

Bernd Eistert, Robert Müller<sup>1)</sup>, Inge Mussler<sup>2)</sup> und Herbert Selzer<sup>3)</sup>

Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XII<sup>4)</sup>

## Ringerweiterung von 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 21. Januar 1969)

Die Umsetzung von 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) (**1**) mit Diazomethan liefert als Hauptprodukt stets das  $\beta$ -Diketon **5a**; als Nebenprodukt entsteht in Abwesenheit von Alkali das  $\alpha$ -Diketon **2a**, in Gegenwart von Alkali das isomere  $\alpha$ -Diketon **3a**. Ein in der Literatur als **5a** angesprochenes Produkt erwies sich als **3a**. Mit Tosylazid gibt **5a** das Diazodiketon **6** bzw. die Azoverbindung **8**.

Auch mit Diazoäthan und Phenylidiazomethan bildet **1** in Gegenwart von Alkali als Hauptprodukt das  $\beta$ -Diketon **5b** bzw. **5c**, als Nebenprodukt das  $\alpha$ -Diketon **3b** bzw. **3c**. Die Konstitution von **5b** und **5c** wird u. a. durch Japp-Klingemann-Spaltung ihrer Azo-Kupplungsprodukte (**7**  $\rightarrow$  **9**) bestätigt.

Diazoessigester und Diazoacetophenon reagieren mit **1** ohne Katalysator sehr langsam; bei Zusatz von Bortrifluorid bzw. Zinkchlorid wurden der Diketo-Ester **5d** bzw. das Triketon **5e** erhalten.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) (**1**) können, wenn man von weiteren Umsetzungsmöglichkeiten absieht, drei isomere Ringerweiterungsprodukte **2a**, **3a** und **5a** entstehen. Von diesen ist das 3.4-Diketon **2a** durch mehrere eindeutige Synthesen<sup>5-7)</sup> bekannt. Es gibt, wie andere enolisierbare  $\alpha$ -Diketone, eine braunviolette Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion und mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin-Derivat.

Eine als das 2.4-Diketon **5a** angesprochene Verbindung war aus 3.4-Dibrom- und 3.4-Epoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-tetralin durch Umsetzen mit Morpholin und anschließende Hydrolyse erhalten worden<sup>8)</sup>. Die Autoren begründeten Formel **5a** u. a. durch das Ausbleiben einer Chinoxalin-Bildung mit *o*-Phenylendiamin und vor allem damit, daß ihr Produkt „a deep purple-brown color with ferric chloride in ethanol“ gab. Es war ihnen nicht bewußt, daß (*trans*-fixierte) 6-Ring- $\beta$ -diketone, zu denen **5a** gehört, aus sterischen Gründen keine Enol-Chelate und daher auch keine FeCl<sub>3</sub>-Farb-

1) Aus der Dissertat. R. Müller, Univ. Saarbrücken 1961 (erste orientierende Versuche ohne Alkalizusatz).

2) Aus der Diplomarbeit und Dissertat., Univ. Saarbrücken 1966 bzw. 1969.

3) Erste Versuche mit der „Abfang“-Methode.

4) XI. Mitteil.: B. Eistert und G. Borggreffe, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968).

5) N. H. Cromwell, H. H. Eby und D. B. Capps, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1231 (1951) (Schmp. 70–71°).

6) G. Wittig und H. Heyn, Chem. Ber. **97**, 1609 (1964), und zwar S. 1615 (Schmp. 73–73.5°).

7) l. c. 6), S. 1616 (Schmp. 69–70°).

8) N. H. Cromwell und R. D. Campbell, J. org. Chemistry **22**, 520 (1957).

reaktion geben können<sup>9)</sup>. Es muß sich also um ein isomeres  $\alpha$ -Diketon handeln<sup>10)</sup>, für das die Formel **3a** übrig bleibt. (Das oben erwähnte Morpholinderivat dürfte daher die Morpholinogruppe nicht in 4-, sondern in 3-Stellung tragen.)

Bei ersten orientierenden Versuchen<sup>1)</sup> wurde aus **1** und überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung in rascher Reaktion ein öliges Substanzgemisch erhalten, das mit FeCl<sub>3</sub> eine braunviolette Farbreaktion und mit *o*-Phenylendiamin kleine Mengen eines Chinoxalin-Derivats gab; letzteres war mit dem aus authentischem **2a** erhältlichen identisch. Mit Dimethylsulfat/Alkalilauge entstanden kleine Mengen des Enolmethyläthers von **2a**, für den ebenfalls eine eindeutige Synthese vorlag<sup>11)</sup>. Daneben gelang es mitunter, aus dem öligen Substanzgemisch kleine Mengen einer bis dahin unbekannt, mit **2a** isomeren Verbindung vom Schmp. ca. 200° zu isolieren, die keine FeCl<sub>3</sub>-Farbreaktion gab (und sich später als das  $\beta$ -Diketon **5a** erwies).

Um das  $\beta$ -Diketon **5a** aus dem öligen Substanzgemisch zu gewinnen, wurde dieses zunächst mit Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Dabei ging **5a**, das ja eine vinyloge Carbonsäure ist, als Natriumsalz in Lösung. Beim Ansäuern fielen farblose Kristalle vom Schmp. 198–199° aus. Die Konstitution **5a** (Enol) wurde durch das IR-Spektrum bestätigt, das im Bereich der OH- und CO-Absorption dem des Dime-dons und anderer enolisierbarer *trans*-fixierter  $\beta$ -Diketone<sup>12)</sup> ähnelt. Weitere für solche  $\beta$ -Diketone charakteristische Umsetzungen sind die Kupplung mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem Azofarbstoff (bzw. dem tautomeren Hydrazon) und die Diazogruppen-Übertragung mit Tosylazid nach *Regitz*<sup>13)</sup>, wobei je nach den Reaktionsbedingungen das 3-Diazo-2.4-diketon **6** oder die symmetrische Azoverbindung **8** (bzw. Tautomere) entstanden. Verkochen von **6** mit Essigsäure/Kupferpulver gab anstelle des erwarteten 3-Acetoxy-2.4-diketons den Ausgangsstoff **5a** zurück<sup>14)</sup>.

