

Hans Plieninger, Willy Lehnert und Dietrich Mangold

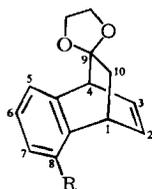
Derivate des Tetrahydro-1.4-äthano-naphthalins aus β -Aminosäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

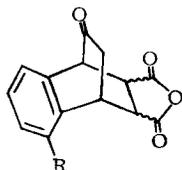
(Eingegangen am 4. Februar 1967)

Die Darstellung der verbrückten Verbindungen 4–10 wird beschrieben. Es wird gezeigt, daß die Aminosäuren 11 und 12 bei der Diazotierung in die Olefine 1 und 2 umgewandelt werden.

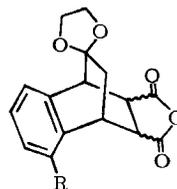
Ziel dieser Arbeit war die Synthese des Nitro-olefins 2, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydro-benz[cd]indol-Derivaten geeignet erschien¹⁾.



1: R = H
2: R = NO₂



3: R = H
4: R = NO₂



5: R = H
6: R = NO₂

Wie japanische Autoren fanden²⁾ reagiert β -Naphthol mit Maleinsäureanhydrid zu einem *exo-endo*-Gemisch^{*)} des Anhydrids 3. Wir überführten das *exo*-Anhydrid 3 durch Umacetalisierung mittels 2-Methyl-2-äthyl-1.3-dioxolan⁴⁾ in 66-proz. Ausbeute in das cyclische Acetalanhydrid 5, das mit Ammoniak zum Amid-ammoniumsalz umgesetzt wird. Mit Natronlauge läßt sich hieraus das Natriumsalz der entsprechenden Amidsäure und durch deren Abbau mit Natriumhypochlorit die Aminosäure 11 in 44-proz. Ausbeute erhalten.

*) Die früher als Bicyclooctan-Derivate formulierten Verbindungen sollen heute nach dem Ring Index No. 3621 als 1.4-Äthano- bzw. 1.4-Ätheno-naphthalin-Derivate bezeichnet werden. Der Einfachheit halber bleiben wir im theoretischen Teil bei der von Takeda²⁾ und Wariyar³⁾ benützten Bezeichnung als *exo*- und *endo*-Isomere bzw. als *exo-endo*-Gemische. Danach bedeutet *exo* die Stellung der Substituenten in 2- und 3-Stellung *trans* zur Äthanobrücke. Die *endo*-Isomeren sind Verbindungen vom Typ 13, in denen die Substituenten in 2- und 3-Stellung *cis* zur Äthanobrücke stehen. Bei 13 wurde diese Zuordnung durch Lactonbildung auf chemischem Wege bewiesen.

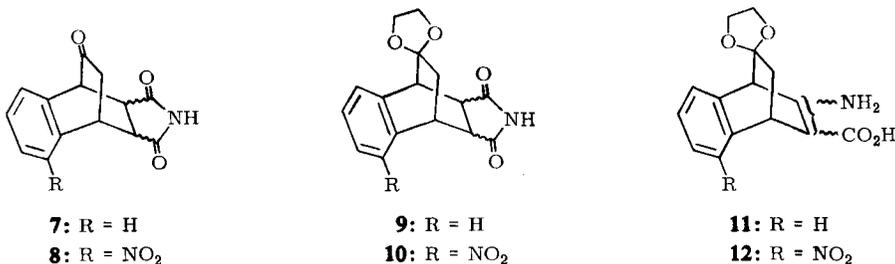
1) H. Plieninger und W. Lehnert, Chem. Ber. 100, 2427 (1967), nachstehend.

2) K. Takeda und K. Kitahonoki, J. pharmac. Soc. Japan 73, 280 (1953), C. A. 48, 2019a (1954).

3) N. S. Wariyar, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 43, 231 (1956), C. 1957, 6730.

4) H. J. Dauben, B. Löken und H. J. Ringold, J. Amer. chem. Soc. 76, 1259 (1954).

