

**Die Darstellung von Naphthacenchinonen  
aus Diels-Alder-Verbindungen  
des *p*-Benzochinons**

The Synthesis of Naphthacenequinones from Diels-Alder Adducts of *p*-Benzoquinone

WERNER LANGE

Ordinariat für Holztechnologie der Universität  
Hamburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 398-399 [1976]; eingegangen am 4. August 1975)

Naphthacenequinones, Diels-Alder Adducts,  
*p*-Benzoquinone

Various naphthacenequinones can be synthesised by hydrogenation of the Diels-Alder adducts of *p*-benzoquinone with Zn/acetic acid followed by a condensation of the formed diketones with *o*-phthalaldehyde.

GABRIEL und LEUPOLD stellten Naphthacen-5.12-chinon durch Behandeln einer Aufschlammung von Naphthacen in Eisessig mit rauchender Salpetersäure und durch Oxidation von Naphthacendihydrid in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> erstmals dar<sup>3</sup>. 2-Methylnaphthacen-5.12-chinon wurde zuerst von WALDMANN und MATHIOWETZ durch Erwärmen des aus 3-*p*-Toluoylnaphthoesäure mit Hilfe von SOCl<sub>2</sub> hergestellten Säurechlorids mit AlCl<sub>3</sub> in Schwefelkohlenstoff erhalten<sup>8</sup>. Die letztgenannten Autoren beschreiben an gleicher Stelle die Darstellung von Benzo-[a]-naphthacen-7.14-chinon durch Erhitzen von Naphthalindicarbonsäure-2.3-anhydrid mit Naphthalin und AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf 85 °C.

Eine einfachere Darstellungsweise derartiger polycyclischer Chinone wurde im Prinzip von RIED und ANTHÖFER gefunden, als sie Pentacen-6.13-chinon durch eine leicht durchzuführende Kondensationsreaktion von einem Molekül Cyclohexan-1.4-dion und zwei Molekülen Phthalaldehyd erhielten<sup>7</sup>.

LEPAGE und VÉRINE stellten durch eine derartige Reaktion aus aromatischen polycyclischen  $\gamma$ -Diketonen und aromatischen *o*-Dialdehyden Pentacen- und Hexacenchinone dar, wobei es von den Autoren als nachteilig angesehen wird, daß relativ wenige der zur Synthese zu verwendenden  $\gamma$ -Diketone bekannt sind<sup>6</sup>.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß sich Naphthacenchinone aus den leicht zugänglichen Dien-Addukten des *p*-Benzochinons erhalten lassen, indem die Diels-Alder-Verbindungen nach partieller

Hydrierung mit Zn/Eisessig mit Phthalaldehyd zur Kondensation gebracht werden.

So entsteht aus dem Addukt 2 des Isoprens 1 mit *p*-Benzochinon durch Behandeln mit Zn/Eisessig das Dion 3. 3 bildet bei der Umsetzung mit Phthalaldehyd nicht die zu erwartende Kondensationsverbindung, sondern ein Gemisch ihrer Dehydrierungsprodukte 4 und 5. Das Chinon (4) läßt sich durch eine Erwärmung auf Schmelztemperatur leicht weiter zu 2-Methylnaphthacen-5.12-chinon (5) dehydrieren.

Bei Kondensation des mit Zn/Eisessig hydrierten Dien-Addukts 7 aus  $\alpha$ -Phellandren (6) mit Phthalaldehyd wird die Kondensationsverbindung 9 erhalten, da die Isopropyl-äthano-Brücke eine weitere Dehydrierung unmöglich macht. Bei der Erwärmung des Dions 9 auf Schmelztemperatur spaltet die Isopropyl-äthano-Brücke ab, wobei 2-Methylnaphthacen-5.12-chinon (5) entsteht.

Das Addukt 11 aus Vinylcyclohexen (10) wird durch Zn/Eisessig zum Dion 12 hydriert, welches mit Phthalaldehyd zu einem Gemisch der Chinone 13 und 14 reagiert. 13 dehydriert beim Erwärmen auf Schmelztemperatur zu 1.2.3.4-Tetrahydrobenzo-[a]-naphthacen-7.14-chinon (14).

Die Reaktion des mit Zn/Eisessig hydrierten Addukts 17 aus Nopadien (15) mit Phthalaldehyd führt zu einem Produkt, das ganz überwiegend aus 15.15-Dimethyl-2.4-methano-1.2.3.4-tetrahydrobenzo-[a]-naphthacen-7.14-chinon (19) besteht und die Kondensationsverbindung (18) nur als geringe Nebenkomponente enthält.

