

Bernd Eistert und Lothar Klein *)

Umsetzungen von Chlor-naphthochinonen-(1.2) mit aliphatischen Diazoverbindungen **)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 2. August 1967)

3,4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**1**) gibt mit reiner ätherischer Diazomethanlösung je nach dem Mengenverhältnis den Methylenäther **2** oder ein dimeres Produkt (**3?**); in Gegenwart von Methanol entsteht das Mono-epoxid **8**, bei Zusatz von Lithiumchlorid das Bis-epoxid **12**. — Diazoäthan und Phenyl Diazomethan liefern mit **1** den Äthyliden- bzw. Benzylidenäther (Dioxole **4**). — Diazoessigester katalysiert beim Erhitzen mit (kleine Mengen Wasser enthaltendem) Methanol die Umwandlung zu 3-Chlor-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4) (**15**); in Tetrahydrofuran entsteht aus **1** und Diazoessigester bei Zugabe von Aluminiumchlorid das Benzotropolon-Derivat **19**; in Benzol ohne Katalysator bildet sich der Dioxol-carbonsäureester **17** und ein Benzotropolon-Derivat **18**, das sich von **19** durch den Austausch eines Chloratoms gegen einen Phenylrest unterscheidet (unter milden Bedingungen erfolgende Friedel-Crafts-Reaktion des vinylogenen Säurechlorids **1**). — **18** wird durch Diazomethan in den Epoxid-methyläther **20** umgewandelt. — 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**21**) addiert bei der Einwirkung von Diazomethan 1 CH₂ und 1 CH₂N₂ zu **22**, das mit Acetylchlorid **23** liefert. 4-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**24**) gibt mit Diazomethan nur das Epoxid **25**.

Kürzlich wurde über Reaktionen des Phenanthrenchinons mit Diazomethan und anderen aliphatischen Diazoverbindungen berichtet, wobei je nach den Reaktionsbedingungen Mono- und Bis-epoxide, Dioxole, Ringerweiterungsprodukte der Dibenzotropon- und der Dibenzo-cyclooctatetraen-Reihe und offenbar mit aldol-artiger Anlagerung beginnende Umsetzungen gefunden wurden¹⁾.

Wir haben uns nun aufgrund der am Phenanthrenchinon gewonnenen Erfahrungen den Umsetzungen des 3,4-Dichlor-naphthochinons-(1.2) (**1**) mit aliphatischen Diazoverbindungen zugewandt, von denen bisher nur die zu einem Dioxol vom Typus **4** führende Reaktion mit Diazofluoren bekannt war²⁾.

Übergießt man **1** mit der 5fach molaren Menge reiner ätherischer Diazomethanlösung (ohne Methanolzusatz), so erhielt man unter N₂-Entwicklung nach kurzer Zeit ein um eine CH₂-Gruppe reicheres farbloses Produkt vom Schmp. 115°. Sein IR-Spektrum zeigt keine CO- und keine OH-Bande, sondern nur eine mittelstarke Doppelbindungsbande bei 1608/cm. Gegen Lithiumalanat war es beständig. Es handelt sich also um das Dioxol **2**.

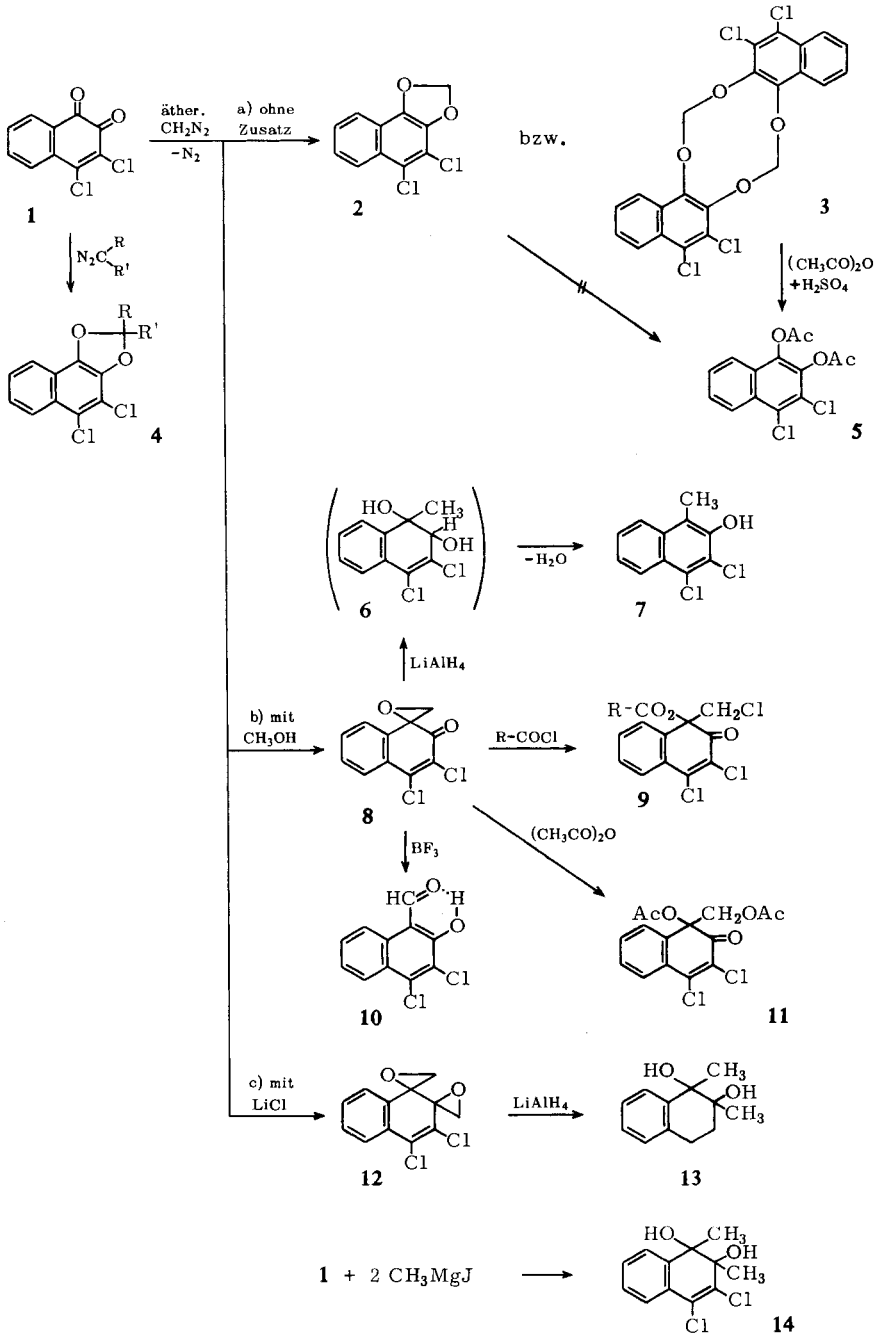
*) Aus der Dissertat. L. Klein, Univ. Saarbrücken 1965.

