

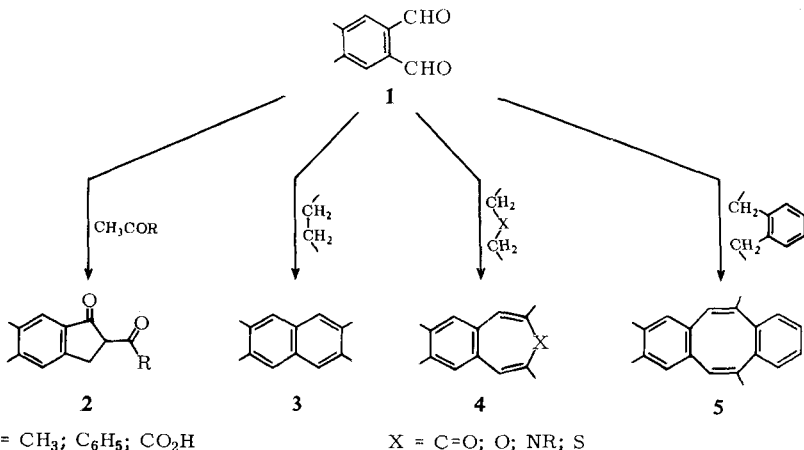
Frieder W. Lichtenthaler und Abdu El-Scherbiney\*)

## Zur Cyclisierung aromatischer Dialdehyde mit Methylen-Verbindungen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 1. Dezember 1967)

Die Cyclisierung aromatischer *o*-Dialdehyde, wie Phthal-, Naphthalin-2,3- und Indan-5,6-dialdehyd, mit Acetophenon führt infolge einer von Wasserabspaltung begleiteten Umlagerung des Primärcyclisierungsproduktes zu 2-Benzoyl-indanon-Derivaten (7, 13, 17). Mit Nitromethan als Methylenkomponente wird unter gleichen Bedingungen direkt Wasser abgespalten unter Bildung von 2-Nitro-indenolen-(1) (30, 34, 36); Nitroäthan liefert *C*-methyl-verzweigte 2-Nitro-indandiole (33, 35). — Homophthaldialdehyd cyclisiert mit Nitromethan zu 2-Nitro-naphthalin. Diphendialdehyd liefert sowohl mit Acetophenon als auch Nitromethan und Nitroäthan Dibenzocyclohepten-Derivate (23, 40, 42, 43). — Dagegen gibt Naphthalindialdehyd-(1,8), der als Monohydrat 1*H*,3*H*-Naphtho[1.8-*c,d*]pyrandiol-(1,3)-Struktur (46) besitzt, weder mit Acetophenon noch mit Nitromethan Cyclisierungsprodukte, da in dem erforderlichen basischen Medium entweder Hemialdal-Derivate entstehen oder Cannizzaro-Reaktion eintritt (49).

Aromatische *o*-Dialdehyde (1) gehen mit geeigneten Methylen-Verbindungen eine cyclisierende Aldol-Kondensation ein, wobei je nach Art der Methylen-Komponente 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige Ringe anelliert werden.



\*) Teil der laufenden Dissertat. A. El-Scherbiney, Techn. Hochschule Darmstadt 1968.

1) Nitromethan-Kondensation mit Dialdehyden, XI.; X. Mittel.: I. c. 2).

2) F. W. Lichtenthaler und H. K. Yahya, Carbohydrate Res. 5, 485 (1968).

Die Bildung der mit 1.2-, 1.3- oder 1.4-bifunktionellen Methylen-Verbindungen entstehenden Produkte **3**<sup>3,4</sup>, **4**<sup>4-13</sup> bzw. **5**<sup>7,14</sup> ist mechanistisch ohne weiteres verständlich; der Cyclisierung schließt sich eine zweifache Wasserabspaltung an.

Anders verläuft dagegen die — vergleichsweise wenig bearbeitete — Cyclisierung von *o*-Dialdehyden mit Monomethylenkomponenten. So formuliert *Thiele* die Cyclisierungsprodukte von Phthaldialdehyd mit carbonylaktivierten Methylen-Verbindungen als 2-Acyl-indanone (**2**)<sup>4,5,15</sup>, obwohl die durch direkte Wasserabspaltung denkbaren 2-Acyl-indenole-(1) mechanistisch verständlicher wären. Analog wurde auch dem Phthaldialdehyd-Nitromethan-Cyclisierungsprodukt 2-Nitro-indanon-Struktur (**2**, NO<sub>2</sub> statt COR) zugeschrieben<sup>5,16</sup> — ein Reaktionsverlauf, der dem bei einer Vielzahl von Dialdehyd-Nitromethan-Cyclisierungen gefundenen<sup>17</sup> zuwiderläuft.

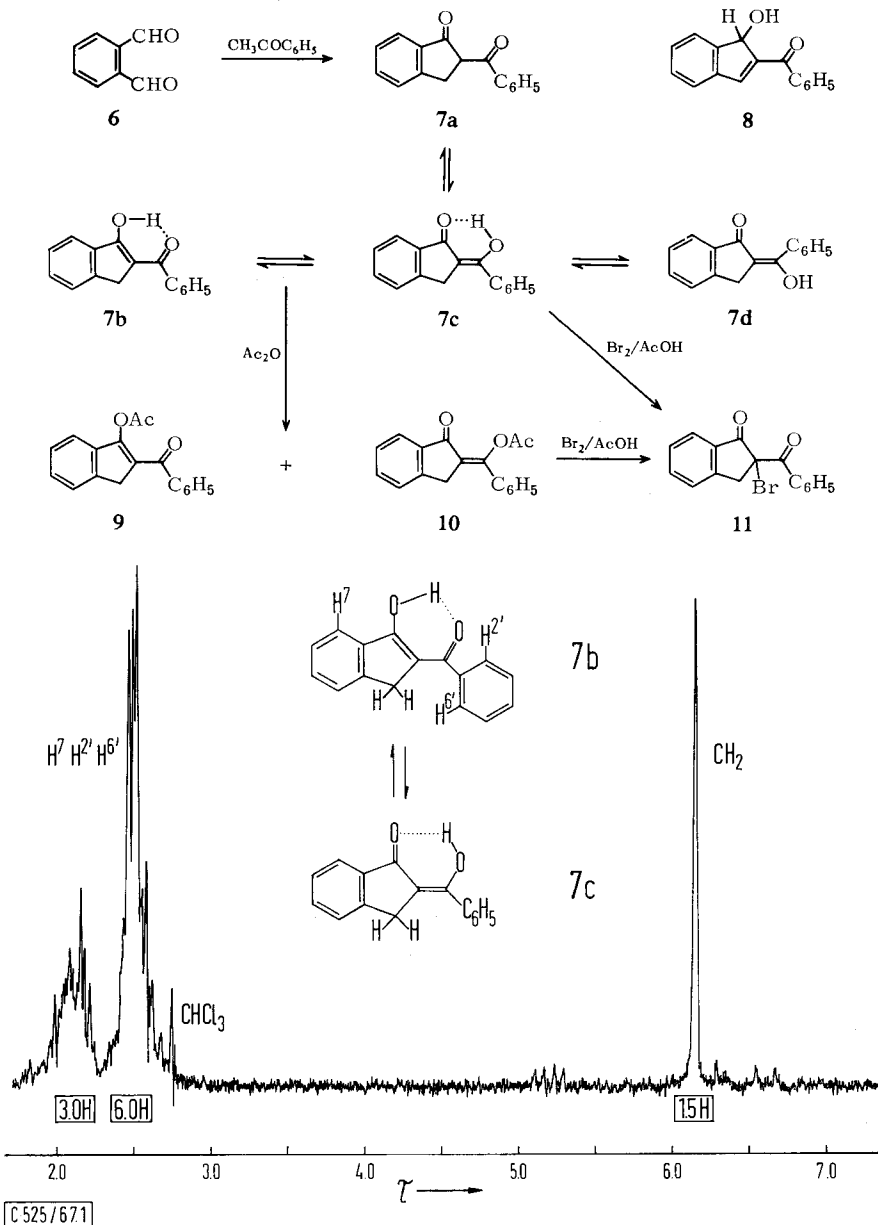
Dies veranlaßte uns, die Cyclisierung einer Reihe aromatischer Dialdehyde mit Methylen-Verbindungen wie Acetophenon, Nitromethan und Nitroäthan eingehend zu untersuchen, worüber vorliegende Abhandlung berichtet<sup>18</sup>.

