

Lilly Capuano und Wolfgang Ebner¹⁾

Heterocyclisierungen, VIII²⁾

Ungewöhnliche Bildung von 3-Phenyl-naphth[1.2-*d*]imidazoldionen-(2.5)

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

(Eingegangen am 29. April 1970)

2-Amino-naphthochinon-(1.4) (**1a**) addiert in Gegenwart von Triäthylamin 1 Mol. Methylisocyanat zum Harnstoff-Derivat **1b**. Unter den gleichen Bedingungen liefert 2-Chlor-3-amino-naphthochinon-(1.4) (**1c**) mit Phenylisocyanat anstelle der zu erwartenden 1-Phenyl-naphth[1.2-*d*]imidazoldione-(2.5) **2b** bzw. **3** das mit **3** isomere 3-Phenyl-Derivat **4**. Zu seiner Strukturermittlung dienten Spektren, hydrolytischer Abbau zu den bekannten Naphthochinonen **7** und **9** und Überführung in die bisher noch unbekanntes Oxo-, Azido-, Imino-, Triphenylphosphoranylidamino- und Dihydro-Derivate **5**, **10–12**, **13a–l**, deren Konstitution spektrometrisch und chemisch gesichert wurde. Ein Mechanismus für die Bildung von **4** wird vorgeschlagen.

Heterocyclizations, VIII²⁾

Unusual Formation of 3-Phenyl-naphth[1.2-*d*]imidazole-2.5-diones

2-Amino-1.4-naphthoquinone (**1a**) adds 1 mole of methyl isocyanate in the presence of triethylamine to give the acyclic urea derivative **1b**. Under similar conditions 2-chloro-3-amino-1.4-naphthoquinone (**1c**) reacts with phenyl isocyanate to form, instead of the expected 1-phenyl-naphth[1.2-*d*]imidazole-2.5-dione **2b** or **3**, the 3-phenyl derivative **4**, which is isomeric with **3**. The structure of **4** has been established by means of spectra, hydrolytic degradation to the known naphthoquinones **7** and **9** and conversion into the hitherto unknown oxo, azido, imino, triphenylphosphoranylidamino, and dihydro derivatives **5**, **10–12**, **13a–l**, the structures of which have been confirmed by spectrometric and chemical methods. A mechanism for the formation of **4** is proposed.

Bei der katalytischen Einlagerung von Isocyanaten zwischen die Hydroxylgruppe und das benachbarte Ring-Carbonyl cyclischer Hydroxamsäuren entstehen kondensierte 1.2.4-Oxadiazole^{3,4)}. Ähnlich sollte der Einbau von Isocyanat zwischen die

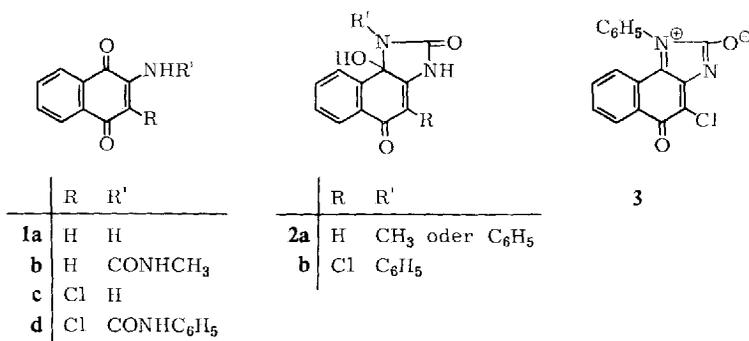
¹⁾ Aus der Dissertat. *W. Ebner*, Univ. Saarbrücken 1970.

²⁾ VII. Mitteil.: *L. Capuano*, *M. Welter* und *R. Zander*, Chem. Ber. **103**, 2394 (1970).

³⁾ *L. Capuano*, *W. Ebner* und *J. Schrepfer*, Chem. Ber. **103**, 8 (1970).

⁴⁾ *L. Capuano* und *M. Zander*, Chem. Ber. **100**, 3520 (1967).

Aminogruppe und das benachbarte Ring-Carbonyl in 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (**1a**) zu 1-substituierten Naphth[1.2-*d*]imidazolidionen-(2.5) **2** führen, die bisher noch nicht beschrieben sind.



