol. H₂O versetzt und das restliche CH₂Cl₂ am Rotationsverdampfer entfernt. Die wäßr. Phase wird mit Ether extrahiert, dieser mit MgSO₄ getrocknet und abdestilliert. Der feste Rückstand wird i.Vac. getrocknet.

Produkt: hellbraunes Pulver
Smp.: 205°C

Ausbeute: 1,2 mg (4,4 mmol) = 72,4 d.Th.

EA (C₁₆H₁₆O₄; 272,3 g/mol): ber.: C: 70,58%; H: 5,92%; O: 23,50%
gef.: C: 70,87%; H: 6,36%

6.3.4.3 2,8-Dihydroxy-5-methyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-3,7-dion (167b)

408 mg (1,5 mmol) 2,3,7,8-Tetrahydroxy-5-methyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (176) werden in 20 ml abs. DME gelöst und langsam zu einer Lsg. von 1,475 g (6 mmol) TCQ unter Rühren getropft. Nach einigen Minuten beginnt sich das Produkt abzuscheiden. Es wird noch 2 h gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rotbraunes Pulver
Smp.: ab 250°C Zersetzung, ohne bis 350°C zu schmelzen

Ausbeute: 121,2 mg (0,45 mmol) = 30,1 d.Th.

EA (C₁₆H₁₂O₄; 268,3 g/mol): ber.: C: 71,64%; H: 4,51%; O: 23,85%
gef.: C: 68,94%; H: 4,11%

6.4 Offenkettige Verbindungen

6.4.1 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-4,5-dion-2yl)-methan (179)

6.4.1.1 1,1,1-Tris-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan⁹⁷ (177)

35,95 g (0,26 mol) 1,2-Dimethoxy-benzol (100) und 130 ml 70%ige Schwefelsäure werden gemischt und auf 0°C gekühlt. Dann wird portionsweise 21,62 g (0,13 mol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (169) zugegeben, wobei die Temperatur unter 10°C bleiben soll. Dabei färbt sich die Mischung rot. Es wird 16 h gerührt und mit 200 g Eis versetzt. Danach wird viermal mit jeweils 200 ml Ether/CH₂Cl₂ (1/1) extrahiert. Die org. Phase wird über MgSO₄ getrocknet und abdestilliert. Überschüssiges 1,2-Dimethoxy-benzol (100) wird im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der warme ölige Rückstand wird mit EtOH versetzt und gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig kaltem EtOH gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 135-137°C (Lit.⁹⁷: 142,5°C)

Ausbeute: 17,86 g (42,1 mmol) = 32,3% d.Th. (Lit.: keine Angabe)

6.4.1.2 1,1,1-Tris-(3,4-dihydroxyphenyl)-methan (178)

2 g (4,1 mmol) 1,1,1-Tris-(3,4-dimethoxyphenyl)-methan (177) werden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf -15°C gekühlt. Dann wird unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 3,8 ml (9,95 g; 39,7 mmol) BBr₃ zugegeben, wobei die Mischung sich rötlich färbt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt die Mischung sich gelb. Danach wird mit der dreifachen

Menge H₂O versetzt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit H₂O und CH₂Cl₂ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: zartrosa Pulver
Smp.: 261°C (Lit.⁹⁸: 249°C)

Ausbeute: 1,04 g (3 mmol) = 65% d.Th.

6.4.1.3 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan (179)

0,34 g (1 mmol) 1,1,1-Tris-(3,4-dihydroxyphenyl)-methan (178) werden in 25 ml abs. Ether/3 ml abs. DME gelöst; 0,81 g (3,3 mmol) TCQ (45a) werden in 10 ml abs. Ether gelöst. Beide Lsgg. werden auf -25°C gekühlt, vereinigt und weitere 3 h bei -25°C reagieren lassen. Dann wird der entstandene dunkle Feststoff abgesaugt, mit wenig kaltem abs. Ether gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: dunkelbraunes Pulver
Smp.: >260°C

Ausbeute: 0,28 g (0,8 mmol) = 84,2% d.Th.

EA (C ₁₉ H ₁₀ O ₆ ; 334,3 g/mol):	ber.:	C: 68,27%;	H: 3,01%;	O: 28,72%
	gef.:	C: 67,45%;	H: 3,72%	

6.5 Darstellung der Addukte

6.5.1 Umsetzung mit Cyclooctin

a.

1 mmol der entsprechenden Hydroxyverbindung werden in 20 ml abs. DME gelöst und mit 1,1 mmol Cyclooctin (7) für jede entstehende ortho-Benzochinonfunktion versetzt. Dann werden für jede 1,2-Dihydroxy-Gruppe des Edukts 1 mmol DDQ (206) zugesetzt und die Mischung unter Ausschluß von Licht gerührt. Danach wird das DME i.Vac. entfernt und der Rückstand in abs. CH₂Cl₂ aufgenommen. Es wird vom reduzierten DDQ abfiltriert und das CH₂Cl₂ abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit abs. Ether versetzt, abgetrennt, mit wenig einem kalten PE gewaschen und i.Vac. getrocknet.

b.

1,1 mmol Cyclooctin (7) pro chinoider Gruppe des eingesetzten ortho-Benzochinons werden unter Lichtausschluß zu einer Suspension von 1 mmol des ortho-Benzochinons in 20 ml abs. DME gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Das DME wird i.Vac. abdestilliert, der feste

Rückstand in Ether aufgenommen und von den unlöslichen Anteilen abfiltriert. Dann wird PE bis zur einsetzenden Trübung zugetropft, die Mischung gekühlt, der entstandene Feststoff abfiltriert; mit wenig kaltem PE gewaschen und i.Vac. getrocknet.

	Var.	Ausb. [%]	Zers. [°C]	Rkt.-Zeit [Tage]	Farbe	Elementaranalyse		
						C [%]	H [%]	O [%]
(218a) *	a.	11,2	309	7	gelb	78,92 78,71	7,06 6,79	14,02
(218b)	a.	45,6	271	9	gelb	79,31 79,50	7,49 7,43	13,20
(218c)	a.	42,5	241	3	gelb	79,65 79,65	7,86 7,82	12,49
(218d)	a.	68,6	270	2	ocker	79,49 79,03	7,68 7,49	12,83
(218e)	a.	83,2	265	5	gelb	79,49 79,65	7,68 7,82	12,83
	b.	20,1	262	0,75	orange	79,49 79,97	7,68 7,56	12,83
(218f)	a.	62,3	285	4,5	orange	79,65 79,23	7,86 7,95	12,49
	b.	44,2	285	3,5	orange	79,65 79,54	7,86 7,99	12,49
(218g)	a.	32,5	254	11,5	gelb	79,12 79,16	7,28 6,98	13,60
(218i)	a.	86,7	311	20	gelb	79,97 79,73	7,50 7,58	12,53
	b.	71,6	307	1	gelb	79,97 80,36	7,50 7,04	12,53
(218j)	a.	76,1	248	13	gelb	81,88 81,63	7,21 6,95	10,91
(218k)	a.	43,7	244	8	gelb	79,53 79,22	7,23 7,52	13,24
(219)	a.	91,9	223	5	gelb	78,92 77,96	7,06 6,79	14,02
(220)	a.	89,5	269	7	orange	78,92 79,02	7,06 6,98	14,02
(221a)	a.	73,9	102	6	gelb	79,12 79,36	7,28 7,29	13,60
(221b)**	a.	99,1	78	14	gelb	79,36 79,30	7,49 7,31	13,21
(216)	a.	96,8	208	5	gelb	78,39 77,49	7,04 7,39	14,57
	b.	37,3	224	3	ocker	78,39 77,91	7,04 6,76	14,57

*: in Ether aufgenommen, mit PE ausgefällt.