Aus dem in Natriumcarbonat-Lösung ungelösten Anteil des öligen Substanzgemisches ließ sich durch Ausziehen mit Natronlauge ein schwächer saures, gelbes Produkt isolieren, das sich als das bekannte<sup>5,6)</sup> 3.4-Diketon **2a** erwies. Mit ihm ließen sich die oben bereits erwähnten, mit dem ursprünglichen Reaktionsgemisch ausgeführten Umsetzungen mit *o*-Phenylendiamin und mit Dimethylsulfat/Alkalilauge in hohen Ausbeuten erreichen. Sein IR-Spektrum zeigt bei 3322/cm eine scharfe OH- und bei 1634/cm eine „En-on“-Bande.

Die nach dem Extrahieren mit Natronlauge noch verbleibenden neutralen Anteile des Reaktionsgemisches ließen sich durch Kochen mit Salzsäure zu weiteren Mengen **5a** verseifen; sie hatten also dessen Enolmethyläther enthalten.

<sup>9)</sup> *W. Dieckmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1375 (1917); *F. Arndt* und *C. Martius*, Liebigs Ann. Chem. **499**, 228 (1932); *B. Eistert*, *D. Greiber* und *I. Caspari*, ebenda **659**, 64 (1962), u. a.

<sup>10)</sup> 6-Ring- $\alpha$ -diketone („Diosphenole“) geben grünblaue bis violette FeCl<sub>3</sub>-Farbreaktionen, s. *W. Dieckmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3208 (1902); *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **414**, 296 (1918), und zwar S. 311; *B. Eistert* und *A. Schönberg*, Chem. Ber. **95**, 2416 (1962), u. a.

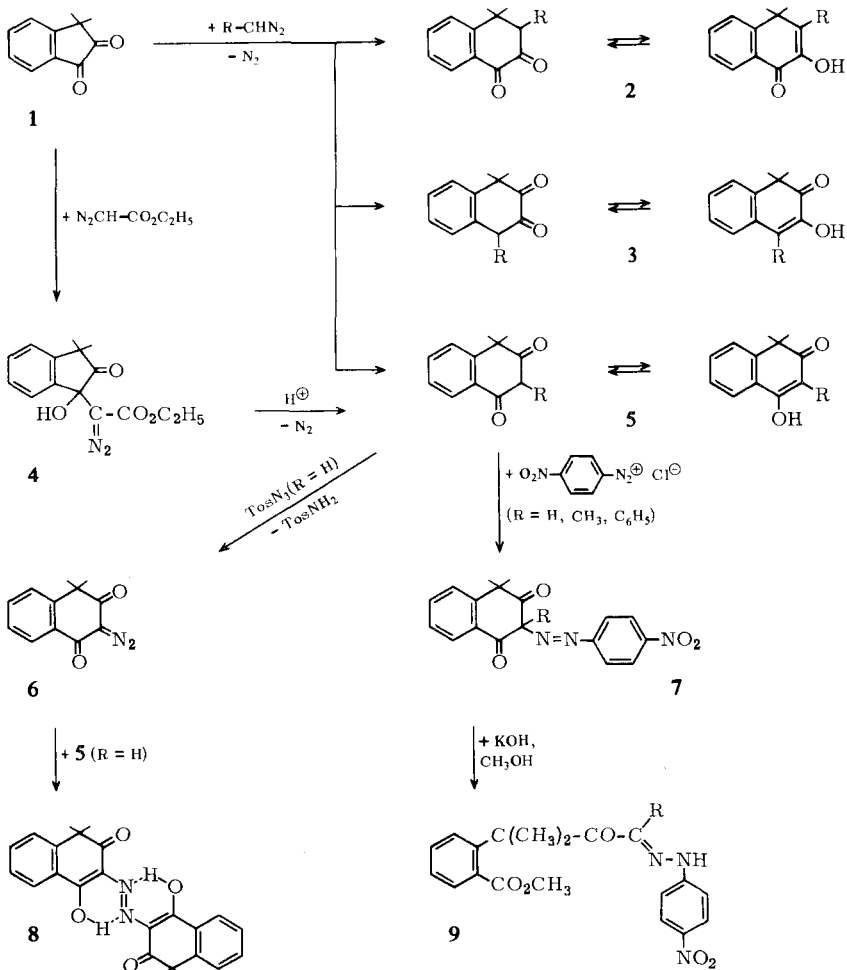
<sup>11)</sup> l. c.<sup>8)</sup>, S. 523.

<sup>12)</sup> Typisches Bild (zwei „OH-Bäuche“ zwischen ca. 2500 und 2770 bzw. 1850 und 2080/cm), s. *B. Eistert* und *F. Geiss*, Tetrahedron [London] **7**, 1 (1959), und zwar Abbild. 1, S. 3.

<sup>13)</sup> *M. Regitz*, Angew. Chem. **79**, 786 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 733 (1967).

<sup>14)</sup> *H. Schwall*, Dissertat., S. 57 und 96, Univ. Saarbrücken 1966. (Bildung von 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen bei der kupfer-katalysierten Verkochung von 1.3-Dioxo-2-diazo-2.3-dihydro-phenalen mit Essigsäure.)

Das isomere 2.3-Diketon **3a** ließ sich aus diesem Ansatz nicht gewinnen.



