

Die Photolyse von 2-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-1(2H)-on und 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-2(1H)-on¹⁾ Ein Beitrag zum Oxiren-Problem

Klaus-Peter Zeller

Institut für Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 7. April 1975

Die Synthese von 2-Diazo[1-¹³C]naphthalin-1(2H)-on (**10**) und 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-2(1H)-on (**16**) beginnend mit Ba¹³CO₃ wird beschrieben. Die Photolyse von **10** in Dioxan/Wasser (10:1) führt zu [Carboxy-¹³C]Inden-1-carbonsäure (**19**). Entsprechend ergibt **16** [1-¹³C]Inden-1-carbonsäure (**23**). Das Ausbleiben einer Isotopenverteilung schließt eine Oxiren-Beteiligung bei der Photolyse von 2- bzw. 1-Diazonaphthalin-1(2H)- bzw. -2(1H)-on aus.

The Photolysis of 2-Diazo-[1-¹³C]naphthalen-1(2H)-one and 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalen-2(1H)-one¹⁾ A Contribution to the Oxirene Problem

The synthesis of 2-diazo-[1-¹³C]naphthalen-1(2H)-one (**10**) and 1-diazo-[1-¹³C]naphthalen-2(1H)-one (**16**) starting from Ba¹³CO₃ is reported. The photolysis of **10** in dioxan/water (10:1) leads to [carboxy-¹³C]indene-1-carboxylic acid (**19**). Correspondingly **16** yields [1-¹³C]indene-1-carboxylic acid (**23**). The absence of any isotope scrambling excludes an oxirene participation in the photolysis of 2- or 1-diazonaphthalen-1(2H)- or -2(1H)-one.

Die Umwandlung von α -Oxocarbenen (**2**) in Ketene (**3**) ist die Schlüsselreaktion in der Wolff-Umlagerung von α -Diazoketonen (**1**)²⁾. Die Beteiligung der α -Oxocarbene am Reaktionsablauf folgt aus Carbenabfangreaktionen²⁾, 1,3-dipolaren Cycloadditionen^{2,3)} und der jüngst gelungenen Bildung von (Benzoylcarben)dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan bei der Photolyse von Azibenzil (**1**, R¹ = R² = C₆H₅) in Gegenwart von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan⁴⁾.

In den letzten Jahren ist in mehreren Arbeitskreisen⁵⁾ das Auftreten der potentiell antiaromatischen Oxirene **4**⁶⁾ als weitere Zwischenstufe bei der Photolyse von α -Diazoketonen bewiesen worden. Ihre Bildung wird am einfachsten durch Valenzisomerisierung der α -Oxocarbene erklärt.

In dieser Arbeit wird mit Hilfe von 2- bzw. 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-1(2H)- bzw. -2(1H)-on (**10** bzw. **16**) die mögliche Beteiligung von Oxirenen bei der Photolyse von *o*-Chinondiaziden überprüft.

¹⁾ Auszugsweise als vorläufige Mitteil. erschienen: K.-P. Zeller, J. C. S. Chem. Commun. **1975**, 317.

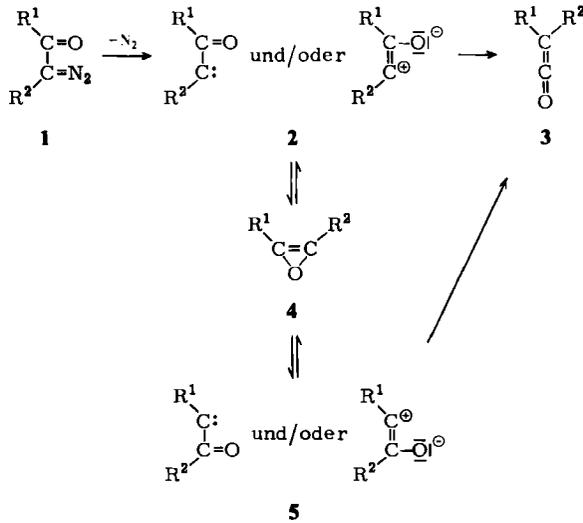
²⁾ Zusammenfassung: H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **87**, 52 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 32 (1975).