** : überschüssiges Cyclooctin wird mit PE eluiert, das Produkt mit DME eluiert.

Tab. 43 Ergebnisse der Umsetzungen mit Cyclooctin

6.5.2 Decarboxylierte Cyclooctin-Addukte

Das Cyclooctin-Addukt wird in 100 ml abs. CHCl_3 gelöst und unter leichtem Rühren mittels einer UV-Lampe bestrahlt. Dann wird das CHCl_3 abdestilliert, der Rückstand mit Cyclohexan säulenchromatographisch gereinigt, das LM wieder entfernt und das Produkt i.Vac. getrocknet.

	Ausb. [%]	Smp. [°C]	Farbe	Rkt.-Zeit [Tage]	Elementaranalyse	
					C [%]	H [%]
(222a)	77,1	111	farblos	3	90,64 90,42	9,32 9,57
(222b)	99,7	92	hellbraun	3	90,26 89,82	9,74 9,68
(222c)	98,0	180	hellbraun	1,5	89,94 89,80	10,06 10,19
(222d)	71,1	172	farblos	3	90,09 89,68	9,91 10,01
(222e)	99,3	140	farblos	3	90,09 90,03	9,91 9,93
(222f)	99,8	214	hellbraun	1,5	89,94 89,99	10,06 10,10
(222g)	99,5	99	hellbraun	2,5	90,44 89,82	9,56 9,80
(222i)	99,3	186	farblos	7	90,36 90,02	9,61 9,70
(222j)	50,0	183	farblos	3	91,08 91,48	8,92 8,77
(222k)	82,3	277	farblos	2,5	90,59 90,36	9,41 9,18
(223)	68,9	205	farblos	2	90,64 90,54	9,36 9,29
(224)	70,7	>360	farblos	1	90,64 89,17	9,36 9,05
(225a)	63,5	157	farblos	2	90,44 90,23	9,56 9,51
(225b)	42,8	162	farblos	2	90,26 89,84	9,74 9,87
(217)**	57,9	131	farblos	2,5	90,55 89,80	9,45 9,90

*: Produkt scheidet sich fest ab. Es wird abfiltriert und getrocknet

** : Fließmittel Ether

Tab. 44 Ergebnisse der Bestrahlungen der Cyclooctin-Derivate

6.5.3 Umsetzung mit 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien

1 mmol des Eduktes werden in 20 ml abs. DME gelöst und mit 1,1 mmol PMCP (11) für jede entstehende ortho-Benzochinonfunktion versetzt. Dann wird 1 mmol DDQ (45a) je 1,2-Dihydroxy-funktion zugegeben und die Mischung unter Ausschluß von Licht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das DME i.Vac. abdestilliert, der feste Rückstand in 40 ml abs. CH₂Cl₂ aufgenommen und vom reduzierten DDQ abfiltriert. Das CH₂Cl₂ wird eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch mit PE/CH₂Cl₂ über Kieselgel gereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt i.Vac. getrocknet.

	Ausb. [%]	Smp. [°C]	Rkt.-Zeit [Tage]	Elutions-gemisch	Farbe	Elementaranalyse		
						C [%]	H [%]	O [%]
(226a)	12,8	102	5	PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1	ocker	79,65 79,50	7,86 7,43	12,49
(226b)	25,9	84	8	E/PE 2:1	gelb	79,96 79,15	8,20 8,47	11,84
(226c)	60,5	201	6	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1	hellgelb	80,24 80,00	8,51 8,58	11,25
(226d)	58,0	94	13	E/PE 1:3	gelb	80,11 79,69	8,36 8,51	11,53
(226e)	52,3	84	3	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1	farblos	80,11 79,28	8,36 8,59	11,53
(226f)	21,3	155	12	CH ₂ Cl ₂	rotbraun	80,24 79,63	8,51 8,71	11,25
(226h)	40,7	81	3	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1	gelb	80,53 80,57	8,18 8,18	11,29
(226i)	34,3	102	30	PE/E 10:1	gelb	82,21 82,45	7,84 7,93	9,95
(226k)	89,0	180	90	PE/E 10:1	ocker	80,16 79,02	7,97 8,40	11,87
(238)	48,5	123	6	Ether	ocker	79,65 79,96	7,86 7,54	12,48
(239)	68,8	138	3	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1	rosa	79,65 79,71	7,86 8,05	12,48
(240a)	57,4	97	12	PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1	farblos	79,81 79,16	8,04 8,13	12,15
(240b)	72,2	97	5	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1	farblos	79,96 79,69	8,20 8,20	11,83

Tab. 45 Ergebnisse der Umsetzungen der Hydroxyverbindungen mit PMCP

6.5.4 Umsetzung mit Cyclopentadien

1.) Mono-, Bis-Addukt-Mischung: 300 mg (1,02 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) werden in 25 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und mit 150 mg (2,24 mmol) Cyclopentadien (10) versetzt. Es wird 6 Tage unter Lichtausschluß gerührt. Das CH₂Cl₂ wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch mit Ether über Kieselgel gereinigt. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand i.Vac. getrocknet.

Produkt: orangebrauner Feststoff
Smp.: 134°C

Ausbeute: 126,3 mg (35 mmol) = 34,3% d.Th.

EA: ber.: 76,65%; H: 5,59%; O: 17,76%
gef.: 77,28%; H: 5,89%

2.) Bisaddukt: 107,8 mg (0,3 mmol) des in 1.) dargestellten Produktes werden in 15 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst, mit 120 mg (1,8 mmol) Cyclopentadien (10) versetzt und weitere 28 Tage gerührt. Es wurde wie in 1.) beschrieben aufgearbeitet.

Produkt: orangebrauner Feststoff
Smp.: 215-216°C

Ausbeute: 73 mg (0,17 mmol) = 57,2% d.Th. (bezogen auf 2. Stufe),
= 16,8% d.Th. (bezogen auf beide Stufen)

EA (C₂₈H₂₆O₄; 426,5 g/mol): ber.: C: 78,85%; H: 6,14%; O: 15,01%
gef.: C: 78,70%; H: 6,17%

6.5.5 Umsetzung mit ortho-Phenylen-diamin

294 mg (1 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) werden in 30 ml abs. CHCl₃ suspendiert und mit 216 mg (2 mmol) ortho-Phenylen-diamin (250) in 20 ml abs. CHCl₃ versetzt. Es wird 2 Tage gerührt, wobei sich ein gelber Feststoff abscheidet. Dieser wird abgetrennt, mit wenig kaltem CHCl₃ gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbes Pulver
Smp.: >360°C

Ausbeute: 32,4 mg (88 µmol) = 8,8% d.Th.

