

Stufenweise Oxidation von 1,2-Naphthochinon und Cyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (*o*-Pleiadienchinon)

Rolf Gleiter* und Walter Dobler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

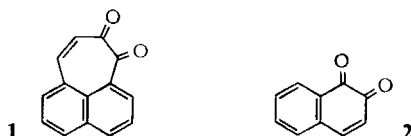
Eingegangen am 4. März 1985

Durch Oxidation von Cyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (*o*-Pleiadienchinon) (**1**) und *o*-Naphthochinon (**2**) werden die entsprechenden Epoxide **14** und **3** erhalten. Die stufenweise Oxidation von **3** führt zu Derivaten des 1,2,3,4-Tetraoxonaphthalins, die stufenweise Oxidation von **14** gibt dagegen unter Ringverengung Derivate des Phenalentrions bzw. Phenalenonderivate.

Stepwise Oxidation of 1,2-Naphthoquinone and Cyclohepta[de]naphthalene-7,8-dione (*o*-Pleiadienequinone)

Oxidation of cyclohepta[de]naphthalene-7,8-dione (*o*-pleiadienequinone) (**1**) and *o*-naphthoquinone (**2**) yields the corresponding epoxides **14** and **3**, respectively. The stepwise oxidation of **3** yields derivatives of 1,2,3,4-tetraoxonaphthalene, while the stepwise oxidation of **14** finally results in the formation of phenalenetrione or phenalenone derivatives.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an vic. Tri- und Tetraketonen^{1,2} interessierten die Oxidation von Cyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (*o*-Pleiadienchinon) (**1**)³ und von *o*-Naphthochinon (**2**)⁴ sowie die Reaktionen der entstandenen Produkte.



Weiterhin beansprucht der Vergleich zwischen **1** und **2** Interesse, da **1** zur Klasse der nichtbenzoiden und **2** zu den benzoiden Chinonen gerechnet wird⁵.

Oxidation von *o*-Naphthochinon (**2**)

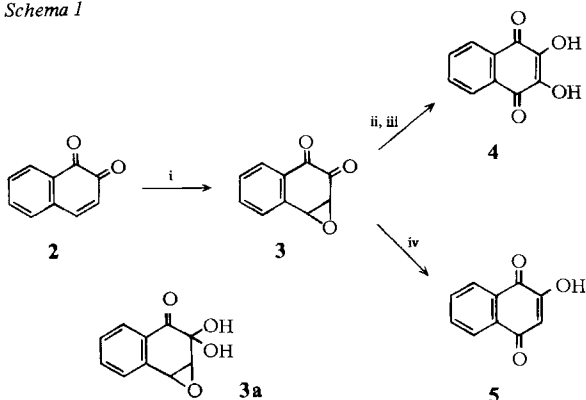
Die Oxidation von **2** ist schon lange bekannt. Wie in Schema 1 gezeigt ist, erhält man je nach Oxidationsmittel 2,3-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (**4**)⁶ oder 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (**5**)⁷. Als Zwischenstufe wurde 3,4-Epoxy-1,2-naphthochinon (**3**) postuliert⁸. Die Umsetzung von **2** mit kommerzieller NaOCl-Lösung ergibt ein gelbliches Öl, aus dem das *o*-Epoxychinon als stabiles Hydrat (**3a**) kristallin erhalten werden kann (71%). In Aceton stellt sich zwischen **3a** und **3** ein Gleichgewicht ein (**3a**:**3** =

7: 3). Mit Molekularsieb läßt sich **3a** in Methylenechlorid quantitativ zu **3** dehydratisieren.

Im Gegensatz zu **3a** ist **3** wenig stabil: das gelbe Pulver verfärbt sich unter Lichteinfluß innerhalb weniger Minuten. **3** läßt sich in Aceton mit Wasser zum Hydrat **3a**, mit Methanol zum Halbacetal titrieren und bildet mit *o*-Phenylendiamin ein stabiles Chinoxalin.

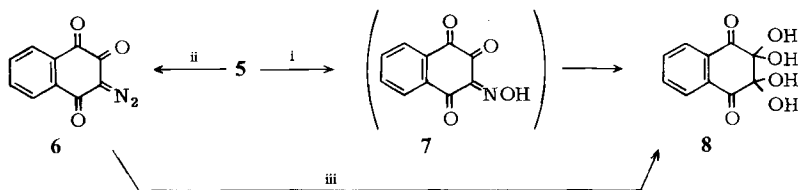
Die Umsetzung von **3a** mit siedender K_2CO_3 -Lösung führt in guter Ausbeute zu **5** (82%). In siedender wäßriger Essigsäure reagiert **3a** zu **4** (32%). Diese Reaktionsbedingungen entsprechen denen, die in der Literatur für die Oxidation von **2** zu **4** bzw. **5** beschrieben sind⁶⁻⁷). Man darf deshalb annehmen, daß bei diesen Reaktionen **3a** als Zwischenprodukt auftritt. Die oxidative Epoxidringöffnung mit DMSO und BF_3 -Ether⁹) führt ebenfalls zu **4** (28%).

Schema 1



i) $NaOCl$, HCl , pH 7.5-8, 25 °C. -ii) 30proz. Essigsäure (HCl , Δ). -
iii) DMSO ($BF_3 \cdot Et_2O$), 95-100 °C. -iv) 5proz. K_2CO_3 , Δ , HCl .

Schema 2



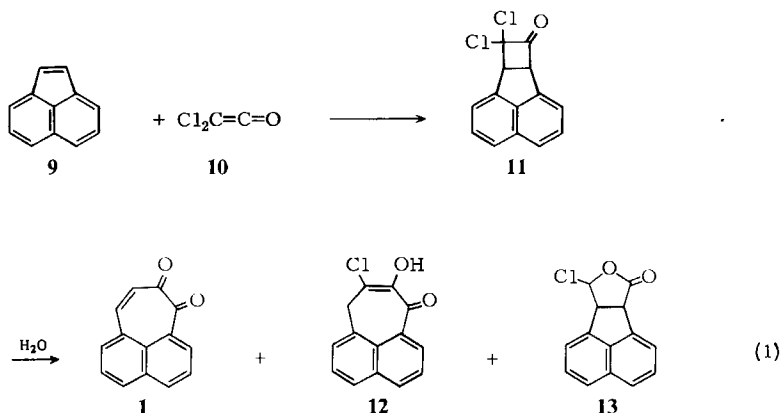
i) aq. $NaOH$, $NaNO_2$; HCl , 0 °C. -ii) Et_3N , $Tos-N_3$, $EtOH$, 0 °C. -
iii) HCO_2H , $tBuOCl$; H_2O .

5 ist eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von Tetraoxonaphthalendi-hydrat **8**, das aus **5** mit salpetriger Säure quantitativ entsteht. Die Reaktion läuft vermutlich über das Monooxim **7**, das unter den Reaktionsbedingungen sofort zu **8** hydrolysiert. Eine weitere Synthese von **8** führt über das Diazotriketon **6**, das durch Diazo-

gruppentransfer¹⁰) aus **5** hergestellt werden konnte (46%). **6** reagiert mit *tert*-Butylhypochlorit in Ameisensäure¹¹) mit 84% Ausbeute zu **8**.

Oxidation von *o*-Pleidienchinon (**1**)

Cyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (**1**) ist durch Cycloaddition von Dichlorketen an Acenaphthylen (**9**) und anschließende Hydrolyse des Reaktionsprodukts zusammen mit den Derivaten **12** und **13** zugänglich³). Wie in Schema 3 dargestellt, führt die Reaktion von **1** mit kommerzieller NaOCl-Lösung zum *o*-Epoxychinon **14** (72%). Im Gegensatz zum entsprechenden Naphthochinonderivat ist **14** eine stabile, gut kristallisierende Verbindung. **14** kann in [D₆]Aceton mit Wasser zum Hydrat bzw. mit Methanol zum Halbacetal titriert werden und bildet mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin. Aus Trimethoxymethan kristallisiert nach einiger Zeit das Halbacetal in reiner Form aus.

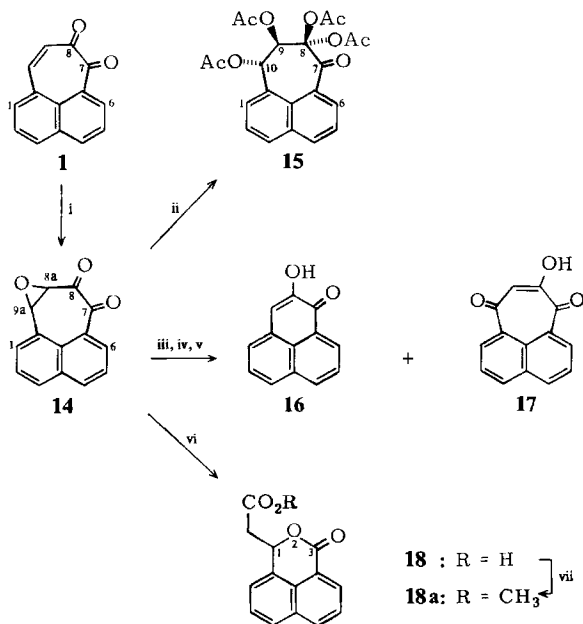


Die säurekatalysierte Epoxidringöffnung von **14** führt nicht zu 8,9-Dihydroxycyclohepta[de]naphthalin-7,10-dion, sondern es bildet sich als Hauptprodukt unter Ringverengung das Phenalenonderivat **16**. In geringer Menge entsteht auch 8-Hydroxycyclohepta[de]naphthalin-7,10-dion (**17**). Führt man die Reaktion in Gegenwart von Acetanhydrid durch, wird das Tetraacetat **15** erhalten. Dies weist darauf hin, daß der Epoxidring zuerst zum Diol gespalten wird. Dasselbe Reaktionsgemisch erhält man bei der Reaktion von **14** mit DMSO/ BF_3 ⁹) und mit $Pd(PPh_3)_4$ /Toluol¹²). Bei der Reaktion von **14** in alkalischem Medium wird der 7-Ring gespalten. Die entstehende Hydroxydicarbonsäure cyclisiert beim Ansäuern der Reaktionslösung spontan zum Lacton **18**.