Bei der Umsetzung von **1a** mit Methylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator wird indessen nur das offenkettige Ureidonaphthochinon **1b** gebildet, das durch das IR-Spektrum (KBr, NH-Bande bei 3300, Bande für cyclisches CO an gleicher Stelle wie **1a** bei 1720, Harnstoff-Carbonylbande bei 1670/cm) charakterisiert wurde und nicht cyclisiert werden konnte: möglicherweise reicht dazu die Elektrophilie des der Harnstoffkette benachbarten Carbonyl-Kohlenstoffs nicht aus. Wir versuchten daher, durch Einführung von Chlor in die noch freie 3-Stellung des Chinonrings die Elektrophilie dieses Kohlenstoffs zu steigern.

2-Chlor-3-amino-naphthochinon-(1.4) (**1c**) liefert mit Phenylisocyanat in stürmischer Reaktion eine leuchtend rote, kristalline Verbindung, die jedoch um 1 Mol. Wasser ärmer ist als die zu erwartenden Addukte **1d** bzw. **2b**. Die Abspaltung eines Mol. Wasser aus **1d** oder **2b** ist theoretisch möglich und müßte zum 1-Phenyl-naphth[1.2-*d*]imidazol-Derivat **3** führen, das in mehreren mesoionischen Grenzformeln, nicht jedoch mit unpolarer Struktur formuliert werden kann. Gegen die Betain-Struktur sprechen indessen die schwere Löslichkeit in Wasser sowie das niedrige Dipolmoment von 2.17 ± 0.09 (in Dioxan) bzw. 2.09 ± 0.03 Debye (in Benzol). Diese Eigenschaften lassen sich dagegen gut mit der Struktur des mit **3** isomeren 4-Chlor-2.5-dioxo-3-phenyl-3.5-dihydro-2*H*-naphth[1.2-*d*]imidazols (**4**) vereinbaren, das in einer bisher ungewöhnlichen Reaktion entstanden sein könnte.

Zur Struktursicherung von **4** dienten folgende Ergebnisse:

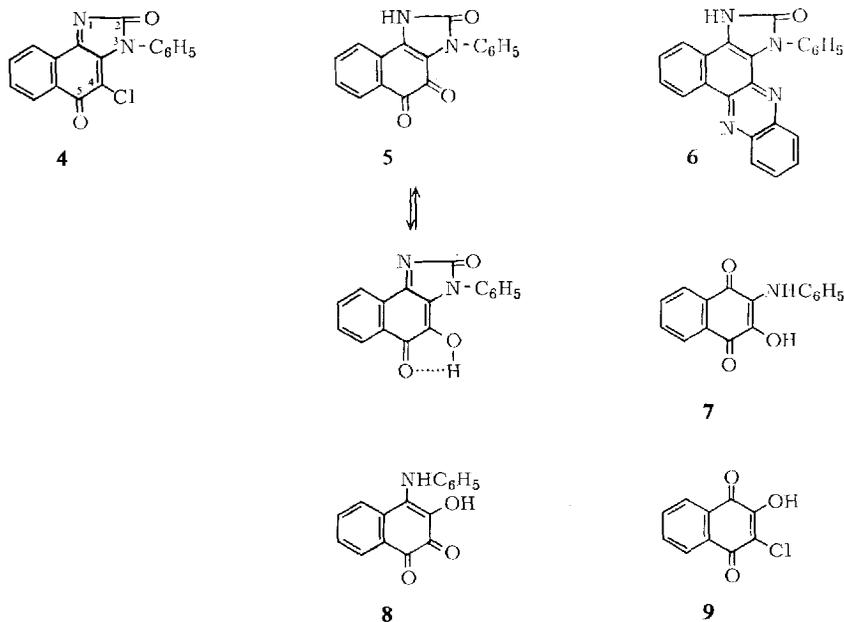
1. Das IR-Spektrum (KBr) weist eine scharfe CO-Bande bei 1736 und eine gespaltene Carbonylbande mit Spitzen bei 1672 und 1653/cm auf, dagegen keine OH- oder NH-Banden im Bereich von 3333/cm.

2. Das NMR-Spektrum (CDCl₃)⁵⁾ enthält nur aromatische Signale zentriert um τ 1.78, 2.26 und 2.63 im Flächenverhältnis 2 : 2 : 5, entsprechend den vier Protonen des anellierten Benzolkerns und fünf Phenylprotonen.