³⁾ R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Sturm, Angew. Chem. **73**, 368 (1961).

⁴⁾ A. Herrmann, Chem. Ber. **108**, 486 (1975).

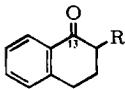
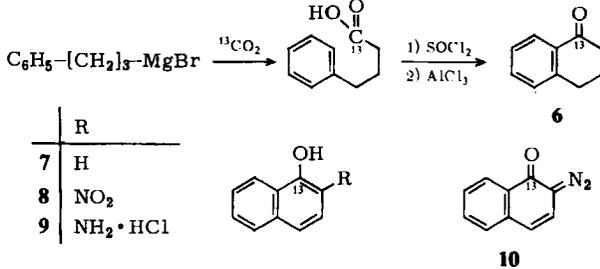
⁵⁾ Literaturzusammenstellung siehe Lit. ²⁾.

⁶⁾ M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 688.

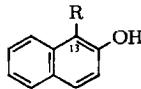


Synthese von 2- bzw. 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-1(2H)- bzw. -2(1H)-on (10 bzw. 16)

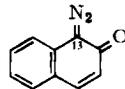
Die Synthese der beiden isomeren ¹³C-markierten *o*-Chinondiazide **10** und **16** verläuft über [1-¹³C]-Tetralon (**6**), das durch Carboxylierung von 3-Phenylpropylmagnesiumbromid mit ¹³C-Kohlendioxid (aus Ba¹³CO₃) und anschließender intramolekularer Friedel-Crafts-Acylierung⁷⁾ leicht zugänglich ist.



11: R = Br
12: R = OAc



13: R = H
14: R = N=N-C₆H₄SO₃Na-(*p*)
15: R = NH₂·HCl



16

Zur Synthese von **10** wird **6** zunächst zum α -Naphthol **7** dehydriert. Am geeignetsten erwies sich in Vorversuchen die katalytische Dehydrierung mit 10% Pd auf Asbest bei einer Badtemperatur von 200°C in Gegenwart von Cumol als Verdünnungsmittel. Schon

⁷⁾ E. L. Martin und L. F. Fieser, Organic Synth., Coll. Vol. II, 569 (1948).

bei ca. 20°C höherer Temperatur verläuft die Dehydrierung überwiegend unter Verlust der Sauerstoff-Funktion zum Naphthalin⁸⁾. Im nächsten Schritt wird mit Diacetylorthosalpetersäure eine selektive Nitrierung der β -Stellung vorgenommen⁹⁾. Das entstandene **8** gibt mit Natriumdithionit im alkalischen Medium 2-Amino-[1-¹³C]-1-naphthol (**9**), das als Hydrochlorid isoliert wird¹⁰⁾. Die Diazotierung von *o*-Aminonaphtholen läßt sich nach den üblichen Verfahren nicht durchführen, da durch salpetrige Säure die entsprechenden *o*-Naphthochinone gebildet werden¹¹⁾. Die Diazotierungsreaktion verläuft jedoch glatt, wenn das Hydrochlorid in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen mit Natriumnitrit ohne weiteren Säurezusatz umgesetzt wird¹²⁾.

10 kann so in hoher Reinheit mit einer Gesamtausbeute von 8–9% (bezogen auf eingesetztes Ba¹³CO₃) erhalten werden.

Der massenspektrometrisch¹³⁾ bestimmte ¹³C-Anreicherungsgrad in der 1-Stellung von **10** beträgt 59.0 ± 1.0%. Im IR-Spektrum (in KBr) von **10** erscheint die Doppelbande bei 2150 und 2120 cm⁻¹ (NN-Streckschwingung) der unmarkierten Verbindung praktisch unverändert. Dies gilt auch für die Bande bei 1610 cm⁻¹, während neben der Absorption bei 1570 cm⁻¹ in der ¹³C-angereicherten Verbindung eine Bande bei 1540 cm⁻¹ auftritt. Daraus folgt, daß es sich hierbei wahrscheinlich um die CO-Streckschwingungen handelt¹⁴⁾.

