

ILIE G. DINULESCU, MARGARETE AVRAM  
und COSTIN D. NENITZESCU

## Dien-Synthesen des 2.3-Dihydro-naphthalins und des Naphthalins mit *N*-Phenyl-maleinimid

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest  
(Eingegangen am 21. März 1960)

Durch Behandlung des 1.4-Dibrom-tetralins mit Lithium- oder Natriumamalgam in äther. Lösung, entsteht das unbeständige 2.3-Dihydro-naphthalin. Dieses bildet mit *N*-Phenyl-maleinimid ein *endo-cis*-Addukt. Die isomere *exo-cis*-Form wurde durch Dien-Synthese aus Naphthalin mit *N*-Phenyl-maleinimid und anschließende Hydrierung dargestellt. Beide lassen sich in die entsprechende *trans*-Säure IX umwandeln.

In der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über das Dihydro-2.3-benzo-biphenylen berichtet, welches als ein Derivat des noch nicht bekannten 2.3-Dihydro-naphthalins betrachtet werden kann. Es schien deshalb interessant, die Darstellung des 2.3-Dihydro-naphthalins selbst zu versuchen. Das als Ausgangsmaterial in Betracht kommende 1.4-Dibrom-tetralin ist neben Naphthalin bei der Bromierung des Tetralins mit *N*-Brom-hydantoin erhalten und als eine unbeständige Verbindung beschrieben worden<sup>2)</sup>. Bei der Bromierung des Tetralins mit *N*-Brom-succinimid soll, laut Angaben der Literatur<sup>3)</sup>, nur Naphthalin entstehen. Es zeigte sich indessen, daß auf diesem Weg das 1.4-Dibrom-tetralin mit guter Ausbeute und in reinem Zustand dargestellt werden kann.

Bei der Behandlung mit Metallen, wie Magnesium, Lithiumamalgam oder Natriumamalgam, in äther. Lösung bei Raumtemperatur, spaltet das 1.4-Dibrom-tetralin leicht das Brom ab und geht in das 2.3-Dihydro-naphthalin (I) über. Dieses wurde in Form einer flüssigen unbeständigen Substanz erhalten, welche sich nach kurzem Stehenlassen unter Luftabschluß in eine amorphe, polymere Verbindung (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub> verwandelt. An der Luft nimmt das 2.3-Dihydro-naphthalin begierig Sauerstoff auf und geht in ein schwer lösliches, wahrscheinlich polymeres Peroxyd über. Das 2.3-Dihydro-naphthalin ist also unbeständiger als die analoge Verbindung der Biphenylenreihe<sup>1)</sup> und entspricht in seinem Verhalten eher dem ebenfalls nicht isolierbaren Chinodimethan<sup>4)</sup>. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Entstehung des 2.3-Dihydro-naphthalins durch Abfangen mit einem Philodien, in statu nascendi, zu erkennen. Als geeignet erwies sich das *N*-Phenyl-maleinimid, welches nicht nur beson-

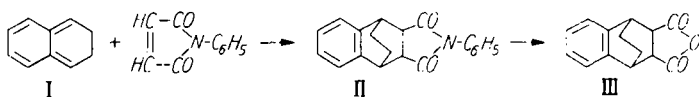
<sup>1)</sup> M. AVRAM, D. DINU, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. 93, 1789 [1960], vorstehend.

<sup>2)</sup> O. O. ORAZI und J. F. SALELLAS, An. Asoc. quím. argent. 38, 12 [1950]; C. A. 44, 7778 [1950].

<sup>3)</sup> R. A. BARNES, J. Amer. chem. Soc. 70, 145 [1948]; M. MOUSSERON und R. JACQUIER, Bull. Soc. chim. France [5] 1951, 106.

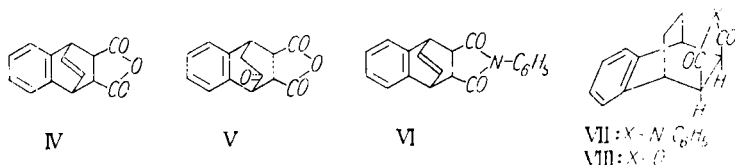
<sup>4)</sup> F. G. MANN und F. H. C. STEWART, J. chem. Soc. [London] 1954, 2826; M. P. CAVA und A. A. DEANA, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 [1959].

ders leicht mit Dienen reagiert, sondern auch beständig gegenüber Metallen ist. Wird also die Abspaltung des Broms aus 1.4-Dibrom-tetralin unter den erwähnten Bedingungen in Gegenwart von *N*-Phenyl-maleinimid durchgeführt, so wird ein Addukt dieser Verbindung mit Dihydro-naphthalin erhalten. Dieses läßt sich zu einer Dicarbonsäure hydrolysieren, welche aber wegen ihrer großen Tendenz, in ein Anhydrid (Schmp. 197–198°) überzugehen, nicht in reinem Zustand isoliert werden kann:



Es lag nahe, für diese Addukte die Formeln eines *N*-Phenylimids bzw. eines Anhydrids der 5.6-Benzo-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (II bzw. III) anzunehmen. Die Identifizierung des erhaltenen Anhydrids mit einer der beiden in der Literatur beschriebenen Verbindungen der Formel III stieß jedoch auf einige Schwierigkeiten.