Es gelang uns nicht, das Hydroxychinon **17** aus dem Gemisch mit **16** in reiner Form abzutrennen. Wir konnten **17** jedoch auf einem anderen Weg (Schema 4) herstellen: *o*-Pleidienechinon (**1**) reagiert unter den Bedingungen der *Thiele-Winter-Reaktion*¹³) nur, wenn konz. H_2SO_4 ³) oder $HClO_4$ als saurer Katalysator verwendet wird. Als Hauptprodukt entsteht überraschenderweise das Triacetat **22** (18%), während das erwartete Triacetoxyleiadien **19**³) nicht gefunden werden konnte. Die spektroskopischen Daten und das chemische Verhalten (s. u.) des Hauptprodukts stehen eindeutig mit der Struktur **22** in Einklang und schließen **19** aus. Als Nebenprodukt wird stets das Mono-

acetat **21** erhalten (3%), das vermutlich das Hydrolyseprodukt des primär gebildeten Michael-Addukts **20** ist. Das Triacetat **22** läßt sich durch basenkatalysierte Methanolyse und anschließende saure Hydrolyse quantitativ in **17** überführen. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen läßt sich die Reaktion auf der Stufe des Dimethylacetals **23** anhalten.

Schema 3

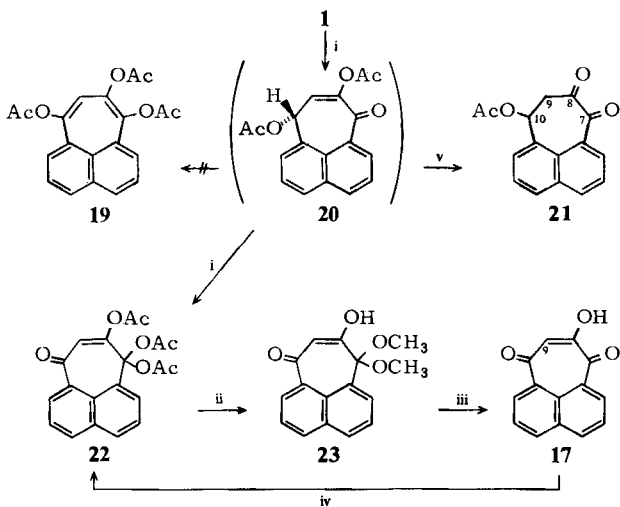


i) Dioxan/H₂O, NaOCl, pH 8, 25 °C. -ii) H₂SO₄/Ac₂O, 80 °C. -iii) H⁺, Dioxan/H₂O. -iv) DMSO (BF₃·Et₂O), 95 °C. -v) Pd(PPh₃)₄, (CH₂PPh₂)₂, Toluol, 110 °C. -vi) 5proz. K₂CO₃; HCl. -vii) H₂SO₄, CH₃OH.

Das Hydroxychinon **17** ist in THF nur etwas löslich, löst sich aber leicht in Gegenwart von Basen, wie z. B. NaHCO₃, unter Ausbildung seines violetten Anions ($\lambda_{\max} = 503 \text{ nm}$ (lg $\epsilon = 3.6$), CH₃OH/NaOH). Mit Acetanhydrid reagiert **17** wieder zum Triacetat **22** (45%) (vgl. Schema 5). Die Überführung von **17** in das Methoxychinon **24** gelingt mit Diazomethan in THF (47%). Die Reaktion von Elektrophilen mit der chinoiden C=C-Doppelbindung verläuft extrem schlecht, so führt z. B. erst ein großer Überschuß an HOCl bzw. NaOCl teilweise zur Reaktion. Als einziges Produkt entsteht dabei Phenalentrionhydrat **27**. Die chinoiden Doppelbindung ist offenbar stark deaktiviert. Damit in Übereinstimmung ist die extreme Tieffeldverschiebung des 9-H-Signals (10.81 ppm) im ¹H-NMR-Spektrum von **17**. Auch der Diazogruppentransfer erfolgt nur unter verschärften Bedingungen. Erst die Verwendung von 4-Nitrobenzolsulfonylazid in DMF¹⁰⁾ führt zu einem schwerlöslichen Produkt, das nach dem IR-Spektrum

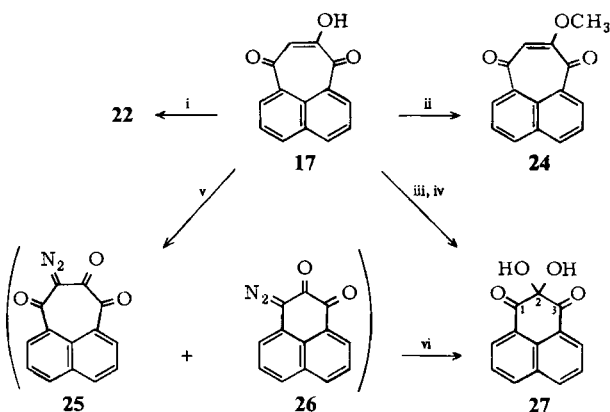
und den Analysendaten ein Gemisch mit variierender Zusammensetzung aus dem Diazotriketon **25** und dem Diazodiketon **26** darzustellen scheint. Setzt man dieses Gemisch mit *tert*-Butylhypochlorit um, wird jedoch ausschließlich **27** erhalten.

Schema 4



i) Ac_2O , HClO_4 , 45°C ; CH_3OH ; H_2O . -ii) K_2CO_3 , CH_3OH . -iii) aq. HCl . -iv) Ac_2O , H_2SO_4 , 60°C . -v) H_2O .

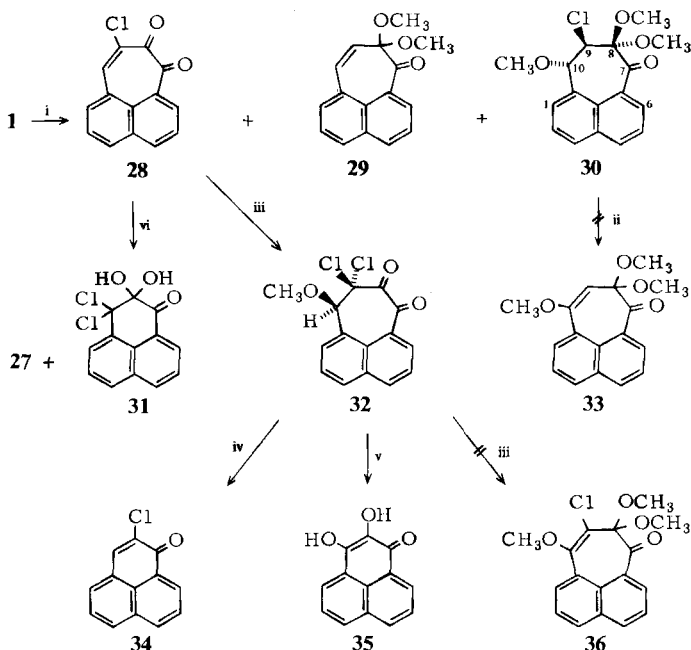
Schema 5



i) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$, 60°C . -ii) THF , CH_2N_2 , Et_2O . -iii) NaOCl , Eisessig; H_2O . -iv) NaNO_2 , HCl , 0°C , 7d, Ultraschall. -v) $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, DABCO, DMF, 0°C . -vi) aq. HCO_2H , *t*BuOCl, 0°C .

Setzt man **1** mit Methylhypochlorit um, so erhält man als Hauptprodukt das Addukt **30** (40%). Das Methylhypochlorit wurde *in situ* aus *N*-Chlorsuccinimid (NCS) in absolutem Methanol erzeugt¹⁴⁾. Der Zusatz einer katalytischen Menge an HCl beschleunigt die Reaktion. Als Nebenprodukt wurden das Dimethylacetal **29** (2%) und das Chlorchinon **28** (9%) isoliert. Das Acetal **29** kann auch auf die übliche Weise mit Trimethoxymethan und *p*-Toluolsulfonsäure hergestellt werden. Die Bildung des Chlorchinons **28** ist wahrscheinlich auf HCl-Eliminierung aus dem Additionsprodukt von **1** und Cl₂ zurückzuführen.

Schema 6



i) NCS, CH₃OH (HCl), 40 °C. -ii) DBN, THF. -iii) Siehe i. -iv) Pyridin und stärkere Basen. -v) AgTFA, TFA, 100 °C. -vi) NaOCl, pH 8, Dioxan/H₂O, 30 °C.

Die Eliminierung von HCl aus **30** gelang nicht. Auch mit starken Basen (z. B. DBN¹⁵⁾) findet keine Reaktion statt. Im Molekülmodell sieht man, daß die zur Eliminierung erforderliche *s-cis*- bzw. *s-trans*-coplanare Konformation nur unter erheblicher Zunahme der Ringspannung möglich ist.

Die Reaktion des Chlorchinons **28** mit Methylhypochlorit führt zum Addukt **32** (65%). Im Gegensatz zu **30** reagiert **31** schon mit sehr schwachen Basen, wie z. B. Pyridin. Als einziges Produkt wird das Chlorphenalon **34** erhalten (98%). Mit Silbertrifluoracetat in Trifluoressigsäure¹⁶⁾ wird **32** dagegen zum Dihydroxyphenalenon **35** um-

gesetzt (54%). Die Reaktion von **28** mit kommerzieller NaOCl-Lösung verläuft sehr langsam. Zum quantitativen Umsatz von **28** werden zwei Äquivalente an Reagenz benötigt. Es entstehen ausschließlich die Ringverengungsprodukte **31** und **27**.

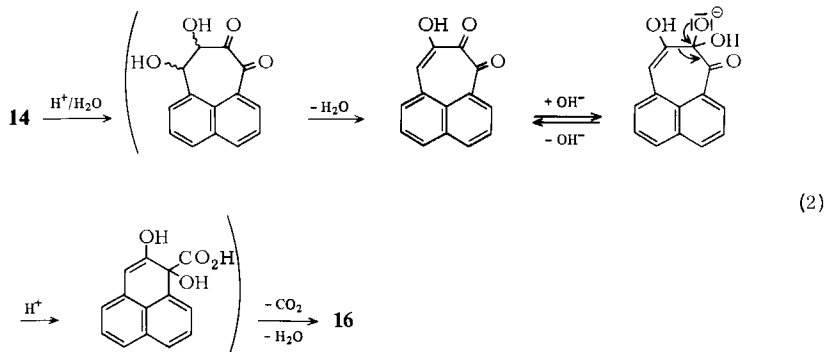
Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß das chemische Verhalten von *o*-Pleiadienchinon (**1**) und seinen Derivaten häufig nicht dem eines Chinons entspricht. In vielen Fällen können die Reaktionen besser verstanden werden, wenn man **1** mit einem α,β -ungesättigten Diketon vergleicht.