Zur Darstellung des isomeren 1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-2(1*H*)-ons (**16**) muß das markierte α -Tetralon **6** in [1-¹³C]-2-Naphthol (**13**) übergeführt werden. Hierzu wird über das Bromketon **11** zunächst das 2-Acetyoxytetralon **12** hergestellt, das in einer eigenartigen Reaktion mit Mineralsäuren das gewünschte β -Naphthol **13** bildet¹⁵⁾. Als Nebenprodukt wird säulenchromatographisch leicht abtrennbares 1-Naphthol erhalten. Die Einführung der Stickstoff-Funktion in die ¹³C-markierte 1-Stellung gelingt durch elektrophile Substitution mit diazotierter Sulfanilsäure¹⁶⁾. Der gebildete Azofarbstoff **14** wird in situ mit Natriumdithionit reduziert und das entstandene Amin als Hydrochlorid **15** isoliert. Dieses kann dann analog zu **9** mit Natriumnitrit in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen diazotiert werden¹²⁾.

Auf der Stufe des 2-Naphthols **13** wurde mit unmarkierter Verbindung von ca. 60% Isotopenanreicherung auf 40% verdünnt¹⁷⁾. Das IR-Spektrum von **16** unterscheidet sich weder im Bereich der NN-Streckschwingung (2110 und 2180 cm⁻¹) noch in den Absorptionsbanden bei 1570, 1600 und 1620 cm⁻¹ wesentlich von der unmarkierten Verbindung.

⁸⁾ Vgl. hierzu: R. P. Linstead und K. O. A. Michaelis, J. Chem. Soc. 1940, 1134.

⁹⁾ H. H. Hodgson und E. W. Smith, J. Chem. Soc. 1935, 671.

¹⁰⁾ R. D. Desai, R. I. Hunter und P. K. Khalidi, J. Chem. Soc. 1938, 321.

¹¹⁾ R. Pütter, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 51, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

¹²⁾ P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 8, 646 (1908).

¹³⁾ Diskussion der elektronenstoß-induzierten Fragmentierung: K.-P. Zeller, Org. Mass Spectrom. 10, 317 (1975).

¹⁴⁾ Früher war die 1610 cm⁻¹-Bande der CO-Streckschwingung zugeordnet worden: R. J. W. Le Fèvre, J. B. Sousa und R. L. Werner, J. Chem. Soc. 1954, 4686.

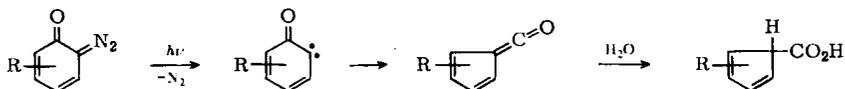
¹⁵⁾ F. Straus, O. Bernouilly und P. Mautner, Liebigs Ann. Chem. 444, 165 (1925).

¹⁶⁾ L. F. Fieser, Organic Synth., Coll. Vol. II, 35 (1948).

¹⁷⁾ Wegen eines Glasbruchs auf der Stufe **12** → **13** konnte die in Kontrollexperimenten mit unmarkiertem Ausgangsprodukt erzielte gute Ausbeute bei der ¹³C-angereicherten Verbindung nicht erreicht werden.

Photolyse

Zur Photolyse von *o*-Chinondiaziden existiert eine umfangreiche Literatur¹⁸⁾. Wie offenkettige α -Diazoketone erleiden auch *o*-Chinondiazide eine Wolff-Umlagerung (S_{is}-Reaktion), die hier unter Ringverengung in die Cyclopentadien-Reihe führt. Das Auftreten der Keten-Zwischenstufe läßt sich blitzlicht-spektroskopisch beweisen¹⁹⁾.