3. Beim Erhitzen mit Perchlorsäure tauscht **4** das Chlor gegen Hydroxyl aus und geht in das braunrote **5** über, das Reaktionen sowohl eines *ortho*-Chinons wie auch eines Enols zeigt: Sein IR-Spektrum (KBr) weist eine breite Bande bei 3257--2584/cm

⁵⁾ Tetramethylsilan als innerer Standard.

sowie Carbonyl-Banden bei 1727 und 1669/cm auf^{*)}. **5** löst sich in Natronlauge mit tintenblauer Farbe. Mit *o*-Phenylendiamin bildet es ein Chinoxalin **6**, charakterisiert im IR-Spektrum (KBr) durch eine einzige Carbonyl-Bande bei 1695 und eine breite Bande zwischen 3226–2631 mit drei Durchlässigkeitsminima bei 3030, 2967 und 2770/cm, von denen das erste wahrscheinlich dem Phenylrest entspricht; diese Bande ist für alle Derivate von **4** mit der cyclischen C₆H₅N–CO–NH-Gruppierung charakteristisch (**6**, **11**, **13a–l**). Mit Alkali wird **5** zu dem bereits bekannten Naphthochinon **7** abgebaut. Die Bildung von **7** in dieser Reaktionsfolge beweist die Stellung des Phenylrests am N³ in **4** und schließt die Betainstruktur **3** aus, die bei ähnlicher Behandlung anstelle von **7** das isomere **8** liefern müßte.

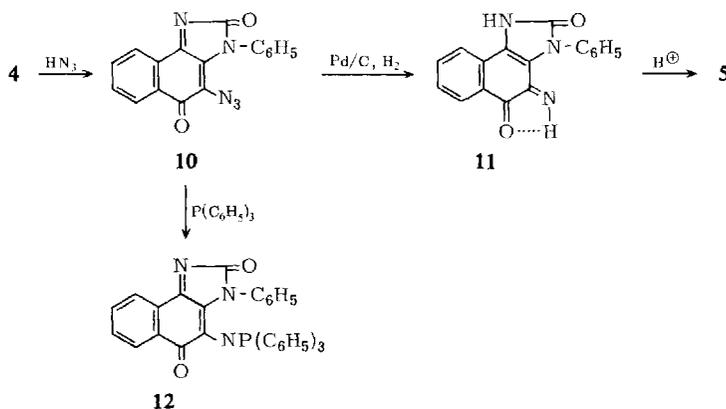


4. Die Stellung des Chlors am C⁴ wurde durch hydrolytischen Abbau von **4** zu dem bereits bekannten Naphthochinon **9** bewiesen.

5. Bei der Behandlung von **4** mit Stickstoffwasserstoffsäure entsteht das dunkelbraunrote Azid **10**. Es ist im IR-Spektrum (KBr) durch die Azid-Bande bei 2083 und ähnlich wie **4** durch eine scharfe CO-Bande bei 1736 und eine aufgespaltene CO-Bande mit Spitzen bei 1644 und 1639/cm charakterisiert; außer der Phenylabsorption bei 3030/cm sind keine Banden um 3333/cm aufzufinden. Zur Struktursicherung wurde **10** durch katalytische Hydrierung in das dunkelblaue Imid **11** und mit Triphenylphosphin in das schwarzblaue Triphenylphosphinimin **12** übergeführt; Die Konstitution von **11** wurde durch saure Hydrolyse zu **5** und IR-Spektrum (KBr, Imin-Bande bei 3378, für die cyclische Harnstoff-Gruppe charakteristische breite Bande bei

^{*)} Wegen der schlechten Löslichkeit von **5** konnte in CCl₄ kein Lösungsmittelspektrum aufgenommen werden.

3278 – 2597 mit ausgeprägten Absorptionen bei 3165, 3076 und einer Schulter bei 2739 sowie CO-Banden bei 1695 und 1645/cm) begründet. **12** besitzt im IR-Spektrum (KBr) zwei Carbonylbanden an gleicher Stelle wie **11**, jedoch außer der Phenylabsorption bei 3030/cm keine Bande um 3333/cm (siehe Tab. 1).



6. Durch katalytische Hydrierung wird **4** in das 5-Hydroxy-Derivat **13a** übergeführt. Dessen Struktur wurde folgendermaßen begründet:

1. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine scharfe OH-Bande bei 3413 und ähnlich wie **6** und **11** eine breite Bande zwischen 3257–2652 mit ausgeprägten Absorptionen bei 3105, 2985 und 2739 sowie nur eine CO-Bande bei 1695/cm an gleicher Stelle wie **6** (siehe Tab. 1).