## I. Cyclisierungen mit Acetophenon

Bei Umsetzung von Phthaldialdehyd (**6**) mit Acetophenon in methanolischem Alkali und anschließendem Ansäuern wird nicht das bei einer cyclisierenden Aldol-Addition erwartete 2-Benzoyl-indandiol-(1.3) erhalten, sondern infolge einer von Wasserabspaltung begleiteten Umlagerung 2-Benzoyl-indanon-(1) (**7a**)<sup>15,19</sup>. Die nach den analytischen Daten mögliche Struktur **8** ließ sich eindeutig ausschließen auf Grund der positiven Eisenchlorid-Reaktion<sup>15</sup>, der leichten Spaltung mit Brom und Alkali in 2.2-Dibrom-indanon-(1)<sup>15</sup>, der unabhängigen Synthese von **7** durch

- 3) *W. Ried* und *F. Anthöfer*, *Angew. Chem.* **65**, 601 (1953); **66**, 604 (1954); *V. Bruckner*, *A. Karczeg*, *K. Körmendy*, *M. Mészáros* und *J. Tomasz*, *Tetrahedron Letters* [London] **1960**, 5.
- 4) *J. Thiele* und *J. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **369**, 287 (1909).
- 5) *J. Thiele* und *E. Weitz*, *Liebigs Ann. Chem.* **377**, 1 (1910).
- 6) *D. S. Tarbell*, *G. P. Scott* und *A. D. Kemp*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 379 (1950); *M. Lačan* und *R. Kučan*, *Croat. chem. Acta* **35**, 141 (1963).
- 7) *W. Ried* und *H. Bodem*, *Chem. Ber.* **89**, 708 (1956).
- 8) *W. Ried* und *H. J. Schwennecke*, *Chem. Ber.* **91**, 566 (1958); *W. Treibs* und *E. Lippmann*, ebenda **91**, 1999 (1958).
- 9) *D. J. Bertelli*, *J. org. Chemistry* **29**, 3032 (1964).
- 10) *K. Dimroth* und *H. Freyschlag*, *Chem. Ber.* **90**, 1623 (1957); *K. Dimroth* und *G. Pott*, *Angew. Chem.* **73**, 436 (1961).
- 11) *R. Huisgen*, *E. Latschuyka*, *I. Ugi* und *A. Kammermeier*, *Liebigs Ann. Chem.* **630**, 128 (1960).
- 12) *K. Dimroth* und *H. Freyschlag*, *Chem. Ber.* **89**, 2602 (1956); **90**, 1628 (1957).
- 13) *G. P. Scott*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 6332 (1953); *K. Dimroth* und *G. Lenke*, *Chem. Ber.* **89**, 2608 (1956).
- 14) *L. Fieser* und *M. M. Pechet*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2577 (1946).
- 15) *J. Thiele* und *K. G. Falk*, *Liebigs Ann. Chem.* **347**, 112 (1906).
- 16) *R. D. Campbell* und *C. L. Pitzer*, *J. org. Chemistry* **24**, 1531 (1959).
- 17) *F. W. Lichtenthaler*, *Angew. Chem.* **76**, 84 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 211 (1964).
- 18) Vorläufige Mitteil.: *F. W. Lichtenthaler*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 775.
- 19) Zur Nomenklatur: Die Verbindungen **7**, **13** und **17** werden als 1.3-Diketone angesehen, unabhängig davon, welche der jeweils drei möglichen Enolformen vorliegt.

Claisen-Esterkondensation von Benzoesäure-phenylester mit Indanon-(1)<sup>20)</sup> sowie durch das NMR-Spektrum (Abbild. 1).



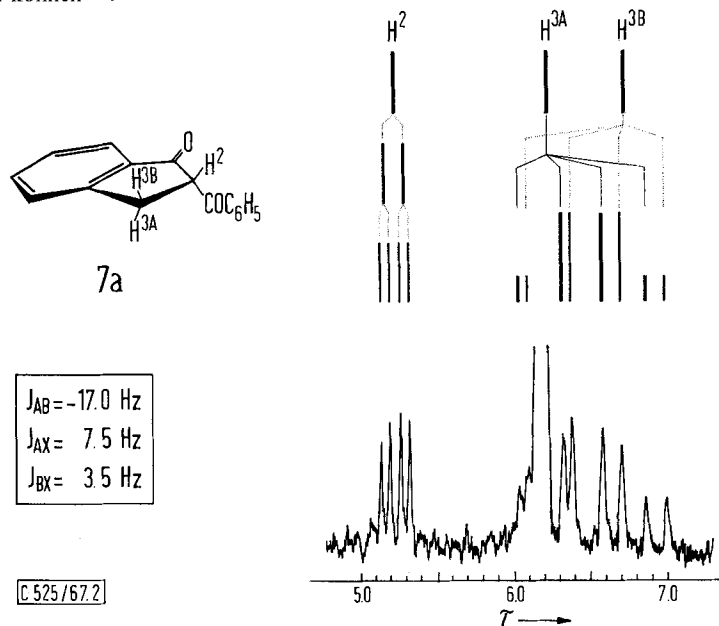
Abbild. 1. NMR-Spektrum von 2-Benzoyl-indanon-(1) (7) in  $\text{CDCl}_3$ .  
(Das enolische Proton erscheint bei  $\tau = -4.85$  als breites Signal)

<sup>20)</sup> C. R. Hauser, B. I. Ringler, F. W. Swamer und D. F. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 69, 2649 (1947).

2-Benzoyl-indanon-(1) (**7a**) ist zur Bildung von drei Enolformen (**7b**–**7d**) befähigt, wobei **7b** und **7c** auf Grund der Möglichkeit zur Chelatbildung energetisch begünstigt sein sollten. Inwieweit ist nun **7a** enolisiert bzw. welche Enolformen liegen vor?

Im IR-Spektrum zeigt die Verbindung weder im Kristall (KBr) noch für die 0,05 bis 0,5 *m* Lösung (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>) eine OH-Absorption im Gebiet von 3500–3200/cm, wodurch ein Vorliegen der nicht chelatisierten Enolform **7d** ausgeschlossen werden kann. Den scharfen C–H-Banden bei 3060, 2900 und 2810/cm (in CCl<sub>4</sub>) folgt vielmehr ein verwaschener Absorptionsbereich bis 2300/cm, der, ebenso wie die intensive, breite C=O-Chelatbande bei 1610/cm, auf das Vorliegen einer sehr festen, intramolekularen O–H···O-Wasserstoffbrücke (**7b** ⇌ **7c**) schließen läßt<sup>21)</sup>.

NMR-Spektroskopische Befunde bestätigen diese Folgerungen und lassen zudem den Enolgehalt bestimmen. Im NMR-Spektrum der Verbindung in CDCl<sub>3</sub> (0,25 *m* Lösung) wird neben den 9 aromatischen Protonen, die in zwei Multipletts der Intensität 1 : 2 aufgespalten sind (Zuordnung vgl. Abbild. 1), ein Singulett bei  $\tau$  6.16 erhalten. Dieses entspricht nach seiner Intensität jedoch nur 1,5 Protonen, statt der für das ausschließliche Vorliegen der Enolformen **7b** und **7c** erwarteten 2 H. Die formal fehlenden 0,5 H verteilen sich auf einige kaum vom Geräuschpegel abgehobene Signale um  $\tau$  6.3 (vgl. Abbild. 1). Bei größerer Verstärkung (Abbild. 2) läßt sich jedoch in klarer Form die für die Diketo-Form **7a** zu erwartende ABX-Aufspaltung erkennen: ein Quartett gleicher Intensität für H<sup>2</sup> (X-Teil) bei  $\tau$  5.20 mit  $J_{AX} = 7.5$  und  $J_{BX} = 3.5$  Hz, sowie für die Methylen-Protonen (AB-Teil) zwei sich überlagernde Quartetts, aus deren Abständen  $J_{AB} = -17$  Hz, sowie  $J/\delta = 0.57$  entnommen werden können<sup>22)</sup>.



Abbild. 2. Ausschnitt des NMR-Spektrums von 2-Benzoyl-indanon-(1) in (7) CDCl<sub>3</sub>

<sup>21)</sup> Vgl. H. Musso und I. Seeger, Chem. Ber. **93**, 796 (1960); K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, ebenda **97**, 2066 (1964).

<sup>22)</sup> K. B. Wiberg und B. J. Nist, The Interpretation of NMR-Spectra, S. 21, W. A. Benjamin, New York 1962; H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 63 ff., Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1965.