Nach TAKEDA und Mitarb.<sup>5)</sup> entstehen durch Dien-Synthese aus Naphthalin und Maleinsäure-anhydrid zwei isomere Addukte IVA (Schmp. 139°) und IVB (Schmp. 161°). Diese lassen sich zu den Anhydriden IIIA (Schmp. 208° aus IVA) und IIIB (Schmp. 197° aus IVB) hydrieren. Später wurde gezeigt, daß aus IVB nur IIIA entsteht, während IVA in ein Gemisch von IIIA und IIIB übergeht<sup>6)</sup>. Da die Umsetzung des Naphthalins mit Maleinsäure-anhydrid auch unter extremen Bedingungen (240°) nur mit sehr geringer Ausbeute (unter 1%) verläuft<sup>7)</sup>, zogen wir es vor, zwecks Beschaffung von Vergleichsmaterial, vom Addukt des  $\beta$ -Naphthols mit Maleinsäure-anhydrid (V)<sup>5,6)</sup> auszugehen. Dieses läßt sich durch Reduktion nach CLEMMENSEN in ein mit der Verbindung IIIB von TAKEDA identisches Anhydrid umwandeln<sup>5,6)</sup>. Das auf diesem Wege dargestellte Anhydrid erwies sich, trotz Gleichheit der Schmelzpunkte, von unserer Verbindung III verschieden. Übrigens ist das aus  $\beta$ -Naphthol und Maleinsäure-anhydrid erhaltene Produkt auch von anderer Seite<sup>8)</sup> als ein Gemisch von *endo-exo*-Isomeren erkannt worden. Es sei noch erwähnt, daß aus Naphthalin und Maleinsäure-anhydrid, unter energischen Bedingungen, auch Produkte einer substituierenden Addition entstehen können<sup>9)</sup>.



Wegen der Möglichkeit der Entstehung mehrerer schwer zu trennender isomerer Produkte bei der Kondensation des Naphthalins bzw. des  $\beta$ -Naphthols mit Malein-

5) K. TAKEDA und K. KITAHONOKY, J. pharmac. Soc. Japan **71**, 860 [1951]; C. A. **46**, 8073 [1952].

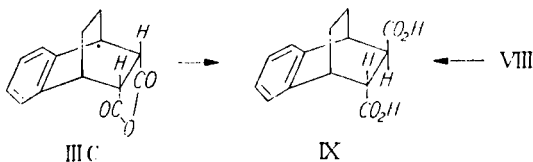
6) K. TAKEDA und K. KITAHONOKY, J. pharmac. Soc. Japan **73**, 280 [1953]; C. A. **48**, 2019 [1954].

7) M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON und H. L. HERZOG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 273 [1950].

8) N. S. WARYAR, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **43**, 231 [1956]; C. A. **51**, 326 [1957].

9) K. ALDER und O. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **576**, 182 [1952].

säure-anhydrid schien es vorteilhafter, eine Dien-Synthese dieses Kohlenwasserstoffs mit dem viel aktiveren *N*-Phenyl-maleinimid zu versuchen. Tatsächlich findet diese Reaktion unter den normalen Bedingungen der Diels-Alder Synthese statt (in Xylol bei 140°) und liefert ein Addukt VI, welches sich in ein Dihydroderivat VII und das entsprechende Anhydrid VIII (Schmp. 232°) umwandeln läßt. Die Produkte VII und VIII sind mit den aus 2,3-Dihydro-naphthalin erhaltenen isomeren Verbindungen II und III nicht identisch. Ferner ist VIII auch von den Verbindungen IIIA und IIIB von TAKEDA verschieden. Diese zunächst etwas verwirrende Lage ließ sich schließlich folgendermaßen deuten: Das aus 2,3-Dihydro-naphthalin bei tiefer Temperatur erhaltene Anhydrid III dürfte, entsprechend der Regel der maximalen Häufung der Ungesättigtigkeit im Übergangszustand<sup>10</sup>, reines oder fast reines *endo-cis*-Derivat (IIIC) sein. Das aus Naphthalin bei höherer Temperatur gewonnene höher schmelzende isomere Produkt VIII ist somit die entsprechende *exo-cis*-Form, oder zumindest ein an dieser Form sehr reiches Gemisch. Dies ergibt sich daraus, daß sich sowohl IIIC als auch VIII, über ihre Ester mittels Natriummethylats und anschließender Verseifung, in die offenbar einheitliche *trans*-Säure IX überführen lassen:



Die beiden isomeren Anhydride IIIA und IIIB von TAKEDA und Mitarb.<sup>5,6</sup> sind sehr wahrscheinlich Gemische von wechselnder Zusammensetzung der *endo*- und *exo*-Formen, IIIC und VIII. Diese Annahme konnte für das Produkt IIIB (Schmp. 197°) bewiesen werden, denn dieses ließ sich ähnlich wie IIIC und VIII in die *trans*-Säure IX umwandeln.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Die Elementaranalysen wurden von Frl. ELVIRA SLIAM und Frl. VIOLETA SÄNDULESCU ausgeführt.)

**1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin:** 6.6 g (0.05 Mol) frisch dest. *Tetralin* werden mit 18 g (0.10 Mol) aus Eisessig umkristallisiertem *N*-Brom-succinimid und 0.25 g Benzoylperoxyd in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff erwärmt, bis heftige Reaktion einsetzt, worauf das Bad entfernt wird. Nach Ablauf der exothermen Reaktion wird das Gemisch 15 Min. zum Sieden erwärmt, dann gekühlt und das Succinimid abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. werden die Kristalle mit Petroläther verrieben und aus Ligroin (Sdp. 60–90°) umgelöst. Schmp. 95°; Ausb. 9.2 g (63.5% d. Th.).

**Versuche zur Darstellung des 2,3-Dihydro-naphthalins:** 1 g (0.042 g-Atome) Magnesiumspäne in 10 ccm absol. Äther werden unter Luftabschluß mit einer äther. Lösung von 2.0 g (7 mMol) 1.4-Dibrom-tetralin versetzt. Nachdem die exotherme Reaktion nachläßt, wird das Gemisch 30 Min. zum Sieden erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung aus

<sup>10</sup> K. ALDER und G. STEIN, *Angew. Chem.* **47**, 837 [1934]; **50**, 510 [1937]; K. ALDER und R. SCHMITZ-JOSTEN, *Liebigs Ann. Chem.* **595**, 18 [1955].

Methylenchlorid/Methanol werden 0.6 g polymeres Produkt erhalten; Ausb. 66% d. Th.; Schmp. 145–185°.

$(C_{10}H_{10})_x$  (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.25, 91.93 H 7.70, 8.07

*endo-cis-5.6-Benzo-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-[N-phenyl-imid] (II)*: 4.5 g (15 mMol) 1.4-Dibrom-tetralin, 2.7 g (15 mMol) N-Phenyl-maleinimid, 75 g Lithiumamalgam (0.5-proz.) und 40 ccm absol. Äther werden in einer Glasstöpselflasche heftig geschüttelt. Nachdem die exotherme Reaktion nachgelassen hat, setzt man das Schütteln 12 Stdn. fort, trennt das Quecksilber ab und dampft die äther. Schicht i. Vak. ein. Der zurückbleibende Niederschlag wird zusammen mit dem während des Schüttelns sich bildenden Quecksilberschlamm in einem Frittentiegel-extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Schmp. 178° (aus Dioxan/Wasser); Ausb. 2.4 g (51% d. Th.).

$C_{20}H_{17}NO_2$  (303.3) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.62 Gef. C 78.85 H 5.81 N 4.63

*endo-cis-5.6-Benzo-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (IIIC)*: 0.5 g II werden mit einer Lösung von 1.5 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Äthanol 4 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 15 ccm Wasser aufgenommen und zwecks Entfernung des Anilins mit Äther extrahiert. Beim Ansäuern scheiden sich Kristalle (0.35 g = 92% d. Th.) aus, welche durch Sublimation gereinigt werden (0.5 Torr; 200° Badtemp.); Schmp. 197–198°.

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.66 H 6.00

Beim Liegenlassen des Anhydrids IIIC an der Luft entsteht die entsprechende *freie Säure*.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.13 H 6.02

Diese spaltet bei 100–105° Wasser ab und schmilzt dann wie IIIC bei 197–198°.

*Addukt aus Naphthalin und N-Phenyl-maleinimid (VI)*: 30 g (0.24 Mol) Naphthalin werden mit 30 g (0.175 Mol) N-Phenyl-maleinimid in 10 ccm Xylol gelöst und 4 Stdn. zum Sieden erhitzt (ca. 140°). Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle werden mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 5.2 g (10% d. Th.); Schmp. 206°.