**) 10. Mitteil. über Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazalkanen; 9. Mitteil.: s. l. c.¹⁾

1) B. Eistert, R. Wollheim, G. Fink, H. Minas und L. Klein, Chem. Ber. 101, 84 (1968).

2) A. Schönberg und N. Latif, J. chem. Soc. [London] 1952, 446.

Verwendete man (ebenfalls ohne Methanolzusatz) nur die 2fach molare Menge ätherischer Diazomethanlösung, so kristallisierte ein farbloses Produkt vom Schmp.



269° aus, das die gleiche Summenformel wie **2**, aber das doppelte Molekulargewicht hatte. Sein IR-Spektrum zeigt gleichfalls keine CO-Bande. Wir schreiben ihm aufgrund anderer Erfahrungen³⁾ die Formel **3** zu. Im Gegensatz zum monomeren **2** wurde **3** durch Erhitzen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure angegriffen und in das 3.4-Dichlor-1.2-diacetoxy-naphthalin (**5**) umgewandelt, das sich als identisch mit einem aus **1** durch Reduzieren mit Hydrazinhydrat zum 3.4-Dichlor-naphthohydrochinon⁴⁾ und dessen Umsetzung mit Acetanhydrid erhaltenen Produkt erwies.

Versetzte man **1** zunächst mit der 5fachen Gewichtsmenge Methanol und gab dann ätherische Diazomethanlösung hinzu, so erhielt man ein hellgelbes Produkt vom Schmp. 191°, das sich aufgrund seines IR-Spektrums (CO-Bande bei 1694/cm) als ein Mono-epoxid erwies. Da es sich durch Reduzieren mit Lithiumalanat und anschließende Wasserabspaltung in das bekannte⁵⁾ 3.4-Dichlor-1-methyl-naphthol-(2) (**7**) umwandeln ließ, hat das Mono-epoxid die Struktur **8**. Das primäre Reduktionsprodukt **6** wurde nicht rein hergestellt. Unter der Einwirkung von BF₃ isomerisierte sich **8** zum 3.4-Dichlor-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1) (**10**)⁶⁾.

Beim Kochen von **8** mit Benzoylchlorid/Pyridin entstand das 1-Benzoyloxy-1-chlormethyl-dihydronaphthalin **9** (R = C₆H₅), mit Acetylchlorid die entsprechende 1-Acetoxyverbindung **9** (R = CH₃); Kochen von **8** mit Natriumacetat in Acetanhydrid gab das 1-Acetoxy-1-acetoxymethyl-Derivat **11**.

Fügte man bei der Umsetzung von **1** mit ätherischer Diazomethanlösung kleine Mengen Lithiumchlorid zu, so entstand ein fast farbloses Produkt, das sich als das Bis-epoxid **12** erwies. Sein IR-Spektrum zeigt keine CO-Bande. Mit Lithiumalanat erfolgte über die reduktive Spaltung der Epoxy-Gruppen hinaus noch reduktive Dechlorierung und Hydrierung zu **13**, ohne daß man das zunächst erwartete 3.4-Dichlor-Derivat **14** isolieren konnte. Letzteres wurde zum Vergleich aus **1** durch Umsetzen mit 2 Mol-Äquivv. Methylmagnesiumjodid hergestellt. Sein IR-Spektrum zeigt bei 1613/cm eine C=C-Bande geringer Intensität, die im IR-Spektrum von **13** fehlt.

Mit ätherischer Diazoäthanlösung gab **1** in lebhafter Reaktion das Dioxol **4** (R = H, R' = CH₃). Sein IR-Spektrum ähnelt dem von **2**; im Gegensatz zu **2** ließ es sich durch Kochen mit konz. Salzsäure unter Abspaltung von Acetaldehyd zersetzen. Kochen von **4** (R = H, R' = CH₃) mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gab das bereits erwähnte 3.4-Dichlor-1.2-diacetoxy-naphthalin (**5**).

Phenyldiazomethan lieferte bei der Umsetzung mit **1** das Dioxol **4** (R = H, R' = C₆H₅).