Die Synthese und chemischen Eigenschaften der Epoxychinone **3** und **14** sind sehr ähnlich. Die Reaktionen, die zur Öffnung des Epoxidrings führen, machen jedoch die chemischen Unterschiede zwischen dem Naphthochinon- und Pleiadienchinonsystem deutlich. Bei der säurekatalysierten Epoxidöffnung entsteht als erstes Zwischenprodukt das Diol, das im Falle von **14** als Tetraacetat **15** abgefangen werden konnte. Der weitere Reaktionsverlauf hängt davon ab, ob das Diol tautomerisiert oder Wasser abspaltet.

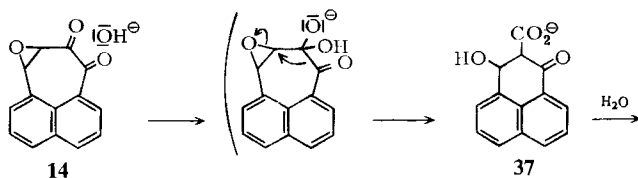
Im Falle eines 1,2-überbrückten Benzolrings läuft die Tautomerisierung wegen der Rückbildung eines planaren konjugierten 10π -Systems schnell ab. Das Ausgangsprodukt **3** ergibt in guter Ausbeute **4** (vgl. Schema 1).

Im Falle des 1,8-überbrückten Naphthalinsystems muß die Tautomerisierung der langsamere Vorgang sein. So reagiert z. B. **14** (vgl. Schema 3) bevorzugt unter Eliminierung und Ringverengung zu **16**, wie dies in (2) verdeutlicht ist.

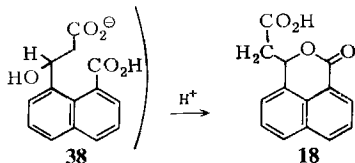


Ausschlaggebend für die Bevorzugung dieses Weges im Falle des 1,8-überbrückten Naphthalinsystems ist eine beträchtliche Ringspannung im 7-Ringsystem und die geringe Konjugation einer Dienbrücke¹⁷⁾ mit dem Naphthalinsystem. Die geringe Bildungstendenz eines Pleiadiensystems erklärt auch, warum die *Thiele-Winter*-Reaktion von **1** (vgl. Schema 4) nicht zum erwarteten **19** führt.

Die Reaktion von **14** in alkalischem Medium weist auf den Diketoncharakter des Pleiadienchinonsystems hin. Es ist denkbar, daß sich zuerst in einer der Benzilsäure-Umlagerung ähnlichen Reaktion die β -Ketosäure **37** bildet. Unter den Reaktionsbedingungen findet anschließend Ketonspaltung statt. Die entstehende Hydroxydicarbonsäure **38** cyclisiert beim Ansäuern spontan zum Lacton **18**.

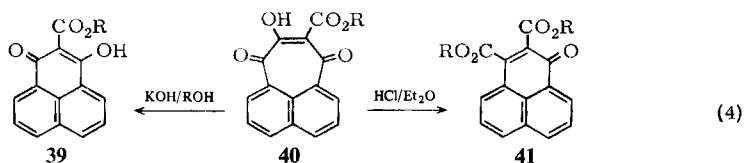


(3)



Ein weiterer Hinweis auf den partiellen Diketoncharakter von **1** und einigen Derivaten zeigt die Möglichkeit, unter den für Ketone üblichen Bedingungen Acetale herzustellen. Das entsprechende Dimethylacetal von **2** dagegen konnte erst kürzlich über die anodische Oxidation von 1,2-Dimethoxynaphthalin erhalten werden¹⁸⁾.

Die weitere Oxidation der Hydroxynaphthochinone **4** und **5** gelingt leicht, führt letztlich zum Tetraketondihydrat **8** und verläuft unabhängig von der Methode einheitlich. **17** ist dagegen sehr reaktionsträge und reagiert erst unter viel drastischeren Bedingungen, unter denen sich die Produkte zu den stabileren Phenalenonderivaten umlagern. Entsprechend verhält sich **28**. Eine analoge Ringverengung, die wir bei Oxidationsversuchen von **17** beobachteten (vgl. Schema 5), stellten auch *Eistert* und Mitarbb.¹⁹⁾ am 7,10-Dihydro-8-hydroxypleiadien-7,10-dion-Derivat **40** fest. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen wurden die Produkte **39** oder **41** erhalten.



Auch die Oxidationsprodukte von **17** und **28** (vgl. Schemata 5 und 6), die ja formal Derivate des Tetraoxopleiadiens sind, lagern unter Hydrolysebedingungen²⁰⁾ zu Derivaten des Phenalenontrions (z. B. **27**, **31**) um.

Die oben erwähnte Ringspannung im Cyclohepta[de]naphthalin-System verhindert im Falle von **30**, das durch spezifische *trans*-Addition von CH_3OCl an **1** entsteht, die *syn*- bzw. *antiperiplanare* Konformation der Abgangsgruppe, so daß keine Eliminierung erfolgt. In **32** ist die *antiperiplanare* Konformation der Abgangsgruppen möglich. Mit Basen findet jedoch Umlagerung zum Phenalenonderivat **34** statt, wobei formal die Eliminierung von CH_3OCl erfolgt.

Wir danken Prof. S. Ebine für die Überlassung der Vorschrift zur Herstellung von **1**. Weiterhin danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Ebenfalls sind wir Herrn R. Brenneisen, Frau M. Rimmler und Frau C. Wolter für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi, unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz) bzw. Bruker WH-300 (300 MHz), in CDCl_3 , TMS intern. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HFX-90 (22.63 MHz) bzw. WH-300 (75.46 MHz), in CDCl_3 , TMS intern. – IR-Spektren: KBr, Perkin-Elmer 710B bzw. Beckman 4200. – Massenspektren: ZAB (EI, Fa. Vacuum Generators) bzw. Finnigan MAT 311A (FD). – UV/VIS-Spektren: Varian Cary 17 D. – Analysen: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – DC: Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (Macherey und Nagel) bei Kammersättigung, durchschnittliche Laufstrecke 7 cm. Die Art der Detektion wird durch folgende Kürzel angegeben: kein Hinweis = UV, 254 nm; S = DNP-Sprühreagenz²¹), T = DNP-Sprühreagenz + 5 min Entwicklungszeit bei 110°C. – Flash-Chromatographie²²): Kieselgel, $h = 15$ cm, 40–63 μ (Merck) in Glassäulen (Typ A: $d = 5$ cm, Typ B: $d = 4$ cm). Die Aktivierungszeiten für das Kieselgel bei 110°C sind als Zeitangaben in Klammern hinzugefügt.

Die Ausgangsverbindung **2** wurde nach Literaturangaben⁴) hergestellt. Zur Darstellung von **1** wurde die Literaturvorschrift³) in der unten angegebenen Weise modifiziert. Die Synthese der Vergleichsverbindungen **4**²³), **8**⁶), **27**²⁴) und **35**²⁴) erfolgte nach den Literaturangaben.

8,8-Dichlor-8,8a-dihydrocyclobut[aj]acenaphthylen-7(6bH)-on (11): Zu 76 g (0.50 mol) destilliertem Acenaphthylen (**9**) und 57 g (0.87 mol) Zn/Cu-Paar²⁵) in 900 ml absol. Ether wird bei Raumtemp. innerhalb von 6 h unter kräftigem Rühren eine Lösung von frisch destilliertem Trichloracetylchlorid²⁵) (150 g, 0.82 mol) und POCl_3 (126 g, 0.82 mol) in 150 ml absol. Ether getropft. Sobald das DC kein Ausgangsprodukt mehr anzeigt (nach ca. 48 h, CCl_4 , R_F 0.48, gelb), wird durch 10 cm Zeliteh filtriert, die Lösung auf 500 ml eingengt und mit 250 ml Pentan versetzt. Es scheidet sich ein viskoses Öl ab. Die überstehende Lösung wird dekantiert, das Öl in 300 ml Ether suspendiert und erneut mit 150 ml Pentan versetzt. Nach Dekantieren wird dieser Vorgang weitere fünfmal wiederholt. Die Ether/Pentan-Phase wird auf 500 ml eingengt, mit 1.5 l Ether verdünnt und mit 1.5 l Eis/Wasser (Wärmeentwicklung!) intensiv gewaschen. Danach wäscht man mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung (CO_2 !) und NaCl-Lösung, trocknet (MgSO_4), engt auf 150 ml ein und kühlt schnell auf -20°C ab. Nach 1 h werden 80–90 g rohes **11** abgesaugt, aus dem aus Eisessig 65–77 g (50–60%), Schmp. 113–114°C (Eisessig), erhalten werden. Ein reineres Produkt wird durch Sublimation (90°C/0.01 Torr) und Umkristallisieren aus Ether erhalten: Schmp. 116–117°C (Lit.³) 115–116°C).

Cyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (o-Pleidienchinon) (1): Zu einer Lösung aus 160 ml Eisessig, 16 ml Wasser und 24.5 g NaOH werden bei $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 7.0 g **11** (26.6 mmol, fein pulverisiert) gegeben. Nach 2.5 h wird vorsichtig auf 2 l Eiswasser gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach zehnmalem Waschen der organischen Phase mit Wasser und zuletzt mit NaCl-Lösung wird getrocknet (MgSO_4), das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Flash-Chromatographie gereinigt (Typ A, CH_2Cl_2 , 2 h). Die ersten Fraktionen sind mit **12** angereicht (1.7 g, DC, Aceton/Hexan 4:6, R_F 0.29, T: rot), aus denen nach Einengen und langsamem Abdampfenlassen 1.0 g **12** (15%) auskristallisieren: Schmp. 153–154°C (CH_2Cl_2) (Lit.³) 153–154°C). Die nachfolgenden Fraktionen enthalten 3.2 g mit **12** verunreinigtes **1** (R_F 0.25, gelb, S: rot), das bei 50°C in 80 ml Benzol gelöst wird. Dann wird bis zum Einset-

zen der Kristallisation mit Hexan versetzt. Sobald die Lösung Raumtemp. erreicht hat, wird abgesaugt: 2.2 g **1** (40%), Schmp. 116–117°C (Lit.³⁾ 115–116°C).