Die Stellung der Amino- und Carboxylgruppe bleibt vorderhand offen. Beide Gruppen dürften zueinander *cis*-ständig liegen, da der Hofmann-Abbau bekanntlich unter Erhaltung der Konfiguration verläuft⁵⁾.



Setzt man **11** bei 0° in Essigsäure mit salpetriger Säure um, so entsteht unter Kohlendioxid- und Stickstoffentwicklung das kristallisierte Olefin **1** in nahezu 50-proz. Ausbeute.

Diese, unseres Wissens neuartige Eliminierungsreaktion folgt offenbar einem Fragmentierungsschema, wie man es bei der Behandlung von β -Halogen-carbonsäuren mit Alkalien beobachtet^{6,7)}. Die Dehydrobenzolsynthese von *Stiles* und *Miller*⁸⁾ gehorcht einem ähnlichen Schema.

Versuche an anderen bicyclischen β -Aminosäuren ergaben, daß die Olefinbildung stark konstitutionsabhängig ist⁹⁾.

Das *endo*-Anhydrid **3** läßt sich nur mit schlechten Ausbeuten acetalisieren. Offenbar ist die Acetalisierung der Ketogruppe durch die benachbarte Anhydridgruppierung behindert. Ein *exo-endo*-Gemisch von **3** ergab verständlicherweise keine befriedigenden Ausbeuten an **5**, weswegen der Umweg über entsprechende Imide untersucht wurde. Läßt man **3** mit Ammoniumcarbonat bei 200° reagieren, so entsteht in guten Ausbeuten das Imid **7**, gleichgültig ob man ein *exo-endo*-Gemisch oder ein reines Isomeres einsetzt. **7** erwies sich, wie erwartet, der ungeschützten Ketofunktion wegen als ungeeignet für einen Hofmann-Abbau. Durch Umacetalisieren mit 2-Methyl-2-äthyl-1,3-dioxolan erhielten wir aus dem *exo*-Imid **7** das Acetalimid **9** in 89-proz. Ausbeute. Ein *exo-endo*-Gemisch von **7** ergab nur 40% an **9**. Offenbar wird auch hier wieder in der Hauptsache die *exo*-Form acetalisiert. Der Hofmann-Abbau von **9** verläuft am besten (57%), wenn man das Imid zunächst mit kalter Natronlauge zum Natriumsalz seiner Amidsäure aufspaltet und dieses mit der zweifachen molaren Menge einer Natriumhypochlorit-Lösung bei 75° umsetzt. Die resultierende Aminosäure **11** läßt sich vom Natriumchlorid über einen sauren Ionenaustauscher oder besser durch Eindampfen der Reaktionslösung bei pH 4.5 i. Vak. zur Trockene und Extrahieren des Rückstands mit feuchtem Aceton abtrennen. Der Abbau über das in reiner Form dargestellte *N*-Brom-Derivat von **9** ergab schlechtere Ausbeuten an **11**.

⁵⁾ E. S. Wallis und S. C. Nagel, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2787 (1931); E. S. Wallis und W. W. Moyer, ebenda **55**, 2598 (1933).

⁶⁾ S. J. Christol und W. P. Norris, J. Amer. chem. Soc. **75**, 632, 2645 (1953).

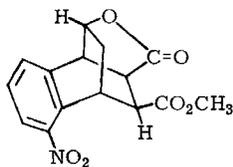
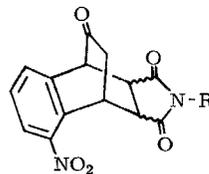
⁷⁾ E. Grovenstein jr. und D. E. Lee, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2639 (1953).

⁸⁾ M. Stiles und R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3802 (1960).

⁹⁾ W. Lehnert, Diplomarb., Heidelberg 1962.

Das Nitro-olefin **2** wurde auf analoge Weise wie **1** gewonnen. Wir setzten 5-Nitro-naphthol-(2) mit Maleinsäureanhydrid im Einschlußrohr bei 150–160° um und erhielten das Addukt **4** in etwa 60-proz. Ausbeute. Für das schwer zugängliche 5-Nitro-naphthol-(2)¹⁰⁾ konnten wir die Darstellung wesentlich verbessern. Bei der Diensynthese entsteht ein schwer trennbares Gemisch der *exo-endo*-Isomeren vom Schmelzbereich 205–235°. Wir haben im folgenden meist mit diesem Gemisch gearbeitet, da es uns auf eine möglichst vollständige Verwertung des Anhydrids **4** ankam. Die Folgeprodukte zeigen daher oft unscharfe Schmelzpunkte; die Analysen sind jedoch gut.