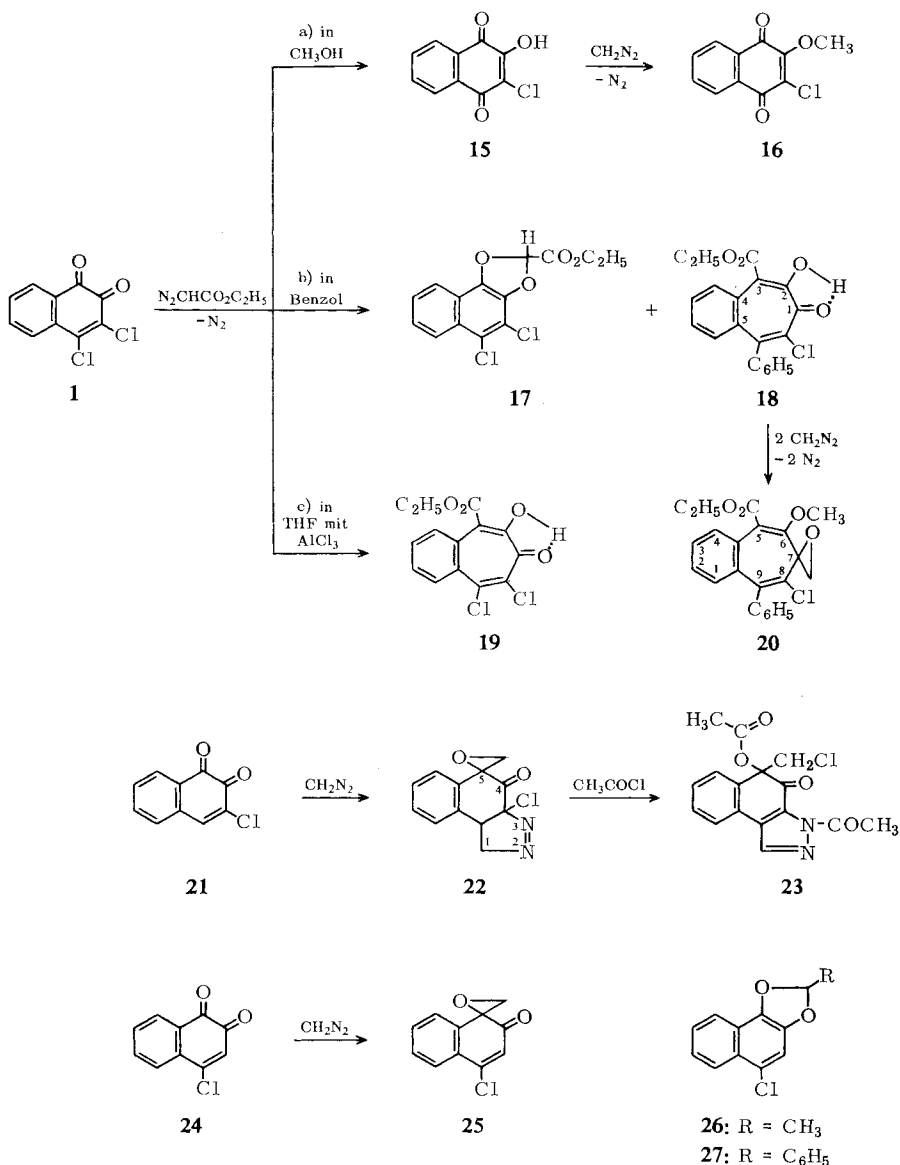
Beim Kochen methanolischer Lösungen von **1** mit Diazoessigestern entstand überraschenderweise das 3-Chlor-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4) (**15**); es wurde durch

³⁾ B. Eistert und W. Reiter, unpubliziert; s. Dissertat. W. Reiter, S. 17, Univ. Saarbrücken 1964.

⁴⁾ Vgl. das Verfahren von St. Goldschmidt, A. Vogt und M. A. Bredig, Liebigs Ann. Chem. **445**, 123 (1925), zur Reduktion von Phenanthrenchinon zum Hydrochinon mit Hydrazinhydrat.

⁵⁾ K. Fries und E. Hempelmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2623 (1908).

⁶⁾ Vgl. die analoge Isomerisierung des aus Phenanthrenchinon und Diazomethan erhältlichen Mono-epoxids zum Dibenzosalicylaldehyd, B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim, Chem. Ber. **91**, 2710 (1958) (I. Mitteil. dieser Reihe).



Methylierung zum bekannten⁷⁾ Methoxy-Derivat **16** identifiziert und durch Umsetzen mit Acetanhydrid zur Acetoxy-Verbindung charakterisiert. Letztere war bisher nur in etwas weniger reiner Form erhalten worden⁸⁾.

Man kann sich die Bildung von **15** so vorstellen, daß aus dem „vinylogen Säurechlorid“ **1** mit Methanol zunächst das 3-Chlor-4-methoxy-naphthochinon-(1.2) ent-

⁷⁾ B. Eistert, H. Fink und A. Müller, Chem. Ber. **95**, 2406 (1962).

⁸⁾ K. Fries und P. Ochwat, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1300 (1923).

steht; dies sollte, wie alle bekannten 4-Alkoxy-naphthochinone-(1.2), unbeständig sein und bereits durch die im Methanol enthaltenen kleinen Mengen Wasser entmethyliert und zum entsprechenden 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4), hier zu **15**, isomerisiert werden⁹⁾. Tatsächlich entstand **15** auch bei längerem Kochen von **1** mit handelsüblichem Methanol ohne Zusatz von Diazoessigester; letzterer wirkt nur katalytisch (als „Base“).

Bei längerem Kochen benzolischer Lösungen von **1** mit mehr als 1 Mol-Äquiv. Diazoessigester entstand ein Gemisch zweier kristalliner Produkte, die sich an Kieselgel trennen ließen.

Die rascher laufende, farblose Verbindung vom Schmp. 92° gab mit FeCl₃ keine Farbreaktion und zeigte im IR-Spektrum außer CH-Banden lediglich eine Ester-CO-Bande bei 1751/cm. Ihre Analyse stimmt auf das Dioxol **17**. Sie war, wie **2**, gegen Kochen mit Acetanhydrid/Schwefelsäure stabil, wurde aber bei längerem Stehenlassen mit konz. Salzsäure/Dioxan bei Raumtemperatur zur farblosen Carbonsäure **17** (CO₂H statt CO₂C₂H₅) verseift. Letztere zeigt im IR-Spektrum das für Carbonsäuren charakteristische Bild, nämlich neben einer CO-Bande bei 1724/cm einen breiten OH-Absorptionsbereich um 3030/cm.