1a,7b-Dihydro-2,2-dihydroxynaphth[1,2-b]oxiren-3(2H)-on (*o*-Naphthochinonepoxidhydrat) (**3a**): Zu einer Suspension von 5.0 g **2** (31.6 mmol) in 150 ml Wasser werden bei 25°C langsam unter starkem Rühren 38 mmol einer mit HCl auf pH 7.5–8 eingestellten NaOCl-Lösung (ca. 1.5 M) getropft. Nach 10 min wird die Lösung filtriert, mit NaCl gesättigt und mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und der Ether im Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein blaßgelbes Öl, das mit wenigen ml CHCl₃ überschichtet und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht wird. Nach Absaugen, Waschen (CHCl₃) und Trocknen an der Luft Ausb. 4.3 g (71%), Schmp. 95–96°C (Zers.). – IR: 3460 (OH), 3435 (OH), 1695 (C=O), 1285 (C–O–C), 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 60 MHz): δ = 3.93 (d, J_{1a,7b} = 4.0 Hz; 1H, 7b-H), 4.22 (d; 1H, 1a-H), 5.83 (s; 1H, OH), 6.01 (s; 1H, OH), 7.46–7.9 (m; 4H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 22.63 MHz): δ = 53.04 (d; C-7b), 57.36 (d; C-1a), 91.02 (s; C-2), 128.89 (d), 130.18 (d), 130.83 (d), 131.31 (s), 134.66 (d), 140.16 (s), 193.99 (s; C-1).

1a,7b-Dihydronaphth[1,2-b]oxiren-2,3-dion (**3**): Die Suspension von 1.0 g **3a** (5.2 mmol) in 50 ml CH₂Cl₂ wird mit 10 g aktiviertem Molekularsieb 4 Å versetzt und unter Lichtausschluß gelegentlich geschüttelt. Nach 2–3 d wird die gelbe Lösung schnell filtriert. Nach Eindampfen im Rotavapor erhält man 850 mg **3** (98%), Schmp. 69–70°C (Zers.). – IR: 1740 (C=O), 1690 (C=O), 1285 (C–O–C), 762 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 60 MHz): δ = 4.18 (d, J_{1a,7b} = 4.0 Hz; 1H, 7b-H), 4.69 (d; 1H, 1a-H), 7.45–8.1 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 22.63 MHz): δ = 54.8 (d; C-7b), 56.8 (d; C-1a), 129.62 (d), 130.27 (d; 2C), 133.02 (s), 135.29 (d), 137.17 (s), 182.86 (s; C-2), 190.09 (s; C-3). – MS (70 eV): m/z = 174 (M⁺, 5%), 173 (M – 1, 8), 146 (M – CO; 8), 130 (M – CO₂, 98), 118 (M – C₂O₂, 42).

C₁₀H₆O₃ Ber. 174.0316 Gef. 174.0301 (MS)

Halbacetal von 3: 1a,7b-Dihydro-2-hydroxy-2-methoxynaphth[1,2-b]oxiren-3(2H)-on: 50 mg **3** in 0.6 ml [D₆]Aceton werden mit 0.1 ml Methanol versetzt. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 3.16 (s; 3H, OCH₃), 3.98 (d, J_{1a,7b} = 4.0 Hz; 1H, 7b-H), 4.27 (d; 1H, 1a-H), 6.2 (s; 1H, OH), 7.4–7.99 (m; 4H, Aromaten-H).

Chinoxalin-Derivat von 3: 1a,11b-Dihydrobenz[a]oxireno[2,3-c]phenazin: 192 mg **3a** (1.0 mmol) und 108 mg *o*-Phenylendiamin (1.0 mmol) werden in 50 ml Benzol, 5 ml Ethanol und 0.5 ml Eisessig 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Aceton/Ethanol umkristallisiert: 165 mg (70%), Schmp. 188–189°C. – IR: 3080 (CH), 1493, 1365, 766, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 4.6 (d, J_{1a,11b} = 4.0 Hz; 1H, 1a-H), 4.85 (d; 1H, 11b-H), 7.45–7.92 (m; 5H), 7.98–8.28 (m; 2H), 8.75–8.93 (m; 1H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz): δ = 56.42 (d; C-1a?), 57.02 (d; C-11b?), 127.03 (d), 129.08 (d), 129.73 (d), 130.05 (d; 2C), 130.59 (d; 2C), 131.02 (d), 133.67 (s), 135.18 (s), 141.54 (s), 142.57 (s), 144.83 (s), 146.94 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 362 (3.81), 346 (sh, 3.80), 340 (3.85), 332 (sh, 3.75), 325 (sh, 3.68), 274 (4.19), 265 (sh, 4.13), 250 (sh, 3.75), 227 (sh, 4.17), 215 (4.36), 206 (sh, 4.13) nm.

C₁₆H₁₀N₂O (246.3) Ber. C 78.05 H 4.05 N 11.40 Gef. C 77.90 H 4.27 N 11.58

Epoxidringöffnung von **3**

a) **2-Hydroxy-1,4-naphthalindion** (**5**): 1.0 g **3a** (5.2 mmol) werden in 150 ml 5proz. K₂CO₃-Lösung 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit Essigester extrahiert, die wäßrige Phase nach Abblasen der letzten Essigesterspuren vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet (15 Torr, Sikkapent): 780 mg **5**, identifiziert über Vergleich der IR-²⁶⁾ und ¹H-NMR-Spektren²⁷⁾ (roh, 82%).

b) *2,3-Dihydroxy-1,4-naphthalindion* (**4**): 500 mg **3a** (2.6 mmol) werden in 20 ml Wasser, 10 ml Eisessig und 0.1 ml 1 M HCl 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (15 Torr, Sikkapent) und sublimiert: 160 mg (32%), Schmp. 277–278 °C (Lit.²⁴) 278 °C). Die so erhaltene Probe ist identisch mit einer nach Literaturvorschrift hergestellten Probe²³).

c) **4**: Die Lösung von 1.2 g **3** (6.9 mmol), das frisch aus **3a** hergestellt wurde, in 10 ml absol. DMSO wird bei 95 °C mit 0.04 ml BF₃-Ether (50proz.) versetzt. Die iodometrische Bestimmung des Ketoreduktionsgehaltes (0.01 M KI₃, 1 M NaOAc/HOAc-Puffer, 0.1 ml Reaktionslösung) zeigt, daß der Gehalt an **4** nach 40 min ein Maximum erreicht hat (62%). Man gießt auf 30 ml eiskalte Natronlauge, säuert nach 30 min vorsichtig mit konz. Salzsäure an und saugt den Niederschlag ab. Nach Waschen, Trocknen und Sublimieren erhält man 300 mg **4** (28%), Schmp. 277–278 °C.

2,3-Dihydro-2,2,3,3-tetrahydroxy-1,4-naphthalindion (Tetraoxonaphthalindihydrat) (**8**)

a) 3.4 g **5** (19.5 mmol) und 2.2 g NaNO₂ (32 mmol) in 30 ml 1 M NaOH werden zu 50 ml eiskalter 1 M HCl getropft. Nach 1 h bei 0 °C wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf 15 ml eingengt (Badtemp. 25 °C). Bei 0 °C kristallisieren 4.1 g **8** (94%) aus, charakterisiert durch IR- und NMR-Vergleich mit authentischer Probe. – IR: 3500 (OH), 3395 (OH), 3300 (OH), 3200 (OH), 1728 (C=O), 1703 (C=O), 1155 (C–O) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 3.34 (s; 4H, OH), 7.7–7.9, 7.9–8.1 (AA'BB'; 4H). – ¹³C-NMR (D₂O, Na-(Trimethylsilyl)propion-sulfonat, 22.63 MHz): δ = 97.53 (s; 2C, C-2, -3), 130.03 (d; C-6, -7), 134.51 (s; C-4a, -8a), 137.87 (d; C-5, -8), 195.97 (s; C-1, -4).

b) Zu einer Suspension von 1.0 g **6** (5.0 mmol) in 20 ml Ameisensäure werden bei 0 °C 550 mg *tert*-Butylhypochlorit (5.05 mmol) getropft. Die Suspension löst sich sofort unter N₂-Entwicklung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen (25 °C Badtemp./0.01 Torr) und das zurückbleibende viskose hygroskopische Öl in Benzol gelöst. Man setzt 1 ml Wasser hinzu und schüttelt gelegentlich um. Nach 24 h können 950 mg **8** (84%), identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt, abgesaugt werden.

3-Diazo-1,2,4(3H)-naphthalintrion (**6**): Die Lösung von 3.4 g **5** (20 mmol) und 2.0 g Triethylamin (20 mmol) in 50 ml Ethanol wird bei 0 °C mit 4.4 g *p*-Toluolsulfonylazid (22 mmol) versetzt und 14 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und getrocknet (15 Torr, Sikkapent): 1.8 g (46%), Schmp. 122–125 °C (Lit.²⁸) 100–102 °C) (Explosion beim schnellen Hochheizen!). – IR: 2201 (N≡N), 2198 (N≡N), 2187 (N≡N), 1700 (C=O), 1670 (C=O), 1640 (C=O), 1265 (C–N) cm⁻¹.