$C_{20}H_{15}NO_2$  (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.44 H 5.00 N 4.64

*exo-cis-5.6-Benzo-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-[N-phenyl-imid] (VII)*: 4.8 g VI werden in 200 ccm Dioxan gelöst und in Gegenwart von 0.4 g PtO<sub>2</sub> hydriert (420 ccm H<sub>2</sub>); Ausb. 4.0 g (85% d. Th.); Schmp. 218° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{17}NO_2$  (303.3) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.62 Gef. C 79.46 H 5.60 N 4.56

Das *Anhydrid VIII* wurde nach derselben Vorschrift wie III C dargestellt. Ausb. 82% d. Th.; Schmp. 232° (aus Eisessig).

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.86 H 5.46

*Umlagerung des endo-cis-Anhydrids III C in die trans-5.6-Benzo-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (IX)*: Eine Lösung von 0.4 g (2 mMol) Anhydrid IIIC in 6 ccm n KOH wird mit 0.52 g (4 mMol) Dimethylsulfat 1 Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt und über Nacht sich selbst überlassen. Der getrocknete äther. Auszug hinterläßt beim Verdampfen den flüssigen *endo-cis*-Dimethylester. Dieser wird 5 Stdn. mit einer Lösung von 0.05 g Natrium in 7 ccm absol. Methanol unter Rückfluß gekocht und nach Zugabe einer Lösung von 2 g KOH in 5 ccm Wasser weitere 3 Stdn. erwärmt. Beim Abdampfen des Alkohols und Ansäuern scheiden sich 0.32 g der *trans*-Säure IX aus; Schmp. 200° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 67.94 H 5.80

*Dimethylester*: Aus IX mit Diazomethan erhalten; Schmp. 74° (aus Methanol/Wasser).

$C_{16}H_{18}O_4$  (274.2) Ber. C 70.04 H 6.62 Gef. C 69.90 H 6.56

Ähnlich wurde die *Umlagerung des exo-cis-Anhydrids VIII in die trans-Säure IX* durchgeführt. Die erhaltene Säure erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. mit IX identisch. Dasselbe gilt für den *Dimethylester*, Schmp. 74°.

$C_{16}H_{18}O_4$  (274.2) Ber. C 70.04 H 6.62 Gef. C 69.77 H 6.84

*Anhydrid IIIB* wurde nach TAKEDA und Mitarb.<sup>5,6)</sup> aus dem  $\beta$ -Naphthol-Maleinsäure-anhydrid-Addukt durch CLEMMENSEN-Reduktion gewonnen; Schmp. 197°.

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.93 H 5.25

Der Misch-Schmp. mit IIIC zeigte eine erhebliche Depression.

Die *Umlagerung in die trans-Säure IX* wurde, wie oben angegeben, durchgeführt.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.15 H 5.85

Der Misch-Schmp. mit aus IIIC gewonnener *trans-Säure IX* zeigte keine Depression.

## GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER, WALTER HARTRODT und ROLF KÜHMSTEDT

### Untersuchungen über Stilbene, XXXVIII<sup>1)</sup>

#### 1.4-Diaryl-butadiene und 1.1-Diphenyl-4-aryl-butadiene

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 24. März 1960)

Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungsklassen werden beschrieben  
und die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchung diskutiert.

Die leicht darstellbaren 1.4-Diaryl-butadiene beanspruchen in letzter Zeit wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer Verwendbarkeit als Szintillatorsubstanzen besonderes Interesse. Eine Auswahl dieser Kohlenwasserstoffe, sowohl symmetrische wie auch unsymmetrische, sind bereits von Y. HIRSHBERG, E. BERGMANN und F. BERGMANN<sup>2)</sup>, sowie von S. ISRAELASHVILI, Y. GOTTLIEB, M. IMBER und A. HABAS<sup>3)</sup> synthetisiert und spektroskopisch untersucht worden. Auch die Fluoreszenzspektren wurden von einer Reihe der Verbindungen aufgenommen<sup>2)</sup>. Bei unserer Suche nach fluoreszierenden Substanzen der Butadien-Reihe wurde speziell in den 1.1-Diphenyl-4-aryl-butadienen eine Substanzklasse gefunden, die sich durch gute Löslichkeit, bedingt durch den unsymmetrischen Bau, und intensive Fluoreszenz auszeichnet.

Zur Darstellung der 1.4-Diaryl-butadiene eignet sich neben der Kondensation nach R. KUHN und A. WINTERSTEIN<sup>4)</sup> besonders die WITTIG-Reaktion<sup>5)</sup>. Nach der ersten Methode erhält man diese Kohlenwasserstoffe entweder durch Kondensation von  $\beta$ -Aryl-acroleinen mit Arylessigsäuren oder durch Kondensation von 2 Moll.

<sup>1)</sup> XXXVII. Mittel.: G. DREFAHL und H. ROGASCH, J. prakt. Chem. [4] 1960, im Druck.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 5117, 5120 [1950]. <sup>3)</sup> J. org. Chemistry 16, 1519 [1951].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 11, 87 [1928]. <sup>5)</sup> U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 262 [1959].