Die zweite Verbindung, orangefelbe Nadeln vom Schmp. 178°, gab mit methanol. FeCl₃-Lösung eine rotbraune Farbreaktion. Ihr IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande bei 3278/cm, eine nicht-chelatisierte Ester-CO-Bande bei 1715/cm und eine für Tropolone charakteristische Bande bei 1639/cm. Die Analyse stimmt aber nicht auf eine lediglich um eine Äthoxycarbonylmethylen-Gruppe reichere Substanz, z. B. **19**, sondern es muß außerdem noch ein Chloratom durch einen Phenylrest ausgetauscht worden sein. Wir schreiben ihm die Struktur **18** zu. Der Austausch eines Chloratoms gegen die Phenylgruppe kann als eine Friedel-Crafts-Synthese des als Lösungsmittel verwendeten Benzols mit dem „vinylogenen Säurechlorid“ **1** angesehen werden, die hier unter besonders milden Bedingungen erfolgt.

18 reagierte mit Diazomethan unter Aufnahme von 2 CH₂-Gruppen zu einem farblosen Produkt, das keine FeCl₃-Farbreaktion mehr gab und dessen IR-Spektrum außer der Ester- keine CO-Bande und auch keine OH-Bande mehr enthält; es dürfte sich um das Methoxy-epoxid **20** handeln.

Die Komplikation des Chlor/Phenyl-Austausches entfällt, wenn man **1** mit Diazoessigester in Tetrahydrofuran umsetzt. Dabei wurde AlCl₃ als Katalysator zugesetzt, das allerdings Anlaß zu weiteren, bisher nicht untersuchten Umwandlungen gab, so daß man nur sehr mäßige Ausbeuten an dem erwarteten Dichlor-tropolon-Derivat **19** erhielt. Sein IR-Spektrum zeigt eine nicht-chelatisierte Ester-CO-Bande bei 1730/cm, eine Tropolon-Bande bei 1613/cm und OH-Absorption um 3289/cm.

Wir haben schließlich noch einige orientierende Versuche mit den beiden *Mono-chlor*-naphthochinonen **21** und **24** ausgeführt.

Das 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**21**) nahm bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung nicht nur eine CH₂-Gruppe, sondern außerdem eine Molekel Diazomethan auf. Dem Produkt, das sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzte, sprechen wir die Formel **22** zu, wonach an der 1-Oxogruppe Epoxidbildung erfolgte

⁹⁾ L. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2928 (1926).

und die zur 2-Oxogruppe konjugierte α -Chlorvinylgruppe die zweite Diazomethan-Molekel zum Pyrazolin addierte. Versuche, **22** zum Δ^2 -Pyrazolin zu isomerisieren oder HCl abzuspalten, lieferten im allgemeinen undefinierte Produkte. Mit Acetylchlorid in der Kälte gelang schließlich die Umwandlung in ein definiertes Produkt **23**.

Das 4-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**24**) dagegen gab mit Diazomethan lediglich das Epoxid **25**, ohne daß sich Diazomethan an die C=C-Doppelbindung (die hier als Teil einer vinylogenen Säurechloridgruppe gegen Addition resistent ist) zu einem Pyrazolin addierte.

Mit Diazoäthan und Phenyl Diazomethan gab **24** anscheinend Dioxole **26** bzw. **27**, die jedoch bisher nicht rein erhalten werden konnten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Förderung unserer Arbeit durch Sachbeihilfen, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, sowie Werken der *Chemischen Großindustrie* für wertvolle Chemikalien.

Den Herren J. Müller und Dr. H.-G. Hahn danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Doz. Dr. W. Walisch und seinen Mitarbeitern für die Ultramikro-Elementaranalysen, insbesondere die Chlor-Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät IR-4 der Firma Beckman aufgenommen. Die Elementar-Analysen wurden nach Verfahren von Walisch¹⁰⁾ in der Analytischen Arbeitsgruppe unseres Instituts ausgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die für die Versuche verwendeten ätherischen Diazomethan- und Diazoäthan-Lösungen wurden in üblicher Weise aus den entsprechenden Nitrosoalkylharnstoffen bereitet, die zuvor durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt und bei ca. 0° im Exsiccator aufbewahrt worden waren.

3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**1**): 200 g β -Naphthol wurden in 1-Nitroso-naphthol-(2) umgewandelt¹¹⁾. Letzteres reduzierte man mit Dithionit zum 1-Amino-naphthol-(2)¹²⁾. Je 30 g frisch hergestelltes und gut abgepreßtes Aminonaphthol-hydrochlorid wurden in je 200 ccm Eisessig suspendiert, worauf man ohne Kühlung einen lebhaften Chlor-Strom einleitete¹³⁾, bis alles Aminhydrochlorid gelöst war und Ammoniumchlorid ausfiel. Man goß dann sofort in Wasser und saugte das rote Chinon **1** ab. Es wurde nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 184° (Lit.¹⁴⁾: 184°); Ausb. 85 g.

A. Umsetzungen von 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**1**) mit Diazomethan, Diazoäthan und Phenyl Diazomethan

3.4-Dichlor-1.2-methylenedioxy-naphthalin (**2**): Man übergoß 2.5 g **1** (0.01 Mol) unter Rühren ohne Methanolzusatz mit 100 ccm reiner, dest. äther. Diazomethan-Lösung (0.05 Mol). Dabei löste sich alles unter N₂-Entwicklung binnen 15 Min. Man rührte die gelbe Lösung

¹⁰⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); W. Walisch, G. Scheuerbrandt und W. Marks, Microchem. J. **11**, 315 (1966). Chlor-Bestimmungen: W. Walisch und O. Jaenicke, Mikroschim. Acta [Wien] **1967** (6), 1147.

¹¹⁾ C. S. Marvel und P. K. Porter, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 411 (1948).

¹²⁾ J. B. Conant und B. B. Corson, Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 33 (1950).

¹³⁾ Th. Zincke und M. Engelhardt, Liebigs Ann. Chem. **283**, 341 (1894).

¹⁴⁾ Th. Zincke, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2499 (1886).

weitere 12 Stdn., verdampfte dann den Äther i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol/Kohle um. Ausb. 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 115°.

$C_{11}H_6Cl_2O_2$ (241.1) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4 Gef. C 54.7 H 2.44 Cl 29.3

Das Dioxol **2** wurde durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder einiger Tropfen konz. Schwefelsäure, durch Benzoylchlorid/Pyridin und durch Behandeln mit Lithiumalanat nicht verändert.