Um Kupplungsreaktionen der CH-aciden Cyclopentadiencarbonsäuren mit noch nicht umgesetztem *o*-Chinondiazid zu vermeiden, wird die Photolyse in der Regel im sauren Medium vorgenommen¹⁸⁾. Da hierbei jedoch durch Protonierungsgleichgewichte der *o*-Chinondiazide die Verhältnisse zusätzlich kompliziert werden²⁰⁾, wird in der vorliegenden Untersuchung zur Unterdrückung der Kupplungsreaktion in großer Verdünnung, dafür aber säurefrei gearbeitet.

5×10^{-3} M Lösungen von **10** bzw. **16** in Dioxan/Wasser (10:1) werden mit Pyrex-gefiltertem Licht ($\lambda > 290$ nm) einer Hanovia-450-Watt-Mitteldrucklampe und im Fall von **10** zusätzlich mit der 254-nm-Emission einer Quecksilber-Niederdruck-Dampflampe photolysiert. Die Isotopenverteilung in der aus **10** bzw. **16** gebildeten Inden-1-carbonsäure läßt sich durch ¹³C-NMR-Spektroskopie oder thermischen Abbau zu Inden und Kohlendioxid, gefolgt von einer massenspektrometrischen Bestimmung des ¹³C-Gehalts in den Abbauprodukten, ermitteln.

Wie später im Formelschema erläutert wird, muß die ¹³C-Anreicherung in der aus **10** gebildeten Inden-1-carbonsäure bei Abwesenheit einer Oxiren-Beteiligung ganz in die Carboxy-Gruppe (19) eingehen. Entsprechend gelangt die Markierung in **16** in die 1-Position des Indengerüsts (23). Wird jedoch eine Oxiren-Zwischenstufe **20** durchlaufen, so ist in beiden Fällen die Markierung über die Carboxy-Gruppe und das C-Atom 1 verteilt.

Das mit dem natürlichen ¹³C-Gehalt gemessene PFT-¹³C-NMR-Spektrum der Inden-1-carbonsäure enthält Signale bei folgenden ppm-Werten (Tiefeld, bezogen auf TMS in CDCl₃): 38.8 (C-1), 122.7, 124.0, 126.0, 126.9, 135.0, 140.5, 143.5, 147.3 (aromatische und olefinische C-Atome), 169.5 (Carboxy-Gruppe).

Die ¹³C-NMR-Spektren der angereicherten Inden-1-carbonsäuren zeigen, daß die Photolyse von **10** ganz überwiegend, wenn nicht ausschließlich [*Carboxy*-¹³C]Inden-1-carbonsäure (**19**) liefert, während **16** [1-¹³C]Inden-1-carbonsäure (**23**) ergibt. Da die Peakintensitäten der ¹³C-NMR-Spektren den ¹³C-Gehalt nicht sehr genau wiedergeben können, besitzt dieses Ergebnis mehr qualitativen Charakter.

Durch thermischen Abbau der in beiden Fällen erhaltenen Carbonsäuren zu Inden und Kohlendioxid und massenspektrometrische Ermittlung der ¹³C-Anreicherung in den

¹⁸⁾ O. S_{is}, Liebigs Ann. Chem. **556**, 65, 85 (1944); **557**, 237 (1947); **579**, 133 (1953); O. S_{is}, M. Glos, K. Möller und H.-D. Eberhardt, ebenda **583**, 150 (1953); O. S_{is} und K. Möller, ebenda **593**, 91 (1955); vgl. auch Lit. ²⁾.