EA (C₂₄H₂₀N₂O₂; 368,4 g/mol): ber.: C: 78,24%; H: 5,47%; N: 8,68%; O: 8,68%
gef.: C: 78,45%; H: 5,29%; N: 8,51%

6.5.6 Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion

335 mg (1,12 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) werden in 15 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und mit 393,4 mg (2,25 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-2,5-dion (12), gelöst in 15 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Es wird 2 Tage gerührt. In dieser Zeit fällt ein

gelber Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt, mit wenig kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbbrauner Feststoff
Smp.: 286-287°C

Ausbeute: 519 mg (1,1 mmol) = 97,5% d.Th.

EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6$; 469,5 g/mol): ber.: C: 66,52%; H: 4,08%; N: 8,95%; O: 20,45%
gef.: C: 66,20%; H: 4,57%; N: 8,61%

6.5.7 Polymerisation mit 1,5-Cyclooctadiin

3 mg (0,03 mmol) 1,5-Cyclooctadiin (13) werden in 5 ml abs. CHCl_3 gelöst und zu einer Lsg. von 8,15 mg (0,03 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) (5i) in 10 ml abs. CHCl_3 gegeben. Die Mischung färbt sich spontan gelb. Es wird noch 24 h gerührt. Dann wird das CHCl_3 abdestilliert und der Rückstand i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelber Feststoff
Smp.: ab 160°C Dunkelfärbung, ohne bis 360°C zu Schmelzen

Ausbeute: 7,9 mg = 70,8% d.Th.

6.6 Darstellung der Oxidationsmittel

6.6.1 Darstellung von Tetrachlor-ortho-benzochinon (45a)

a.¹¹⁶

150 g (0,61 mol) Pentachlorphenol (202) werden in 300 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dann werden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 min 60 ml konz. HNO_3 zugetropft. Es wird noch 15 min erhitzt, auf 20°C abkühlen lassen und 110 ml H_2O langsam zugefügt. Zur Entfernung der entstandenen Stickoxide wird 2 h Luft durch die Mischung geleitet. Danach wird die org. Schicht abgetrennt, mit H_2O gewaschen und auf 10°C gekühlt. Es wird filtriert und das Lösungsmittel i.Vac. abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether gelöst, vom p-Chloranil abfiltriert und das Lösungsmittel wieder entfernt. Der feste Rückstand wird getrocknet, in CCl_4 umkristallisiert (3 ml/g) und i.Vac. getrocknet.

Produkt: rote Kristalle
Smp.: 132°C (Lit.¹¹⁶: 133°C)

Ausbeute: 77,35 g (0,31 mol) = 55,9% d.Th. (Lit.¹¹⁶: 65% d.Th.)

b.

162,5 g (0,61 mol) Pentachlorphenol-Natriumsalz (201) werden in 300 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dann werden unter kräftigem Rühren 28 g (0,29 mol) konz. H_2SO_4 zugetropft und wie unter a. beschrieben weitergearbeitet.

Produkt: rote Kristalle
Smp.: 132°C (Lit.¹¹⁶: 133°C)

Ausbeute: 69,71 g (0,28 mol) = 50,4% d.Th.

6.6.2 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon

6.6.2.1 2,3-Dicyan-hydrochinon¹¹⁷ (204)

25 g (0,23 mol) p-Benzochinon (76) werden in 1 l Isopropanol unter leichtem Erwärmen gelöst und bei 30-35°C 15 ml Schwefelsäure in 100 ml Isopropanol zugetropft. Danach werden bei 20-25°C 87,5 g (1,34 mol) Kaliumcyanid, in 175 ml H_2O gelöst, solange zugetropft, bis die Mischung alkalisch reagiert. Das Isopropanol wird i.Vac. abdestilliert, der feste Rückstand in H_2O gelöst und mit Salzsäure neutralisiert. Danach wird mit Ether extrahiert, wobei das Hydrochinon (205) entfernt wird. Dann wird die wäßr. Phase mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird in Ether aufgenommen, die wäßr. Phase mit Ether extrahiert. Der Ether wird über MgSO_4 getrocknet, abdestilliert und das Produkt i.Vac. getrocknet.

Produkt: goldbraune Kristalle
Smp.: 228°C u.Zers. (Lit.¹¹⁷: 220-230°C u.Zers.)

Ausbeute: 12,97 g (81 mmol) = 67,4% d.Th. (Lit.¹¹⁷: 99%)

6.6.2.2 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon¹¹⁸ (206)

Zu einer Suspension von 10 g (62,5 mmol) 2,3-Dicyan-hydrochinon (204) in 140 ml halbkonz. HCl werden innerhalb von 45 min 18,8 g (0,3 mol) 70%iger Salpetersäure bei $35\pm 3^\circ\text{C}$ zugetropft. Es wird noch 1 h gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbes Pulver
Smp.: 215°C (Lit.¹¹⁸: 213-215°C)

Ausbeute: 11,2 g (40 mmol) = 82,2% d.Th. (Lit.¹¹⁸: 90%)

6.7 Darstellung der Dienophile

6.7.1 Cyclooctin (7)

6.7.1.1 Cyclooctanon-semicarbazon⁹⁹ (182)

230 g (2,8 mol) wasserfreies Natriumacetat und 230 g (2,06 mol) Semicarbazid-hydrochlorid (181) werden in 3 l abs. EtOH suspendiert und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Lsg. wird von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert, mit 100 g (0,79 mol) Cyclooctanon (180) versetzt und weitere 2 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Produkt abfiltriert, in MeOH umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farblose Nadeln

Smp.: 169°C (Lit.⁹⁹: 171°C)

Ausbeute: 116,4 g (0,64 mol) = 80,1% d.Th. (Lit.⁹⁹: 91% d.Th.)

6.7.1.2 Cyclooctano-1,2,3-selenadiazol¹⁰⁰ (183)

50 g (0,27 mol) Cyclooctanon-semicarbazon (182) werden in 500 ml Dioxan suspendiert und mit einer Lsg. von 60 g (0,54 mol) Selendioxid in 160 ml H₂O vereinigt. Die Mischung wird 12 h unter Ausschluß von Licht reagieren lassen. Das ausgefallene Selen wird abfiltriert und das Dioxan bei einer maximalen Badtemperatur von 40°C abdestilliert. Der Rückstand wird in H₂O aufgenommen und dieses mit Ether extrahiert. Der Ether wird über MgSO₄ getrocknet und i.Vac. entfernt. Das erhaltene Öl wird in Benzol aufgenommen, über Kieselgel filtriert und das Benzol i.Vac. abdestilliert.

Produkt: gelbes Öl

Ausbeute: 40,9 g (0,19 mol) = 70,4% d.Th. (Lit.¹⁰⁰: 81% d.Th.)

6.7.1.3 Cyclooctin¹⁰¹ (7)

10 g Cyclooctano-1,2,3-selenadiazol (183) werden in 50 ml abs. Ether gelöst, mit 40 g feinpulverisiertem Kupfer versetzt und durch Abdestillieren des Ethers am Rotationsverdampfer vermischt. Der Kolben wird mit einer Destillationsapparatur mit kurzer Kolonne versehen, die Vorlage wird auf -78°C gekühlt. Der Kolben wird in ein auf 195°C vorgeheiztes Ölbad getaucht, das Produkt abdestilliert und durch eine Redestillation gereinigt.