Ein Vergleich der Intensitäten der Signale (z. B. aromatische Protonen/ $\text{CH}_2$ -Singulett,  $\text{CH}_2$ -Singulett/ $\text{H}^2$ -Quartett) ergibt nun in einfacher Weise den Enolisierungsgrad der Verbindung. Er beträgt 75% für die 0.25 *m*  $\text{CDCl}_3$ -Lösung.

Auf gleiche Weise läßt sich der Enolgehalt von **7a** in anderen Lösungsmitteln bestimmen. In dem etwas weniger polaren Tetrachlorkohlenstoff liegt das Gleichgewicht bei derselben Konzentration mehr auf der Seite der Enolformen (Enolisierungsgrad: 86%), während in dem stärker polaren Dimethylsulfoxid- $d_6$  der Enolgehalt (64%) erwartungsgemäß<sup>23)</sup> abnimmt. Für Methanol ist der Enolgehalt bereits nach der Bromtitrationmethode ermittelt worden (78%)<sup>24)</sup>.

Acetylierung von 2-Benzoyl-indanon-(1) mit Acetanhydrid unter sauren Bedingungen führt in 67proz. Ausbeute zu einem Monoacetat vom Schmp. 106–108°, das jedoch keine einheitliche Verbindung darstellt, wie sich aus dem NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  ergibt. Für die Methylprotonen der Acetoxygruppe werden bei  $\tau$  7.53 (2H) und 8.17 (1H) zwei Signale erhalten, die auf ein Gemisch zweier Enolacetate im Verhältnis 2:1 hinweisen. Aus dem relativ großen Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Signale (0.64 ppm) läßt sich des weiteren entnehmen, daß das entstandene Gemisch aus strukturell sehr verschiedenen Enolacetaten besteht, d. h. aus **9** und einem der beiden möglichen geometrischen isomeren Acetate von **7c** und **7d**. Welches von beiden allerdings im Gemisch vorliegt, bleibt offen, aus energetischen Gründen sollte jedoch **10** bevorzugt sein.

Bromierung von **7** oder des Enolacetat-Gemisches in Eisessig führt erwartungsgemäß zu 2-Brom-2-benzoyl-indanon-(1) (**11**) in 66- bzw. 84proz. Ausbeute, dessen Struktur sich durch das NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  beweisen läßt: Neben 9 aromatischen Protonen wird ein um  $\tau$  5.9 zentriertes 2H-Quartett ( $J_{\text{AB}} = 18.5$  Hz;  $J/\delta = 0.47$ ) erhalten, wie es im Vergleich zu analogen Verbindungen<sup>25)</sup> für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu erwarten war.

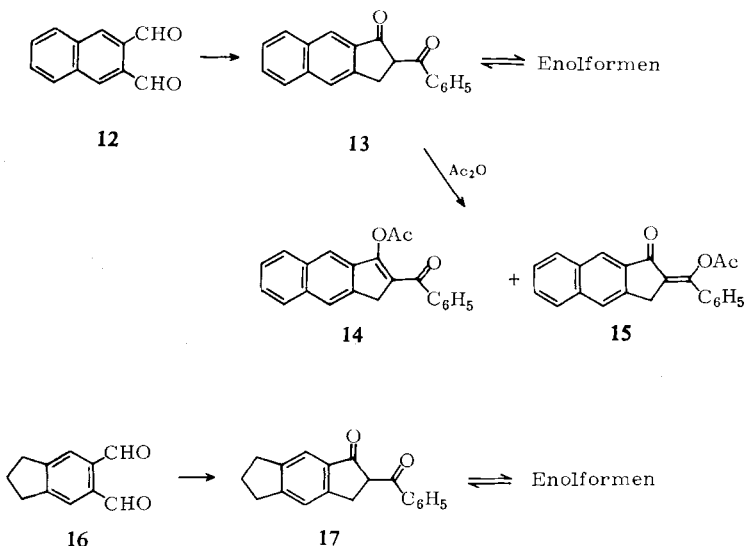
Analog zur Acetophenon-Cyclisierung von **6** verlaufen die Umsetzungen mit Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (**12**) und Indan-dialdehyd-(5.6) (**16**), die zum Benz[*f*]-inden-Derivat **13** (95%) bzw. dem Indacen-Derivat **17** (18%) führen. Beide Verbindungen geben positive Eisenchlorid-Reaktionen (tiefgrün). Im IR-Spektrum (KBr bzw.  $\text{CCl}_4$ ) zeigen sie keine OH-Absorption im Gebiet von 3500–3200/cm, dagegen eine intensive, breite C=O-Chelatbande bei 1610/cm, die ähnlich wie bei **7** einer intramolekularen O–H...O-Wasserstoffbrücke zuzuordnen ist. Die NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  weisen neben den aromatischen Protonen bei  $\tau$  5.92 (**13**) bzw. 6.18 (**17**) scharfe Singulets auf, die in Relation zur Intensität der aromatischen Protonen nur etwa 1.6 H entsprechen. Hieraus läßt sich ein Enolisierungsgrad von 80% abschätzen. Das für die Diketoform zu fordernde ABX-System ließ sich aus dem Untergrund jedoch nicht eruieren, da beide Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  relativ schwerlöslich sind.

Acetylierung von **13** führt zu einem Monoacetat vom Schmp. 179–182°, das im NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  für die Acetoxy-Resonanz zwei jeweils 1.5 H entsprechende

<sup>23)</sup> H. Henecka, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, S. 7 ff., Springer Verlag, Berlin – Göttingen – Heidelberg 1950.

<sup>24)</sup> R. D. Campbell und H. M. Gilow, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1440 (1962).

<sup>25)</sup> J. L. Imbach, A. E. Pohland, E. D. Weiler und N. H. Cromwell, Tetrahedron [London] **23**, 3931 (1967).



Signale aufweist ( $\tau$  7.53 und 8.13). Es liegt somit ein 1 : 1-Gemisch zweier Enolacetate vor, denen auf Grund des relativ großen Abstandes (0.60 ppm) die Strukturen **14** und **15** zugeordnet werden können, in Analogie zu dem aus **7** erhaltenen Acetylierungsprodukt.

Die Verbindungen **7**, **13** und **17** sind keine direkten Kondensationsprodukte, sondern müssen durch eine sich der Cyclisierung anschließende Wasserabspaltung und Umlagerung entstanden sein. Mechanistisch läßt sich dies zwanglos dadurch klären, daß das jeweilige Primärcyclisierungsprodukt **18** sich unter dem Einfluß des starken Alkali entweder durch synchrone ( $\mathbf{18} \rightarrow \mathbf{20a}$ ) oder stufenweise ( $\mathbf{18} \rightarrow \mathbf{19} \rightarrow \mathbf{20}$ ) Wasserabspaltung zu einem Indenyl-Anion **20** stabilisiert<sup>26</sup>. Beim Ansäuern entsteht dann aus **20** nicht das 1-Hydroxy-inden-Derivat **19**, sondern die 3-Hydroxy-inden-Verbindung **21**. Diese ist stabiler, wie die durch Alkali ausgelösten, irreversiblen Umwandlungen von 1-Alkyl- in 3-Alkyl-indene<sup>27-30</sup> zeigen.

Die Anwendung der Acetophenon-Kondensation auf Diphendialdehyd (**22**) sollte, sofern Cyclisierung eintritt, zur Ausbildung eines Siebenringes führen. Bei der Umsetzung in wäßrig-äthanolischem Alkali läßt sich jedoch nur das durch intramolekulare Cannizzaro-Reaktion von **22** gebildete cyclische Lacton **24**<sup>31</sup>) eindeutig charakterisieren (Ausb. 4%). Bei Reaktion mit Natriummethylat in absolutem Methanol dagegen entsteht ein definiertes Produkt (63%), dem nach den analytischen und NMR-

<sup>26</sup>) Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit Befunden von *Weidler* und *Bergson*<sup>27</sup>), wonach die Umlagerung von 1-Alkyl- in 3-Alkyl-indene mit starkem Alkali (Kalium-tert.-butylat) in protonenhaltigen Lösungsmitteln (tert.-Butylalkohol) nicht mehr intramolekular verläuft.

<sup>27</sup>) *A.-M. Weidler* und *G. Bergson*, *Acta chem. scand.* **18**, 1487 (1964).