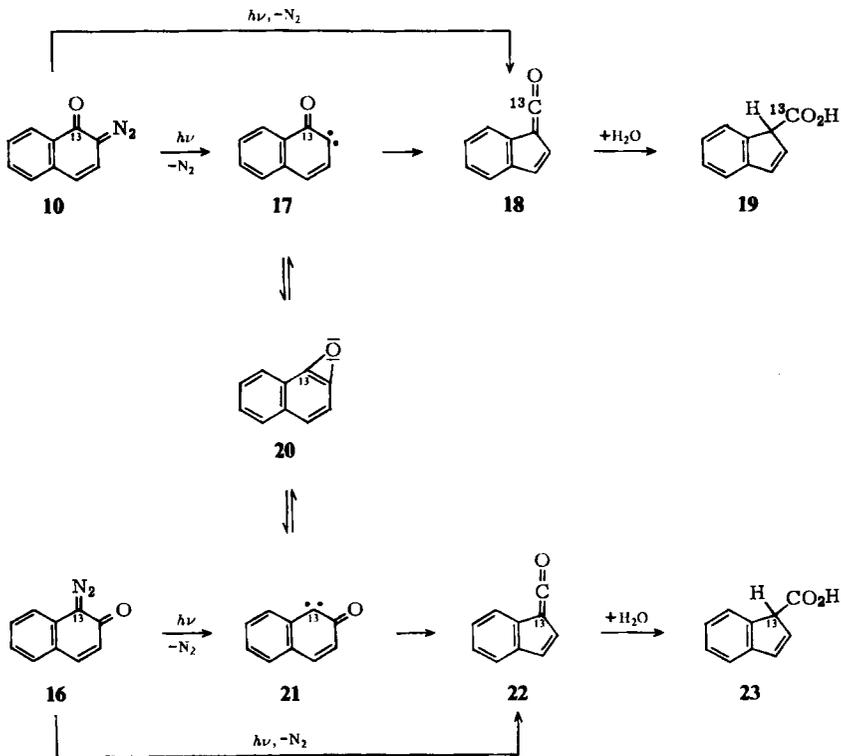
¹⁹⁾ K. Nakamura, S. Udagawa und K. Honda, Chem. Lett. **1972**, 763.

²⁰⁾ Z. Tamura, M. Watanabe, K. Iwasaki und Y. Kasuya, Yakugaku Zasshi **84**, 967 (1964) [C. A. **62**, 3904b (1965)].

Abbauprodukten ergibt sich jedoch mit einer Fehlergrenze unter 1%, daß aus dem *o*-Naphthochinondiazid **10** nur **19** und aus **16** nur **23** entsteht. Eine Verteilung der Markierung bei der Photolyse findet also nicht statt.

Diskussion

Das Ausbleiben einer Isotopenverteilung bei der Photolyse der beiden ^{13}C -markierten *o*-Naphthochinondiazide **10** und **16** schließt eine intermediäre Oxiren-Bildung aus, denn diese sollte über ein α -Oxocarben-Oxiren-Gleichgewicht ($17 \rightleftharpoons 20 \rightleftharpoons 21$) eine Verteilung der Markierung nach sich ziehen (Schema). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Photolyse von etwa 10 bisher untersuchten offenkettigen α -Diazocarbonyl-Verbindungen²⁾. Lediglich beim α -Diazohomoadamantanon konnte ebenfalls keine Oxiren-Bildung nachgewiesen werden²¹⁾.

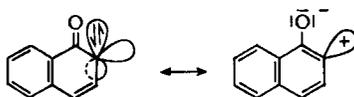


Da beide möglichen Zugänge zum potentiellen α -Oxocarben-Oxiren-Gleichgewicht – nämlich $10 \rightarrow 17 \rightarrow 20$ und $16 \rightarrow 21 \rightarrow 20$ – experimentell erprobt wurden, scheidet die Interpretation¹⁾, daß zwar Naphtho[*a*]oxiren (**20**) entsteht, sich jedoch ausschließlich zu *einem* der beiden isomeren α -Oxocarbene öffnet, aus. Übrig bleiben zwei Deutungen, zwischen denen vorläufig keine experimentelle Entscheidung getroffen werden kann:

²¹⁾ Z. Majerski und C. S. Redvanly, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 694.