Der mit Methanol/Chlorwasserstoff aus **4** darstellbare Dimethylester läßt sich durch wechselweises Umkristallisieren aus Methanol und Essigester in die Isomeren trennen. Die *endo*-Form schmilzt bei 182° und gibt mit Natriumborhydrid das Lacton **13**. Die aus den Mutterlaugen isolierte *exo*-Form (Schmp. 105–115°) liefert mit Natriumborhydrid einen nicht kristallisierenden Alkohol.

**13****14:** R = C₆H₅**15:** R = CH₃

Das für den Hofmann-Abbau benötigte Acetalanhydrid **6** ließ sich aus dem *exo-endo*-Ketoanhydrid **4** nur mit schlechter Ausbeute gewinnen. Wir haben daher aus **4** zuerst mit sehr guter Ausbeute das *exo-endo*-Imid **8** dargestellt, das sich in etwa 40-proz. Ausbeute zu **10** acetalisieren ließ. Durch Umkristallisieren von **8** aus Essigester läßt sich die *exo*-Form anreichern. Die Acetalisierung verläuft jetzt mit 87-proz. Ausbeute. Offenbar wird auch hier vorwiegend die *exo*-Form acetalisiert. Aus **10** ist die Aminosäure **12** in 57-proz. Ausbeute erhältlich. Diese ergibt in 53-proz. Ausbeute das gesuchte 8-Nitro-9.9-äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (**2**) vom Schmp. 73–74°. Analyse und Molekulargewicht sowie das IR-Spektrum ohne Carbonylbanden sind mit der angenommenen Formulierung in Einklang. Bei der Mikrohydrierung wird die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen.

Abschließend sei noch erwähnt, daß sich 5-Nitro-naphthol-(2) mit *N*-Phenyl- und *N*-Methyl-maleinimid in mäßiger Ausbeute zu **14** bzw. **15** umsetzt.

Wir danken der *Vereinigung der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie)* für eine finanzielle Unterstützung der Arbeit, ebenso der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, der wir auch für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet sind. Herrn Prof. *H. G. Boit* vom Beilstein-Institut, Frankfurt, danken wir für Rat in Nomenklaturfragen. Herr *W. Lehnert* dankt der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium.

¹⁰⁾ *P. Friedländer* und *St. Szymanski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2076 (1892); *C. D. Hurd*, *O. E. Fancker* und *W. A. Bonner*, J. org. Chemistry **12**, 369 (1947).

Beschreibung der Versuche

9.9-Äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2t.3t)-anhydrid (5): 3.00 g (12.4 mMol) *exo-Ketoanhydrid 3*²⁾ werden 90 Min. mit 40 ccm 2-Methyl-2-äthyl-1.3-dioxolan⁴⁾ und 0.30 g (1.75 mMol) *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden erhitzt. Das entstehende Methyläthylketon wird kontinuierlich entfernt. Danach destilliert man den Rest des Lösungsmittels i. Vak. ab und versetzt mit 5 ccm Äther sowie 10 ccm verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach einiger Zeit ist das ganze Produkt durchkristallisiert. Es wird abgesaugt, mit Äther und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.32 g (66%), Schmp. 187—192° (Äthanol).