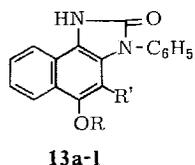
2. Das NMR-Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) enthält außer zwei aromatischen Multipletts um τ 2.58 und 1.92 ein OH- und ein NH-Singulett bei 0.62 bzw. -1.72 , die nach Deuterierung verschwunden sind. Ihre respektive Zuordnung erfolgte durch Äthylierung, Carbamoylierung mit Phenylisocyanat und Acetylierung der OH-Gruppe, wobei die Derivate **13g–i** gewonnen wurden: diese zeigen im NMR-Spektrum drei aromatische Multipletts an nahezu gleicher Stelle wie **4** im Flächenverhältnis 2 : 2 : 5 (**13g, i**) bzw. 2 : 2 : 10 (**13h**) und ein NH-Singulett bei $\tau -2.14$, **g** außerdem ein Äthyltriplett und -quartett bei 8.60 bzw. 5.98, **h** ein zweites NH-Proton bei -0.36 und **i** ein CH_3 -Singulett bei 7.56, jedoch kein Signal um 0.62.

13a kristallisiert aus den meisten organischen Lösungsmitteln mit einem Molekül Solvens, das in der Hitze oder bereits beim Auswaschen mit Äther wieder abgespalten wird; die gebildeten Addukte **13b–f** zeigen im NMR-Spektrum die gleichen Signale wie **13a** und außerdem die Signale des Lösungsmittels im molaren Verhältnis 1 : 1 und sind wahrscheinlich Clathrate (siehe Tab. 2). Die Bildung von **13a** aus **4** erfolgt auch bei der Reduktion mit Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat in methanolischer Lösung. Konzentriertes Hydrazinhydrat führt über das Hydrazin-Derivat⁶⁾ zum chlorfreien **13j**; dieses enthält im NMR-Spektrum ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) außer dem NH- und OH-Singulett und zwei aromatischen Multipletts bei $\tau -1.34, 0.54, 2.48$ und 2.06 noch ein CH-

⁶⁾ Vergleiche A. Albert und G. Catterall, J. chem. Soc. [London] C 1967, 1533.

Singulett bei 3.32. Ähnlich wie **13a** bildet **13j** mit organischen Lösungsmitteln Einschlußverbindungen **13k, l** im Verhältnis 1 : 1, die im NMR-Spektrum zusätzlich zu den Signalen von **13j** noch die des Lösungsmittels aufweisen (siehe Tab. 2).

	R	R'	Solv.
13a	H	Cl	—
b	H	Cl	Dioxan
c	H	Cl	Methanol
d	H	Cl	Äthanol
e	H	Cl	Essigsäure
f	H	Cl	Dimethylformamid
g	C ₂ H ₅	Cl	—
h	CONHC ₆ H ₅	Cl	—
i	COCH ₃	Cl	—
j	H	H	—
k	H	H	Methanol
l	H	H	Dimethylformamid



· 1 Mol. Solv.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten IR-Daten von **4** und seinen Derivaten. Tab. 2 enthält die NMR-Signale von **13a-l**.

Tab. 1. Die wichtigsten IR-Daten (in cm⁻¹, gemessen in KBr) von **4** und seinen Derivaten

Ver- bindung	CO	OH	>NH	=NH	N ₃
4	1736, 1672 } ^{a)} 1653 }				
5	1727, 1669	3257—2584			
6	1695		3226—2631 (3030, 2967, 2770) ^{b)}		
10	1736, 1645 } ^{a)} 1639 }				2083
11	1695, 1645		3278—2597 (3165, 3076, 2739) ^{c)} ^{b)}	3378	
12	1695, 1645				
13a	1695	3413	3257—2652 (3105, 2985, 2739) ^{b)}		
13g	1695		wie 13a		
13h	1695, 1724		wie 13a , 3246		
13i	1695, 1754		wie 13a		
13j	1667 } ^{a)} 1653 }	3448—2500			

a) Spitzen einer aufgespaltenen Bande. b) Durchlässigkeitsminima. c) Schulter.

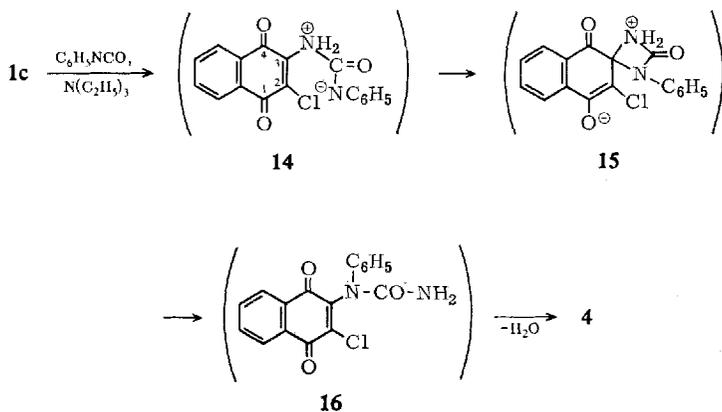
Die „anomale“ Bildung von **4** aus **1c** und Phenylisocyanat läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß im Primäraddukt **14** der Ring-Kohlenstoff-3 durch das benachbarte Chlor in seiner Elektrophilie so gesteigert ist, daß der Angriff des Isocyanat-N an diesem Kohlenstoff und nicht an einem der NH₂-Protonen erfolgt: es entsteht ein