C₁₀H₄N₂O₃ (200.15) Ber. C 60.0 H 2.0 N 14.0 Gef. C 60.11 H 2.27 N 14.08

8a,9a-Dihydronaphthof[1',8':3,4,5]cyclohept[1,2-b]oxiren-7,8-dion (9,10-Epoxypleiadien-chinon) (**14**): Zu 4.4 g **1** (21.1 mmol) in 50 ml technischem Dioxan und 20 ml Wasser werden bei 25 ± 2 °C 25 mmol einer eiskalten, mit HCl auf pH 7.5–8 eingestellten NaOCl-Lösung getropft. Nach 1 h wird mit NaCl gesättigt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der etherischen Phase (MgSO₄) und Einengen im Rotationsverdampfer (Badtemp. 25 °C) erhält man ein gelbliches Öl, das mit 5 ml Ether/Pentan (3:1) überschiebt, mit einigen Impfkristallen versetzt und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht wird. Nach 1 h bei 0 °C können 2.7 g **14** (57%) abgesaugt werden. Aus dem Filtrat können nach Flash-Chromatographie (absol. Ether/Pentan 3:1, Typ B, 24 h) weitere 0.7 g **14** (R_F 0.3 ± 0.1, 15%) erhalten werden. Chromatographisch reines **14** kristallisiert aus Ether/Pentan spontan. – IR: 1730 (C=O), 1670 (C=O), 1295 (C–O–C), 810 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 4.28 (d, J_{8a,9a} = 4.2 Hz; 1H, 9a-H), 4.71 (d; 1H, 8a-H), 7.57 (dd, J_{2,3} = 8.2, J_{1,2} = 7.5 Hz; 1H, 2-H), 7.63 (dd, J_{4,5} = 7.8, J_{5,6} = 7.5 Hz; 1H, 5-H), 7.91 (dd, J_{1,3} = 1.2 Hz; 1H, 3-H), 8.03 (dd, 1H, 1-H), 8.16 (dd, J_{4,6} = 1.2 Hz; 1H, 4-H), 8.28 (dd; 1H, 6-H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 22.63 MHz): δ = 62.21 (d; C-9a?), 63.21 (d; C-8a?),

126.78, 127.05, 127.43, 128.67, 129.64, 131.04, 133.31, 135.63, 136.01, 137.3, 197.34 (s; C-8), 200.79 (s; C-7). – MS (70 eV): $m/z = 224$ (M^+ , 22%), 223 ($M - 1$, 19), 196 ($M - CO$, 22), 168 ($M - C_2O_2$, 47), 139 ($C_{11}H_7$, 100). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 330 (3.91), 318 (sh, 3.87), 252 (4.02), 226 (sh, 4.30), 215 (4.62) nm.

$C_{14}H_8O_3$ (224.0473) Ber. C 75.00 H 3.60

Gef. C 74.83 H 3.92 Molekülmasse 224.0471 (MS)

Hydrat: *8a,9a-Dihydro-8,8-dihydroxynaphtho[1',8':3,4,5]cyclohept[1,2-b]oxiren-7(8H)-on:* Zu einer Lösung von 30 bzw. 200 mg **14** in $[D_6]$ Aceton werden einige Tropfen Wasser gegeben. – 1H -NMR (60 MHz): $\delta = 3.97$ (d, $J_{8a,9a} = 4.6$ Hz; 1H, 9a-H), 4.31 (d; 1H, 8a-H), 4.93 (s; 2H, OH), 7.3–8.17 (m; 6H). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz): $\delta = 60.65$ (d; C-9a), 66.21 (d; C-8a), 97.17 (s; C-8), 125.97, 126.35, 126.67, 130.72, 131.69, 131.8, 132.39, 134.07, 134.83, 135.31, 199.23 (s; C-7).

Halbacetal: *8a,9a-Dihydro-8-hydroxy-8-methoxynaphtho[1',8':3,4,5]cyclohept[1,2-b]oxiren-7(8H)-on:* Aus einer Lösung von 0.50 g **14** (2.2 mmol) in 10 ml Trimethoxymethan und 2 mg *p*-Toluolsulfonsäure kristallisieren nach 1 Woche 450 mg des Halbacetals aus (79%), Schmp. 116–118°C (Zers.). – IR: 2260 (OH), 1690 (C=O), 1095 (C–O), 1040, 790 cm^{-1} . – 1H -NMR ($[D_6]$ Aceton, 60 MHz): $\delta = 2.9$ (s; 3H, OCH₃), 4.02 (d, $J_{8a,9a} = 4.6$ Hz; 1H, 9a-H), 4.37 (d; 1H, 8a-H), 5.62 (s; 1H, OH), 7.4–8.36 (m; 6H, Aromaten-H).

Chinoxalin: *1a,13b-Dihydronaphth[1',8':3,4,5]oxireno[2'',3'':6,7]cyclohepta[1,2-b]chinoxalin:* 224 mg **14** (1.0 mmol) und 108 mg *o*-Phenylendiamin (1.0 mmol) werden in 60 ml Dioxan/Ethanol/Wasser (1:1:1) und 1 Tropfen konz. Salzsäure 3 h bei 40°C gerührt. Nach 12 h bei Raumtemp. können 250 mg Produkt (84%) abgesaugt werden, Schmp. 166–167°C (Petrolether 90–100°C). – IR: 3060 (CH), 3010 (CH), 1485, 1362, 1120, 755 cm^{-1} . – 1H -NMR (90 MHz): $\delta = 4.38$ (d, $J_{1a,13b} = 4.5$ Hz; 1H, 1a-H), 4.73 (d; 1H, 13b-H), 7.1–8.16 (m; 7H), 8.66 (dd, $J = 7.5, J = 1.5$ Hz; 1H).

$C_{20}H_{12}N_2O$ Ber. 296.0950 Gef. 296.0949 (MS)

Epoxidringöffnung von **14**

a) *2-Hydroxy-1H-phenalen-1-on (16):* 1.0 g **14** (4.46 mmol) werden in 30 ml 80proz. wäßrigem Dioxan und 0.1 ml 0.1 M HCl 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wird abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Heißextraktor mit Hexan extrahiert. Aus dem Hexanextrakt scheiden sich 300 mg **16** (34%), Schmp. 179–181°C (Hexan), ab (Lit.²⁹) 181–183°C, Eisessig). – 1H -NMR (90 MHz): $\delta = 7.08$ (s; 1H, 3-H); 7.49 (dd, $J_{5,4} = J_{5,6} = 7.2$ Hz; 1H, 5-H), 7.64 (dd, $J_{6,4} = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.72 (dd, $J_{8,7} = 8.0, J_{8,9} = 7.5$ Hz; 1H, 8-H), 7.86 (dd; 1H, 4-H), 8.21 (dd, $J_{6,4} = 1.3$ Hz; 1H, 7-H), 8.67 (dd; 1H, 9-H). – ^{13}C -NMR ($[D_6]$ DMSO, 22.63 MHz): $\delta = 114.63$ (d; C-3), 123.42 (s), 126.82 (d), 127.19 (d), 128.07 (s), 128.38 (s), 128.81 (d), 129.35 (d), 129.84 (d), 131.46 (s), 135.77 (d), 150.44 (s; C-2), 179.73 (s; C-1). – Die IR-Daten stimmen mit den Literaturangaben²⁹) überein.

$C_{13}H_8O_2$ Ber. 196.0524 Gef. 196.0530 (MS)

Der Rückstand (200 mg) besteht zu ca. 50% aus **17** (1H -NMR, s. u.).

b) *8,8,9,10-Tetraacetoxy-9,10-dihydrocyclohepta[de]naphthalin-7(8H)-on (15):* 0.80 g **14** (3.57 mmol) werden bei 45°C vorsichtig in eine Lösung von 15 ml Acetanhydrid p. a., 2 ml HOAc und 0.1 ml HClO₄ (70proz.) eingetragen. Dann wird 3 d bei dieser Temp. gerührt. Nach Hydrolyse (100 ml Wasser) wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Flash-Chromatographie (Säule B, Aceton/Hexan 4:6, R_F 0.32, T) Ausb. 480 mg (31%), Schmp. 230–232°C (Zers.). – IR: 1745 (br, C=O), 1685 (C=O), 1210 (C–O), 780 (1,8-Naphthalin) cm^{-1} . – 1H -NMR (90 MHz): $\delta = 1.16$ (s; 3H, CH₃), 1.9 (s; 3H, CH₃), 2.1 (s;

3 H, CH₃), 2.13 (s; 3 H, CH₃), 6.17 (d, $J_{10,9} = 3.6$ Hz; 1 H, 10-H), 6.43 (d; 1 H, 9-H), 7.4–7.73 (m; 3 H, 2,3,5-H), 7.83–8.07 (m; 3 H, 1,4,6-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz): $\delta = 19.66$ (q), 20.44 (q), 20.68 (q), 21.10 (q), 73.8 (d; C-10), 74.66 (d; C-9), 99.44 (s; C-8), 125.01 (d), 126.01 (d), 128.53 (s), 129.99 (s), 130.05 (d), 130.38 (d), 130.92 (d), 132.92 (d), 132.96 (s), 133.08 (s), 167.65 (s), 167.92 (s), 168.58 (s), 169.63 (s), 191.05 (s; C-7). – MS (70 eV): $m/z = 343$ (M – C₂H₄O – C₂H₅O, 8%), 43 (C₂H₄O, 100).

c) 0.70 g **14** (3.1 mmol) in 10 ml absol. DMSO werden bei 95°C mit 0.02 ml BF₃ · Et₂O (50proz.) versetzt. Nach 40 min wird in 25 ml 0.2 M NaOH gegossen und nach 30 min mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wie unter a) weiterverarbeitet: 250 mg **16** (41%), 160 mg Rückstand mit **17** (s.u.).

d) 1.0 g **14** (4.46 mmol), 231 mg Pd(PPh₃)₄ (0.20 mmol) und 81 mg PPh₂CH₂CH₂PPh₂ (0.20 mmol) in 10 ml entgastem absol. Toluol werden unter Argon 24 h bei 110°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 2proz. Na₂CO₃-Lösung ausgekocht, der Auszug filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, getrocknet und wie unter a) weiterverarbeitet: 140 mg **16** (14%), 160 mg Rückstand mit **17** (s.u.).

e) *3-Oxo-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran-1-essigsäure* (**18**): 750 mg **14** (3.3 mmol) werden in 50 ml 5proz. K₂CO₃-Lösung 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Filtrat angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet (80°C/1 Torr, Sikkapent): Ausb. 450 mg (55%), Schmp. 247–249°C (Zers.). – IR: 3025 (br; OH), 1720 (br; C=O), 1678 (C=O), 785 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): ABX: $\delta_A = 3.04$ (dd, $J_{AB} = -16.5$, $J_{AX} = 7.2$ Hz, 1 H), $\delta_B = 3.27$ (dd, $J_{BX} = 4.5$ Hz; 1 H), $\delta_X = 6.33$ (dd; 1 H), 7.57–8.33 (m; 6 H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75.46 MHz): $\delta = 42.91$ (t), 77.42 (d), 120.14 (s), 123.07 (d), 126.64 (d), 127.0 (s), 127.12 (d), 127.05 (d), 128.55 (d), 130.17 (s), 131.91 (s), 133.89 (d), 163.09 (s; Lacton), 171.09 (s). – MS (70 eV): $m/z = 242$ (M⁺, 29%), 196 (M – C₂H₂O₂, 53), 183 (M – C₂H₃O₂, 100).