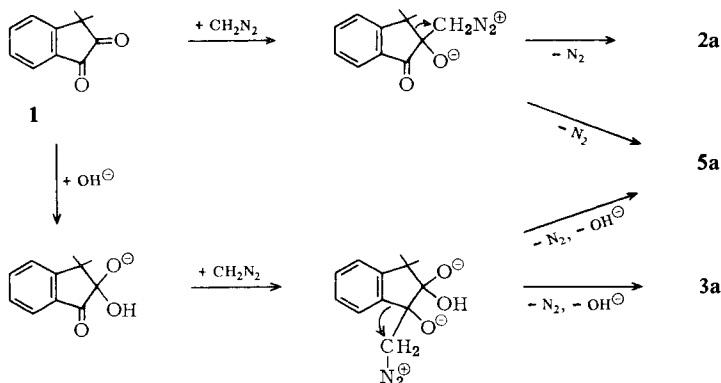
**a:**  $R = H$     **b:**  $R = CH_3$     **c:**  $R = C_6H_5$     **d:**  $R = CO_2C_2H_5$     **e:**  $R = C_6H_5CO$

In der Absicht, die Bildung von Enoläthern zu verhindern, führten wir die Umsetzung von **1** mit Diazomethan *in Gegenwart von Alkalihydroxid* (durch Zusatz von verd. Kalilauge oder Herstellung des Diazomethans „in situ“ aus Nitrosomethylharnstoff und Kalilauge) aus. Dabei entstand als Hauptprodukt wieder das  $\beta$ -Diketon **5a**. Der in Natriumcarbonat-Lösung unlösliche Anteil wurde wieder mit Alkalilauge extrahiert. Beim Ansäuern entstand ein vom obigen **2a** verschiedenes  $\alpha$ -Diketon, das sich als identisch mit dem von *Cromwell* und Mitarbb.<sup>8)</sup> beschriebenen, irrtümlich als **5a** angesprochenen Produkt **3a** erwies. Es zeigte braunviolette  $FeCl_3$ -Farbreaktion; im IR-Spektrum sieht man bei  $3333/cm$  eine scharfe OH- und bei  $1631/cm$  eine „En-on“-Bande; mit Acetanhydrid erhielten wir ein stabiles *O*-Acetylderivat. Daß **3a**

nicht mit *o*-Phenylendiamin reagiert, dürfte sterisch bedingt sein. Das Entstehen von Dimethyl-homophthalsäure bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit<sup>8)</sup> ist auch mit Formel **3a** vereinbar.

Die Anwesenheit von Alkalihydroxid bei der Umsetzung von **1** mit Diazomethan verhindert also nicht nur die Bildung von Enoläthern des Hauptprodukts **5a**, sondern bewirkt auch, daß als Nebenprodukt statt des 3.4-Diketons **2a** das isomere 2.3-Diketon **3a** entsteht.

Man kann diese Befunde wie folgt deuten: Im Molekül von **1** ist die 2-ständige CO-Gruppe elektrophiler als die durch Benzoyl-Konjugation beanspruchte 3-ständige CO-Gruppe; Acetal- und Oximbildung erfolgen in 2-Stellung<sup>15)</sup>, und es ist plausibel, daß normalerweise auch das nucleophile Diazomethan dort angreift. Aus dem primären Additionsprodukt entsteht dann als Hauptprodukt das  $\beta$ -Diketon **5a** (durch Einschlebung von CH<sub>2</sub> zwischen die beiden CO-Gruppen) und als Nebenprodukt das 3.4-Diketon **2a** (durch Einschlebung von CH<sub>2</sub> zwischen die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppe und die 2-ständige CO-Gruppe).



In Gegenwart von Alkalihydroxid greift das stärker nucleophile HO<sup>-</sup>-Anion die 2-ständige CO-Gruppe an und blockiert sie damit gegen den Angriff des Diazomethans, so daß dieses die an sich reaktions-trägere 3-ständige CO-Gruppe aufsucht. Das hat letzten Endes die Einschlebung von CH<sub>2</sub> zwischen den Benzolring und die 3-ständige CO-Gruppe unter Bildung des 2.3-Diketons **3a** zur Folge, wobei als Hauptprodukt wieder das  $\beta$ -Diketon (bzw. sein Anion) entsteht.

Versuche, diese Hypothese an anderen, asymmetrisch-substituierten nicht-enolisierbaren  $\alpha$ -Diketonen zu überprüfen, sind im Gange.

Mit Diazoäthan reagierte **1** in Abwesenheit von Alkali sehr lebhaft unter Bildung eines öligen Gemisches mehrerer Produkte, die sich nur schwer trennen ließen. In Anwesenheit von Alkalihydroxid erhielten wir als Hauptprodukt das  $\beta$ -Diketon **5b** und als weiteres Produkt das 2.3-Diketon **3b**. Die Konstitution des letzteren, das eine dunkelviolette FeCl<sub>3</sub>-Farbreaktion gab, wird durch das NMR-Spektrum bestätigt: Es zeigt bei  $\delta = 7.62$  ppm (Tetramethylsilan innerer Standard) ein Singulett, das den Protonen der Gruppe H<sub>3</sub>C-C=C- zukommt. Die isomere Verbindung **2b** müßte wegen der Nachbarschaft der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppe ihr Signal bei höherem Feld zeigen.

<sup>15)</sup> C. F. Koelsch und C. D. LeClaire, J. org. Chemistry **6**, 516 (1941).

Das als Hauptprodukt entstandene  $\beta$ -Diketon **5b** gab keine  $\text{FeCl}_3$ -Farbreaktion. Es kuppelte mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zur Azoverbindung **7b**, die durch Methanol/Kaliumhydroxid Japp-Klingemann-Spaltung<sup>16)</sup> zu einem Hydrazon-Ester, vermutlich **9b**, erfuhr.