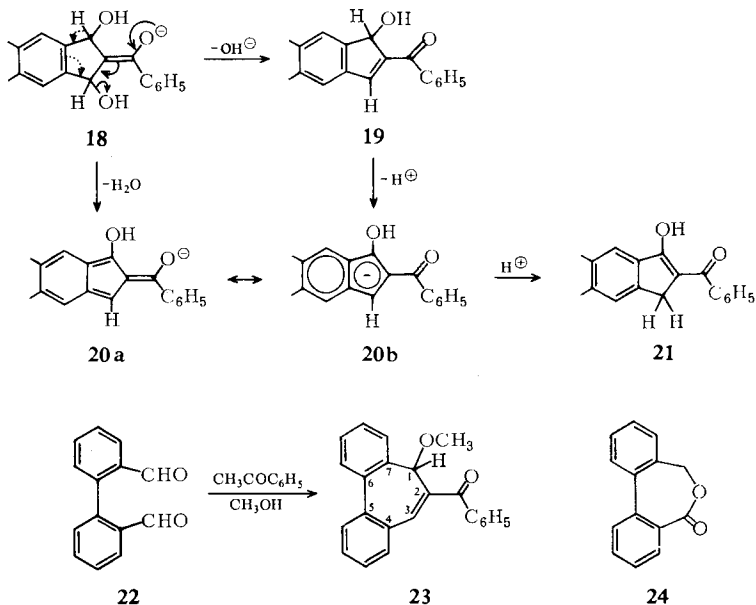
<sup>28</sup>) *C. Courtot*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **160**, 523 (1915); *Ann. Chimie* **5**, 79 (1916).

<sup>29</sup>) *A.-M. Weidler*, *Acta chem. scand.* **17**, 2724 (1963); *G. Bergson* und *A.-M. Weidler*, ebenda **18**, 1498 (1964); *L. Ohlson*, *I. Wallmark* und *G. Bergson*, ebenda **20**, 750 (1966).

<sup>30</sup>) *A. Bosch* und *R. K. Brown*, *Canad. J. Chem.* **42**, 1718 (1964); *K. Bött*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 4569.

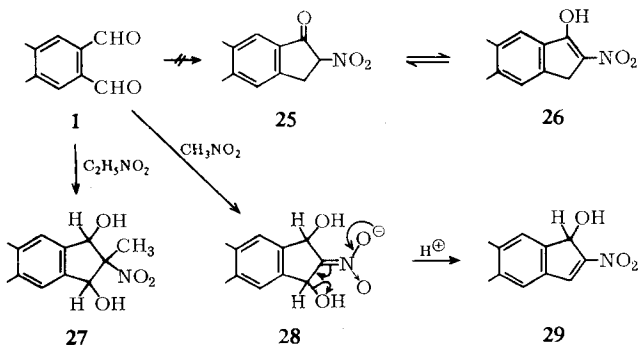
<sup>31</sup>) *J. Kenner* und *E. G. Turner*, *J. chem. Soc.* [London] **1911**, 2105.

Daten —  $H^1$ -Singulett bei  $\tau$  4.50,  $OCH_3$  bei 7.05 — die Struktur des 1-Methoxy-2-benzoyl-4,5;6,7-dibenzo-cycloheptatriens **23**<sup>32)</sup> zuzuordnen ist.



## II. Cyclisierungen mit Nitromethan und Nitroäthan

Bei Cyclisierung aromatischer Dialdehyde des Typs **1** mit Nitromethan als Methylen-Komponente werden nicht die in Analogie zur Acetophenon-Cyclisierung erwarteten 2-Nitro-indanone **25** bzw. deren Enole **26** erhalten, sondern die strukturisomeren 2-Nitro-indenole-(1) (**29**). Damit verläuft diese Reaktion — offenbar bedingt durch den (im Vergleich zum Benzoyl-Rest in **18**) stärkeren Elektronenzug der Nitrogruppe, der das Primärcyclisierungsprodukt **28** stabilisiert — nicht über ein Indenyl-Anion.



<sup>32)</sup> Zur Nomenklatur vgl. *W. Tochtermann, K. Oppenländer und V. Walter, Chem. Ber. 97, 1319 (1964), Fußnote 12.*

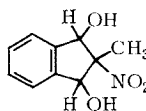
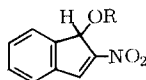
Vielmehr wird beim Ansäuern von **28** mit Mineralsäure direkt Wasser abgespalten (**28**  $\rightarrow$  **29**). Bei Cyclisierung mit Nitroäthan werden dagegen die C-Methyl-nitrodiole **27** gebildet.

So führen die Nitromethan-Cyclisierungen von Phthaldialdehyd (**6**), Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (**12**) und Indan-dialdehyd-(5.6) (**16**) mit 74–80% Ausbeute zu den entsprechenden 2-Nitro-indenolen-(1) **30**, **34** und **36**, deren Struktur sich NMR-spektroskopisch eindeutig sicherstellen ließ (vgl. Tab.): Neben den aromatischen Protonen wird jeweils ein olefinisches Proton um  $\tau$  2.1 erhalten sowie Signale für je 1 Proton bei  $\tau$  4.36 bzw. 4.60, die dem  $\alpha$ -Proton eines sekundären Alkohols zuzuordnen sind. Würde eine 2-Nitro-indanon-Struktur (**25**  $\rightleftharpoons$  **26**) vorliegen, müßte bei  $\tau$  6 das für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu fordernde, zwei Protonen entsprechende Signal auftreten, wie etwa bei 2-Nitro-inden (vgl. Tab.).

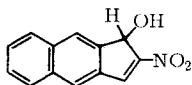
**30**: R = H

**31**: R =  $\text{CH}_3$

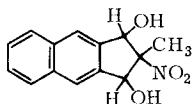
**32**: R = Ac



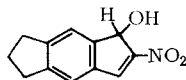
**33**



**34**



**35**



**36**

Die Nitromethan-Cyclisierung von Phthaldialdehyd ist bereits früher beschrieben worden<sup>4)</sup>, jedoch wurde die entstandene Verbindung als 2-Nitro-indanon (entspr. **25**) bzw. dessen Enol (entspr. **26**) angesehen<sup>5,16,33)</sup>.

Entsprechend wurden die Folgeprodukte **31** und **32** als Derivate des 2-Nitro-indenols-(3) (entspr. **26**) formuliert, was sich auf Grund der NMR-Spektren (vgl. Tab.) eindeutig widerlegen läßt<sup>34)</sup>. Ebenso ist dem Bromierungsprodukt von **32** (Schmp. 136<sup>4)</sup>) die Struktur 2.3-Dibrom-2-nitro-1-acetoxy-indan zuzuordnen.

Auch bei Verwendung einer sekundären Nitromethylen-Verbindung lassen sich Phthaldialdehyd (**6**) und Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (**12**) cyclisieren. Hierbei entstehen — eine Eliminierung von Wasser ist ausgeschlossen — die 2-Nitro-2-methyl-1.3-diole **33** (10%) und **35** (73%), deren Struktur sich ebenfalls aus NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Tab.) sicherstellen ließ.

Die Cyclisierung von Homophthaldialdehyd (**37**) mit Nitromethan führt, bedingt durch die leichte Aromatisierung des intermediären 2-Nitro-tetralindiols-(1.3) (**38**), zu 2-Nitro-naphthalin (**39**). Die Ausbeute überstieg jedoch nicht 25%, da infolge der Alkaliempfindlichkeit<sup>35)</sup> des Dialdehyds unter den Cyclisierungsbedingungen vor-

<sup>33)</sup> O. Schales und H. A. Graefe, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4486 (1952).

<sup>34)</sup> Unabhängig von uns, jedoch nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung<sup>18)</sup>, gelangten H. H. Baer und B. Achmatowicz, Angew. Chem. **76**, 50 (1964); J. org. Chemistry **29**, 3180 (1964), auf Grund NMR-spektroskopischer Daten von **32** zu den gleichen Ergebnissen.

<sup>35)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1316 (1935); K. T. Potts und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2466.