Produkt: farblose Flüssigkeit

Sdp.: 45-47°C bei 14 torr

Ausbeute: 3,46 g (31,9 mol) = 68,3% d.Th. (Lit.¹⁰¹: 78% d.Th.)

6.7.2 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadien (11)

6.7.2.1 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-4-pyron¹⁰² (185)

Zu einer Lösung von 56,1 g KOH in 375 ml MeOH werden 258 g (3 mol) Diethylketon (184) und 8,5 g LiCl gegeben. Es wird auf 390°C erwärmt und innerhalb von 7,5 h 500 ml (8,89 mol) Acetaldehyd (101) zugetropft. Es wird noch 12 h gerührt. Danach wird die dunkelrote Mischung mit HCl neutralisiert, die org. Phase abgetrennt und zweimal mit H₂O extrahiert. Es wird eine Grobdestillation im Wasserstrahlvakuum durchgeführt und anschließend die Fraktion bis 100°C über eine Vigreuxkolonne gereinigt.

Produkt: farblose Flüssigkeit
Sdp.₁₃: 63-89°C (Lit.¹⁰²: 64-89°C)

Ausbeute: 240 g (1,54 mol) = 51% d.Th. (Lit.¹⁰²: 54% d.Th.)

6.7.2.2 2,3,4,5-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1-on¹⁰² (186)

206 g (1,4 mol) 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-4-pyron (185) und 25,2 g (1,4 mol) p-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml Benzol 20 h am Wasserabscheider erhitzt. Die Mischung wird mit gesättigter Na₂CO₃-Lsg. neutralisiert, die org. Phase zweimal mit H₂O extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird i.Vac. fraktioniert destilliert.

Produkt: farblose Flüssigkeit
Sdp.₁₃: 79-83°C (Lit.¹⁰²: 78-82°C)

Ausbeute: 138 g (1 mol) = 75% d.Th. (Lit.¹⁰²: 78% d.Th.)

6.7.2.3 1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadien^{102,103} (11)

a. Grignard-Reagenz¹⁰³

3,7 g (0,15 mol) Mg-Späne werden mit 25 ml abs. Ether überdeckt und 21,3 g (0,15 mol) Methyljodid in 50 ml abs. Ether so zugetropft, daß die Reaktionslsg. am Sieden bleibt. Anschließend wird so lange erwärmt, bis sich die Mg-Späne gelöst haben.

b. Methylierung und Dehydratisierung¹⁰²

Zu der Lsg. des Methylmagnesiumjodids in 75 ml abs. Ether werden 13,8 g (0,1 mol) 2,3,4,5-Tetramethyl-cyclopent-2-en-1-on (186) in 50 ml abs. Ether getropft. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Mischung auf 0°C gekühlt und langsam 10 ml konz. HCl zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, die org. Phase abgetrennt und zweimal mit H₂O extrahiert. Die org. Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt über eine Destillation an der Drehbandkolonne im Wasserstrahlvakuum.

Produkt: farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen gelb färbt
Sdp.₁₄: 57-60°C (Lit.¹⁰²: 58,3°C)

Ausbeute: 10 g (73,5 mmol) = 74% d.Th. (Lit.¹⁰²: 75% d.Th.)

6.7.3 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁰⁴ (12)

3,56 g (20 mmol) NBS (188) werden zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1,77 g (10 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (187) in 150 ml CH₂Cl₂ gegeben. Dann wird noch 20 min gerührt und die rote Lsg. fünf mal mit 35 ml H₂O extrahiert. Die org. Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Durch Kühlen auf -20°C erhält man das Produkt, welches abfiltriert und i.Vac. getrocknet wird.

Produkt: rotes Pulver
Smp.: 169°C (Lit.¹⁰⁴: 169-180°C)

Ausbeute: 0,788 g (4,5 mmol) = 45% d.Th. (Lit.¹⁰⁴: 82% d. Th.)

6.7.4 β-Methoxystyrol¹¹⁰ (9)

100 g (0,6 mol) Phenylacetaldehyddimethylacetal (196) werden mit 0,5 g 85%iger H₃PO₄ und 1,25 g Pyridin versetzt und zum Sieden erhitzt. Dabei wird über einen Hahn-Aufsatz das entstehende MeOH direkt abdestilliert. Nach vollständigem Entfernen des MeOH wird das Produkt i.Vac. destilliert.

Produkt: farblose Flüssigkeit
n_D²⁰: 1,5618 (Lit.¹¹⁰: 1,5620)
Sdp.: 86°C bei 10 Torr (Lit.¹¹⁰: 99°C bei 13 Torr)

Ausbeute: 69,3 g (0,52 mol) = 86,8% d.Th. (Lit.¹¹⁰: 90% d.Th.)

6.8 Darstellung der Bis-dienophilen

6.8.1 1,5-Cyclooctadiin (13)

6.8.1.1 1,2,5,6-Tetrabrom-cyclooctan¹¹³ (198)

54 g (0,5 mol) Cycloocta-1,5-dien (197) werden in 250 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf 5°C gekühlt. Dann wird bei 5-10°C eine Lsg. von 160 g (1 mol) Brom (190) in 250 ml abs. CH₂Cl₂ zugetropft. Anschließend wird noch 2 h gerührt, mit NaHSO₃-Lsg. und Na₂CO₃-Lsg. gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Das LM wird abdestilliert, der Rückstand in PE (70/110)

umkristallisiert und getrocknet. Die Isomeren lassen sich durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit PE/Toluol (20:1) als Fließmittel trennen.

Produkt: farbloses Pulver
Smp.: 130°C (Lit.¹¹³: 135°C)

Ausbeute: 109,5 g (0,26 mol) = 51,1% d.Th. (Lit.¹¹³: 94% d.Th.)

6.8.1.2 1,5-Dibrom-cycloocta-1,5-dien / 1,6-Dibrom-cycloocta-1,5-dien¹¹⁴ (199)

40 g (0,09 mol) 1,2,5,6-Tetrabrom-cyclooctan (198) werden in 150 ml abs. THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter Schutzgas wird eine Lsg. von 75 g (0,68 mol) KOtBu in 350 ml abs. THF so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über -65°C ansteigt. Es wird weitere 2 h unter Eiskühlung gerührt, dann 200 ml PE und 1 l H₂O zugegeben und die Phasen getrennt. Die org. Phase wird mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das LM wird abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Anschließend wird der Feststoff aus PE umkristallisiert und i.Vac. getrocknet.

Produkt: farbloses Pulver
Sdp.^{0,1}: 100-105°C (Lit.¹¹⁴: Sdp.^{0,02}: 85-90°C)
Smp.: 63°C (Isomerengemisch)
(Lit.¹¹⁴: 1,5-Dibrom-: 70°C; 1,4-Dibrom-: 65°C)

Ausbeute: 2,1 g (8,9 mmol) = 8,3% (Lit.¹¹⁴: 27%)

6.8.1.3 1,5-Cyclooctadiin¹¹⁴ (13)

0,92 g (8,2 mol) KOtBu und 98 mg [18]-Krone-6 werden in 50 ml abs. n-Pentan unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wird eine Lsg. von 444 mg (1,6 mmol) des Dibrom-cycloocta-1,5-dien-Gemisches (199) in 25 ml abs. n-Pentan innerhalb von 10 min zugetropft, wobei sich die Mischung tiefviolett färbt. Bleibt dieser Effekt aus, wird nach 4 min ein Tropfen H₂O zugesetzt. Es wird weitere 2 h erhitzt, dann auf H₂O gegossen, intensiv mit n-Pentan extrahiert und die org. Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das LM wird i.Vac. abdestilliert und der Rückstand bei -20°C über silanisiertes Kieselgel mit n-Pentan als Fließmittel einer Flashchromatographie unterzogen. Das LM wird abdestilliert und das Produkt i.Vac. getrocknet.