Mit „in situ“ erzeugtem Phenyl Diazomethan gab **1** als Hauptprodukt das  $\beta$ -Diketon **5c** und als Nebenprodukt das 2.3-Diketon **3c**. Beide Produkte wurden durch ihre *O*-Acetyl- und -Methyl-derivate charakterisiert; mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid kuppelte **5c** zu einer Azoverbindung **7c**, die wieder mit Methanol/Kaliumhydroxid Japp-Klingemann-Spaltung zu **9c** (oder einem Isomeren) erlitt.

Mit *Diazoessigester* reagierte **1** in Abwesenheit von basischen oder sauren Katalysatoren nur sehr langsam. Erst nach mehreren Wochen Stehenlassen bei Raumtemperatur ohne Lichtausschluß hatte sich alles gelöst, wobei vermutlich „aldolartige“ Addition zu **4** erfolgte<sup>17)</sup>, das man jedoch bisher nicht kristallin isolieren konnte. Zusatz von Basen (Diäthylamin) brachte keine merkliche Besserung. Beim Einrühren der Lösung in verd. Salzsäure erfolgte starke  $\text{N}_2$ -Entwicklung, und man konnte in mäßigen Ausbeuten den ringerweiterten Ester **5d** isolieren. Seine Konstitution ergab sich aus der Verseifbarkeit zur entspr. Carbonsäure **5** ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$ ), die beim Erhitzen zu **5a** decarboxyliert wurde. Die Carbonsäure entstand auch unmittelbar in mäßigen Ausbeuten, wenn man **1** in Benzol/Äther mit *Diazoessigester* unter Zusatz von Bortrifluorid-Ätherat umsetzte.

Mit *Diazoacetophenon* reagierte **1** bei Zusatz von Zinkchlorid zu einem Triketon, dem wir aus Analogie-Gründen die Formel **5e** des 2.4-Dioxo-1.1-dimethyl-3-benzoyl-tetralins zuschreiben. Als Nebenprodukt wurde (durch eine grüne  $\text{FeCl}_3$ -Farbreaktion) ein  $\alpha$ -Diketon, vermutlich **3e**, nachgewiesen, das sich noch nicht rein gewinnen ließ.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, für Sachbeihilfen.

Frau S. Kain und den Herren J. Müller und Dr. H. G. Hahn danken wir für die Aufnahme von IR- und UV-Spektren, Herrn Dr. H. Dürr für die Diskussion der NMR-Spektren und Herrn Prof. Dr. W. Walisch und seinen Mitarbeitern für die C,H,N-Analysen.

## Beschreibung der Versuche

Das 1.1-Dimethyl-indandion-(2.3) (**1**) wurde nach *Koelsch* und *LeClaire*<sup>15)</sup> oder nach dem Nitron-Verfahren<sup>18)</sup> hergestellt.

Diazomethan- und -äthan-Lösungen wurden nach der Standard-Vorschrift aus den Nitrosoalkylharnstoffen, Phenyl Diazomethan aus *N*-Nitroso-*N'*-nitro-*N*-benzyl-guanidin<sup>19)</sup> bereitet.

Für die Farbreaktionen (Unterscheidung zwischen 6-Ring- $\beta$ - und - $\alpha$ -diketonen) wurde methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung verwendet.

Die C,H,N-Analysen wurden nach der Ultramikromethode von *Walisch*<sup>20)</sup> ausgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman-IR-4-Gerät, für die der NMR-Spektren ein Varian-A-60-Gerät.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

<sup>16)</sup> Vgl. *B. Eistert* und *K. Schank*, Chem. Ber. **96**, 2304 (1963); dort weitere Literatur.

<sup>17)</sup> s. *B. Eistert* und *G. Borggrefe*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968), dort frühere Lit.

<sup>18)</sup> *B. Eistert*, *Robert Müller*, *H. Selzer* und *E.-A. Hackmann*, Chem. Ber. **97**, 2469 (1964).

<sup>19)</sup> *W. Eifler* in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 543, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

<sup>20)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

### A. Umsetzungen von **1** mit Diazomethan

a) *In Abwesenheit von Alkali*: Zur Suspension von 3.5 g **1** in 20 ccm Äther gab man unter Schütteln oder Rühren bei Raumtemp. tropfenweise 100 ccm dest. äther. *Diazomethan*-Lösung (ca. 0.07 Mol). Die sofort einsetzende lebhaftige N<sub>2</sub>-Entwicklung war nach ca. 20 Min. beendet. Man dampfte i. Vak. ein, nahm den öligen Rückstand mit Äther auf und schüttelte die äther. Lösung mehrmals mit insgesamt 200 ccm 10proz. Natriumcarbonat-Lösung aus (Weiterverarbeitung der Ätherschicht s. unten). Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge erhielt man einen farblosen Niederschlag von *2,4-Dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**5a**) vom Schmp. 198–199° (aus Benzol/Cyclohexan), Ausb. 0.80 g (21%). Mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.

Die verbliebene Ätherschicht wurde 3 mal mit je 50 ccm 5proz. Natriumhydroxid-Lösung ausgeschüttelt (restliche Ätherschicht s. unten). Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge fiel ein gelbes Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Trocknen über Natriumsulfat versetzte man unter kräftigem Anreiben und Kühlen mit Petroläther, wobei gelbe Kristalle von *3,4-Dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**2a**) ausfielen. Ausb. 0.90 g (24%). Das dünnschichtchromatographisch einheitliche Produkt zeigte je nach Art und Geschwindigkeit des Erhitzens Schmelzpunkte zwischen 57 und 70° (Lit.<sup>5-7</sup>) bis 73.5°. Mit FeCl<sub>3</sub> braune Farbreaktion.