(1) Die Photolyse der *o*-Chinondiazide liefert zwar α -Oxocarbene (z. B. **17**, **21**) als Primärfragmente, diese zeigen jedoch im weiteren Reaktionsverlauf lediglich eine Umlagerung in Ketene (z. B. **18**, **22**) und keinen Ringschluß zu aromatisch kondensierten Oxirenen (z. B. **20**).

Für Naphtho[*a*]oxiren läßt sich verglichen mit einfachen Oxirenen eine höhere relative Stabilität vorhersagen. Dies wird durch den Vergleich mit benzo- bzw. naphthokondensierten Cyclobutadienen und dem Cyclobutadien²²⁾ nahegelegt. Das Ausbleiben eines Oxiren-Ringschlusses im vorliegenden Fall kann also nicht in einer zu geringen Stabilität des Naphtho[*a*]oxirens (**20**) seine Ursache haben. Der Widerstand, den die α -Oxocarbene **17** bzw. **21** der Dreiringbildung entgegensetzen, muß demnach in deren Struktur begründet sein. In den von *o*-Chinondiaziden hergeleiteten Carbenen ist ein hoher 1,3-dipolarer Beitrag zum Grundzustand zu erwarten, da in dieser Grenzstruktur ein aromatisches System ausgebildet werden kann, z. B.:



Es ist denkbar, daß diese α -Oxocarbene dadurch energetisch so sehr absinken, daß die Aktivierungsenergie zur Oxiren-Bildung nicht mehr aufgebracht werden kann.

(2) Die Interpretation (1) setzt das Auftreten von α -Oxocarbenen in der Photolyse von *o*-Chinondiaziden voraus. Obwohl an einem Beispiel³⁾ eine 1,3-dipolare Abfangreaktion gelungen ist, folgt daraus nicht zwingend, daß die Ringverengung zu den sicher nachgewiesenen Ketenen¹⁹⁾ über Carbene verläuft. Der α -Oxocarbon-Keten-Mechanismus gilt für offenkettige α -Diazoketone heute zwar weithin als gesichert²⁾, dies schließt jedoch nicht aus, daß im Fall der *o*-Chinondiazide ein Synchronmechanismus (**10** \rightarrow **18** bzw. **16** \rightarrow **22**) angetroffen wird. Die stereoelektronischen Bedingungen (*anti*-Stellung der wandernden Bindung und der N₂-Abgangsgruppe) sind in den *o*-Chinondiaziden für einen synchronen Reaktionsablauf günstig.

Die vorliegende Untersuchung macht deutlich, daß die Faktoren, die das Auftreten von Oxirenen bei der Zersetzung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen bestimmen, weiter untersucht werden müssen, um zu allgemein gültigen Aussagen gelangen zu können.

Herrn Doz. Dr. H. Meier sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: IR, Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 221. PFT-¹³C-NMR, Bruker WP 60. Die verwendete Radiofrequenz betrug 15.08 MHz. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels (CDCl₃) diene als Locksignal. Massenspektren, AEI MS 9-Gerät. Die Isotopenanreicherung wurde jeweils bei der niedrigsten Elektronenenergie, die gerade noch einen ausreichenden Gesamtionenstrom produzierte, bestimmt (ca. 12 eV).

4-Phenyl-[Carboxy-¹³C]buttersäure: 0.04 mol einer Grignard-Lösung – bereitet aus 3-Phenylpropylbromid in 100 ml absol. Äther – werden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an einer

²²⁾ M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York 1967.