$C_{16}H_{14}O_5$ (286.3) Ber. C 67.12 H 4.93 Gef. C 66.83 H 4.99

2(oder 3)-Amino-9.9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-carbonsäure-(3t oder 2t) (11)

a) 3.00 g (10.5 mMol) *exo-Anhydrid 5* werden portionsweise in 10 ccm konz. Ammoniak eingetragen. Danach versetzt man mit 2 g Natriumhydroxid in 20 ccm Wasser und destilliert überschüss. Ammoniak bei Raumtemp. i. Hochvak. ab. Jetzt wird 0.1 l 0.25 m Natriumhypochlorit-Lösung zugegeben, das Reaktionsgemisch rasch auf 75° gebracht und nach 1.5 Stdn. bei 5° schnell mit 50-proz. Salzsäure bis auf pH 2 angesäuert, wobei kräftige Kohlendioxidentwicklung einsetzt. Man filtriert sofort, stopft das Filtrat mit verd. Natronlauge auf pH 4.2—4.5 ab, bringt i. Vak. zur Trockene und extrahiert das anfallende Natriumchlorid/Aminosäure-Gemisch 6 Stdn. mit 60 ccm 98-proz. wäbr. Aceton. Ausb. 1.28 g (44%) vom Schmp. 230—231° (aus Wasser/Äthanol).

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.20 H 6.17 N 4.99

b) Eine Ausb. von 52% 11 erhält man, wenn man vom Acetalimid 9 ausgeht, dessen Darstellung nachstehend beschrieben ist. 3 g (10.5 mMol) 9 werden 1 Stde. bei 0° mit 10 ccm 25-proz. Natronlauge behandelt. Dann gibt man 85 ccm 0.25 m Natriumhypochlorit-Lösung hinzu und verfährt wie oben beschrieben.

N-Benzoyl-Derivat: Schmp. 198—200° (aus Essigester).

$C_{22}H_{21}NO_5$ (379.4) Ber. C 69.61 H 5.59 N 3.80 Gef. C 69.76 H 5.70 N 3.79

9.9-Äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (1): In eine Lösung von 1.5 g (21.8 mMol) Natriumnitrit in 5 ccm Wasser tropft man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 2.30 g (8.4 mMol) Aminosäure 11 in 10 ccm 25-proz. Essigsäure. Nach 30 Min. versetzt man mit 30 ccm Wasser, extrahiert die Lösung 3 mal mit 15 ccm Äther, wäscht die vereinigten Auszüge mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abdest. des Äthers i. Vak. hinterbleibt ein klares Öl, das beim Anreiben mit wenig Äthanol kristallisiert. Ausb. 0.80 g (45%) vom Schmp. 108—110° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.2) Ber. C 78.53 H 6.59 Gef. C 78.35 H 6.66

9-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2t.3t)-imid (7): Man verreibt 4.00 g (16.5 mMol) *exo-Anhydrid 3* gut mit 12 g (125 mMol) Ammoniumcarbonat und erhitzt auf 200°. Ist der Hauptanteil an Kohlendioxid, Wasser und überschüss. Ammoniak abgedampft, so gibt man 10 ccm Paraffinöl hinzu, erhitzt bis zum Ende der Gasentwicklung, läßt abkühlen, verdünnt mit Petroläther, filtriert und wäscht mit Petroläther nach. Ausb. 3.87 g (97%) vom Schmp. 280—283° (aus Essigester).

$C_{14}H_{11}NO_3$ (241.2) Ber. C 69.74 H 4.60 N 5.81 Gef. C 69.87 H 4.68 N 5.84

9.9-Äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2t.3t)-imid (9): 3.00 g (12.5 mMol) *exo-Imid 7* werden mit 40 ccm 2-Methyl-2-äthyl-1.3-dioxolan und 0.3 g *p-Toluolsulfonsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das überschüss.

Dioxolan i. Vak. ab, reibt mit wenig Essigester an, filtriert, wäscht mit Essigester und Wasser nach und trocknet i. Vak. Ausb. 3.17 g (89%) vom Schmp. 266–269° (aus Essigester).

$C_{16}H_{15}NO_4$ (285.3) Ber. C 67.37 H 5.31 N 4.92 Gef. C 67.39 H 5.50 N 5.04

N-Brom-Derivat von 9: Man löst 1.50 g (5.3 mMol) **9** in 10 ccm 2.5-proz. *Natronlauge* und pipettiert unter starkem Rühren und Kühlen auf 0° 0.85 g (5.3 mMol) *Brom* ein. Nach 15 Min. wird der gelbliche Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf einem Tonteller i. Vak. getrocknet. Man kristallisiert vorsichtig aus Nitromethan um. Ausb. 1.2 g (58%) vom Schmp. 189–200°.