Die restliche Ätherschicht wurde eingedampft, der ölige Rückstand in 25 ccm Methanol gelöst und 3 Stdn. mit 50 ccm 18proz. *Salzsäure* unter Rückfluß gekocht, um *Enoläther* zu verseifen. Nach Abkühlen machte man mit Natronlauge alkalisch, entfernte Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Äther und säuerte die wäbr. Schicht an. Dabei erhielt man weitere 0.50 g (13%) des *2,4-Diketons 5a* vom Schmp. und Misch-Schmp. 198–199°.

#### b) *In Gegenwart von Alkalihydroxid*

α) *Nach der Abfang-Methode*: In das intensiv gerührte Gemisch aus 100 ccm 4proz. *Kalilauge* und 100 ccm (0.05 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung trug man in kleinen Portionen insgesamt 3.5 g (0.02 Mol) feingepulvertes **1** ein. Nach ca. 20 Min. war die N<sub>2</sub>-Entwicklung beendet. Man trennte die Schichten und säuerte die wäbr. mit 20proz. *Salzsäure* an, engte i. Vak. auf das halbe Vol. ein und kochte mit ca. 70 ccm Cyclohexan. Dabei wurde das ausgefallene braune Harz fest und farblos. Man saugte die Kristalle ab; Ausb. 2.1 g (56%) **5a** vom Schmp. und Misch-Schmp. 198–199°.

Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, dann mit 50 ccm 10proz. Natronlauge geschüttelt, Nebenprodukte durch Ausäthern entfernt und die wäbr.-alkalische Schicht mit verd. *Salzsäure* angesäuert. Man erhielt 0.65 g (17%) *2,3-Dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**3a**) vom Schmp. 98–99° (aus Methanol/Wasser). FeCl<sub>3</sub>-Farbreaktion braunviolett.

β) *Nach der „in situ“-Methode*: Zur Mischung aus 75 ccm Methanol und 5 ccm 50proz. *Kalilauge* gab man bei 0° unter gutem Rühren 3.5 g (0.02 Mol) **1** und dann in kleinen Portionen 2.5 g (etwas mehr als 0.02 Mol) *Nitrosomethylharnstoff*, wobei man jedesmal das Ende der N<sub>2</sub>-Entwicklung abwartete. Nach 12 Stdn. wurde mit verd. *Salzsäure* angesäuert und i. Vak. eingengt. Das hinterbleibende braune, zähflüssige Öl wurde mit Benzol/Cyclohexan (1:2) gekocht, wobei sich 2.1 g (56%) **5a** ausschieden; Schmp. und Misch-Schmp. 198–199°.

Das Benzol/Cyclohexan-Filtrat wurde wie bei α) aufgearbeitet. Ausb. 0.65 g (17%) gelbliche Kristalle von **3a**, Schmp. und Misch-Schmp. 98–99°, mit FeCl<sub>3</sub> braunviolette Farb-reaktion.

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (188.3)	Ber. C 76.56 H 6.42
für <b>5a</b>	Gef. C 76.0 H 6.54
für <b>2a</b>	Gef. C 76.7 H 6.49
für <b>3a</b>	Gef. C 76.1 H 6.57

*Derivate der Diketone 5a, 2a und 3a*

*3-[4-Nitro-benzolazo]-2,4-dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (7a)* (bzw. *Tautomere*): Zur Lösung von 0.3 g **5a** in 10 ccm Äthanol gab man unter Rühren und Eiskühlung einen kleinen Überschuß 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung und saugte den gelben Niederschlag nach 30 Min. ab. Ausb. 0.40 g (74%) gelbe Kriställchen vom Schmp. 240° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{15}N_3O_4$  (337.3) Ber. C 64.1 H 4.48 N 12.4 Gef. C 63.8 H 4.52 N 12.2

*3-Diazo-2,4-dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (6)*: Zur Lösung von 3.5 g **5a** und 2.0 g *Triäthylamin* in 40 ccm Äthanol gab man unter Rühren bei 0° auf einmal 3.6 g *p-Toluolsulfonylazid* und rührte noch 1 Stde. im Eisbad. Beim Anreiben schieden sich schwach rosafarbene Kriställchen aus, die man absaugte. Das Filtrat wurde mit Äther verdünnt und zur Entfernung des entstandenen Tosylamids mit der Lösung von 4.0 g Kaliumhydroxid in 300 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wurde über Natriumsulfat getrocknet, bei <10° vom Äther befreit und der Rückstand in wenig Äthanol gelöst. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Tiefkühlfach hatten sich weitere 0.8 g Diazoverbindung **6** ausgeschieden. Gesamtausb. 2.9 g (75%) fast farblose Kriställchen vom Zers.-P. 107–108°.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$  (214.4) Ber. C 67.3 H 4.71 N 13.1 Gef. C 67.6 H 4.76 N 12.8

*4,4'-Dihydroxy-1,1,1',1'-tetramethyl-1,2,1',2'-tetrahydro-3,3'-azonaphthalin (8)* (bzw. *Tautomere*): Zur Lösung von 2.8 g **5a** in 25 ccm Äthanol gab man 1.5 g *p-Toluolsulfonylazid* und 3 ccm *Piperidin* und erhitzte 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen gab man 30 ccm Wasser hinzu und säuerte mit konz. Salzsäure an, wobei ein hellroter Niederschlag ausfiel. Ausb. 2.6 g (87%) leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 226° (aus Benzol/Äthanol).