Produkt: gelbliches Pulver
Smp.: 102°C (Lit.¹¹⁴: 104°C)

Ausbeute: 12 mg (0,12 mmol) = 5,9% d.Th. (Lit.¹¹⁴: 20% d.Th.)

6.9 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

abs.	= absolut(e,es,em)
ber.	= berechnet
BuLi	= n-Butyl-lithium
d	= Tag(e)
DDQ	= 1,2-Dichlor-5,6-dicyan-para-benzochinon
DME	= 1,2-Dimethoxy-ethan
DMSO	= Dimethylsulfoxid
d.Th.	= der Theorie
EtOH	= Ethanol
EA	= Elementaranalyse
fl.	= flüssig(e,er,em)
gef.	= gefunden
GPC	= Gelpermeationschromatographie
h	= Stunde(n)
i.Vac.	= im Vakuum
konz.	= konzentriert(e,er)
Lit.	= Literatur
Lsg.	= Lösung
Lsgg.	= Lösungen
LM	= Lösungsmittel
MALDI-TOF	= Matrixunterstützte Laserdesorptionsflugzeitmassenspektroskopie
MeOH	= Methanol
min	= Minute(n)
NBS	= N-Brom-succinimid
org.	= organisch(e)
PE	= Petrolether (40-70°C)
PMCP	= 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
Rkt.	= Reaktion
Sdp.	= Siedepunkt
Smp.	= Schmelzpunkt
TCQ	= Tetrachlor-ortho-benzochinon
THF	= Tetrahydrofuran
TMEDA	= N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin
u.Zers.	= unter Zersetzung
Var.	= Variante
verd.	= verdünnt(e)
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig(e)

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier neue amphi-Chinone der Anthracenreihe, vier neue Bis-ortho-benzochinone der Anthracenreihe, ein Tris-ortho-benzochinon, zwei neue Stilbenchinone, ein amphi-chinoides Cyclododecen sowie als Tris-ortho-benzochinon das 1,1,1-Tris-(cyclohexa-1,3-dien-5,6-dion-2-yl)-methan dargestellt und ihre Struktur durch umfangreiche spektroskopische Untersuchungen sowie Folgereaktionen bestätigt.

In der Substanzklasse der Anthracen-amphi-chinone waren bisher zwei Derivate bekannt. Diese wurden ebenfalls dargestellt, um die bisher nicht vorhandenen spektroskopischen Daten nachzutragen. Ebenfalls literaturbekannt war ein amphi-chinoides Cyclononen, dessen Struktur bisher noch nicht aufgeklärt war. Auch hier wurden die fehlenden spektroskopischen Daten ermittelt und damit die Struktur gesichert.

Die dargestellten Anthracen-amphi-chinone wurden durch Oxidation ihrer 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-Derivate gewonnen, während die literaturbekannten Anthracen-amphi-chinone aus den entsprechenden 2,3,6,7-Tetrahydroxy-anthracenen dargestellt wurden. Unabhängig von den Ausgangsverbindungen wurden bei gleicher Substitution identische Produkte gefunden. In keinem Fall gelang es, Bis-ortho-benzochinone zu isolieren, die in 9- und 10-Stellung mit Protonen substituiert sind.

Daß die Oxidationen der Dihydro-tetrahydroxy-anthracene über eine entsprechende bis-ortho-benzochinoide Zwischenstufe ablaufen und sich erst danach in die entsprechenden Anthracen-amphi-chinone durch eine Keto-Enol-Tautomerie umlagern, läßt sich aus den Adduktbildungen folgern.

Durch eine erfolgreiche Adduktbildung wurde nachgewiesen, daß die Oxidationen der beiden Stilbenchinone sowie des Hexahydroxy-cyclononens und des Octahydroxy-cyclododecens ebenfalls über ortho-benzochinoide Zwischenstufen verlaufen und sich die isolierten Produkte erst durch eine anschließende Keto-Enol-Tautomerie bilden. Dabei wurde außerdem festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Keto-Enol-Tautomerie bei den Cycloheptenen, dem Cyclononen und dem Cyclododecen deutlich niedriger ist als bei den Anthracen-Derivaten.

Von allen Hydroxyverbindungen konnten bei der Oxidation mit DDQ in Gegenwart von Cyclooctin die entsprechenden Cyclooctin-Addukte erhalten werden. Drei Bis-ortho-benzochinone wurden mit Cyclooctin direkt umgesetzt und lieferten bei gleicher Substitution die identischen Reaktionsprodukte, die beim erstgenannten Verfahren erhalten wurden. Die Cyclooctin-Addukte reagierten beim Bestrahlen mit UV-Licht durch Abspaltung von CO zu den jeweiligen Kohlenwasserstoffen.

Mit Ausnahme des 9-Methyl-anthracen-Derivates erhielt man bei der Oxidation der Hydroxyverbindungen mit DDQ in Gegenwart von PMCP die entsprechenden PMCP-Addukte.

Die Reaktion von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit Stryrol gelang nicht, mit Cyclopentadien entstand zwar ein Bis-Addukt, dessen Struktur ließ sich aber nicht eindeutig zuordnen, da das Chinon sowohl als Homodien als auch als Heterodien

reagierte. Die Oxidation von 9,10-Dihydro-2,3,6,7-tetrahydroxy-anthracenen mit Protonen in 9- und 10-Stellung mit Ag_2O in Gegenwart von Cyclopentadien lieferte nur die entsprechenden Anthracen-amphi-chinone.

Die Umsetzung von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit β -Methoxy-styrol lieferte in geringer Ausbeute ein Bis-Addukt, bei dem das Bis-ortho-benzochinon als Heterodien reagiert. Die Struktur des Adduktes wurde spektroskopisch nachgewiesen.

Die Umsetzung der Bis-ortho-benzochinone mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion sollte aufgrund der hohen Reaktivität des Dienophils zu den entsprechenden Addukten führen. Bei der Reaktion fiel allerdings bereits des Mono-Addukt aus und wurde so an einer Weiterreaktion zum Bis-Addukt gehindert. Da sich kein geeignetes Lösungsmittel für die weitere Umsetzung des Mono-Adduktes finden ließ, wurde die Reaktion auf dieser Stufe beendet. Die Struktur des Mono-Adduktes ist eindeutig durch Spektren gesichert.

Ebenfalls zu einer nur einseitigen Umsetzung gelangte man bei der Reaktion von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit ortho-Phenylen-diamin. Auch in diesem Fall fiel bereits diese Verbindung aus der Reaktionsmischung aus. Bei der Reaktion wurde außerdem die zweite Chinoneinheit zur Dihydroxyverbindung reduziert. Eine erneute Oxidation der Dihydroxyverbindung zum Chinon und eine weitere Umsetzung mit ortho-Phenylen-diamin konnte nicht durchgeführt werden, da dafür kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde.