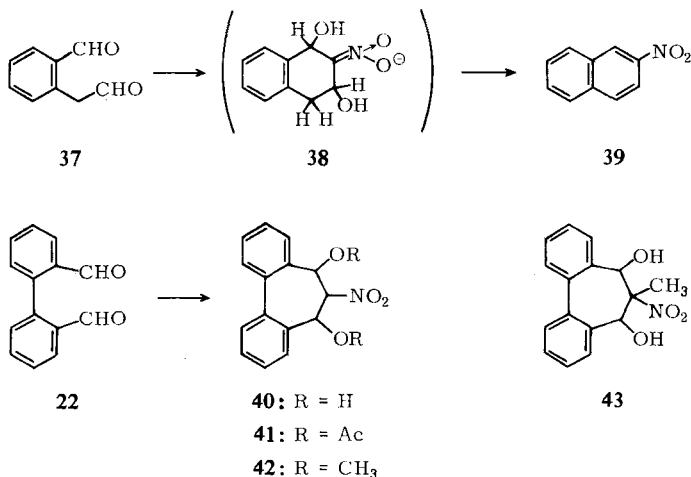
## NMR-Daten von Verbindungen des 2-Nitro-indan-Typs \*)

Verbindung	Lösungs- mittel	olefin. H	aromat. H	$\begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ -OH**)	$\text{CH}_2$ ( $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3, \text{OAc} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ )
2-Nitro-inden	$\text{CDCl}_3$	2.14 (1)	2.53 (4)	—	6.04 (2)
2-Nitro-indenol-(1) (30)	$\text{CDCl}_3$	2.18 (1)	2.48 (4)	4.36 (1)	?
Methyläther (31)	$\text{CDCl}_3$	2.18 (1)	2.49 (4)	4.53 (1)	6.68 (3)
Acetat (32)	$\text{CDCl}_3$	2.12 (1)	2.47 (4)	3.16 (1)	7.83 (3)
2-Nitro-1-hydroxy- 1 <i>H</i> -benz[ <i>f</i> ]inden (34)	$\text{DMSO-d}_6$	1.95 – 2.16 (5)	2.50 (2)	4.36 (1)	3.70 (1)
2-Nitro-1-hydroxy-1.5.6.7- tetrahydro-indacen (36)	$\text{DMSO-d}_6$ $\text{CD}_3\text{OD}$	2.12 (1) 2.26 (1)	2.68 (2) 2.86 (2)	4.60 (1) 4.50 (1)	? ?
2-Nitro-1-acetoxy-indan <sup>36)</sup>	$\text{CDCl}_3$	—	2.67 (4)	3.48 (1)	6.40 (2)
2-Nitro-2-methyl- indandiol-(1.3) (33)	$\text{DMSO-d}_6$	—	2.75 (4)	4.52 (2)	? 8.70 (3)
2-Nitro-1.3-dihydroxy-2-methyl- 2.3-dihydro-1 <i>H</i> -benz[ <i>f</i> ]inden (35)	$\text{DMSO-d}_6$	—	2.06 – 2.74 (6)	4.32 (2)	3.62 (2) 8.66 (3)

\*) In Klammern jeweils die Anzahl der Protonen des Signals.

\*\*\*) Zuordnung wurde durch Zusatz von Trifluoressigsäure, die diese Signale eliminiert, gesichert.

wiegend Selbstkondensationsprodukte gebildet werden. Entsprechendes wurde für die ebenfalls über Zwischenstufe **38** verlaufende Umsetzung von *N*-Methyl-isochinolinium-jodid mit Nitromethan und Alkali gefunden<sup>37)</sup>, bei der **39** in nur 9proz. Ausbeute isoliert werden kann.



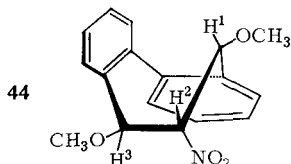
Bei Umsetzung von Diphenylaldehyd (**22**) mit Nitromethan werden je nach Art der Bedingungen verschiedene Produkte erhalten. Mit  $2n$  NaOH in Dioxan entstanden 51% Nitro-dibenzocycloheptadiendiol **40**. Die Struktur ergab sich aus den NMR-Spektren von **40** bzw. des durch saure Acetylierung glatt gebildeten Di-*O*-acetats **41**. Welches der drei theoretisch möglichen Konfigurationsisomeren vorliegt, ließ sich NMR-spektroskopisch jedoch nicht entscheiden, da die für die Cycloheptadien-Protonen erhaltenen Multipletts infolge  $J \sim \delta$  nicht mehr nach 1. Ordnung interpretierbar sind.

<sup>36)</sup> T. Kametani und H. Sugahara, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] **84**, 399 (1964), C. A. **61**, 13278 (1964).

<sup>37)</sup> N. J. Leonard und G. W. Leubner, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3405 (1949).

Wird **22** mit Nitromethan/Natriummethylat in absolutem Methanol umgesetzt, entsteht ein Gemisch mehrerer Substanzen, wovon neben dem chromatographisch nachweisbaren Cannizzaro-Umlagerungsprodukt **24** nur das Nitro-dimethoxy-dibenzocycloheptadien **42** (Ausb. 7%) charakterisiert werden konnte. Interessanterweise sind im NMR-Spektrum von **42** die für  $H^1$ ,  $H^2$  und  $H^3$  erwarteten Multipletts in idealer Weise aufgespalten:  $H^2$  liefert bei  $\tau$  4.79 ein Quartett mit  $J_{12} = 10$  und  $J_{23} = 6$  Hz, entsprechend  $H^1$  und  $H^3$  bei  $\tau$  5.40 und 5.75 10- bzw. 6 Hz-Dubletts. Diese Multiplett-Aufspaltung läßt sich bei Anwendung der Karplus-Beziehung<sup>38)</sup> nur mit der *trans*-Stellung der  $OCH_3$ -Gruppen (chirale Anordnung der Substituenten) (**44**) in Einklang bringen.

Eine eingehende Betrachtung der drei für **42** möglichen Konfigurationsisomeren (die chirale (**44**), die *all-cis*- und die *all-trans*-Form, bezogen auf die Substituenten an  $C^1-C^3$ ), anhand von Stereomodellen zeigt, daß im *cis*-Isomeren in beiden Konformationen die Winkel zwischen  $H^1$  und  $H^2$  bzw.  $H^2$  und  $H^3$  gleich sind ( $\sim 45^\circ$ ) und somit nach der Karplus-Beziehung nicht zu der beobachteten Multiplett-Aufspaltung führen können. Entsprechendes gilt für die *all-trans*-Verbindung, in der auf Grund  $H^1-H^2 \sim 80^\circ$  eine der Kopplungskonstanten nur 0–2 Hz betragen müßte. Für die bei chiraler Konfiguration in Konformation **44** vorliegenden Winkel ( $H^1-H^2 \simeq 45^\circ$ ;  $H^2-H^3 \simeq 160^\circ$ ) sind nach der Karplus-Beziehung Kopplungskonstanten um 5 und 9 Hz zu erwarten, was mit den gefundenen Werten gut übereinstimmt.



Bei Cyclisierung von Diphendialdehyd (**22**) mit Nitroäthan unter Bedingungen, wie sie zur Nitromethan-Cyclisierung (**22**  $\rightarrow$  **40**) verwendet wurden, ließ sich das erwartete Nitro-methyl-dibenzocycloheptadiendiol **43** in 15proz. Ausbeute isolieren. Auch hierbei treten Nebenreaktionen ein, wie sich chromatographisch nachweisen ließ.

### III. Cannizzaro-Reaktion als Konkurrenz der cyclisierenden Aldol-Kondensation

Phthaldialdehyd<sup>39)</sup>, substituierte Glutardialdehyde<sup>40)</sup>, Zuckerdialdehyde<sup>41)</sup> sowie Diphendialdehyd<sup>29)</sup> lassen sich mit wäßrigem Alkali glatt in die entsprechenden Hydroxysäuren bzw. deren Lactone umlagern. Diese im Sinne einer intramolekularen Cannizzaro-Reaktion verlaufenden Umsetzungen werden jedoch in Anwesenheit  $CH$ -acider Verbindungen wie Nitromethan oder Acetophenon unterbunden zugunsten einer cyclisierenden Aldol-Kondensation<sup>17)</sup>.

<sup>38)</sup> M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 111 (1959); J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

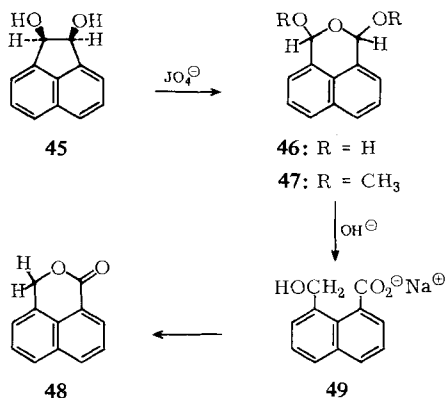
<sup>39)</sup> J. Thiele und O. Günther, Liebigs Ann. Chem. **347**, 108 (1906).