Vakuu-Apparatur zusammen mit einem Gefäß, in dem sich 5 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ (0.025 mol) (60proz., Merck Sharp & Dohme of Canada Ltd., Montreal) befinden, auf 0.1 Torr evakuiert. Der Kolben mit dem Bariumcarbonat-Inhalt ist mit einem Druckausgleich-Tropftrichter, der mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, verbunden. Die Verbindung zur Pumpe wird geschlossen und die Grignard-Lösung auf -5°C gebracht. Dann tropft man im Verlauf von ca. 1 h etwa 20 ml konz. Schwefelsäure in das Gefäß mit dem $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$. Das entwickelte $^{13}\text{CO}_2$ wird von der magnetisch gerührten Grignard-Lösung absorbiert, in der sogleich ein grauer Niederschlag entsteht. Nach beendeter $^{13}\text{CO}_2$ -Entwicklung wird belüftet und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 3.5 g 4-Phenyl-[1- ^{13}C]buttersäure (84.5%). ^{13}C -Anreicherung: 59% (massenspektrometrisch).

[1- ^{13}C]-1-Tetralon (6): 4-Phenyl-[1- ^{13}C]buttersäure wird, wie bei der unmarkierten Verbindung beschrieben⁷⁾, umgesetzt. Die Aufarbeitung geschieht ohne Wasserdampf-Destillation. Die CS_2 -Phase sowie die Benzol-Auszüge der wäßrigen Phase werden mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 3.1 g nach DC einheitliches 6 (100%). Aufgrund von Kontrollexperimenten mit unmarkierter Verbindung eignet sich so erhaltenes 1-Tetralon nicht für die katalytische Dehydrierung zu 1-Naphthol. Deshalb werden 2.1 g rohes [1- ^{13}C]-1-Tetralon an 100 g Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man erhält 1.9 g gereinigtes Produkt. ^{13}C -Anreicherung: 59% (massenspektrometrisch). — IR: 1675 (^{12}CO -Streckschwingung) und 1645 cm^{-1} (^{13}CO -Streckschwingung).

[1- ^{13}C]-1-Naphthol (7): 1.9 g 6 werden mit 2.5 ml Cumol verdünnt, mit 300 mg 10proz. Palladium auf Asbest versetzt und 6 Tage auf 200°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Benzol verdünnt und mehrmals mit ca. 20proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der alkalischen Auszüge wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Ausb. 1.4 g (74%), Schmp. 92°C , ^{13}C -Anreicherung 59% (massenspektrometrisch).

Die organische Phase wird eingengt und an Kieselgel mit Petroläther (50– 70°C)/Äther (5:1) aufgetrennt. Man erhält 0.1 g [1- ^{13}C]Naphthalin und 0.2 g nicht umgesetztes 6.

2-Nitro-[1- ^{13}C]-1-naphthol (8): Analog zu Literaturangaben⁹⁾ werden 1.4 g 7 in 6 ml Acetanhydrid im Eisbad mit 3 ml Diäcetylorthosalpetersäure²³⁾ umgesetzt. Das dunkle Reaktionsgemisch wird im Rotationsverdampfer weitgehend eingengt und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man erhält 0.4 g (22%) gelbes 8, Schmp. 128°C , ^{13}C -Anreicherung 59% (massenspektrometrisch).

2-Amino-[1- ^{13}C]-1-naphthol-hydrochlorid (9) wird aus 0.38 g 8 entsprechend Literaturangaben¹⁰⁾ hergestellt. 0.32 g (81%), ^{13}C -Anreicherung 59% (massenspektrometrisch).

2-Diazo-[1- ^{13}C]naphthalin-1(2H)-on (10) erhält man nach den Angaben einer Patentvorschrift¹²⁾. Aus 0.32 g 9 entstehen 0.23 g 10 (82%), Schmp. $73-75^\circ\text{C}$. — IR s. S. 3568. ^{13}C -Anreicherung $59 \pm 1\%$ (massenspektrometrisch).

Photolyse von 10: 34 mg 10 in 40 ml Dioxan/Wasser (10:1) werden 20 min mit der Pyrexgefilterten Strahlung einer Hanovia-450-Watt-Mitteldrucklampe bestrahlt. Anschließend wird eingengt und i. Vak. getrocknet. Der leicht gefärbte kristalline Rückstand wird in Benzol aufgenommen, die Lösung mit wenig Aktivkohle erhitzt, filtriert und eingengt. 25 mg fast farblose Inden-1-carbonsäure 19 (78%), Schmp. 160°C . Gesamtmarkierung: 59% (massenspektrometrisch).