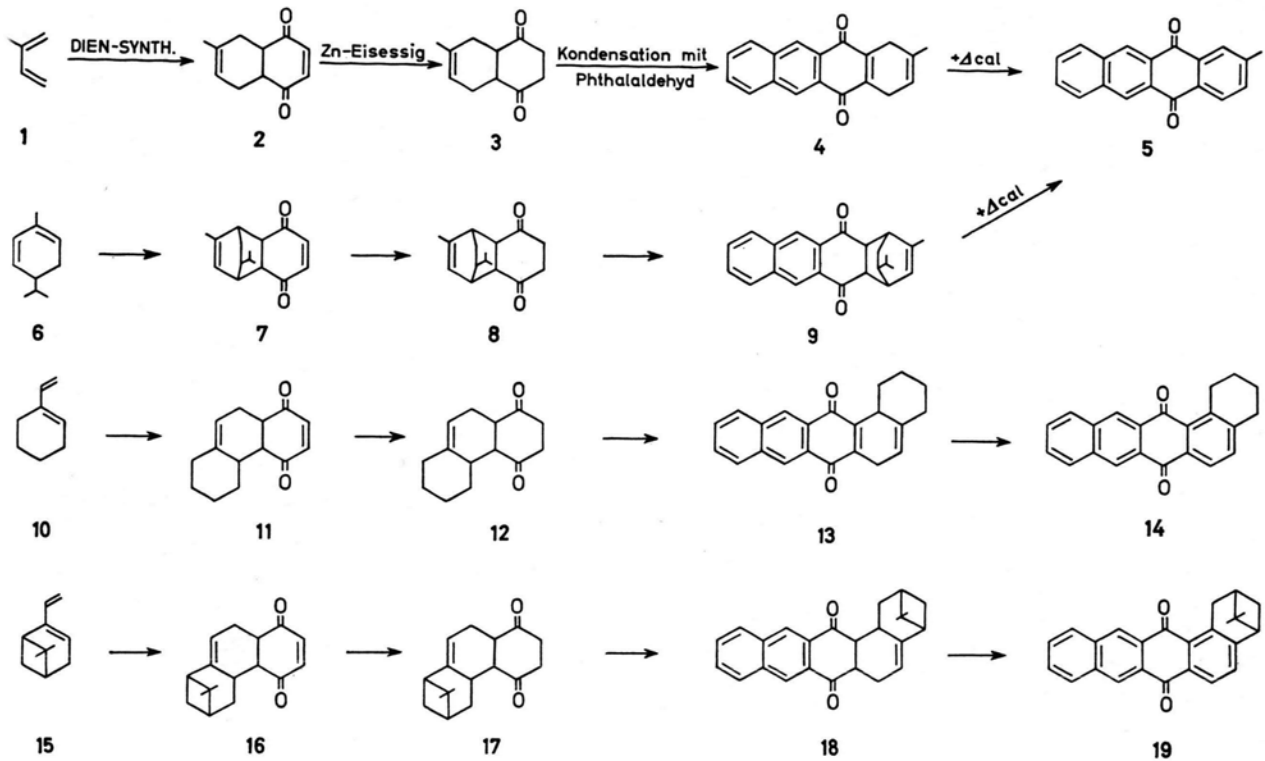
### Experimentelles

Die Darstellung der Benzochinonaddukte 2, 7, 11 und 16 wird in der Literatur beschrieben<sup>1, 2, 5</sup>. Die Hydrierung mit Zn/Eisessig wurde in Anlehnung an eine von HENBEST *et al.* benutzte Verfahrensweise<sup>4</sup> durchgeführt. Die Kondensation mit Phthalaldehyd erfolgte nach der von RIED und ANTHÖFER angegebenen Methode<sup>7</sup>.

Die Gemische der Verbindungen 4, 5, 13, 14, 18 und 19 lassen sich an Kieselgel durch Elution mit Petroläther/Chloroform 3:2 trennen und aus Petrol-

Verbindung	Farbe	Schmp. [°C]
3	weiß	84
4	gelb	n. b.
5	gelborange	245
8	weiß	100
9	gelb	139
12	weiß	83
13	gelb	n. b.
14	gelborange	229
17	weiß	181
18	gelb	n. b.
19	orange	212-13

Sonderdruckanforderungen an Dr. WERNER LANGE, Universität Hamburg, Ordinariat für Holztechnologie, D-2050 Hamburg 80, Leuschnerstraße 91 b, BRD.



äther bzw. Petroläther/Chloroform 10:1 umkristallisieren. Alle Verbindungen wurden durch Bestimmung der Elementaranalyse und durch Aufnahme der IR- und NMR-Spektren identifiziert. Die

Schmelzpunkte der Verbindungen sind in der aufgeführten Tabelle zusammengestellt (n. b.: wegen der beim Erhitzen beginnenden Dehydrierung nicht bestimmbar).

<sup>1</sup> J. W. COOK u. A. C. LAWRENCE, J. Chem. Soc. 1938, 58.

<sup>2</sup> O. DIELS u. K. ALDER, Chem. Ber. 62, 2337 [1929].

<sup>3</sup> S. GABRIEL u. E. LEUPOLD, Chem. Ber. 31, 1272 [1898].

<sup>4</sup> H. B. HENBEST, M. SMITH u. A. THOMAS, J. Chem. Soc. 1958, 3293.

<sup>5</sup> W. LANGE, Über einige Dien-Addukte von Terpenverbindungen und ihre Weiterverarbeitung. Ein

Beitrag zur Herstellung von „Silvichemicals“ aus Terpeninöl, Dissertation, Hamburg 1974.

<sup>6</sup> Y. LEPAGE u. A. VÉRINE, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 274, 1534 [1972].

<sup>7</sup> W. RIED u. F. ANTHÖFER, Angew. Chem. 65, 601 [1953].

<sup>8</sup> H. WALDMANN u. H. MATHIOWETZ, Chem. Ber. 64, 1713 [1931].