Die Ergebnisse der Cyclooctin-Umsetzungen dienten als Vorversuche für eine Diels-Alder-Reaktion der Bis-ortho-benzochinone mit 1,5-Cyclooctadiin.

Die Reaktivität von 1,5-Cyclooctadiin mit ortho-Benzochinonen wurde durch die Umsetzung mit 4,5-Dimethyl-ortho-benzochinon untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß sich über die Stufe des bis-diketoüberbrückten Adduktes durch Bestrahlung mit UV-Licht der entsprechende Kohlenwasserstoff bildete, dessen Struktur spektroskopisch gesichert ist.

Mit den erhaltenen Ergebnissen der Cyclooctin-Umsetzungen und des Vorversuches mit 1,5-Cyclooctadiin wurde eine Diels-Alder-Polyaddition von 9,10-Dihydro-9,10-ethano-9,10-dimethyl-anthradichinon-(2,3;6,7) mit 1,5-Cyclooctadiin durchgeführt. Bei dieser Reaktion gelangte man zu Oligomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2000 g/mol. Dies wurde durch GPC- und MALDI-Aufnahmen ermittelt.

8 Literaturverzeichnis

- 1 U. Christmann; Dissertation Universität Mainz 1995
- 2 P. Boldt; Chem. Ber. 100 (1967); 1270
- 3 H.G. Meier; Staatsexamensarbeit Universität Mainz 1992
- 4 a.) J. Sauer; Angew. Chem. 79 (1967); 76
 b.) J. Sauer, R. Sustmann; Angew. Chem. 92 (1980); 773
- 5 O. Diels, K. Alder; Liebigs Ann. 460 (1928); 98
- 6 K. Alder, G. Stein; Angew. Chem. 50 (1937); 510
- 7 J.G. Martin, R.H. Hill; Chem. Rev. 61 (1961); 537
- 8 I. Fleming; „Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions“; Wiley; New York 1976
- 9 R.B. Woodward, R. Hoffmann; Angew. Chem. 81 (1969); 797
- 10 R.B. Woodward, R. Hoffmann; „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie“; Verlag Chemie; Weinheim 1970
- 11 W.E. Bachmann, N.C. Deno; J. Am. Chem. Soc. 71 (1949); 3062
- 12 a.) O. Eisenstein, I.M. Lefour, N.T. Ank, R.F. Hudson; Tetrahedron 33 (1977); 523
 b.) I. Fleming, J.P. Michael, L.E. Overman, G.F. Taylor; Tetrahedron Lett. 1978; 1313
 c.) T. Cohen, R.J. Ruffner, D.W. Shull, W.M. Daniewski, R.M. Ottenbrite, P.V. Alston; J. Org. Chem. 43 (1978); 4052
 d.) P.V. Alston, M.D. Gordon, R.M. Ottenbrite, T. Cohen; J. Org. Chem. 48 (1983); 5051
- 13 K.N. Houk; J. Am. Chem. Soc. 95 (1973); 4092
- 14 a.) J.R.L. Smith, R.O.C. Norman, M.R. Stillings; Tetrahedron 34 (1965); 1381
 b.) J.A. Berson, Z. Hamlet, W.A. Müller; J. Am. Chem. Soc. 84 (1967); 297
- 15 P. Belrame; „Addition of Unsaturated Compounds to each other“; Compr. Chem. Kinetics 9 (1973); 87
- 16 a.) R.B. Woodward, H. Bear; J. Am. Chem. Soc. 70 (1948); 1161
 b.) R.B. Woodward, B. Hoffmann; J. Am. Chem. Soc. 87 (1965); 4388
 c.) W.C. Herndon, L.H. Hall; Theor. Chim. Acta 7 (1967); 4
 d.) L. Salem; J. Am. Chem. Soc. 90 (1968); 543
 e.) K.N. Houk; Acc. Chem. Research 8 (1975); 361
 f.) K.N. Houk; Tetrahedron Lett. 1970; 2621
- 17 H. Stockmann; J. Org. Chem. 26 (1961); 537
- 18 S.J. Cristol, W.K. Seifert, S.B. Soloway; J. Am. Chem. Soc. 82 (1960); 2351
- 19 a.) W.M. Horspool, J.M. Tedder, Zia ud Din; J. Chem. Soc. (C) 1968; 1597
 b.) M.F. Ansell, A.J. Bignold, A.F. Gosden, V.J. Leslie, R.A. Murray; J. Chem. Soc. (C) 1971; 1414
- 20 a.) W.M. Horspool, J.M. Tedder, W.-T. Hsia; Chem. Commun. 1968; 1583
 b.) M.F. Ansell, A.F. Gosden, V.J. Leslie; Tetrahedron Lett. 1967; 4537
- 21 a.) W.M. Horspool, J.M. Tedder, Zia ud Din; Chem. Commun. 1966; 775

-
- b.) M.F. Ansell, A.F. Gosden, V.J. Leslie, R.A. Murray; J. Chem. Soc. (C) 1971; 1401
- 22 M.F. Ansell, A.J. Bignold; Chem. Commun. 1969; 1096
- 23 F. Wessely, H. Budzikiewicz, W. Metlesics; Monatsh. Chem. 90 (1959); 121
- 24 H.E. Magenheimer; Dissertation Universität Mainz 1970
- 25 W. Friedrichsen, E. Büldt, M. Betz, R. Schmidt; Tetrahedron Lett. 1974; 2469
- 26 K. Sakanashi, T. Shigeshima, H. Hiroshi; Suzuka Kogyo Koto Semmon Gakko
Kiyo 8 (1975); 269; C. A. 88 (1978); 74103
- 27 J.A. Pyle, R.A. Lunsford, J.S. Cantrell; Abstr. 169. Meeting Am. Chem. Soc.,
Div. Org. Chem. Nr. 132 (1975)
- 28 a.) L. Horner, H. Merz; Liebigs Ann. Chem. 570 (1950); 89
- b.) A. Schönberg, N. Latif; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950); 4828
- c.) H. Bahn, W. Schroth; Z. Chem. 14 (1974); 239
- d.) W. Scott, T.C. Joseph, Y.L. Chow; J. Org. Chem. 41 (1976); 2223
- 29 C. Ludwig; Staatsexamenarbeit Universität Mainz 1996
- 30 F. Zerfaß; Staatsexamensarbeit Universität Mainz 1996
- 31 E. Geyer; Habilitationsschrift Universität Mainz 1970
- 32 a.) M.F. Ansell, V.J. Leslie; Chem. Commun. 1967; 949
- b.) M.F. Ansell, V.J. Leslie; J. Chem. Soc. (C) 1971; 1423
- 33 a.) L. Horner, W. Spietschka, A. Gross; Liebigs Ann. Chem. 573 (1951); 17
- b.) W. Ried, W. Radt; Angew. Chem. 75 (1963); 638
- 34 W. Ried, W. Radt; Liebigs Ann. Chem. 688 (1965); 174
- 35 J.L.E. Erickson, J.M. Dechary; J. Am. Chem. Soc. 74 (1952); 2644
- 36 a.) W. Ried, E. Torok; Naturwissenschaften 51 (1964); 265
- b.) W. Ried, E. Torok; Liebigs Ann. Chem. 687 (1965); 187
- 37 W. Tolzin; Dissertation Universität Mainz; 1994
- 38 a.) R. Willstätter, H. Müller; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 44 (1911); 2171
- b.) L. Horner, K. Sturm; Liebigs Ann. Chem. 597 (1955); 1
- c.) A.A. Patchett, B. Witkop; J. Org. Chem. 22 (1957); 1477
- d.) J. Harley-Mason, A.H. Laird; J. Chem. Soc. 1958; 1718
- e.) L. Horner, W. Dürckheimer; Chem. Ber. 91 (1959); 2532
- f.) E. Adler; Angew. Chem. 71 (1959); 580
- 39 a.) E. Adler, R. Magnusson, B. Berggren, H. Thomelius; Acta chem. scand. 14 (1960);
515
- b.) E. Adler, R. Magnusson, B. Berggren; Acta chem. scand. 14 (1960); 539
- 40 J.K. Stille, L. Plummer; J. Org. Chem. 26 (1961); 4026
- 41 J.K. Stille, F.W. Harris; Macromolecules 1 (1968); 463
- 42 U. Fahrenstich, K.-H. Koch, M. Pollmann, U. Scherf, M. Wagner, S. Wegener,
K. Müllen; Makromol. Chem., Macromol. Symp. 54/55 (1992); 465
- 43 P.J. Garratt, S.B. Neoh; J. Org. Chem. 44 (1979); 2667
- 44 P.R. Ashton, N.S. Isaacs, F.H. Kohnke, J.P. Mathias, J.F. Stoddart;