$C_{16}H_{14}BrNO_4$ (364.2) Ber. C 52.76 H 3.88 Br 21.95 N 3.85
Gef. C 52.70 H 3.69 Br 22.89 N 3.95

5-Nitro-naphthol-(2): 6.0 g (31.9 mMol) *5-Nitro-naphthyl-(2)-amin**) in 20 ccm 98 bis 100-proz. Ameisensäure werden in 100 ccm 2*n* H_2SO_4 bei 40° eingetragen. Dazu gibt man 60 ccm Wasser und rührt noch 45 Min. bei Raumtemp. Dann wird auf 7–10° abgekühlt, und innerhalb 3 Min. werden 2.2 g (31.9 mMol) *Natriumnitrit* in 30 ccm Wasser hinzugegeben. Man rührt 15 Min. und versetzt mit so viel Harnstoff, bis Kaliumjodid/Stärke-Papier nicht mehr gebläut wird. Von geringen Niederschlägen wird abfiltriert. Die Diazoniumsalzlösung wird in ein Gemisch aus 400 ccm 2*n* H_2SO_4 und 400 ccm 2*n* Ameisensäure eingegossen, mit einer Spatelspitze *Kupferpulver* versetzt und aufgeköcht. Danach kann mit etwas Aktivkohle geklärt werden. Beim Erkalten kristallisieren lange, seidige, gelbe Nadeln. Ausb. 2.7–3.7 g (45–63%) vom Schmp. 143–146°.

8-Nitro-9-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbon säure-(2ξ.3ξ)-anhydrid(4): 16.5 g (87 mMol) *5-Nitro-naphthol-(2)* und 35 g (357 mMol) *Maleinsäureanhydrid* werden im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsmaterials kocht man 1/2 Sde. mit 200 ccm trockenem Äther. Der schwarzbraune kristalline Rückstand wird dreimal mit 200 ccm Essigester extrahiert, die vereinigten Auszüge werden mit Aktivkohle geklärt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bis auf wenige ccm und nutsch die gelblichen Kristalle ab. Ausb. 15.7 g (52 mMol) (60%) vom Schmp. 205–235° (aus Essigester).

$C_{14}H_9NO_6$ (287.2) Ber. C 58.56 H 3.18 N 4.88 Gef. C 58.47 H 3.20 N 4.84

Dimethylester: Schmp. 145–160° (aus Essigester), hergestellt durch Kochen mit *Methanol/Chlorwasserstoff*.

$C_{16}H_{15}NO_7$ (333.3) Ber. C 57.66 H 4.54 N 4.21 Gef. C 57.70 H 4.66 N 4.42

endo-Dimethylester: Schmp. 182°, durch wechselweises Umkristallisieren aus Essigester und Methanol.

8-Nitro-9-hydroxy-2c-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-carbon säure-(3c)-lacton (13): Zu 1.00 g (3.0 mMol) des vorstehenden *endo-Dimethylesters* in 25 ccm Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren 30 mg (0.79 mMol) *Natriumborhydrid* und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den Rückstand extrahiert man mit Äther, wäscht den Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral und trocknet ihn über Magnesium-

*) Zur Darstellung des 5-Nitro-naphthyl-(2)-amins ist wichtig zu beachten, daß das β-Naphthylamin-nitrat i. Vak. nicht über 100° getrocknet wird, da es sich sonst leicht unter Feuererscheinung zersetzt. Das getrocknete Nitrat muß langsam in eine konz. Schwefelsäure eingetragen werden, die auf –10° gehalten wird. Unter diesen Bedingungen fällt das Isomerengemisch der Nitronaphthylamine praktisch ohne Teer an und läßt sich gut durch frakt. Kristallisation aus Äthanol und nachfolgend Benzol trennen. Ausb. an 5-Nitro-naphthyl-(2)-amin 31%, Schmp. 143°.

sulfat. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben farblose Kristalle. Ausb. 0.40 g (45%) vom Schmp. 161—162° (aus Methanol).