Dimeres Produkt 3 (?): 2.5 g **1** (0.01 Mol) wurden ebenfalls ohne Methanolzusatz unter Rühren mit 38 ccm reiner äther. *Diazomethan*-Lösung (0.02 Mol) versetzt. Dabei ging der Bodenkörper binnen ca. 30 Min. unter N_2 -Abspaltung in Lösung. Nach ca. 1 Stde. begannen weiße Flocken auszufallen. Man rührte noch 12 Stdn., dampfte dann i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Toluol/Kohle um. Ausb. 0.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 269°.

$C_{22}H_{12}Cl_4O_4$ (482.2) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4
Gef. C 54.9 H 2.35 Cl 29.1 Mol.-Gew. ca. 500 (in Campher)

Spaltung des Dimeren 3 mit Acetanhydrid/Schwefelsäure zum 3.4-Dichlor-1.2-diacetylnaphthalin (5): Man erhitzte 0.5 g **3** mit 5 ccm *Acetanhydrid* und 3 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 1 Stde. unter Rückfluß, goß nach Erkalten auf Eiswasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, schüttelte mit Äther aus, trocknete die Ätherschicht mit Calciumchlorid und verdampfte i. Vak. Der Rückstand gab aus Äthanol/Kohle farblose Blättchen vom Schmp. 176°. Ausb. ca. 40 %.

$C_{14}H_{10}Cl_2O_4$ (313.1) Ber. C 53.7 H 3.22 Cl 22.6 Gef. C 53.8 H 3.20 Cl 22.4

Herstellung von 5 auf anderem Wege

3.4-Dichlor-1.2-dihydroxy-naphthalin: 5.0 g **1** wurden in 50 ccm Äthanol suspendiert und unter Rühren bei Raumtemp. mit einem Überschuß *Hydrazinhydrat* versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch unter N_2 -Entwicklung dunkelgrün, während sich der Bodenkörper allmählich löste. Sobald keine N_2 -Entwicklung mehr zu bemerken war, goß man sofort unter Rühren in verd. Salzsäure. Der zunächst farblose Niederschlag färbte sich an der Luft braun. Aus Benzin farblose Nadeln vom Schmp. 135° (Lit.¹⁴): Schmp. 125° für ein aus **1** und Schwefeldioxid erhaltenes Produkt). Ausb. 4.2 g.

$C_{10}H_6Cl_2O_2$ (229.1) Ber. C 52.4 H 2.64 Cl 30.9 Gef. C 52.9 H 2.66 Cl 30.4

Diacetylderivat 5: 2.0 g des vorstehenden *Hydrochinons* wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten arbeitete man wie oben auf. Umkristallisieren aus Äthanol/Kohle gab farblose Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 176°. Die IR-Spektren der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte stimmten überein.

3.4-Dichlor-1.2-dimethoxy-naphthalin: Man übergoß 2.0 g des wie oben hergestellten *Hydrochinons* mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung, wobei sich alles rasch unter N_2 -Entwicklung löste. Nach 1 Stde. wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Kohle umkristallisiert. Farblose verfilzte Kriställchen, Schmp. 62°. Ausb. fast quantitativ.

$C_{12}H_{10}Cl_2O_2$ (257.1) Ber. C 56.1 H 3.92 Cl 27.6 Gef. C 56.3 H 3.90 Cl 27.3

3.4-Dichlor-1.2-diäthoxy-naphthalin: Wie vorstehend, aber mit äther. *Diazoäthan*-Lösung. Farblose Nadeln, Schmp. 46°. Ausb. fast quantitativ.

$C_{14}H_{14}Cl_2O_2$ (285.1) Ber. C 59.0 H 4.95 Cl 24.9 Gef. C 59.6 H 4.95 Cl 24.9

3.4-Dichlor-1.1'-epoxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (8): 2.5 g **1** (0.01 Mol) wurden mit 10 ccm *Methanol* versetzt. Unter Rühren gab man 63 ccm reine äther. *Diazomethan*-

Lösung (0.03 Mol) hinzu, wobei sich unter N_2 -Entwicklung alles löste. Nach 12 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft und der gelbe Rückstand aus Benzin/Kohle umkristallisiert. Ausb. 1.0 g gelbe Kristalle, Schmp. 191° .

$C_{11}H_6Cl_2O_2$ (241.1) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4 Gef. C 55.1 H 2.53 Cl 29.4

Umsetzungen des Mono-epoxids 8

Mit *Lithiumalanat*: Zu 100 ccm absol. Äther gab man überschüss. *Lithiumalanat* und dann in kleinen Portionen insgesamt 5.0 g 8 derart, daß der Äther am Sieden blieb. Man erhitze noch 4 Stdn. unter Rückfluß und goß dann auf ein Gemisch aus Eiswasser und verd. Salzsäure, trennte die Schichten, schüttelte die wäßr. Schicht mit Äther aus und trocknete die vereinigten Ätherphasen mit Calciumchlorid. Das nach Eindampfen hinterbleibende Öl (im wesentlichen 6) wurde mit 20 ccm *Eisessig* und 5 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann auf Eiswasser gegossen und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Man schüttelte mit Äther aus, dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus Benzin/Kohle um. Ausb. 2.5 g gelborangefarbene Kristalle von *3,4-Dichlor-1-methyl-naphthol-(2)* (7) vom Schmp. 132° (Lit.⁵⁾: 132°).

Mit *Bortrifluorid*: Zur Suspension von 2.0 g 8 in 50 ccm absol. Benzol gab man 2.0 g *Bortrifluorid-Ätherat*. Das sofort braun werdende Gemisch wurde 1 Stde. unter schwachem Rückfluß erwärmt und nach Erkalten mit 2 n Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt. Man trocknete die Benzolschicht über Calciumchlorid, verdampfte das Benzol i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol/Kohle um: gelbgrüne Nadeln von *3,4-Dichlor-2-hydroxy-naphthaldehyd-(1)* (10) vom Schmp. 176° . IR (KBr): ν_{CO} 1630/cm.