- Angew. Chem. 101 (1989); 1266
- 45 a.) P. Vogel, A. Florey; Helv. Chim. Acta 57 (1974); 200
b.) C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel;
Helv. Chim. Acta 63 (1980); 1149
- 46 a.) H. Hart, N. Raja, M.A. Meador, D.L. Ward; J. Org. Chem. 48 (1983); 4357
b.) F.H. Kohnke, J.F. Stoddart, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams; Acta Crystallgr.
C44 (1988); 738
- 47 P.R. Ashton, N.S. Isaacs, F.H. Kohnke, G.S. d'Alcontres, J.F. Stoddart;
Angew. Chem. 101 (1989); 1269
- 48 a.) M.B. Springer, D. Wege; Tetrahedron Lett. 21 (1980); 3831
b.) F.M. Raymo, M.F. Melchiorre, H.F. Kohnke; Tetrahedron Lett. 34 (1993); 5331
- 49 K. Blatter, A.-D. Schlüter; Macromolecules 22 (1989); 3506
- 50 T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter; Makromol. Chem., Rapid Commun. 10 (1989); 427
- 51 K. Blatter, A.-D. Schlüter, G. Wegner; J. Org. Chem. 54 (1989); 2396
- 52 A.D. Thomas, L.L. Miller; J. Org. Chem. 51 (1986); 4160
- 53 M. Wagner, W. Wohlfarth, K. Müllen; Chimia 42 (1988); 377
- 54 Loon-Seng Ton, F.E. Arnold, E.J. Soloski; J. Pol. Sci., Part A: Polymerchemistry 26
(1988); 3109
- 55 J.K. Stille, E.L. Mainen; Macromolecules 1 (1968); 36
- 56 K. Imai, M. Kurihara, L. Mathias, J. Wittmann, W.B. Alston, J.K. Stille;
Macromolecules 6 (1973); 158
- 57 M.V. Bhatt, S.U. Kulkarni; Synthesis 1983; 249
- 58 a.) H.J. Teuber, W. Rau; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 86 (1953); 1036
b.) H.J. Teuber, G. Staiger; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 88 (1955); 802
c.) H.J. Teuber, O. Glosauer; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 98 (1965); 2643
d.) H.J. Teuber; Org. Synth. 52 (1972); 88
- 59 a.) R. Willstätter, A. Pfannenstiel; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 37 (1904); 4744
b.) R. Willstätter, F. Müller; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 41 (1908); 2580
- 60 a.) L. Horner, K.H. Teichmann, K.H. Weber, E. Geyer; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 98
(1965); 1233
b.) L. Horner, W. Dürckheimer; Z. Naturf. 14b (1959); 741
- 61 a.) S. Goldschmidt, H. Bernard; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 56 (1923); 1963
b.) G.R. Yohe, D.R. Hill, J.E. Dunbar, F.U. Scheid; J. Am. Chem. Soc. 75 (1953); 2688
c.) W. Bradley, J.P. Sanders; J. Chem. Soc. 1962; 480
- 62 R. Kuhn, I. Hammer; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 83 (1950); 413
- 63 E. Adler, R. Magnusson; Acta chem. scand. 13 (1959); 505
- 64 T. Zincke, E. Wugk; Liebigs Ann. Chem. 363 (1908); 284
- 65 A. Oliverio; Boll. Sédute Accad. Gioenia Sci. Naturali Catania 3, Nr. 4 (1937)
Chem. Zentralblatt 1939; 2594

-
- 66 Y. Chung, B.F. Duerr, T.A. McKelvey, P. Nanjappan, A.C. Czarnik;
J. Org. Chem. 54 (1989); 1018
- 67 P.W. Rabideau; J. Org. Chem. 36 (1971); 2723
- 68 E.L. Martin; J. Am. Chem. Soc. 54 (1936); 1438
- 69 analog zu a.) C. Grundmann: „Methoden der organischen Chemie“,
Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 5/2b, S.269; Georg Thieme Verlag, Stuttgart; 1981
analog zu b.) H.F. Ebel, A. Lüttringhaus: „Methoden der organischen Chemie“,
Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 706; Georg Thieme Verlag, Stuttgart; 1970
- 70 G.M. Robinson; J. Chem. Soc. 1915; 267
- 71 A.S. Lindsay; J. Chem. Soc. 1965; 1685
- 72 A. Goldup, A.B. Morrison, G.W. Smith; J. Chem. Soc. 1965; 3864
- 73 N.J. Cartwright, R.D. Haworth; J. Chem. Soc. 1947; 947
- 74 A. Müller, M. Raltschewa, M. Papp; Ber. d. dtsh. chem. Ges. 75 (1942); 692
- 75 R.G. Harvey, L. Arzadon; Tetrahedron 25 (1969); 4887
- 76 A. Arcoleo M.C. Natoli, M.L. Marino; Synth. Commun. 5 (1975); 287
- 77 a.) J.L. Mooney, Z. Marcinow, P.W. Rabideau; J. Org. Chem. 51 1986; 527
b.) P.W. Rabideau, A.J. Maxwell, A. Sygula; J. Org. Chem. 51 1986; 3181
- 78 D. Bender, H. Herbst, P. Schade, K. Müllen; Chem. Ber. 121 (1988); 1177
- 79 K. Remesat; Dissertation Universität Berlin 1930; Beylstein E III 6, S. 6721
- 80 I.M. Davidson, O.C. Musgrave; J. Chem. Soc. 1963; 3154
- 81 J.B. Niederl, R.H. Nagel; J. Am. Chem. Soc. 63 (1940); 3070
- 82 E. Le Goff; Angew. Chem. 74 (1962); 490
- 83 L. Friedman, F.M. Logullo, J.Am.Chem.Soc. 85 (1963), 1549
- 84 J.D. White, B.D. Gesner; Tetrahedron 30 (1974); 2273
- 85 E.C. Horning, J.A. Parker; J. Am. Chem. Soc. 74 (1952); 3870
- 86 Organikum, 16. Aufl., S. 321, VEB-Verlag, Berlin, 1986
- 87 A. Arcoleo, G. Giammona, G. Fontana; Chem. Ind. (London) 1976; 853
- 88 A. Oliverio, C. Casinovi; Ann. Chim. 42 (1952); 168; C.A. 47 (1953), 7457
- 89 F. Bertinotti, V. Carelli, A.M. Liquori, N. Nardi; Ricerca Sci., Suppl. 22 (1952); 65
- 90 C. Casinovi, A. Oliverio; Ann. Chim. 46 (1956); 929
- 91 A. Collet, J. Gabard; J. Chem. Soc. 45 (1980); 5400
- 92 P. Boldt: „Methoden der organischen Chemie“, Houben-Weyl-Müller“, 4. Aufl., Bd. 7/2b,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
- 93 G. Lindsen, O. Wennerström, B. Thulin; Acta Chem. Scand. Ser. B 40 (1986); 545
- 94 O. Karlsson, K. Lundquist, R. Stomberg; Acta Chem. Scand. 47 (1993); 728
- 95 L.G. Humber et al.; J. Heterocycl. Chem. 3 (1966); 247
- 96 A.R. Battersby, R. Bings; J. Chem. Soc. 1955; 2896
- 97 Dreyfuss, Serra; Rend. Fac. Sci. Cagliari 4 (1934); 139
- 98 Foeldj; US-Patent, 1937
- 99 H. Meier, G. Trickes, E. Laping, U. Merkle; Chem. Ber. 113 (1980); 183