$C_{15}H_{13}NO_6$ (303.3) Ber. 1 OCH₃ 10.24 Gef. OCH₃ 10.32

8-Nitro-9-9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (6): 1.00 g (3.48 mMol) *Anhydrid 4* wird mit 30 ccm Benzol, 0.25 g (4.0 mMol) *Äthylenglykol* und 0.15 g *p-Toluolsulfonsäure* 3 Stdn. unter Rühren am Wasserabscheider gekocht. Danach wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von Aktivkohle zweimal aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.10 g (0.28 mMol) (8%) vom Schmp. 226—230°.

$C_{16}H_{13}NO_7$ (331.4) Ber. C 57.99 H 3.96 N 4.23 Gef. C 57.67 H 3.93 N 4.19

8-Nitro-9-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2ξ,3ξ)-imid(8): Darstellung aus **4** analog **7**. Ausb. 95—98%, Schmp. 210—240° (aus Essigester).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$ (286.2) Ber. C 58.76 H 3.54 N 9.80 Gef. C 58.91 H 3.66 N 9.57

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigester steigt der Schmp. auf 242° an. Es handelt sich wahrscheinlich um die *exo*-Form, die sich erfahrungsgemäß besser acetalisieren läßt als die *endo*-Form.

8-Nitro-9-9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2ξ,3ξ)-imid (10): Darstellung, wie für **9** beschrieben. Verwendet man das *exo-endo*-Isomergemisch, so erhält man 40-proz. Ausb. Geht man von dem hochschmelzenden Imid **8** aus, so steigt die Ausb. auf 87%. Schmp. 245—251°.

$C_{16}H_{14}N_2O_6$ (330.3) Ber. C 58.18 H 4.28 N 8.49 Gef. C 58.37 H 4.32 N 8.68

8-Nitro-2(oder 3)-amino-9-9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-carbonsäure-(3ξ oder 2ξ) (12): Darstellung analog **11**. Aus 3.0 g **10** erhält man 1.11 g (57%) einer Aminosäure vom Schmp. 215—218° (aus Äthanol/Wasser).

Da die freie Aminosäure schlechte Analysenwerte gab, wurde sie als *N-Benzoyl-Derivat* vom Schmp. 231° charakterisiert.

$C_{22}H_{20}N_2O_7$ (424.4) Ber. C 62.21 H 4.74 N 6.60 Gef. C 62.41 H 5.02 N 6.47

8-Nitro-9-9-äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (2): Analog Olefin **1** aus 2.30 g (7.2 mMol) **12**. Ausb. 0.99 g (53%) vom Schmp. 73—74° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{13}NO_4$ (259.4) Ber. C 64.86 H 5.06 N 5.40

Gef. C 64.60 H 5.06 N 5.16 Mol.-Gew. 245 (osmometr. in Benzol)

Mikrohydrierung: Ber. 5.8 ccm H₂ Gef. 6.2 ccm H₂

8-Nitro-9-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2ξ,3ξ)-phenylimid (14): 3.0 g (15.9 mMol) *5-Nitro-naphthol-(2)* werden mit 6.0 g (34.7 mMol) *N-Phenylmaleinimid* im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 170° erhitzt. Man kocht zur Entfernung unumgesetzten Ausgangsmaterials 1/2 Stde. mit 100 ccm Äther. Das graue Rohprodukt wird mit Aktivkohle aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (12%) vom Schmp. 240—242°.

$C_{20}H_{14}N_2O_5$ (362.4) Ber. C 66.29 H 3.90 N 7.73 Gef. C 66.51 H 4.00 N 7.63

8-Nitro-9-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2ξ,3ξ)-methylimid (15): 3.0 g (15.9 mMol) *5-Nitro-naphthol-(2)* werden mit 1.0 g (9.0 mMol) *N-Methylmaleinimid* im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 170° erhitzt. Man kristallisiert zweimal mit Aktivkohle aus viel Essigester um. Ausb. 0.5 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 231—233°.

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300.3) Ber. C 60.02 H 4.03 N 9.34 Gef. C 60.12 H 4.33 N 9.32