Entsprechend wird eine Photolyse mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (Hanau TNK 6/20) durchgeführt.

Bestimmung der Isotopenverteilung im Photolysat von 10: Die Bestimmung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist auf S. 3569 beschrieben. Zur Bestimmung durch thermischen Abbau werden 5–10 mg in einem Quarzkölbchen, das am geheizten Einlaßsystem („hot box“) des MS 9-Mas-

²³⁾ A. V. Topchiev, Nitration of Hydrocarbons and other Organic Compounds, S. 298, Pergamon Press, London 1959.

senspektrometers angeflanscht ist, vorsichtig geschmolzen und ca. 1 min mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Das Thermolyseprodukt (Inden und Kohlendioxid) wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Einlaßsystem (einschließlich des Thermolysekölbchens) auf 0.02 Torr evakuiert. Das Ventil zur Pumpe wird geschlossen und das Thermolysat auf Raumtemp. erwärmt, wobei es in das Einlaßsystem verdampft. Dann kann wie üblich das Massenspektrum registriert werden. Aus dem Inden-Molekül-Ion ergibt sich bei 12 eV ein Markierungsgrad von $0 \pm 1\%$. Das Kohlendioxid-Molekül-Ion besteht zu $59 \pm 1\%$ aus ¹³CO₂.

[1-¹³C]-2-Naphthol (13)¹⁵⁾: 1.0 g rohes 6 werden in 10 ml absol. Äther gelöst und im Eisbad mit 1.1 g Brom versetzt. Nach Zugabe von Eiswasser wird die Ätherphase mit Wasser und Hydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Die anfallenden 1.5 g 2-Brom-[1-¹³C]-1-tetralon (11) werden sofort mit 1.9 g wasserfreiem Natriumacetat und 5.5 ml Eisessig 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt auf Eis, äthert mehrmals aus, entsäuert die Ätherphase mit kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet mit Natriumsulfat. Beim Einengen erhält man ein dunkelrotes, öliges Produkt (rohes 12), das mit 15 ml konz. Salzsäure 30 min auf dem Wasserbad erhitzt wird²⁴⁾. Anschließend wird mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt an 150 g Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Man erhält zunächst 0.03 g 7 und dann 0.09 g 13. ¹³C-Anreicherung: 59% (massenspektrometrisch). Das Produkt ist nach DC mit geringen Mengen einer unbekanntenen Verbindung verunreinigt.

1-Amino-[1-¹³C]-2-naphthol-hydrochlorid (15): 90 mg 13 werden mit 40 mg unmarkiertem 2-Naphthol verdünnt und nach Literaturangaben¹⁶⁾ über den Azofarbstoff 14 in 15 übergeführt. Ausb. 84 mg (48%), ¹³C-Anreicherungsgrad: 40% (massenspektrometrisch).

1-Diazo-[1-¹³C]naphthalin-2(1H)-on (16): Aus 80 mg 15 werden analog zu 9 → 10 63 mg 16 (90%) erhalten. Schmp. 92–94°C; ¹³C-Anreicherung: 40% (massenspektrometrisch).

Photolyse von 16: Belichtung wie bei 10 ergibt 20 mg Inden-1-carbonsäure 23. Schmp. 159 bis 160.5°C, Gesamtmarkierung: 40% (massenspektrometrisch).

Bestimmung der Isotopenverteilung im Photolysat von 16: Die Bestimmung erfolgt wie im Photolysat von 10 angegeben. Markierung im Inden $40.2 \pm 1\%$; das entwickelte Kohlendioxid enthält keine ¹³C-Anreicherung.

²⁴⁾ Vgl. l. c.¹⁷⁾.