$C_{24}H_{22}N_2O_4$  (402.5) Ber. C 71.6 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.6 H 5.53 N 6.82

*Kupfer-katalysierte „Verkochung“ von 6 mit Essigsäure*: 1.5 g **6** wurden in Essigsäure auf 80° erwärmt und unter Rühren mit 0.2 g *Kupferpulver* versetzt, wobei sich die Lösung unter  $N_2$ -Entwicklung braun färbte. Nach 45 Min. wurde filtriert, abgekühlt und mit 30 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. 197–199° (aus Äthanol/Wasser) sowie sein IR-Spektrum als unsubstituiertes  $\beta$ -Diketon **5a**.

Das *3,4-Dioxo-1,1-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (2a)* gab die in der Lit. beschriebenen Derivate: Mit *Acetanhydrid* das farblose *3-Acetoxy-4-oxo-1,1-dimethyl-1,4-dihydro-naphthalin*<sup>5)</sup> vom Schmp. 66–67°, mit *Dimethylsulfat/Natronlauge*<sup>11)</sup> das *3-Methoxy-4-oxo-1,1-dimethyl-1,4-dihydro-naphthalin* vom Schmp. 115° und mit *o-Phenylendiamin* das *Chinoxalin-Derivat*<sup>5)</sup> vom Schmp. 115–116°.

*3-Acetoxy-2-oxo-1,1-dimethyl-1,4-dihydro-naphthalin*: Zur Lösung von 0.2 g **3a** in 5 ccm *Acetanhydrid* gab man eine Spatelspitze wasserfreies *Natriumacetat* und erwärmte 30 Min. auf dem Wasserbad. Nach Abkühlen wurde in 30 ccm Wasser gegossen. Ausb. fast quantitativ. Aus Methanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 72–73°.

$C_{14}H_{14}O_3$  (230.3) Ber. C 73.0 H 6.13 Gef. C 72.7 H 6.00

**B. Umsetzungen von 1 mit Diazoäthan**

a) *Nach der Abfang-Methode*: In das intensiv gerührte Gemisch aus 150 ccm (ca. 0.06 Mol) äther. *Diazoäthan*-Lösung und 100 ccm 4proz. *Kalilauge* trug man in kleinen Portionen insgesamt 3.5 g (0.02 Mol) feingepulvertes **1** ein. Die sofort einsetzende lebhaftere  $N_2$ -Entwicklung war nach 30 Min. beendet. Man trennte die Schichten (Ätherschicht s. unten), säuerte die wäbr. Schicht mit 18proz. Salzsäure an und engte i. Vak. auf das halbe Vol. ein. Die hinterbleibende braune Masse wurde mit 20 ccm Cyclohexan gekocht, wobei sie völlig

kristallisierte. Aus Benzol/Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 133°, die aus reinem 2,4-Dioxo-1,1,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (**5b**) bestanden. Ausb. 2.6 g (64%), löslich in Natriumcarbonat-Lösung, mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion, IR-Spektrum ähnlich dem von **5a**.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.2) Ber. C 77.1 H 6.97 Gef. C 76.9 H 6.91

Aus der Ätherschicht (s. oben) wurde der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 40 ccm 3*n* HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, um Enoläther zu verseifen. Dann gab man überschüss. Natronlauge hinzu, entfernte Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Äther und säuerte die wäbr. Schicht vorsichtig mit konz. Salzsäure an. Man erhielt weitere 0.10 g (2.5%) **5b** vom Schmp. und Misch-Schmp. 133°.

b) Nach der „in situ“-Methode: Zur Lösung von 2.8 g Kaliumhydroxid (0.05 Äquivv.) in 75 ccm Methanol gab man unter Rühren 3.5 g (0.02 Mol) **1** und bei 0° portionsweise 2.9 g Nitrosoäthylharnstoff (0.025 Mol). Nach 2 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. wurde die rotbraune Lösung angesäuert, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mehrmals mit insgesamt 200 ccm 10proz. Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt (Weiterverarbeitung der Ätherschicht s. unten). Ansäuern der Natriumcarbonat-Auszüge lieferte farblose Kristalle von **5b**. Ausb. 1.9 g (47%), Schmp. und Misch-Schmp. 133°.

Die obige Ätherschicht wurde mehrmals mit insgesamt 60 ccm 3proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Ansäuern der Auszüge gab ein braunes, zähes Öl, das mit ca. 10 ccm wäbr. Methanol versetzt und mehrere Tage unter gelegentlichem Anreiben im Kühlschrank aufbewahrt wurde, wobei es nahezu völlig erstarrte. Das 2,3-Dioxo-1,1,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (**3b**) bildete gelbe Kriställchen vom Schmp. 91–92° (aus Benzin); Ausb. 0.2 g (5%). Mit FeCl<sub>3</sub> dunkelviolette Farbreaktion.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.2) Ber. C 77.1 H 6.97 Gef. C 77.0 H 7.07

4-Acetoxy-2-oxo-1,1,3-trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin: Aus 0.2 g β-Diketon **5b** durch 30 Min. Kochen mit 5 ccm Acetanhydrid und einer kleinen Menge wasserfr. Natriumacetat. Beim Verdünnen mit 20 ccm Wasser fielen allmählich 0.20 g (ca. 90%) farblose, glänzende Kristalle aus. Schmp. 103–104° (aus Methanol/Wasser).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (244.3) Ber. C 73.7 H 6.60 Gef. C 73.2 H 6.60

3-[4-Nitro-benzolazo]-2,4-dioxo-1,1,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (**7b**) und dessen Japp-Klingemann-Spaltung zu **9b**: Zur Lösung von 0.7 g β-Diketon **5b** in 10 ccm Äthanol ließ man bei 0° unter Rühren einen kleinen Überschuß von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung tropfen. Das sofort ausfallende gelbe, zähflüssige Öl, das nicht kristallisierte, wurde mit Äther aufgenommen. Man trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther, löste den öligen Rückstand in 10 ccm Methanol und fügte 20 ccm 50proz. methanol. Kaliumhydroxid-Lösung hinzu. Die violette Lösung wurde 5 Stdn. gerührt und dann mit verd. Salzsäure angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag von 3-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-2-methyl-2-[o-methoxycarbonyl-phenyl]-pentan (**9b**) (oder Isomeres) kristallisierte aus Benzol in gelben Kristallen vom Schmp. 184°. Ausb. 1.1 g (86%).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (369.4) Ber. C 62.6 H 5.52 N 10.9 Gef. C 62.2 H 5.49 N 10.7