$C_{11}H_6Cl_2O_2$ (241.1) Ber. C 54.8 H 2.51 Cl 29.4 Gef. C 54.8 H 2.42 Cl 30.0

Mit *Benzoylchlorid*/Pyridin: Zur Lösung von 1.0 g 8 in 6 ccm absol. *Pyridin* gab man einen kleinen Überschuß *Benzoylchlorid*, erhitze 10 Min. unter Rückfluß, goß dann in Eiswasser und ätherte aus. Die Ätherschicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Eindampfen hinterbleibende fast farblose Rückstand gab aus Äthanol/Kohle glasklare Kristalle von *3,4-Dichlor-1-benzoyloxy-2-oxo-1-chlormethyl-1,2-dihydro-naphthalin* (9, R = C_6H_5), Schmp. 172° . Ausb. ca. 50%.

$C_{18}H_{11}Cl_3O_3$ (381.8) Ber. C 56.6 H 2.93 Cl 27.9 Gef. C 56.4 H 2.89 Cl 27.3

Mit *Acetylchlorid*: 0.2 g 8 wurden mit 5 ccm *Acetylchlorid* übergossen. Man ließ bei Raumtemp. 24 Stdn. stehen, verdünnte die entstandene Lösung mit Eisessig und rührte sie in Wasser ein. Der ausgefallene Niederschlag gab aus Äthanol/Kohle Kristalle von *3,4-Dichlor-1-acetoxy-2-oxo-1-chlormethyl-1,2-dihydro-naphthalin* (9, R = CH_3), Schmp. 98° . Ausb. ca. 80%.

$C_{13}H_9Cl_3O_3$ (319.6) Ber. C 48.9 H 2.84 Cl 33.3 Gef. C 49.0 H 2.76 Cl 32.8

Mit *Acetanhydrid*/Natriumacetat: Man trug in 30 ccm *Acetanhydrid* 1.0 g *Natriumacetat* und 2.0 g 8 ein, erhitze 1 Stde. unter Rückfluß und goß nach Erkalten in Wasser. Die ausgefallene braune zähe Masse wurde im Exsiccator getrocknet und dann aus Benzin/Kohle umkristallisiert. *3,4-Dichlor-1-acetoxy-2-oxo-1-acetoxymethyl-1,2-dihydro-naphthalin* (11) bildete farblose Kristalle vom Schmp. 119° . Ausb. ca. 40 %.

$C_{15}H_{12}Cl_2O_5$ (343.2) Ber. C 52.5 H 3.53 Cl 20.7 Gef. C 52.9 H 3.43 Cl 20.7

3,4-Dichlor-1,1';2,2'-diepoxy-1,2-dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (12): Zur Lösung von 5.0 g 1 (0.02 Mol) in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man 0.25 g wasserfreies *Lithiumchlorid* und 10 ccm Methanol und ließ dieses Gemisch allmählich unter Rühren und Eiskühlung in 250 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (0.13 Mol) tropfen. Nach 12 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft. Man schüttelte den Rückstand mit heißem Wasser, um das Lithiumchlorid zu

entfernen, saugte ab und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Methanol/Kohle um. Ausb. 1.1 g fast farblose, glasharte Kristalle vom Schmp. 138°.

$C_{12}H_8Cl_2O_2$ (255.1) Ber. C 56.5 H 3.16 Cl 27.8 Gef. C 56.1 H 3.11 Cl 27.3

1.2-Dihydroxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (13): Zur Suspension von 1.0 g *Lithiumalanat* in 100 ccm absol. Äther gab man 0.5 g **12**, erhitze 3 Stdn. unter Rückfluß und rührte noch 12 Stdn. bei Raumtemp. Dann zersetzte man durch vorsichtiges Eintropfen von verd. Salzsäure, trennte die Schichten, ätherte die wäßr. Schicht aus, trocknete die vereinigten Ätherschichten über Natriumsulfat, dampfte ein und kristallisierte aus Benzin/Kohle. Die farblosen Kristalle vom Schmp. 100° erwiesen sich als chlorfrei. Ausb. ca. 70 %.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 75.0 H 8.39 Gef. C 74.5 H 8.32

3.4-Dichlor-1.2-dihydroxy-1.2-dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin (14): Zu einer Grignard-Lösung, die in üblicher Weise aus 5 g *Magnesiumspänen*, 100 ccm absol. Äther und 29 g *Methyljodid* bereitet worden war, gab man unter Rühren und Kühlen portionsweise 4 g **1**, kochte 3 Stdn. unter Rückfluß und rührte noch weitere 12 Stdn. bei Raumtemp. Dann goß man auf ein Gemisch aus Eiswasser und konz. Salzsäure, trennte die Schichten, ätherte die wäßr. Schicht aus und trocknete die vereinigten Ätherschichten über Natriumsulfat. Der nach Eindampfen verbleibende Rückstand gab aus Benzin/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 113°. Ausb. ca. 60 %.

$C_{12}H_{12}Cl_2O_2$ (259.1) Ber. C 55.6 H 4.67 Cl 27.4 Gef. C 55.8 H 4.67 Cl 27.0

3.4-Dichlor-1.2-äthylidendioxy-naphthalin (4, R = H, R' = CH₃): 5.0 g **1** (0.02 Mol) wurden mit 150 ccm äther. *Diazoäthan*-Lösung (0.04 Mol) übergossen. Dabei ging alles unter lebhafter N₂-Entwicklung in Lösung. Nach 2 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Öl kristallisierte beim Verreiben mit Äthanol. Ausb. 5.0 g fast farblose Kristalle vom Schmp. 72° (aus Äthanol/Kohle).

$C_{12}H_8Cl_2O_2$ (255.1) Ber. C 56.5 H 3.16 Cl 27.8 Gef. C 56.8 H 3.14 Cl 28.0

Beim Kochen des *Äthylidenäthers* mit Dioxan/konz. Salzsäure (5 : 1) entwich *Acetaldehyd*, der als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon abgefangen und identifiziert wurde.