C₁₄H₁₀O₄ (242.0579) Ber. C 69.42 H 4.16

Gef. C 68.72 H 4.23 Molekülmasse 242.0558 (MS)

3-Oxo-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran-1-essigsäure-methylester (**18a**): 200 mg **18** (0.83 mmol) werden in 25 ml absol. Methanol und 1 ml konz. Schwefelsäure 4 h unter Rückfluß gekocht. Man gießt auf Eis, extrahiert mit Ether, wäscht den Etherextrakt mit NaHCO₃- und gesättigter Natriumchloridlösung, trocknet und entfernt die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer: 185 mg (88%), farbloses Öl. – IR: 1735 (C=O), 1720 (C=O), 1240 (C–O), 1180 (C–O), 785 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta_A = 3.02$ (d, $J_{AX} = 6.0$ Hz; 2 H), 3.62 (s; 3 H, OCH₃), $\delta_X = 6.24$ (t; 1 H), ABCA'B'C': $\delta_A = 7.36$ (dd; $J_{AB} = 7.8$, $J_{AC} = 1.0$ Hz; 1 H), $\delta_B = 7.51$ (dd, $J_{BC} = 7.8$ Hz; 1 H), $\delta_{B'}$ = 7.57 (dd, $J_{B'A'} = 7.2$, $J_{B'C'} = 8.4$ Hz; 1 H), $\delta_{C'} = 7.81$ (dd, $J_{C'A'} = 1.2$ Hz; 1 H), $\delta_C = 8.06$ (dd; 1 H), $\delta_{A'}$ = 8.34 (dd; 1 H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz): 43.69 (t), 52.16 (q), 77.24 (d), 120.13 (s), 122.61 (d), 126.66 (d; 2 C), 127.57 (s + d; 2 C), 129.4 (s), 129.73 (d), 132.26 (s), 133.88 (d), 163.49 (s), 169.88 (s). – MS (70 eV): $m/z = 256$ (M⁺, 29%), 196 (88), 183 (100).

C₁₅H₁₂O₄ Ber. 256.0735 Gef. 256.0743 (MS)

9,10-Triacetoxycyclohepta[de]naphthalin-7(10H)-on (**22**): 5.0 g **1** (24 mmol) werden bei 40–45°C in eine Lösung von 1.4 g HClO₄ (70proz.) in 80 g Acetanhydrid p.a. eingetragen. Bei dieser Temp. wird 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig in 300 ml Methanol eingetragen (exotherm, eventuell verzögerter Reaktionsbeginn!) und 1 h gerührt, bis alles Acetanhydrid umgesetzt ist. Nach Zusatz von 1.0 g Natriumacetat und 5 g pulverisierter Aktivkohle rührt man weitere 30 min, filtriert, kocht die Aktivkohle mit Methanol aus und engt auf 100 ml ein (30°C Badtemp.). Man gießt auf 500 ml Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und reinigt durch Flash-Chromatographie (Aceton/Hexan 3:7, 24 h). Zuerst werden 200 mg *10-Acetoxy-9,10-dihydrocyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion* (**21**) eluiert (3%),

R_F 0.46 (Aceton/Hexan 4:6, T.). – IR: 1770 (C=O), 1758 (C=O), 1640 (C=O), 1228 (C–O), 785 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ = 2.15 (s; 3 H, CH_3CO), 3.43 (d, J = 7.2 Hz; 2 H, 9-H), 6.36 (d, J = 7.2 Hz; 1 H, 10-H), 7.41 (dd, $J_{1,3}$ = 1.2, $J_{1,2}$ = 5 Hz; 2 H, 1,3-H), 7.58 (dd, $J_{5,6}$ = 8.0, $J_{4,5}$ = 7.5 Hz; 1 H, 5-H), 7.83 (dd; 1 H, 2-H), 8.08 (dd, $J_{4,6}$ = 1.2 Hz; 1 H, 4-H), 8.38 (dd; 1 H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz): δ = 20.02 (q; CH_3CO), 30.87 (t; C-9), 120.56 (d; C-10), 125.2 (d), 125.68 (d), 128.49 (d), 128.56 (d), 129.9 (s), 132.48 (d), 133.62 (s), 133.95 (s), 134.76 (s), 135.54 (d), 147.3 (s), 168.4 (s; COCH_3), 190.42 (s; C-8).

Als nächstes werden 1.6 g (18%) **22** eluiert, Schmp. 210–212°C (Zers., Methanol), R_F 0.24 (Aceton/Hexan 4:6, T.). – IR: 1770 (C=O), 1750 (C=O), 1630 (C=O), 1230 (C–O), 1170, 790, 778 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 2.12 (s; 6 H, CH_3CO), 2.45 (s; 3 H, Enolacetat), 7.66 (dd, $J_{2,3}$ = 8.2, $J_{2,1}$ = 7.5 Hz; 1 H, 2-H), 7.71 (dd, $J_{5,4}$ = 8.2, $J_{5,6}$ = 7.5 Hz; 1 H, 5-H), 8.03 (dd, $J_{3,1}$ = 1.3 Hz; 1 H, 3-H), 8.2 (dd; 1 H, 1-H), 8.39 (s; 1 H, 8-H), 8.48 (dd, $J_{4,6}$ = 1.3 Hz; 1 H, 4-H), 8.61 (dd; 1 H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz): δ = 20.35 (q; Enolacetat), 20.62 (q; 2 CH_3CO), 84.88 (d; C-8), 123.43 (s), 126.22 (s), 126.52 (d), 126.73 (d), 128.53 (s), 131.16 (d), 131.4 (d), 132.09 (s + d; 2 C), 132.15 (s), 136.44 (d), 145.12 (s; C-10), 168.04 (s; 2 C, COCH_3), 168.25 (s; COCH_3), 177.53 (s; C-7). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 388 (4.03), 365 (4.03), 350 (sh; 3.9), 319 (3.7), 309 (sh; 3.6), 255 (4.29), 248 (4.32), 227 (4.0) nm. – MS (70 eV): m/z = 326 (M^+ – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, 4.2%), 266 (M – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 25), 224 ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$, 97), 196 ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, 100), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 75). $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (368.3) Ber. C 65.20 H 4.38 Gef. C 65.18 H 4.53

9-Hydroxy-10,10-dimethoxycyclohepta[de]naphthalin-7(10H)-on (23): 1.0 g **22** (2.7 mmol) und 5 g pulverisiertes K_2CO_3 werden in 200 ml Methanol 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert das K_2CO_3 ab, wäscht mit Methanol, bis das Filtrat farblos abläuft, und engt im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 30°C). Der Rückstand wird mit 100 ml Methylenchlorid und 200 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung intensiv gerührt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt: 700 mg (96%), Schmp. 125–127°C (Methanol, Zers.), R_F 0.65 (Essigester, violett). – IR: 3320 (OH), 1620 (C=O), 1280 (C–O), 795 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ = 3.53 (s; 6 H, OCH_3), 5.98 (s; 1 H, 8-H), 7.57 (s; 1 H, OH), 7.58 (dd, $J_{2,1}$ = $J_{2,3}$ = 7.8 Hz; 1 H, 2-H), 7.7 (dd, $J_{5,4}$ = $J_{5,6}$ = 7.8 Hz; 1 H, 5-H), 7.82 (dd, $J_{3,1}$ = 1.2 Hz; 1 H, 3-H), 8.28 (dd; 1 H, 1-H), 8.61 (dd, $J_{4,6}$ = 1.2 Hz; 1 H, 4-H), 8.7 (dd; 1 H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz): δ = 55.79 (q; 2 C, OCH_3), 102.34 (d; C-8), 120.08 (s; C-9), 124.6 (s), 125.02 (s), 126.07 (d), 126.58 (s), 127.03 (d), 129.78 (d), 130.83 (d), 131.43 (d), 132.06 (s), 137.15 (d), 147.64 (s; C-10), 179.81 (s; C-7). – MS (70 eV): m/z = 270 (M^+ , 0.4%), 238 (M – CH_4O , 71), 210 (M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 45), 181 (M – $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, 100), 32 (CH_4O , 27).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Ber. 270.0892 Gef. 270.0842 (MS)

8-Hydroxycyclohepta[de]naphthalin-7,10-dion (17)

a) Die Suspension von 200 mg **23** (0.75 mmol) in 20 ml Methanol/Wasser (1:1) wird langsam mit 1 M HCl angesäuert. Nach 30 min wird der Niederschlag abgesaugt, neutral gewaschen und im Exsikkator über Sikkapent getrocknet (15 Torr): 162 mg **17** (98%).

b) 1.5 g **22** (4.0 mmol) und 6 g pulverisiertes K_2CO_3 werden in 300 ml Methanol bei Raumtemp. gerührt. Nach 60 min wird filtriert, der Rückstand mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und das Filtrat auf 100 ml eingengt (30°C Badtemp.). Man verdünnt mit 200 ml Wasser, säuert mit 1 M HCl vorsichtig an und läßt über Nacht stehen. Nach Absaugen und Trocknen werden 870 mg (96%) **17** erhalten, Schmp. 242–243°C (Zers.). – IR: 3260 (OH), 1675 (C=O), 1625 (C=O), 1610 (C=O), 1270 (C–O), 785, 778 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O /DMSO, 90 MHz): δ = 7.72 (dd, $J_{2,3}$ = $J_{2,1}$ = 8.0 Hz; 1 H, 2-H), 7.92 (dd, $J_{4,5}$ = 8.0, $J_{5,6}$ = 7.2 Hz; 1 H, 5-H), 8.13 (dd; $J_{3,1}$ = 1.0 Hz; 1 H, 3-H), 8.53 (dd; 1 H, 1-H), 8.63 (dd, $J_{4,6}$ = 1.2 Hz; 1 H, 4-H), 9.0 (dd; 1 H, 6-H), 10.81 (s; 9-H). – UV (Methanol/HCl): λ_{max} (lg ϵ) = 418 (3.75), 367 (3.84),

352 (3.74), 331 (3.83), 266 (4.11), 258 (4.18), 252 (4.13), 240 (4.23), 233 (4.19) nm. – MS (70 eV): $m/z = 224$ (M^+ , 45%), 196 ($M - CO$, 100).