Tab. 2. NMR-Daten (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, Tetramethylsilan innerer Standard) von **13a**–**l** (τ -Werte, in Klammern Kopplungskonstanten und Multiplizitäten)^{a)}

Verbindung	NH (s)	OH (s)	CH ₃	CH ₂	CH (s)	aromatisch (m)
13a	−1.72 ^{b)}	0.62				1.92; 2.58
b	−1.68	0.64		6.46 (s)		1.92; 2.56
c	−1.72	0.64; 6.20 ^{b)}				1.88; 2.60
d	−1.76	0.64; 6.10 ^{b)}	8.94 (t)	6.56 (q)		
e	−1.76	0.62	8.12 (s)			1.86; 2.54
f	−1.72	0.64 ^{b)}	7.20 (8; d)		2.08	1.88; 2.56
g	−2.14		8.60 (t)	5.98 (q)		1.94; 2.76
h	−2.14; −0.36					1.80; 2.24; 2.56
i	−2.14		7.56 (s)			1.80; 2.24; 2.56
j	−1.34	0.54			3.32	2.06; 2.48
k	−1.44	0.32; 3.46 ^{b)}	6.60 (s)		3.25	2.96–1.74
l	−1.52	0.28	7.26 (8; d)		2.06; 3.22	1.88; 2.44

a) s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipl. b) Breit.

Übergangskomplex **15**, der sich durch Ringerweiterung und Wasserabspaltung zu **4** stabilisiert, möglicherweise — aber nicht unbedingt — über den offenkettigen Harnstoff **16** als Zwischenstufe.



Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Eistert und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel. Herrn Prof. Dr. H. Dannenberg (München) sind wir für ein Massenspektrum, Herrn Dr. H. Würstlin (BASF) für die Messung eines Dipolmoments zu Dank verpflichtet. Den Herren Dr. H. Hahn und J. Müller danken wir für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren, Fräulein R. Zander für Alkoxybestimmungen und den Herren Dipl.-Chem. K. Schäfer und Dipl.-Chem. G. Humme für die Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen erfolgten nach *Walisch*⁷⁾. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Gerät IR-4, die NMR-Spektren mit einem Gerät Varian A 60 aufgenommen.

2-[3-Methyl-ureido]-naphthochinon-(1.4) (**1b**): 500 mg *2-Amino-naphthochinon-(1.4)* (**1a**) wurden mit 2.0 g *Methylisocyanat* und 0.5 ccm *Triäthylamin* 1 Tag gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther verrieben, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 660 mg (quantitat.), gelbe Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Essigsäure, dann aus Methanol bei 234° schmolzen.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$ (230.2) Ber. C 62.60 H 4.38 N 12.17 Gef. C 62.3 H 4.25 N 11.8

4-Chlor-2.5-dioxo-3-phenyl-3.5-dihydro-2H-naphth[1.2-d]imidazol (**4**): In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben wurde die Mischung von 10.0 g *2-Chlor-3-amino-naphthochinon-(1.4)* (**1c**) und 30.0 g *Phenylisocyanat* mit 10 ccm trockenem *Triäthylamin* gerührt. Die Reaktion setzte nach 15 Min. unter Erwärmung und Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags ein. Nach dem Abklingen wurden auf einmal 100 ccm Methanol zugegeben: es erfolgte momentanes Sieden und Abscheidung eines roten Kristallbreis, der noch 30 Min. weitergerührt und dann abgesaugt wurde. Das Rohprodukt wurde 3–4 mal mit je 70 ccm Methanol aufgeköcht und heiß abgesaugt, bis im Filtrat keine farblosen Nebenprodukte des Isocyanats mehr ausfielen. Ausb. 9.4–10.2 g (63–67%) rote Kristalle, Schmp. 255°.

$C_{17}H_9ClN_2O_2$ (308.6) Ber. C 66.28 H 2.95 Cl 11.5 N 9.10

Gef. C 66.2 H 2.86 Cl 11.3 N 8.8

Mol.-Gew. 313 (osmometr. in $CHCl_3$)

308 (massenspektrometr.)