### C. Umsetzungen von **1** mit Phenyl diazomethan „in situ“

Zur Lösung von 3.0 g (0.05 Äquivv.) Kaliumhydroxid in 75 ccm Methanol gab man unter Eiskühlung und Rühren zunächst 3.5 g (0.02 Mol) feingepulvertes **1** und dann in kleinen Portionen insgesamt 9.0 g (0.04 Mol) *N*-Nitroso-*N'*-nitro-*N*-benzyl-guanidin<sup>19)</sup>, wobei jeweils starke N<sub>2</sub>-Entwicklung auftrat. Nach 2 Tagen hatte sich die zunächst rote Lösung gelb



gefärbt und einen hochschmelzenden gelben Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und i. Vak. eingengt, worauf man den öligen Rückstand mit 100 ccm Äther aufnahm. Man schüttelte die Ätherlösung mehrmals mit insgesamt 200 ccm 10proz. Natriumcarbonat-Lösung aus (Ätherschicht s. unten) und säuerte die wäbr.-alkalische Schicht an. Das zunächst ölig ausfallende *2,4-Dioxo-1,1-dimethyl-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**5c**) wurde beim Verreiben mit Äthanol fest. Aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 140°. Ausb. 1.9 g (36%). Mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (264.3) Ber. C 81.8 H 6.10 Gef. C 81.6 H 6.12

Die obige Ätherschicht wurde mit 100 ccm 5proz. *Natronlauge* geschüttelt. Der dabei entstandene voluminöse gelbe Niederschlag (*Natriumsalz*) wurde abgesaugt, in verdünntem Äthanol suspendiert und mit verd. *Salzsäure* versetzt. Beim Stehenlassen in der Kälte schieden sich bräunlich-gelbe Kristalle von *2,3-Dioxo-1,1-dimethyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**3c**) ab. Ausb. 1.3 g (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 115° (aus Methanol/Wasser); mit FeCl<sub>3</sub> tiefviolette Farbreaktion.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (264.3) Ber. C 81.8 H 6.10 Gef. C 81.4 H 6.18

#### Derivate der Diketone **5c** und **3c**

*4-Acetoxy-2-oxo-1,1-dimethyl-3-phenyl-1,2-dihydro-naphthalin*: Durch Erhitzen von 0.3 g **5c** mit 5 ccm *Acetanhydrid* und etwas wasserfr. *Natriumacetat*. Nach 30 Min. goß man in Wasser und kristallisierte das farblose Produkt aus Äthanol/Wasser um. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 157°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (306.4) Ber. C 78.4 H 5.92 Gef. C 78.3 H 5.81

*4-Methoxy-2-oxo-1,1-dimethyl-3-phenyl-1,2-dihydro-naphthalin*: Zur Suspension von 0.4 g **5c** in 5 ccm Äther ließ man unter Rühren 15 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (geringer Überschuß) tropfen, wobei sich lebhaft N<sub>2</sub> entwickelte. Nach 2 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in wäbr. Methanol aufgenommen. Nach längerem Stehenlassen im Kühlfach erhielt man mit ca. 90% Ausb. farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 124–125° (aus Äthanol/Wasser).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 82.0 H 6.52 Gef. C 81.6 H 6.52

*3-[4-Nitro-benzolazo]-2,4-dioxo-1,1-dimethyl-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin* (**7c**) und dessen *Japp-Klingemann-Spaltung* zu **9c**: Zur Lösung von 0.5 g **5c** in 10 ccm Äthanol gab man unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise einen kleinen Überschuß von *4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid*-Lösung. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wurde nach 30 Min. abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Da er sich nicht umkristallisieren ließ, wurde er in 15 ccm *Methanol* gelöst und nach Zugabe von 50 ccm 15proz. *Kalilauge* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die tiefviolette Lösung mit verd. *Salzsäure* angesäuert, der gelbe Niederschlag abgesaugt, in Äther gelöst und durch Schütteln der Ätherlösung mit dreimal je 50 ccm 10proz. Natriumcarbonat-Lösung in die wäbr. Schicht übergeführt. Erneutes Ansäuern lieferte mit ca. 40–60% Ausb. *3-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-2-methyl-4-phenyl-2-[o-methoxycarbonyl-phenyl]-butan* (**9c**) (oder Isomeres). Gelbe Kriställchen vom Schmp. 210° (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (445.5) Ber. C 67.4 H 5.20 N 9.3 Gef. C 67.5 H 4.93 N 8.8

*3-Acetoxy-2-oxo-1,1-dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydro-naphthalin*: Aus 0.2 g **3c** und *Acetanhydrid*/*Natriumacetat* wie oben. Ausb. fast quantitativ. Aus Methanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 87°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (306.3) Ber. C 78.4 H 5.92 Gef. C 78.2 H 6.06

*3-Methoxy-2-oxo-1.1-dimethyl-4-phenyl-1.2-dihydro-naphthalin*: Aus 0.4 g **3c** in Äther mit 15 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung wie oben. Ausb. fast quantitativ. Farblose Kristalle vom Schmp. 149–150° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{19}H_{18}O_2$  (278.4) Ber. C 82.0 H 6.52 Gef. C 81.9 H 6.51