Kochen von 2.0 g **4** (R = H, R' = CH₃) mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 2 Tropfen konz. *Schwefelsäure* gab in der oben bei **3** beschriebenen Weise **3.4-Dichlor-1.2-diacetoxy-naphthalin** (**5**), Schmp. und Misch-Schmp. 175°. Ausb. fast quantitativ.

3.4-Dichlor-1.2-benzylidendioxy-naphthalin (4, R = H, R' = C₆H₅): 1.0 g **1** (0.004 Mol) wurden in einem Gemisch aus 20 ccm Methanol und 20 ccm absol. Dioxan gelöst. Man fügte eine aus 20 g 1-Nitroso-3-nitro-1-benzyl-guanidin bereitete Lösung von *Phenyldiazomethan*¹⁵⁾ hinzu und ließ unter lockerem Verschuß 7 Tage bei Raumtemp. stehen. Die noch überschüss. Phenyldiazomethan enthaltende Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit etwas Äthanol aufgeköcht. Beim Stehenlassen in der Tiefkühltruhe fielen farblose Kristalle aus. Ausb. ca. 0.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 88° (aus Benzin/Kohle).

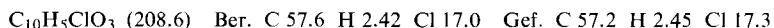
$C_{17}H_{10}Cl_2O_2$ (317.2) Ber. C 64.4 H 3.18 Cl 22.4 Gef. C 64.3 H 3.17 Cl 22.0

B. Umsetzungen von 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (**1**) mit Diazoessigsäure-äthylester

a) *In Methanol:* 5.0 g **1** (0.02 Mol) wurden in 50 ccm *Methanol* mit 5.0 g *Diazoessigester* (0.044 Mol) unter Rückfluß gekocht, bis nach ca. 20 Stdn. alles unter Farbaufhellung in

¹⁵⁾ A. F. McKay, W. L. Ott, G. W. Taylor, M. N. Buchmann und J. F. Crooker, *Canad. J. Res.*, Sect. B **28**, 686 (1950).

Lösung gegangen war. In der Kühltruhe fielen gelbe Kristalle von *3-Chlor-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4)* (**15**) aus. Ausb. 2.0 g, Schmp. 218° (aus Benzin).

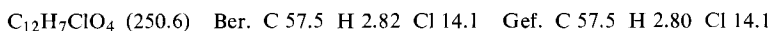


15 gab mit methanol. FeCl_3 -Lösung rotbraune Farbreaktion, löste sich in verd. Alkalilauge sofort mit roter Farbe und konnte durch Ansäuern unverändert wiedergewonnen werden. IR (KBr): ν_{OH} 3278; ν_{CO} 1680/cm.

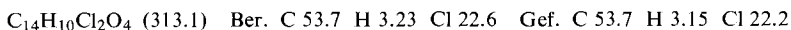
Das gleiche Produkt wurde auch durch 50stdg. Kochen von **1** mit *Methanol* ohne Zusatz von Diazoessigester erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 218°; die IR-Spektren stimmten überein.

Durch Umsetzen von **15** mit einem kleinen Überschuß äther. *Diazomethan*-Lösung erhielt man *3-Chlor-2-methoxy-naphthochinon-(1.4)* vom Schmp. 154° (aus Benzin). Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichsprodukt⁷⁾ vom Schmp. 149° lag bei 153°. Die IR-Spektren stimmten überein. Ausb. fast quantitativ.

Durch 1stdg. Kochen von **15** mit dem 10fachen Gewicht *Acetanhydrid* und etwas *Natriumacetat*, Zersetzen mit Wasser und Umkristallisieren aus Äthanol wurde das *3-Chlor-2-acetoxynaphthochinon-(1.4)* in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 142° erhalten (Lit.⁸⁾: Schmp. 98°). Ausb. ca. 60%.

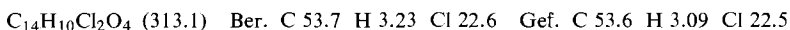


b) In *Tetrahydrofuran* unter Zusatz von *Aluminiumchlorid*: Zu 5.0 g **1** in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man 2.0 g wasserfreies *Aluminiumchlorid* und ließ allmählich unter Rühren die Lösung von 6.0 g *Diazoessigester* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen, rührte 12 Stdn. weiter und goß dann in stark verdünnte Salzsäure. Das dabei ausgefallene Harz wurde im Exsiccator getrocknet und dann aus Benzin umkristallisiert. Man erhielt ca. 0.1 g gelbe Kristalle von *6.7-Dichlor-3-äthoxycarbonyl-4.5-benzo-tropolon* (**19**) vom Schmp. 134°.

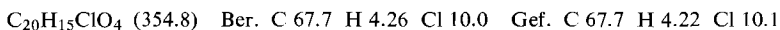


19 gab mit methanol. FeCl_3 -Lösung eine braune Farbreaktion.

c) In *Benzol* ohne *Katalysator*: 10 g **1** wurden in 150 ccm absol. *Benzol* mit 15 g *Diazoessigester* 75 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein rotes Öl (7.0 g), das im Laufe einiger Tage völlig erstarrte. Man gab das Reaktionsprodukt auf eine Silicagel-Säule, eluierte mit Chloroform, das ca. 1% Methanol enthielt, und erhielt als erste Komponente ein farbloses Produkt vom Schmp. 92° (aus Äthanol), das keine FeCl_3 -Farbreaktion gab: *3.4-Dichlor-1.2-äthoxycarbonylmethylendioxy-naphthalin* (**17**). Ausb. ca. 3 g.



Als zweite Komponente lieferte die Elution orangegelbe Kristalle vom Schmp. 178° (aus Äthanol), die mit methanol. FeCl_3 -Lösung intensiv rotbraune Farbreaktion gaben. Die Analyse stimmt auf das *7-Chlor-6-phenyl-3-äthoxycarbonyl-4.5-benzo-tropolon* (**18**). Ausb. 2.5 g.



Umsetzungen mit dem Dioxolcarbonsäureester 17

Bei 1stdg. Kochen von **17** mit *Acetanhydrid* und einigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* blieb es unverändert.