2.4.5-Trioxo-3-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1H-naphth[1.2-d]imidazol (**5**): 1.0 g **4** wurde mit 7 ccm 80proz. *Perchlorsäure* zum Sieden erhitzt, die heiße, dunkelviolette Lösung durch Glaswolle filtriert und mit 100 ccm Wasser versetzt: Nach 1 Stde. wurde der gebildete Niederschlag von 0.82 g (88%) **5** abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und zur Analyse aus Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. 325°.

$C_{17}H_{10}N_2O_3$ (290.3) Ber. C 70.34 H 3.47 N 9.65 Gef. C 69.8 H 3.44 N 9.7

5 ist in Methanol, Benzol, Chloroform und Dimethylformamid mit lila bis violetter Farbe mäßig löslich. In Natronlauge löst es sich tintenblau; die Farbe schlägt beim Ansäuern nach Karminrot um.

Chinoxalin 6: Die Mischung von 1.28 g **5** und 0.48 g *o-Phenylendiamin* wurde mit 30 ccm *Eisessig* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der gebildete Niederschlag heiß abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.01 g (63%) orangefarbene Kristalle, die bis 365° nicht schmolzen. Zur Analyse wurde aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert und zuerst mit Äther, dann mit Chloroform gewaschen.

$C_{23}H_{14}N_4O$ (362.4) Ber. C 76.23 H 3.89 N 15.46 Gef. C 75.6 H 3.75 N 15.0

6 ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, gut jedoch in Ameisensäure mit roter Farbe löslich.

Hydrolytischer Abbau von 5 zu 2-Hydroxy-3-anilino-naphthochinon-(1.4) (**7**): Eine Probe **5** wurde mit 10proz. *Natronlauge* 1.5 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung mit *Salzsäure* fielen dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 211° aus, IR-identisch mit authent. **7**⁸⁾.

⁷⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁸⁾ A. Plagemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 895 (1883).

Hydrolytischer Abbau von 4 zu 2-Chlor-3-hydroxy-naphthochinon-(1.4) (9): Die Suspension von 5.0 g **4** in 60 ccm 10proz. Kalilauge wurde 2 Stdn. gekocht. Nach Erkalten schieden sich 3.1 g (78%) rotbraune Kristalle des Kaliumsalzes von **9** aus, die abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurden. Zu der Suspension von 2.8 g dieses Salzes wurden 20 ccm halbkonz. Salzsäure gegeben: es schieden sich 2.0 g (77%) Kristalle von **9** ab; nach Waschen mit Wasser aus Essigsäure Schmp. 223°, auf Grund des IR-Spektrums identisch mit authent. 9⁹⁾.

4-Azido-2.5-dioxo-3-phenyl-3.5-dihydro-2H-naphth[1.2-d]imidazol (10): Die Mischung von 2.0 g **4** und der Lösung von 2.0 g Natriumazid in 10 ccm Wasser wurde vorsichtig mit 1/2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Stdn. gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, erst mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit wenig Methanol und schließlich mit Äther gewaschen. Ausb. 1.99 g (97%) dunkelbraunrote Kristalle mit bläulichem Schimmer, die bei 150–160° unter Entwicklung grüner Dämpfe verpuffen. Für die Analyse wurde eine Probe aus Dioxan umkristallisiert.

C₁₇H₉N₅O₂ (315.3) Ber. C 64.75 H 2.88 N 22.22 Gef. C 65.0 H 2.90 N 21.2

2.5-Dioxo-4-imino-3-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1H-naphth[1.2-d]imidazol(11): 400 mg **10** wurden in 10 ccm Dioxan mit 200 mg Pd (10proz.) auf Aktivkohle bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die gelbe Lösung 2 Tage sich selbst überlassen, wobei sie sich dunkelblau färbte, und 120 mg (32%) indigoblaue Kristalle mit roter Oberflächenfarbe ausgeschieden wurden. Schmp. 288° (aus Dioxan unter Zusatz von wenig Dimethylformamid).

C₁₇H₁₁N₃O₂ (289.3) Ber. C 70.58 H 3.83 N 14.53 Gef. C 70.0 H 3.86 N 13.9

Hydrolyse: Die Suspension von **11** in Äthanol wurde mit verd. Salzsäure 30 Min. unter Rühren gekocht. Nach Erkalten wurde der weinrote Niederschlag abgesaugt und mit Methanol sowie Äther gewaschen. Das Produkt war IR-identisch mit dem oben beschriebenen **5**.