<sup>40)</sup> H. Meerwein, J. prakt. Chem. **97**, 225 (1918).

<sup>41)</sup> E. M. Fry, E. J. Wilson jr. und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **64**, 872 (1942).

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt dagegen Naphthalin-dialdehyd-(1.8), der sich mit Nitromethan, Nitroäthan oder Acetophenon nicht zu *peri*-Naphthan-Derivaten cyclisieren läßt, da in dem hierzu erforderlichen basischen Medium entweder Hemialdal-Derivate<sup>42)</sup> gebildet werden oder Cannizzaro-Reaktion eintritt.

Naphthalin-dialdehyd-(1.8)-hydrat<sup>40)</sup>, durch Bleitetraacetatspaltung von *cis*-Acenaphthendiol-(1.2) (**45**)<sup>43)</sup> oder durch Ozonolyse von Acenaphthylen mit nachfolgender reduzierender Spaltung<sup>44)</sup> zugänglich, läßt sich bei Perjodat-Oxydation von **45** in praktisch quantitativer Ausbeute in kristallisierter Form gewinnen. Im IR-Spektrum zeigt die Substanz keine Carbonyl-Absorption, jedoch eine starke OH-Bande bei 3350/cm, was das Vorliegen einer Hemialdal-Struktur (**46**) beweist.



So wird **46** mit Natriummethylat in absol. Methanol infolge Acetalisierung der beiden Hydroxyl-Gruppen in 1.3-Dimethoxy-1*H*3*H*-naphtho[1.8-*c.d*]pyran (**47**) übergeführt. Wird dagegen mit wäßrig-äthanolischem Alkali behandelt, so entsteht bereits nach wenigen Minuten ein Niederschlag des Natrium-Salzes der 8-Hydroxymethyl-naphthalin-carbonsäure-(1) (**49**) (72%), das bei kurzem Erhitzen in Wasser in das bekannte<sup>44,45)</sup> Naphthopyranon **48** übergeht. Die überaus leicht verlaufende Cannizzaro-Reaktion von **46**, die auch nicht durch CH-acide Verbindungen im Sinne einer cyclisierenden Aldol-Kondensation beeinflusst wird, ist mechanistisch nur durch Annahme einer intramolekularen 1.5-Hydrid-Verschiebung zu verstehen. Dies dürfte über eine durch Öffnung des Pyran-Ringes gebildete Zwischenstufe **50** verlaufen, in der die Übertragung des Hydrid-Ions sterisch begünstigt ist durch die infolge der *peri*-Stellung<sup>46)</sup> starr in enger Nachbarschaft gehaltenen funktionellen Gruppen.

Bei anderen Dialdehyden, wie Phthaldialdehyd, Naphthalin-dialdehyd-(2.3) und Diphenaldialdehyd sind derartig günstige sterische Voraussetzungen für eine analog **50** zu formulierende 1.4- bzw. 1.6-Hydrid-Verschiebung nicht gegeben, so daß mit Alkali Cannizzaro-Reaktion eintreten kann, in Anwesenheit CH-acider Verbindungen.

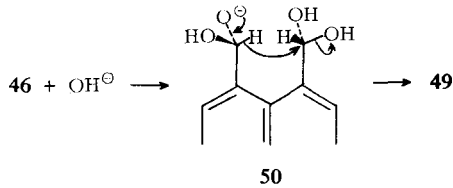
<sup>42)</sup> Zur Nomenklatur vgl. R. D. Guthrie, *Advances Carbohydrate Chem.* **16**, 106 (1961).

<sup>43)</sup> R. Criegee, L. Kraft und B. Rank, *Liebigs Ann. Chem.* **507**, 194 (1933).

<sup>44)</sup> R. H. Callighan, M. F. Tarker jr. und M. H. Wilt, *J. org. Chemistry* **26**, 1382 (1961).

<sup>45)</sup> R. C. Fuson und G. Munn, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1870 (1949); S. O'Brien und D. C. C. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 2907.

<sup>46)</sup> V. Balasubramanian, *Chem. Reviews* **66**, 567 (1966).



dungen jedoch die cyclisierende Aldol-Kondensation unter Bildung 5- bzw. 7-gliedriger Ringe bevorzugt ist.

Herrn Dr. B. Hampel (E. Merck AG, Darmstadt) danken wir für die Aufnahme einer Reihe von NMR-Spektren, Herrn Dr. H. K. Yahya für seine Mitarbeit bei einigen Versuchen. Außerdem danken wir herzlich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem elektrisch beheizten Bock-Monoscop bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen, Tetramethylsilan diente als innerer Standard ( $\tau$ -Skala).

### 1. Cyclisierungen mit Acetophenon

*2-Benzoyl-indanon-(1)* (7): Das nach Thiele und Falk<sup>15)</sup> dargestellte Produkt wurde aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 102–103° (Lit.: 98.5°<sup>15)</sup>; 100–101°<sup>20)</sup>). NMR in 0.25 *m* Lösung: a) in CDCl<sub>3</sub>: Vgl. Abbild. 1 und 2. b) in CCl<sub>4</sub>:  $\tau$  2.12 (3H-m, H<sup>7</sup>, H<sup>2'</sup> und H<sup>6'</sup>); 2.53 (6H-m, H<sup>4</sup>–H<sup>6</sup> und H<sup>3'</sup>–H<sup>5'</sup>); 6.14 (1.7 H-s, CH<sub>2</sub>); ABX-System der Diketoform bei  $\tau$  5.30 (0.14 H-q mit  $J_{AX} = 7.5$  und  $J_{BX} = 3.5$  Hz, H<sup>2</sup>) und um 6.40 (0.28 H-m, CH<sub>2</sub>). c) in DMSO-d<sub>6</sub>:  $\tau$  1.98 und 2.32 (3H- bzw. 6H-m der arom. Protonen); 5.96 (1.28 H-s, CH<sub>2</sub>); ABX-System der Diketoform bei 4.78 (0.36 H-q mit  $J_{AX} = 7.0$  und  $J_{BX} = 4.5$  Hz, H<sup>2</sup>) und 6.42 (0.72 H-m, CH<sub>2</sub>).

*Enolacetat von 7* (9 + 10): Zu 2.36 g 7 in 25 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Kühlen einige Tropfen konz. *Schwefelsäure*, mit Acetanhydrid verdünnt, gegeben. Nach 30 Min. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Cyclohexan oder Äthanol umkristallisiert: 1.85 g (67%) rötliche Nadeln vom Schmp. 106 bis 108°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.1–2.6 (9H-m, arom. H); 6.01 (2H-s, CH<sub>2</sub>); 7.53 und 8.17 (2H- bzw. 1H-s, OAc).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 1 CH<sub>3</sub>CO 15.47 Gef. C 77.60 H 5.02 CH<sub>3</sub>CO 15.39

*2-Brom-2-benzoyl-indanon-(1)* (11): 1.0 g 7 wurde in 60 ccm Eisessig mit 2.0 g *Brom* versetzt, 2 Tage im Licht stengelassen und die Lösung danach in 100 ccm Wasser eingerührt. Nach kurzer Zeit setzte sich ein Niederschlag ab, der nach Stehenlassen über Nacht bei 0° abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Aus wenig Äthanol 0.86 g (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 87–88°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.8–2.6 (9H-m, arom. H); 5.90 (2H-q, CH<sub>2</sub> als AB-System mit  $J_{AB} = 18.5$  Hz;  $J/\delta = 0.47$ ).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub> (315.2) Ber. C 60.97 H 3.52 Br 25.36 Gef. C 60.86 H 3.47 Br 24.98

Die Bromierung des Enolacetat-Gemisches (9 + 10) unter gleichen Bedingungen lieferte 11 in 84proz. Ausb.

*1-Oxo-2-benzoyl-2,3-dihydro-1H-benz[f]inden* (13): 1.84 g (10 mMol) *Naphthalin-dialdehyd* (2.3) (12), *Monohydrat*<sup>7)</sup>, in 50 ccm THF und 1.17 ccm (10 mMol) *Acetophenon* wurden langsam 4.8 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Nach 15 Stdn. Stehenlassen wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der in Wasser suspendierte Rückstand wurde abgesaugt und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet: 2.17 g (95%) gelbe Kristalle vom Schmp. 158–159°. Zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol ergab ein bei 161–162° schmelzendes Produkt.