#### D. Umsetzungen von **1** mit Diazoessigsäure-äthylester

*2.4-Dioxo-1.1-dimethyl-3-äthoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (5d)*: Man gab 3.5 g (0.02 Mol) **1** unter Rühren in 7.9 g (0.07 Mol) *Diazoessigsäure-äthylester*; dabei war keine  $N_2$ -Entwicklung zu bemerken. Man ließ bei Raumtemp. ohne Lichtausschluß stehen, bis alles gelöst war (ca. 2 Monate)<sup>21)</sup>, und goß die orangefarbene Lösung, die offenbar das Addukt **4** (oder sein Isomeres) enthielt, unter Rühren in 100 ccm 1 *n* HCl, wobei sich lebhaft  $N_2$  entwickelte. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und die wäßr. Schicht 2mal ausgeäthert. Man trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther, nahm den zähen Rückstand mit wenig Methanol auf und schüttelte mit 100 ccm 2proz. Natronlauge. Dabei bildeten sich gelbe Flocken, die mitsamt der wäßr. Phase vom ausgefallenen Öl dekantiert und abfiltriert wurden. Das gelbe Produkt (Natriumsalz) wurde in Methanol gelöst und die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich gelbliche Kristalle abschieden. Ausb. ca. 1.0 g (20%), Schmp. 91–92° (aus Petroläther). Mit  $FeCl_3$  dunkelrote Farbreaktion. IR (KBr): 1635 (Keto-CO), 1720 (Ester-CO), 3300/cm (OH).

$C_{15}H_{16}O_4$  (260.3) Ber. C 69.2 H 6.19 Gef. C 69.3 H 6.33

#### *2.4-Dioxo-1.1-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3)*

a) 0.40 g **5d** wurden mit 40 ccm 5proz. *Natronlauge* unter Rückfluß gekocht, bis alles gelöst war (ca. 75 Min.). Nach Abkühlen wurde filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein mit Natriumchlorid vermischtes Produkt ausschied. Man verdünnte mit etwas Wasser, schüttelte 3 mal mit Äther aus, trocknete die vereinigten Ätherschichten, engte etwas ein und versetzte allmählich mit Petroläther. Dabei schieden sich 0.30 g (84%) gelbliche Kristalle vom Zers.-P. 120–121° aus.

b) Man löste 3.5 g **1** in einem Gemisch aus 20 ccm Benzol und 10 ccm Äther, gab 4.2 g *Diazoessigsäure-äthylester* und dann im Eisbad unter Rühren sehr langsam 8 Tropfen *Bor-trifluorid-Ätherat* hinzu und rührte nach Aufhören der  $N_2$ -Entwicklung noch 3 Stdn. ohne Kühlung weiter. Dann goß man in 100 ccm 1 *n* HCl, trennte die Phasen und ätherte die wäßr. aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeengt und mit 30 ccm Petroläther versetzt. Man ließ einige Tage im Eisschrank stehen, wobei sich ein mit Kristallen durchsetztes Öl abschied, gab etwas Äthanol hinzu und saugte die gelblichen Kristalle ab. Zers.-P. 120–121°, Ausb. 1.0 g (20%).

$C_{13}H_{12}O_4$  (232.2) Ber. C 67.2 H 5.20 Gef. C 67.1 H 5.32

Die *Decarboxylierung* der Carbonsäure erfolgte durch Erhitzen auf ca. 135° bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung. Das hinterbleibende farblose Pulver wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (95%), Schmp. und Misch-Schmp. mit **5a** 198–199° (IR-Spektren übereinstimmend).

#### E. Umsetzung von **1** mit Diazoacetophenon

*2.4-Dioxo-1.1-dimethyl-3-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (5e)*: Zur Lösung von 3.5 g **1** in 60 ccm trockenem Benzol gab man unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 3.8 g *Diazoacetophenon* und dann binnen 4 Tagen in kleinen Portionen ca. 2.0 g wasserfreies *Zinkchlorid*, wobei jeweils schwache  $N_2$ -Entwicklung einsetzte. Dann wurde das

<sup>21)</sup> Zusatz von Diäthylamin brachte keine merkliche Verbesserung der Ausbeute.

Benzol i. Vak. abdestilliert und die Lösung des Rückstands in Methanol mit verd. Salzsäure angesäuert. Man nahm das ausgefallene Öl in 50 ccm Äther auf, schüttelte die Ätherlösung mehrmals mit insgesamt 250 ccm 10proz. Natriumcarbonat-Lösung aus (verbleibende Ätherschicht s. unten), säuerte die wäbr. Schicht an, stellte in den Kühlschrank und erhielt 1.2 g (20%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 87–88° (aus wäbr. Äthanol). Mit  $\text{FeCl}_3$  rote Farbreaktion.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (292.3) Ber. C 78.1 H 5.51 Gef. C 78.1 H 5.51

Die oben verbliebene Ätherschicht wurde zur Isolierung von isomeren  $\alpha$ -Diketonen mit insgesamt 200 ccm 3proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern fiel ein rotes Öl aus, das man abtrennte und mit Methanol aufnahm. Nach Zutropfen von Wasser in der Kälte und längerem Stehenlassen in der Tiefkühltruhe fielen kleine Mengen gelber Kristalle aus, die mit  $\text{FeCl}_3$  eine grüne Farbreaktion gaben, also vermutlich ein  $\alpha$ -Diketon **2e** oder **3e** enthielten. Bei Versuchen, sie umzukristallisieren, erhielt man schmierige Produkte.

*Enolmethyläther von 5e*: Aus 0.1 g **5e** durch Zugabe von 10 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung bei 0°. Nach 1 Stde. wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ. Farblose Kristalle vom Schmp. 124°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (306.4) Ber. C 78.4 H 5.92 Gef. C 78.1 H 5.89

[19/69]