4-Triphenylphosphoranylidenamino-2.5-dioxo-3-phenyl-3.5-dihydro-2H-naphth[1.2-d]imidazol (12): 200 mg **10** wurden mit der Lösung von 190 mg Triphenylphosphin in 3 ccm Benzol 2–3 Min. erhitzt, wobei **10** sich unter heftiger Stickstoffentwicklung mit tintenblauer Farbe auflöste. Die heiße Lösung wurde unter Rühren in 30 ccm Petroläther filtriert: es fielen feine, schwarzblau glänzende Kristalle aus, die durch dreimaliges Auskochen mit Äther, in dem **12** unlöslich ist, gereinigt wurden. Ausb. 310 mg (89%), die ab 265° unscharf schmolzen.

C₃₅H₂₄N₃O₂P (549.6) Ber. C 76.49 H 4.40 N 7.65

Gef. C 76.9 H 4.47 N 6.75 Mol.-Gew. 551 (osmometr. in CHCl₃)

4-Chlor-5-hydroxy-2-oxo-3-phenyl-2.3-dihydro-1H-naphth[1.2-d]imidazol (13a) und Clathrate (13b–f)

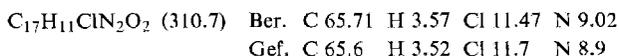
1. *Katalytische Hydrierung von 4 zu 13b (=13a·Dioxan)*: 4.0 g **4** wurden in die mit Wasserstoff gesättigte Suspension von 300 mg Pd (10proz.) auf A-Kohle in 40 ccm Dioxan eingetragen und 1 Stde. bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert, bis sich anstelle der roten Kristalle von **4** farblose Kristalle ausgeschieden hatten. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 30 ccm Dioxan und etwas Aktivkohle aufgeköcht und heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich 3.52 g (77%) schwach rosafarbene Kristalle von **13b** aus, die nach Absaugen und Auswaschen mit wenig kaltem Dioxan bei 210° schmolzen.

C₁₇H₁₁ClN₂O₂·C₄H₈O₂ (398.9) Ber. C 63.24 H 4.80 Cl 8.89 N 7.02

Gef. C 63.0 H 4.74 Cl 9.0 N 6.7

⁹⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **149**, 13 (1869). Hier wird der Schmp. 215° angegeben.

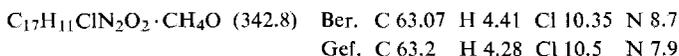
13a: 500 mg **13b** wurden mit 6 ccm Essigester gerührt, wobei Auflösung und Ausscheidung eines neuen Kristallniederschlags erfolgte. Die Suspension wurde kurz aufgeköcht und nach Erkalten abgesaugt: Ausb. 300 mg (82%) vom Schmp. 213°.



13a entsteht auch beim Auswaschen von **13b** mit Äther oder 6stdg. Erhitzen bei 60°/0.1 Torr.

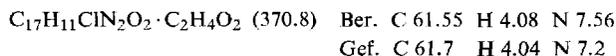
2. Reduktion von **4** zu **13c** (= **13a** · Methanol)

a) 500 mg **4** wurden mit 5 ccm *Phenylhydrazin* versetzt; die Reaktion setzte momentan unter Wärmeentwicklung ein. Nach 12stdg. Rühren wurde mit *Methanol* verdünnt, 2–3 Stdn. stehengelassen und abgesaugt: Ausb. 200 mg **13c** (36%), aus *Methanol* Schmp. 208° unter Schwarzfärbung.

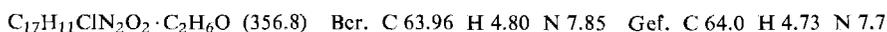


b) Zur Suspension von 1.0 g **4** in 5 ccm *Methanol* wurden 0.4 ccm 93proz. *Hydrazinhydrat* getropft. Unter Wärmeentwicklung schieden sich 1.1 g **13c** (quantitat.) aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus *Methanol* umkristallisiert wurden. Das NMR-Spektrum stimmte überein mit dem Produkt nach a)¹⁰.

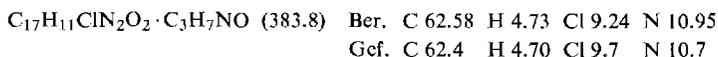
13e (= **13a** · Essigsäure): In die Suspension von 500 mg **4** in 6 ccm Äther wurden 0.4 ccm 93proz. *Hydrazinhydrat* getropft. In heftiger Reaktion bildete sich ein neuer Kristallniederschlag. Am nächsten Tag wurden 500 mg (nahezu quantitativ) rohes **13a** abgesaugt, die mit Wasser gewaschen und mit *Eisessig* gekocht wurden; nach Erkalten feine Nadeln von **13e** vom Schmp. unscharf um 210°.