$C_{14}H_8O_3$ (224.0473) Ber. C 75.06 H 3.6

Gef. C 74.94 H 3.7 Molekülmasse 224.0500 (MS)

c) *Reaktion mit Acetanhydrid*: 224 mg **17** (1.0 mmol) werden in 10 ml Acetanhydrid und 0.1 ml konz. Schwefelsäure 1 h bei 60°C gerührt. Man gießt in Wasser, saugt nach 1 h den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Nach Flash-Chromatographie (Aceton/Hexan 3:7, 24 h) werden 166 mg **22** (45%), Schmp. 210–212°C (Methanol), erhalten.

d) *8-Methoxycyclohepta[de]naphthalin-7,10-dion (24)*: Zu einer Lösung von 672 mg **17** (3.0 mmol) in 100 ml THF und 2 ml Methanol werden bei 0°C 11 ml etherische Diazomethanlösung (3.3 mmol) getropft. Nach 1 h werden 20 ml Ether zugesetzt, und 1 weitere h wird bei 0°C gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem THF gewaschen und getrocknet: 350 mg (47%), Schmp. 204–205°C (Zers.). – IR: 1675 (C=O), 1635 (C=O), 1265 (C–O), 800, 780 cm^{-1} . – 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.22$ (s; 3H, OCH_3), 7.64 (dd; $J_{2,1} = 8.1$ Hz; 1H, 2-H), 7.79 (dd; $J_{5,4} = J_{5,6} = 7.5$ Hz; 1H, 5-H), 8.01 (dd; $J_{3,1} = 1.1$ Hz; 1H, 3-H), 8.29 (dd; 1H, 1-H), 8.61 (dd; $J_{4,6} = 1.0$ Hz; 1H, 4-H), 8.91 (dd; 1H, 6-H), 10.76 (s; 1H, 9-H). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 413 (3.79), 366 (3.82), 331 (3.76), 257 (4.07), 230 (4.13), 198 (4.54) nm.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238.0630) Ber. C 75.62 H 4.23

Gef. C 75.02 H 4.54 Molekülmasse 238.0641 (MS)

e) *2,2-Dihydroxy-1H-phenalen-1,3(2H)-dion (27)*: Die Lösung von 320 mg **17** (1.43 mmol), 6.0 g $NaNO_2$ und 3 ml 4 M NaOH in 200 ml Wasser wird filtriert, dann bei 0°C in ein Ultraschallbad gegeben und mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 7 h bei 0°C werden 58 mg unumgesetztes **17** (18%) abfiltriert. Die Lösung wird mit Essigester extrahiert und die organische Phase nach Trocknen ($MgSO_4$) im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine kurze Kieselsäule filtriert. Mit Essigester werden 250 mg (80%) **27** eluiert, Schmp. 225°C (Zers.) (Lit.¹⁹) 266°C, Zers.). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$, 300 MHz): $\delta = 7.88$ (dd; $J_{BC} = 8.4$, $J_{BA} = 7.2$ Hz; 2H, 5, 8-H), 8.41 (dd; $J_{AC} = 1.0$ Hz; 1H, 6, 7-H), 8.44 (dd; 2H, 4, 9-H). – ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$, 75.46 MHz): $\delta = 93.32$ (s; C-8), 127.41 (d; 2C), 127.77 (s), 129.42 (d; 2C), 133.37 (s), 133.61 (s; 2C), 135.38 (d; 2C), 192.87 (d; 2C; C-7, 9). – Das Produkt ist mit einer authentischen Probe²⁴) identisch.

f) Die Suspension von 112 mg **17** (0.50 mmol) in 30 ml 10proz. Essigsäure wird mit 6 ml einer ca. 0.1 M $NaOCl$ -Lösung versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom Ungelösten ab (55 mg, 0.245 mmol, 48%), extrahiert mit Essigester und reinigt den Extrakt wie unter e): 35 mg **27** (29%), identisch mit der nach e) erhaltenen Probe.

g) *Diazogruppentransfer*: 0.50 g **17** (2.23 mmol) in 10 ml frisch über CaH_2 destilliertem DMF und 280 mg DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 2.3 mmol) werden bei 0°C mit 480 mg 4-Nitrobenzolsulfonylazid (2.6 mmol) versetzt und 12 h unter Lichtausschluß bei dieser Temp. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem DMF, dann mit wenigen ml Ether gewaschen und getrocknet (0.1 Torr, Sikkapent, 30°C): 253 mg (45%) für **25**, 51% für **26**), Schmp. 152–154°C (Explosion beim schnellen Hochheizen!). – IR: 2127, 2107, 2087 ($N\equiv N$), 1675, 1627, 1607 (C=O), 1245 (C–N) cm^{-1} .

25: $C_{14}H_6N_2O_3$ (250.2) Ber. C 67.2 H 2.4 N 11.2

26: $C_{13}H_6N_2O_2$ (222.2) Ber. C 70.27 H 2.72 N 12.6

Gef. C 67.85–69.88 H 2.73–3.04 N 11.37–12.47

125 mg des so erhaltenen Produktes (ca. 0.5 mmol) in 5 ml 80proz. Ameisensäure werden bei 0°C mit 65 mg frisch hergestelltem *tert*-Butylhypochlorit in 1 ml Ameisensäure versetzt. Die Suspension löst sich sofort unter N_2 -Entwicklung. Man verdünnt mit 20 ml Wasser, versetzt mit

0.5 g Ascorbinsäure und läßt 1 h bei Raumtemp. stehen. Die roten Flocken werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 88 mg *2,3-Dihydroxy-1H-phenalen-1-on* (**35**) (88%), Schmp. 252–254 °C (Lit.²⁴) 257 °C (subl.), identisch mit authentischer Probe²⁴).

9-Chlor-9,10-dihydro-8,8,10-trimethoxycyclohepta[de]naphthalin-7(8H)-on (**30**): 3.0 g 1 (14.4 mmol) und 2.0 g NCS (*N*-Chlorsuccinimid, 15 mmol) in 120 ml absol. Methanol und 0.1 ml konz. Salzsäure werden bei 40–45 °C 24 h gerührt. Sobald das DC kein Ausgangsprodukt mehr anzeigt (Ether/Pentan 3 : 2, R_F 0.26, gelb), wird das Reaktionsgemisch im Rotavapor eingedampft, der Rückstand mit 50 ml Ether versetzt, das *N*-Succinimid abgesaugt und der Rückstand aus dem Filtrat durch Flash-Chromatographie gereinigt (Ether/Pentan 3 : 2, Typ A, 24 h). Zuerst werden 70 mg **29** eluiert (2%), farbloses Öl, das an feuchter Luft wieder zu **1** zurückreagiert. – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 3.18 (s; 6H, OCH₃), 5.93 (d; $J_{9,10}$ = 11.6 Hz; 1H, 10-H), 7.03 (d; 1H, 9-H), 7.33–7.67 (m; 3H), 7.76–8.17 (m; 3H).

Als nächstes werden 2.5 g eines Gemisches aus **28** und **30** eluiert (R_F 0.30), das durch eine zweite Flash-Chromatographie aufgetrennt werden muß (CH₂Cl₂, 24 h). Zuerst werden 320 mg **28** eluiert (R_F 0.5, 9%), das durch Vergleich mit einer auf unabhängigem Weg hergestellten Probe charakterisiert wurde³). Als nächstes werden 2.0 g **30** eluiert (R_F 0.3). Nach Umkristallisieren aus Ether werden 1.87 g (40%) analysenreines Produkt erhalten. Schmp. 147–149 °C (Zers.). – IR: 1705 (C=O), 1270 (C–O), 795 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 2.84 (s; 3H, OCH₃), 2.97 (s; 3H, OCH₃), 3.3 (s; 3H, OCH₃), 4.53 (d; $J_{9,10}$ = 5.0 Hz; 1H, 10-H), 4.72 (d; 1H, 9-H), 7.54 (dd, J_{AB} = 7.7, J_{BC} = 7.5 Hz; 2H; 2, 5-H), 7.59 (dd, J_{AC} = 1.1 Hz; 1H, 3-H), 7.92 (dd; 1H, 1-H), 7.95 (dd, $J_{A'C'}$ = 1.0 Hz; 1H, 4-H), 8.04 (dd; 1H, 6-H). – ¹³C-NMR (75.46 MHz): δ = 49.13 (q), 50.13 (q), 56.24 (q), 66.0 (d; C-9?), 86.35 (d; C-10?), 99.68 (s; C-8), 124.84 (d; 2C), 125.26 (d), 128.68 (d), 129.13 (d), 131.19 (s), 132.42 (d), 132.72 (s; 2C), 134.55 (s), 194.7 (s; C-7). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 307 (3.83), 240 (4.03), 216 (4.51) nm.

C₁₇H₁₇ClO₄ (320.8) Ber. C 63.65 H 5.34 Cl 11.05 Gef. C 63.73 H 5.48 Cl 10.93

Versäuerung Eliminierung von HCl (ausgewähltes Beispiel): 160 mg **30** (0.50 mmol) werden in 10 ml absol. THF unter Argon mit 0.2 ml DBN (Diazabicyclononen) 24 h unter Rückfluß gekocht. Man gießt auf 20 ml Wasser, saugt nach 12 h vom Niederschlag ab (80 mg, undefinierbar) und ethert die Lösung aus. Nach Waschen mit Natriumchlorid-Lösung, Trocknen mit MgSO₄ und Einengen im Rotationsverdampfer werden 78 mg **30** (49%) zurückgewonnen.

8,8-Dimethoxycyclohepta[de]naphthalin-7(8H)-on (**29**): 420 mg **1** (2.0 mmol) werden in 20 ml Trimethoxymethan und 0.01 g *p*-Toluolsulfonsäure 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 0.1 ml Triethylamin wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und durch Flash-Chromatographie gereinigt (Ether/Pentan 3 : 2, 24 h). Es werden 250 mg **29** eluiert, ein farbloses Öl, das sich an feuchter Luft langsam wieder zu **1** zersetzt (s. o.).