NMR: a) In CDCl<sub>3</sub>: τ 1.60–2.53 (11 H-m, aromat. H); 5.92 (1.6 H-s, CH<sub>2</sub> der Enolform); auf Grund der Schwerlöslichkeit der Substanz läßt sich das für die Diketoform erwartete ABX-System nicht aus dem Untergrund eruieren. b) in DMSO-d<sub>6</sub>: τ 1.52–2.48 (11 H-m, aromat. H); 5.85 (1.4 H-m, CH<sub>2</sub>, Enolform); ABX-System der Diketoform bei 4.71 (0.35 H-q mit J<sub>AX</sub> = 7.0 und J<sub>BX</sub> = 3.0 Hz, H<sup>2</sup>) und um 6.34 (0.7 H-m, CH<sub>2</sub>).

*Enolacetat von 13* (14 + 15): 1.30 g 13 in 15 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Kühlung mit 1 ccm *Acetanhydrid*, das 1–2 Tropfen konz. *Schwefelsäure* enthielt, versetzt. Man ließ 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen, rührte anschließend in Eiswasser und saugte den ausgefallenen Niederschlag ab. Aus wenig Benzol unter Zusatz von Aktivkohle 1.06 g (71%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 179–182°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.0–2.6 (11 H-m, aromat. H); 5.92 (breites 2 H-Signal, CH<sub>2</sub>); 7.53 und 8.13 (zwei 1.5 H-s, OAc).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91 1 CH<sub>3</sub>CO 13.12 Gef. C 80.54 H 4.96 CH<sub>3</sub>CO 12.98

*1-Oxo-2-benzoyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-indacen* (17): Zu einer Lösung von 700 mg (4 mMol) *Indan-dialdehyd*-(5.6) (16)<sup>9)</sup> und 480 mg (4 mMol) *Acetophenon* in 50 ccm Methanol wurde unter Eiskühlung und Rühren 4 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung getropft. Nach 18stdg. Stehenlassen wurde die nun rote Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert (pH 2) und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Zweimalige Umkristallisation aus Äthanol ergab 210 mg (18%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 135–138°.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 Gef. C 82.53 H 5.96

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.1–2.8 (7 H-m, aromat. H); 6.15 (1.6 H-s, CH<sub>2</sub> der Enolformen); 7.07 (4 H-t, CH<sub>2</sub> an C-5 und C-7); 7.85 (2 H-q, CH<sub>2</sub> an C-6); das für die zu etwa 20% vorliegende Diketoform erwartete ABX-System ließ sich aus dem Untergrund nicht eindeutig eruieren.

*1-Methoxy-2-benzoyl-4,5;6,7-dibenzo-cycloheptatrien*-(2.4.6) (23): Zu 1.0 g (4.8 mMol) *Diphenaldialdehyd* (22)<sup>47)</sup> und 800 mg *Acetophenon* in 50 ccm absol. Methanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 5 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung getropft. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte 1 Tag und neutralisierte durch Einrühren von stark saurem Ionenaustauscher („Merck I“), der nach Abtrennung gut mit Methanol gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne eingedampft, der zurückbleibende Sirup in Petroläther (40–60°) aufgenommen und durch Zugabe von Isopropylalkohol gefällt. Es wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 975 mg (63%) vom Schmp. 139–140°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.3–2.9 (14 H-m, 13 aromat. H + H<sup>3</sup>); 4.50 (1 H-s, H<sup>1</sup>); 7.05 (3 H-s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (326.4) Ber. C 84.64 H 5.56 O 9.80 Gef. C 84.32 H 5.46 O 9.84

<sup>47)</sup> P. S. Bailey und R. E. Erickson, *Org. Syntheses* **41**, 41 (1961).

## 2. Nitromethan-Cyclisierungsprodukte

*2-Nitro-indenol-(1)* (**30**) wurde nach der von *Thiele* und *Weitz* für 2-Nitro-indanon-(1)<sup>5)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt. Aus Benzol/Petroläther gelbe Nadeln vom Schmp. 144 bis 145° (Lit.: 117°<sup>5)</sup>; 148°<sup>16,33)</sup>). Ausb.: 74%. NMR: s. Tab. S. 1807.

*2-Nitro-1-hydroxy-1H-benz[*f*]inden* (**34**): 2.4 g (12.5 mMol) *Naphthalin-dialdehyd-(2.3)* (**12**), *Monohydrat*<sup>7)</sup>, in 100 ccm Dioxan wurden mit 1.4 ccm (26 mMol) *Nitromethan* versetzt und unter Eiskühlung 20 ccm einer 0.65 *n* *Natriummethylat*-Lösung (1.5 g Natrium in 100 ccm Methanol) eingetropft. Nach 1.5stdg. Rühren wurden 100 ccm Wasser zugefügt, mit *n* HCl neutralisiert, der dabei entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet: 2.19 g (77%); Zers.-P. 182–185°. Aus Chloroform gelbe Nadeln vom Zers.-P. 190–195°. NMR: s. Tab. S. 1807.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (227.2) Ber. C 68.72 H 3.99 N 6.17 Gef. C 68.81 H 3.83 N 6.14

*2-Nitro-1-hydroxy-1.5.6.7-tetrahydro-indacen* (**36**): Zu einer Lösung von 500 mg (2.87 mMol) *Indan-dialdehyd-(5.6)* (**16**)<sup>9)</sup> in 50 ccm Methanol wurden 0.31 ccm (5.74 mMol) *Nitromethan* gegeben und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise 2.9 ccm *n* *Natriummethylat*-Lösung hinzugefügt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 30 Min. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und bei 0° mit konz. Salzsäure angesäuert (pH 2). Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. 500 mg (80%) gelbe Nadeln vom Schmp. 115°. NMR: s. Tab. S. 1807.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 65.34 H 4.99 N 5.98

*2-Nitro-naphthalin* (**39**): Zu 5.92 g (0.04 mMol) *Homophthaldialdehyd* (**37**)<sup>48)</sup> und 3.25 ccm (0.06 mMol) *Nitromethan* in 250 ccm absol. Methanol ließ man unter Eiskühlung und Rühren langsam 40 ccm *n* *Natriummethylat*-Lösung tropfen. Nach 3 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit konz. Salzsäure angesäuert (pH 5), vom ausgeschiedenen Natriumchlorid filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Abziehen des Äthers destilliert. Die zwischen 100–145°/1.5–2.5 Torr übergehende und alsbald erstarrende Fraktion gab aus Wasser 2.73 g (25%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 78–79° (Lit.<sup>37,49)</sup>: 78–79°). Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe<sup>50)</sup> überein.

*2-Nitro-4.5;6.7-dibenzo-cycloheptadiendiol-(1.3)* (**40**): Zu 1.0 g (4.8 mMol) *Diphendialdehyd* (**22**)<sup>47)</sup> in einem Gemisch von 20 ccm Dioxan und 0.27 ccm *Nitromethan* wurden tropfenweise 2.5 ccm 2 *n* *NaOH* gegeben. Dann wurde 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und mit Ionenaustauscher „Merck I“ neutralisiert. Man filtrierte, dampfte i. Vak. zu einem Sirup ein, löste diesen in Methanol, versetzte mit Cyclohexan und erhielt nach 2–3 Tagen im Kühlschrank farblose Kristalle, die aus Benzol umkristallisiert wurden: 710 mg (51%); Schmp. 117°.

IR (KBr): NO<sub>2</sub> 1550, 1360, OH 3340/cm.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 2.2–2.6 (8 H-m, arom. H); 3.85 und 3.96 (je 1 H-d mit *J* = 5 Hz, 2 OH); 4.70–5.45 (komplexes 3 H-m, H<sup>1</sup>–H<sup>3</sup>); Zusatz von Trifluoressigsäure eliminiert die Signale bei 3.85 und 3.96.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (271.3) Ber. C 66.41 H 4.83 N 5.16 Gef. C 66.29 H 4.77 N 4.99

*2-Nitro-1.3-diacetoxy-4.5;6.7-dibenzo-cycloheptadien* (**41**): 400 mg **40** in 4 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Kühlung und Rühren mit 1 ccm *Acetanhydrid*, das 1–2 Tropfen konz. *Schwe-*

<sup>48)</sup> Dargestellt durch Bleitetraacetat-Oxydation von *trans*-Indandiol-(1.2) nach *K. T. Potts* und *R. Robinson*, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2675.