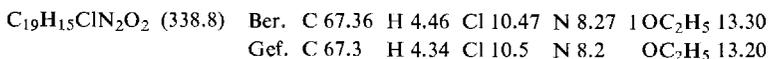
Weitere Clathrate durch Umkristallisation: **13d** (= **13a** · Äthanol): Aus der bei Raumtemp. hergestellten Lösung von 100 mg **13b** in 4 ccm *Äthanol* kristallisierten bei freiwilligem Verdunsten auf das halbe Vol. 60 mg **13d** (67%) vom Schmp. 215°.



13f (= **13a** · Dimethylformamid) kristallisierte aus den in der Hitze hergestellten Lösungen von **13a**–**e** in *Dimethylformamid*. Schmp. 180° (Zers.).



4-Chlor-5-äthoxy-2-oxo-3-phenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-d]imidazol (**13g**): Die Suspension von 500 mg **13b** in 5 ccm Äthanol wurde mit einer ätherischen *Diazoäthan*-Lösung aus 2 g *Nitrosoäthylharnstoff*¹¹⁾ versetzt, wobei **13b** unter Stickstoffentwicklung in Lösung ging. Nach Einengen i. Vak. auf 2–3 ccm kristallisierten 210 mg **13g** (50%), Schmp. 274° (aus Dioxan).



4-Chlor-5-phenylcarbamoxyloxy-2-oxo-3-phenyl-2,3-dihydro-1H-naphth[1,2-d]imidazol (**13h**): Zur Suspension von 300 mg **13b** in 4 ccm Äther wurden unter Rühren 0.3 ccm *Phenyliso-*

¹⁰⁾ Das IR-Spektrum (KBr) konnte nicht zur Identifizierung verwendet werden, da diese Clathrate bei der Herstellung des Präflings einen großen Teil des eingeschlossenen Lösungsmittels verlieren.

¹¹⁾ F. Arndt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 165 (1943).

cyanat und 5 Tropfen *Triäthylamin* gegeben: das Gemisch erstarrte sofort zu einem Kristallkuchen, der mit Äther verrieben, abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurde. Ausb. 320 mg **13h** (quantitat.). Für die Analyse wurde in wenig Dimethylformamid kalt gelöst und mit viel Methanol ausgefällt, Schmp. 291°.

$C_{24}H_{16}ClN_3O_3$ (429.8) Ber. C 67.06 H 3.75 Cl 8.25 N 9.78
Gef. C 67.1 H 3.72 Cl 8.5 N 9.8

4-Chlor-5-acetoxy-2-oxo-3-phenyl-2.3-dihydro-1H-naphth[1.2-d]imidazol (13j): 400 mg **13b** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierten nach Erkalten 60 mg (17%) vom Schmp. 322°.

$C_{19}H_{13}ClN_2O_3$ (352.8) Ber. C 64.69 H 3.71 Cl 10.05 N 7.94
Gef. C 64.7 H 3.69 Cl 10.1 N 7.5

5-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-2.3-dihydro-1H-naphth[1.2-d]imidazol (13j): Zu 1.0 g **4** wurden 10 ccm 93proz. *Hydrazinhydrat* anfangs tropfenweise, nach Abklingen der heftigen Gasentwicklung schneller unter Rühren zugegeben, wobei die rote Farbe von **4** sich nach Grüngelb aufhellte. Nach 18stdg. Weiterrühren wurde das rohe Hydrazinderivat scharf abgesaugt und 1 Stde. auf einem Uhrglas an der Luft stengelassen, wobei es unter Selbsterwärmung und Stickstoffabspaltung in **13j** überging. Ausb. 780 mg (87%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig nahezu farblose Kristalle, die bis 300° nicht schmolzen.

$C_{17}H_{12}N_2O_2$ (276.3) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14 Gef. C 73.6 H 4.27 N 10.1

Clathrate: 13k (= **13j**·Methanol) kristallisierte aus einer heiß gesättigten Lösung von **13j** in *Methanol* nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur. Derbe, oft hellrosa gefärbte Kristalle, die bis 300° nicht schmelzen.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot CH_4O$ (308.3) Ber. C 70.11 H 5.23 N 9.09 Gef. C 70.5 H 5.08 N 9.1

13l (= **13j**·Dimethylformamid) kristallisierte aus einer heiß gesättigten Lösung von **13j** in *Dimethylformamid* nach Erkalten. Farblose Blättchen, die bis 300° nicht schmelzen.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot C_3H_7NO$ (349.4) Ber. C 68.75 H 5.48 N 12.03 Gef. C 68.4 H 5.44 N 12.0

[158/70]