9-Chlorcyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (**28**): 4.7 g **12** (23.3 mmol) werden mit 5.4 g DDQ (23.7 mmol) in 60 ml trockenem Dioxan 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man fügt 100 ml CH₂Cl₂ hinzu, filtriert von DDH ab und wäscht mit CH₂Cl₂, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wird über Kieselgel filtriert (CH₂Cl₂): 4.4 g (90%), Schmp. 165–166 °C (CH₂Cl₂) (Lit.³) 163–164 °C, identisch mit authent. Probe³).

3,3-Dichlor-2,3-dihydro-2,2-dihydroxy-1H-phenalen-1-on (**31**): Zu einer Lösung von 520 mg **28** (2.14 mmol) in 40 ml Dioxan/Wasser (4 : 1) werden bei 25–30 °C 3.8 ml einer eiskalten, mit HCl auf pH 8 eingestellten 1.3 M NaOCl-Lösung (4.94 mmol) getropft. Nach 4 h wird die Lösung mit NaCl gesättigt und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen (NaCl-Lösung), getrocknet (MgSO₄) und im Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 0.40 g eines blaßgelben Öls, das durch Flash-Chromatographie gereinigt wird (Aceton/Hexan 4 : 6,

Typ B). Zuerst werden 52 mg eines farblosen Pulvers ohne definierten Schmp. eluiert, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **31** zugeordnet wird, R_F 0.37. – MS/FD: $m/z = 228$ (M^+ , $C_{13}H_8Cl_2O_3$), 254 ($M - H_2O$). – IR: 3400 (OH), 3350 (OH), 1705 (C=O), 810 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 6.5$ (s; 2H, OH), 7.72 (dd, $J_{5,6} = 7.2$, $J_{5,4} = 8.0$ Hz; 1H, 5-H), 7.77 (dd; $J_{8,7} = J_{8,9} = 7.7$ Hz; 1H, 8-H), 8.13 (dd; $J_{4,6} = 1.2$ Hz; 1H, 6-H), 8.33 (dd; 1H, 4-H), 8.35 (dd; $J_{7,9} = 1.0$ Hz; 1H, 7-H), 8.36 (dd; 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz): $\delta = 92.69$ (s; C-3?), 95.55 (s; C-2?), 127.02 (s), 127.23 (d), 127.44 (d; 2C), 128.22 (s), 128.55 (d), 130.98 (d), 133.82 (s), 136.13 (d), 136.33 (s), 192.57 (s; C-1).

Als nächstes werden 28 mg **27** eluiert (R_F 0.26), das durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert wurde²⁴⁾.

9,9-Dichlor-9,10-dihydro-10-methoxycyclohepta[de]naphthalin-7,8-dion (**32**): 3.0 g **28** (12.3 mmol) und 2.0 g NCS (15 mmol) werden in 100 ml absol. Methanol und 0.1 ml konz. Salzsäure 48 h bei 35–40 °C gerührt. Sobald auf dem DC kein **28** mehr zu erkennen ist (CH_2Cl_2 , R_F 0.5, T), wird im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit 50 ml Ether aufgenommen und das Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft (Rotationsverdampfer) und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (CH_2Cl_2 , Typ A, 24 h). Es werden 2.8 g eines gelblichen Öls erhalten (R_F 0.67), das in 10 ml Ether aufgenommen wird. Nach Kühlen auf –10 °C kristallisieren 2.6 g **32** (65%) aus: Schmp. 101–102 °C (Zers.). – IR: 1740 (C=O), 1685 (C=O), 1280 (C–O), 787 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta = 3.13$ (s; 3H, OCH_3), 5.1 (s; 1H, 10-H), 7.53 (dd; $J_{2,1} = J_{2,3} = 7.0$ Hz; 1H, 2-H), 7.54 (dd; $J_{5,4} = 7.0$, $J_{5,6} = 7.5$ Hz; 1H, 5-H), 7.73 (dd; $J_{3,1} = 1.3$ Hz; 1H, 3-H), 8.0 (dd; $J_{6,4} = 1.3$ Hz; 1H, 4-H), 8.13 (dd; 2H, 1,6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz): $\delta = 58.04$ (q; OCH_3), 84.13 (s; C-9), 90.72 (d; C-10), 126.16 (d; 2C), 126.61 (s), 129.96 (s), 130.56 (s), 131.01 (d), 131.55 (d), 132.96 (d), 134.28 (s), 135.56 (d), 188.89 (s; C-8), 191.11 (s; C-7). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 400 (2.48), 328 (3.73), 313 (3.65), 282 (3.58), 250 (3.9), 222 (4.63) nm.

$C_{15}H_{11}Cl_2O_3$ (310.2) Ber. C 58.28 H 3.36 Cl 22.94 Gef. C 57.99 H 3.1 Cl 23.02

Versuchte Eliminierung von HCl (ausgewähltes Beispiel)

a) 310 mg **32** (1.0 mmol) werden in 10 ml Pyridin 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt auf 50 ml eiskaltes 1 M HCl, extrahiert mit Essigester, wäscht die organische Phase mit Natriumchlorid-Lösung, trocknet und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Nach Filtrieren über eine kurze Kieselsäule (CH_2Cl_2) werden 194 mg **34** (98%) isoliert, Schmp. 152–153 °C (Ethanol) (Lit.²⁹⁾ 152–153 °C).

b) 2,3-Dihydroxy-1H-phenalen-1-on (**35**): 320 mg **32** (1.0 mmol) und 500 mg Silbertrifluoroacetat (2.26 mmol) werden in 20 ml Trifluoressigsäure unter Rückfluß gekocht. Man gießt auf Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet (0.1 Torr, Sikkapent): 115 mg **35** (54%), identisch mit authent. Probe²⁴⁾.

¹⁾ P. Bischof, P. Gleiter und P. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2130 (1975); R. Gleiter, P. Hofmann, P. Schang und A. Sieber, *Tetrahedron* **36**, 655 (1980); R. Gleiter, W. Dobler und M. Eckert-Makšić, *Nouv. J. Chim.* **6**, 123 (1982).

²⁾ R. Gleiter und W. Dobler, *Chem. Ber.* **118**, 1917 (1985).

³⁾ J. Tsunetsugu, M. Kanda, M. Takahashi, K. Yoshida, H. Koyama, K. Shiraiishi, Y. Takano, M. Sato und S. Ebine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1984**, 1465; J. Tsunetsugu, H. Sato, M. Kanda, M. Takahashi und S. Ebine, *Chem. Lett.* **1977**, 885.

⁴⁾ Siehe z. B. L. F. Fieser, *Experiments in Organic Chemistry*, S. 208, D. C. Heath and Co., Boston 1957.

⁵⁾ T. A. Turney in *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Part. II, S. 857, Herausg. S. Patai, Wiley Interscience, New York, N.Y. 1974.

- 6) *E. Bamberger* und *M. Kitschelt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 133 (1892); *Th. Zincke* und *O. Scharfenberg*, ebenda **25**, 300 (1892); *Th. Zincke* und *A. Ossenbeck*, Liebigs Ann. Chem. **307**, 1 (1899).
- 7) *H. Teichner* und *H. Weil*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3376 (1905); *E. Weitz* und *H. Schobert*, ebenda **68**, 1163 (1935).
- 8) *H. Ulrich* und *R. Richter* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/3a, S. 241, Thieme, Stuttgart 1977.
- 9) *K. Schank* und *D. Wessling*, Liebigs Ann. Chem. **710**, 137 (1967); *G. Hesse* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VI/1d, S. 248, Thieme, Stuttgart 1978.
- 10) *M. Regitz* in Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Bd. VI, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 11) *M. Regitz*, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 733 (1967); *M. Regitz* und *H. G. Adolph*, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1269 (1969); Chem. Ber. **101**, 3604 (1968); *B. Eistert* und *P. Donath*, ebenda **106**, 1537 (1973).
- 12) *M. Suzuki*, *A. Watanabe* und *R. Noyori*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2095 (1980).
- 13) *J. Thiele* und *F. Winter*, Liebigs Ann. Chem. **311**, 431 (1900); *J. F. W. McOmie* und *J. M. Blatchly*, Org. React. **19**, 199 (1972).
- 14) *trans*-Addition mit NCS, siehe z. B. *I. Micey*, *N. Christova*, *B. Panajotova* und *A. Jortscheff*, Chem. Ber. **106**, 606 (1973).
- 15) *E. Truscheit* und *K. Eiter*, Liebigs Ann. Chem. **682**, 62 (1965).
- 16) *H. N. C. Wong*, *F. Sondheimer*, *R. Goodin* und *R. Breslow*, Tetrahedron Lett. **1976**, 2715.
- 17) *J. Meinwald*, *G. E. Samuelson* und *M. Ikeda*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7604 (1970); *J. Douben*, *J. D. Wilson* und *J. L. Laitly* in Nonbenzoid Aromatics, S. 188, Academic Press, New York, London 1971.
- 18) *M. G. Dolson* und *J. S. Swenton*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2361 (1981).
- 19) *B. Eistert*, *W. Eifler* und *O. Ganster*, Chem. Ber. **102**, 1988 (1969).
- 20) *L. Horner* und *F. Maurer*, Liebigs Ann. Chem. **736**, 145 (1970).
- 21) Organikum, 15. Aufl., S. 484, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 22) *W. C. Still*, *M. Kahn* und *M. Mitra*, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).
- 23) *F. Weygand*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 625 (1942); *R. Kuhn* und *K. Wallenfels*, ebenda **75**, 407 (1942); siehe Lit. ⁴⁾, S. 208.
- 24) *B. Eistert*, *W. Eifler* und *H. Göth*, Chem. Ber. **101**, 2162 (1968).
- 25) *L. R. Krepski* und *A. Hassner*, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).
- 26) *Ch. J. Pouchert*, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Ed. III, 897 A, Aldrich Chem. Comp., Milwaukee, Wisconsin 1981.
- 27) *Ch. J. Pouchert*, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Ed. II, Vol. 2, 86 A, Aldrich Chem. Comp., Milwaukee, Wisconsin 1983.
- 28) *W. L. Mosby* und *M. L. Silva*, J. Chem. Soc. **1964**, 3990.
- 29) Beilstein, Bd. VII, S. 3.

[47/85]