-
- 100 H. Meier, E. Voigt; Tetrahedron 28 (1972); 187
- 101 H. Petersen, H. Meier; Chem. Ber. 113 (1980); 2383
- 102 F.X. Kohl, P. Jutzi; Z. Organomet. Chem. 243 (1983); 119
- 103 Organikum, 16. Aufl., S. 499, VEB-Verlag, Berlin, 1986
- 104 M.J. Bausch, B. David; J. Org. Chem. 57 (1992); 1118
- 105 M. Furdik, S. Mikulasek, M. Livar, S. Priehradny; Chem. Zvesti 21 (1967); 427;
C. A. 67 (1967); 116858y
- 106 J.C. Stickler, W.H. Pirkle; J. Org. Chem. 31 (1966); 3444
- 107 J. Thiele, O. Stange; Liebigs Ann. Chem. 283 (18994); 1
- 108 F. Arndt, L. Lowe; A. Tarlan-Akön; Istanbul Univ. Fen Fak. Mecm.,
Seri A 13 (1948); 127; C.A. 42 (1948); 8190d
- 109 R.C. Cookson, S.S. Gupte, I.D.R. Stevens, C.T. Watts; Org. Synth. 51 (1971); 121
- 110 Organikum, 16. Aufl., S. 323, VEB-Verlag, Berlin, 1986
- 111 F. Sigmund, R. Uchann; Monatsh. Chem. 51 (1929); 241
- 112 P.G. Gassman, S.J. Burns, K.B. Pfister; J. Org. Chem. 58 (1993); 1449
- 113 W.O. Jones; J. Chem. Soc. 1954; 312
- 114 H. Detert, B. Rose, W. Mayer, H. Meier; Chem. Ber. 127 (1994); 1529
- 115 E. Kloster-Jensen, J. Wirz; Angew. Chem. 85 (1973); 723
- 116 W.H. Chang; J. Org. Chem. 27 (1962); 2921
- 117 K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann, R. Kern; Tetrahedron 21 (1965); 2239
- 118 D. Walker, T.D. Waugh; J. Org. Chem. 30 (1965); 3240
- 119 P.W. Rabideau, E.G. Burkholder; J. Org. Chem. 44 (1979); 2354
- 120 K. Sakanishi, T. Shigeshima; Suzuka Kagyo Semmon Gakko Kiyo 8 (1975); 269;
C.A. 88 (1978); 74103z
- 121 a.) P.W. Rabideau, E.G. Burkholder; J. Org. Chem. 43 (1978); 235
b.) P.W. Rabideau, E.G. Burkholder; J. Org. Chem. 43 (1978); 4283
c.) P.W. Rabideau, K.B. Lipkowitz, R.B. Nachbar, Jr.; J. Am. Chem. Soc. 106
(1984); 3119
d.) P.W. Rabideau, J.L. Mooney, K.B. Lipkowitz; J. Am. Chem. Soc. 108 (1986); 8130
- 122 M.B. Rubin; Topics in Current Chemistry 129 (1985); 1
- 123 H.D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz; „Methoden der organischen Chemie“,
Houben-Weyl-Müller; 4. Aufl. Bd. 4/5a; S. 52; Georg Thieme Verlag, Stuttgart; 1975
- 124 a.) D.J. Burnell, Z. Valenta; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 18 (1985); 1247
b.) V.D. Kiselev, A.D. Sakhabutdinov, I.M. Shakirov, A.I. Konovalov;
Zh. Org. Khim. 26 (1990); 2625; C.A. 115 (1991) 135281f
- 125 V.D. Kiselev, A.D. Sakhabutdinov, I.M. Shakirov, A.I. Konovalov;
Zh. Org. Khim. 27 (1991); 1641; C.A. 116 (1992) 152556n
- 126 a.) M. Schmittel, H. v. Seggern; Angew. Chem. 103 (1991); 981
b.) M. Schmittel, H. v. Seggern; J. Am. Chem. Soc. 115 (1993); 2165

-
- 127 a.) M. Schmittel, C. Wöhrle; *Tetrahedron Lett.* 34 (1993); 8431
b.) M. Schmittel, C. Wöhrle; *J. Org. Chem.* 60 (1995); 8223
- 128 J. Hermann; Dissertation Universität Mainz; 1988
- 129 J. Etzel; Staatsexamensarbeit Universität Mainz; 1997
- 130 M. Lied; Staatsexamensarbeit Universität Mainz; 1997
- 131 H. Meier, H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Kolshorn; *Angew. Chem.* 99 (1987); 1040
- 132 a.) E. Diepolder; *Ber. d. dtsh. chem. Ges.* 42 (1909); 2916
b.) L.F. Fieser, E.B. Hershberg; *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935); 2192
c.) C. Mermod; *Helv. chim. Acta* 18 (1935); 362
- 133 E. Kloster-Jensen, J. Wirz; *Helv. Chim. Acta* 58 (1975); 162
- 134 H. Detert; Dissertation Universität Mainz; 1991
- 135 A. Arcolego, T. Garofano, P. Venturella; *Ann. Chim.* 51 (1961); 733; *C.A.* 56 (1962)
11513g
- 136 A. Arcolego, G. Giammona, G. Fontana; *Chem. Ind.* 1979; 30