Stehenlassen von **17** mit 2 n äthanol. *Kaliumhydroxid*-Lösung lieferte nach Ansäuern ein farbloses Produkt vom Zers.-P. 239°, das weniger Chlor enthielt; es wurde vorerst nicht näher untersucht.

Als man 0.5 g **17** mit einem Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Dioxan und 1 Vol.-Teil konz. *Salzsäure* 4 Tage bei Raumtemp. stehen ließ, dann in Wasser goß und ausätherte, erhielt man aus der Ätherschicht farblose Kristalle vom Schmp. 170° (aus Benzin), die aus der freien Carbonsäure, dem *3.4-Dichlor-1.2-carboxymethylendioxy-naphthalin* (**17**, OH statt OC₂H₅) bestanden. Ausb. ca. 40%.

C₁₂H₆Cl₂O₄ (285.1) Ber. C 50.6 H 2.12 Cl 24.9 Gef. C 51.1 H 2.07 Cl 25.0

Umsetzungen mit dem Tropolon **18**

Versuche, **18** sauer zu verseifen, hatten keinen Erfolg. Bei 12stdg. Rühren von 1.0 g **18** mit 2 n Äthanol. *Kaliumhydroxid*-Lösung und Ansäuern mit verd. Salzsäure erhielt man orange-gelbe Kristalle, die bis 350° nicht schmolzen und kein Chlor mehr enthielten. Sie wurden nicht näher untersucht.

1.1 g **18** wurden (ohne Methanolzusatz) mit 100 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung übergossen. Nach 12 Stdn. hatte sich alles unter mäßiger N₂-Entwicklung gelöst. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte den farblosen Rückstand aus Benzin/Benzol um. Das so erhaltene *8-Chlor-6-methoxy-7.7.1-epoxy-7-methyl-9-phenyl-5-äthoxycarbonyl-7H-benzocyclohepten* (**20**) schmolz bei 143°. Ausb. ca. 60%.

C₂₂H₁₉ClO₄ (382.8) Ber. C 69.0 H 5.00 Cl 9.3 Gef. C 69.2 H 5.07 Cl 9.4

Das Produkt gab keine FeCl₃-Farbreaktion; das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande und nur eine Ester-CO-Bande bei 1712/cm.

C. Umsetzungen von 3- bzw. 4-Chlor-naphthochinon-(1.2) mit Diazomethan

3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (**21**) wurde nach *Zincke* und *Kegel*¹⁶⁾ hergestellt.

Zur Herstellung von *4-Chlor-naphthochinon*-(1.2) (**24**) wurde *β-Naphthol* nach *Burton*¹⁷⁾ in das *1.4-Dichlor-naphthol*-(2) umgewandelt und letzteres nach *Fieser*¹⁸⁾ mit *Salpetersäure* umgesetzt; aus dem Nitroderivat wurde durch Kochen in Benzol unter NOCl-Abspaltung **24** erhalten. Rote Kristalle vom Schmp. 134° (Lit.¹⁸⁾: 132–136°), die mitunter noch kleine Mengen Stickstoff enthielten (höchstens 0.8%).

3a-Chlor-5.5.1-epoxy-4-oxo-5-methyl-3a.4.5.9b-tetrahydro-1H-benz[e]indazol (**22**): 10 g **21** (0.05 Mol) wurden mit 300 ccm reiner äther. *Diazomethan*-Lösung (ca. 0.15 Mol) übergossen, wobei sofort gelinde N₂-Entwicklung erfolgte. Nach ca. 12 Stdn. weiteren Rührens bei Raumtemp. hatte sich der Ausgangsstoff völlig gelöst, während gelbe Kriställchen ausgefallen waren. Man dampfte alles i. Vak. ein, löste den Rückstand in heißem Benzol, kochte mit etwas Kohle auf, filtrierte heiß in siedenden Petroläther und ließ allmählich abkühlen. Dabei schieden sich ca. 6 g fast farblose Kristalle ab, die sich bei 121° explosionsartig zersetzten. IR (KBr): ν_{CO} 1692/cm, keine NH- und keine OH-Bande.

C₁₂H₉ClN₂O₂ (248.7) Ber. C 57.9 H 3.65 Cl 14.3 N 11.3
Gef. C 58.3 H 3.53 Cl 14.5 N 11.1

5-Acetoxy-4-oxo-5-chlormethyl-3-acetyl-4.5-dihydro-3H-benz[e]indazol (**23**): 1.0 g **22** wurden mit 5 ccm *Acetylchlorid* bei Raumtemp. 12 Stdn. gerührt, wobei anfangs mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach ca. 24 Stdn. Stehenlassen im Eisschrank wurden die ausgefal-

¹⁶⁾ *Th. Zincke* und *O. Kegel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 3550 (1888).

¹⁷⁾ *H. Burton*, J. chem. Soc. [London] **1945**, 280.

¹⁸⁾ *L. F. Fieser* und *J. T. Dunn*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1019 (1937).

lenen Kristalle abgesaugt und aus einem Gemisch aus Benzin und wenig Toluol umkristallisiert. Das farblose Produkt schmolz bei 165°. Ausb. ca. 50 %.

$C_{16}H_{13}ClN_2O_4$ (332.8) Ber. C 57.8 H 3.94 Cl 8.4 N 10.6

Gef. C 57.7 H 3.80 Cl 8.4 N 10.6

4-Chlor-1.1'-epoxy-2-oxo-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (25): 2.0 g **24** (0.01 Mol) wurden ohne Methanolzusatz mit 50 ccm reiner äther. Diazomethan-Lösung (ca. 0.025 Mol) übergossen. Der Ausgangsstoff löste sich unter N_2 -Entwicklung. Nach ca. 8 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzin/Kohle umkristallisiert. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 148°. IR (KBr): ν_{CO} 1680/cm, keine OH-Bande. Ausb. ca. 30 %.

$C_{11}H_7ClO_2$ (206.6) Ber. C 63.9 H 3.42 Cl 17.2 Gef. C 64.0 H 3.25 Cl 17.2

[348/67]