<sup>49)</sup> *H. H. Hodgson* und *D. E. Hathway*, J. chem. Soc. [London] **1955**, 21.

<sup>50)</sup> Herrn Dr. *J. Roth* (E. Merck AG, Darmstadt) sind wir für die Überlassung einer Probe zu Dank verpflichtet.

*felsäure* enthielt, versetzt. Man ließ auf Raumtemp. kommen und rührte noch 3 Stdn. Danach wurde Eiswasser zugegeben, der entstandene Niederschlag nach 1stdg. Rühren abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus absol. Methanol umkristallisiert: 400 mg (95%); Schmp. 150°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.62 (8H, aromat. Protonen); 3.8–4.7 (komplexes 3H-Multipllett, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>); 7.91 und 7.95 (zwei 3H-Signale, OAc).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> (355.3) Ber. C 64.22 H 4.82 N 3.94 Gef. C 63.99 H 4.65 N 3.92

*2-Nitro-1,3-dimethoxy-4,5,6,7-dibenzo-cycloheptadien* (**42**): Zu 3.0 g (14 mMol) *Diphendialdehyd* (**22**)<sup>44</sup> in einem Gemisch von 50 ccm absol. Methanol und 800 mg *Nitromethan* wurden 400 mg *Natrium* in 15 ccm *Methanol* getropft. Das Gemisch wurde 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und mit Eisessig auf pH 4 angesäuert. Man extrahierte mit Benzol und dampfte i. Vak. zu einem Sirup ein, dessen Methanol-Lösung mit Petroläther bis zur Kristallbildung versetzt wurde: farblose Kristalle, aus Methanol 300 mg (7%); Schmp. 147–150°.

IR (KBr): NO<sub>2</sub> 1550, 1360/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.53 (8H-m, aromat. H); 4.79 (1H-q mit  $J = 10$  und 6 Hz, H<sup>2</sup>); 5.40 (1H-d mit  $J = 10$  Hz, H<sup>3</sup>); 5.75 (1H-d mit  $J = 6$  Hz, H<sup>1</sup>); 6.62 und 6.76 (zwei 3H-s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (299.3) Ber. C 68.21 H 5.73 N 4.68 Gef. C 68.32 H 5.74 N 4.59

### 3. Cyclisierungen mit Nitroäthan

*2-Nitro-2-methyl-indandiol-(1,3)* (**33**): Zu 2.0 g (15 mMol) *Phthaldialdehyd* (**6**) in 50 ccm Dioxan und 1.2 ccm (17 mMol) *Nitroäthan* in 10 ccm Methanol wurden langsam 5 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung getropft. Es wurde 2 Stdn. gerührt, dann mit 2*n* HCl neutralisiert, vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert, i. Vak. zur Trockne eingedampft und der sirupöse Rückstand in wenig Methanol aufgenommen, worauf nach einiger Zeit Kristallisation eintrat. Aus Äthanol 0.3 g (10%) lange Stäbchen vom Schmp. 137°. NMR: s. Tab. S. 1807.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (209.2) Ber. C 57.41 H 5.30 N 6.70 Gef. C 57.34 H 5.42 N 6.63

*2-Nitro-1,3-dihydroxy-2-methyl-2,3-dihydro-1H-benz[*f*]inden* (**35**): 1.50 g (7.2 mMol) **12** wurden in einem Gemisch von 50 ccm Dioxan und 10 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 1.2 ccm (17 mMol) *Nitroäthan* 4 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung zugetropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit *n* HCl neutralisiert, 400 ccm Wasser wurden zugefügt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Aus Methanol 1.4 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 185°. NMR: s. Tab. S. 1807.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40 Gef. C 65.02 H 5.03 N 5.40

*2-Nitro-2-methyl-4,5,6,7-dibenzo-cycloheptadiendiol-(1,3)* (**43**): Zu einer Lösung von 1.0 g *Diphendialdehyd* (**22**) (4.75 mMol) in einem Gemisch von 50 ccm Dioxan und 400 mg *Nitroäthan* (5.3 mMol) wurden unter Eiskühlung und Rühren 25 ccm *n* methanol. *Natriummethylat*-Lösung getropft und 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde durch Einrühren von stark saurem Ionenaustauscher („Merck I“) entionisiert, filtriert und gut mit Methanol gewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne nahm man den verbleibenden Sirup in Methanol/Petroläther (1 : 1) auf und behandelte mit Aktivkohle. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. blieb ein kristalliner Rückstand, dessen Umkristallisation aus Benzol 200 mg (15%) ergab. Schmp. 152°.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau$  2.48–2.73 (8 aromat. H); 4.00 und 4.30 (5 Hz-Dubletts der OH-Gruppen); 4.99 und 5.87 (5 Hz-Dubletts, H<sup>1</sup> bzw. H<sup>3</sup>); 8.46 (3 H-s, C–CH<sub>3</sub>). Zugabe von

Trifluoressigsäure eliminiert die 1H-Signale bei  $\tau$  4.00 und 4.30 und überführt die Dubletts bei  $\tau$  4.99 und 5.87 in Singulets.

$C_{16}H_{15}NO_4$  (285.3) Ber. C 67.36 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.49 H 5.32 N 4.91

#### 4. Naphthalin-dialdehyd-(1.8)

*1.3-Dihydroxy-1H.3H-naphtho[1.8-c.d]pyran (Naphthalin-dialdehyd-(1.8)-hydrat) (46)*: Einer Lösung von 8.0 g (37.5 mMol) Natriummetaperjodat in 300 ccm Wasser wurden unter Rühren 7.5 g (37.5 mMol) *cis-Acenaphthendiol-(1.2) (45)*<sup>51)</sup> zugegeben. Nach 5 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert: 8.6 g (99%) vom Schmp. 132° (Lit. 40): 130–130.4°. IR (KBr): OH bei 3350/cm.

$C_{12}H_{10}O_3$  (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.31 H 4.99

*1.3-Dimethoxy-1H.3H-naphtho[1.8-c.d]pyran (47)*: Zu 1.0 g (5 mMol) **46** in 40 ccm absol. Methanol wurden unter Rühren 4 ccm *n* Natriummethylat-Lösung bei Raumtemp. gegeben. Nach 2 Stdn. wurde mit 2*n* HCl neutralisiert, mit 40 ccm Chloroform extrahiert, mit Aktivkohle behandelt und i. Vak. (Badtemp. 40°) eingedampft. Der entstandene gelbe Sirup wurde in 5 ccm Äthanol gelöst, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und das blaßgelbe, kristalline Produkt zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 0.60 g (52%) farblose Stäbchen vom Schmp. 56°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.9–2.4 (6H-m, arom. Protonen); 3.58 (2H-s, H<sup>1</sup>, H<sup>3</sup>); 6.20 (6H-s, OCH<sub>3</sub>).

$C_{14}H_{14}O_3$  (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 72.85 H 6.09

*8-Hydroxymethyl-naphthoesäure-(1), Natrium-Salz (49)*: 2.0 g (10 mMol) **46** wurden in 100 ccm warmem Äthanol gelöst und bei Raumtemp. eine Lösung von 0.4 g Natriumhydroxid in 5 ccm Wasser unter Rühren zugegeben. Nach kurzer Zeit fiel ein flockiges, farbloses Produkt aus, das abfiltriert und aus absol. Methanol umkristallisiert wurde: 1.6 g (72%).

$NaC_{12}H_9O_3$  (224.2) Ber. C 64.28 H 4.05 Na 10.59 Gef. C 64.35 H 4.04 Na 10.44

*1-Oxo-1H.3H-naphtho[1.8-c.d]pyran (1.8-Naphthalid) (48)*: 0.2 g **49** wurden in 5 ccm Wasser bei 80° gelöst und für kurze Zeit bei Raumtemp. stengelassen. Beim Abkühlen fielen Kristalle aus. Die Lösung wurde nach 2 Tagen bei Raumtemp. im offenen Gefäß stengelassen. Dann saugte man vom ausgeschiedenen Produkt ab und wusch mit Wasser. Aus Wasser/Äthanol (4:1) 100 mg (73%) farbloser Blättchen vom Schmp. 153° (Lit.: 153°<sup>44)</sup> bzw. 155°<sup>45)</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.6–2.8 (6 arom. H); 4.25 (2H-s, CH<sub>2</sub>).

$C_{12}H_8O_2$  (184.2) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.19 H 4.47

<sup>51)</sup> C. Graebe und J. Jequier, Liebigs Ann. Chem. **290**, 205 (1896).