

Photolyse von Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol – Ein Beitrag zum Oxiren-Problem

Achim Blocher und Klaus-Peter Zeller*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, FRG

Eingegangen am 30. September 1993

Key Words: Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazole / 2,3-Naphthoquinone diazide / Wolff rearrangement, photochemical / Naphth[2,3-*b*]oxirene

Photolysis of Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazole – A Contribution to the Oxirene Problem

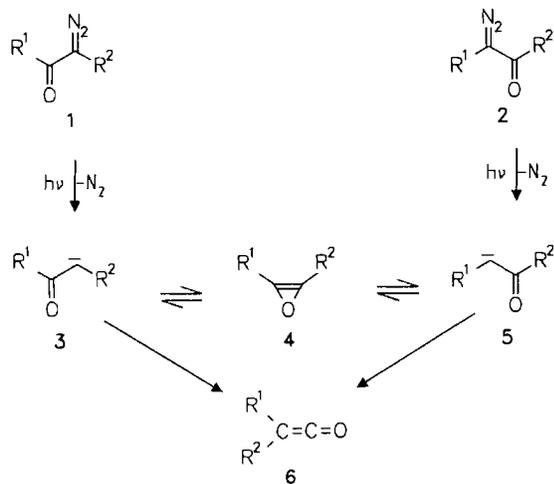
The photolysis of [9a-¹³C]naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazole ([9a-¹³C]**14**) in methanol, water, and cyclohexane is studied. In the protic solvents, the Wolff rearrangement products 2-(methoxycarbonyl)indene ([¹³C=O]**16**) and 2-indenecarboxylic acid ([¹³C=O]**23**) exclusively labelled at the carbonyl carbon are obtained. Furthermore, the photolysis of [9a-¹³C]**14** in methanol yields [2-¹³C]-2-naphthol (**19**) as hydrogen abstraction product. The photolytic decomposition of **14** in cyclohexane affords 2-(2-naphthoxycarbonyl)indene (**25**) and 1-cyclohexyl-2-(2-naphthoxycarbonyl)indene (**26**). The formation of **25** is explained by nucleophilic addition of 2-

naphthol (**19**) to the intermediate ketene **21**. 2-Naphthol (**19**) is generated in situ by hydrogen abstraction from cyclohexane. The cyclohexyl radicals, thereby obtained, convert **25** to **26**. Similar photolysis of [9a-¹³C]**14** affords [¹³C-O-¹³C=O]**25** and [¹³C-O-¹³C=O]**26** labelled at the carbonyl carbon and C-2 of the naphthalene ring. Thus, independent of the nature of the solvent (methanol, water, cyclohexane), no labelling distribution is found in the photolysis products of [9a-¹³C]**14**. This excludes the participation of naphth[2,3-*b*]oxirene (**17**) as reactive intermediate.

Oxiren-Problem

Die Beteiligung von Oxirenen (**4**) im Zuge der Wolff-Umlagerung^[1] acyclischer α -Diazoketone (**1**, **2**) ist an zahlreichen Beispielen belegt^[2]. Als wichtigste Nachweismethode diente die ¹³C-Markierung des Carbonyl- oder Diazo-C-Atoms in den Verbindungen **1** und **2**^[3-7]. Die in Konkurrenz zur Wolff-Umlagerung sich ausbildende, über ein Oxiren (**4**) verlaufende α -Oxocarbon- α -Oxocarbon-Umlagerung äußert sich in einer Verteilung der Markierung über beide C-Atome des gebildeten Ketens (**6**) (Schema 1).

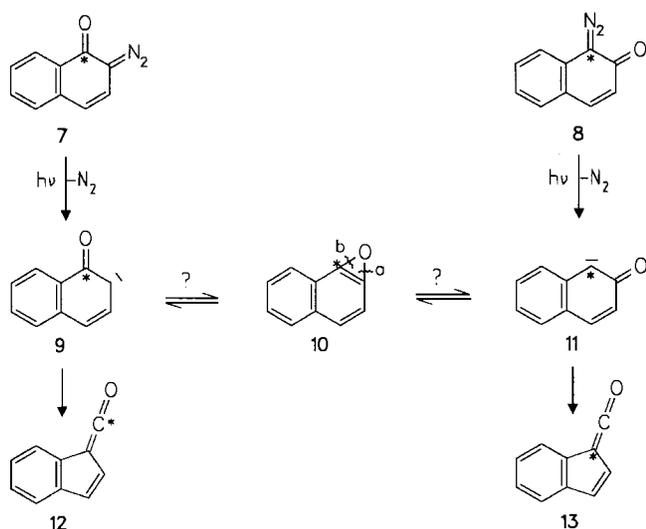
Schema 1



Die intermediäre Existenz aromatisch anellierter Oxirene, die auf analoge Weise bei der Photolyse von *ortho*-Chinondiaziden auftreten könnten, ist dagegen umstritten. Wir haben vor längerer Zeit gefunden, daß die Photolyse der 1-¹³C-markierten, regioisomeren *ortho*-Naphthochinondiazide **7** und **8** jeweils ohne Verteilung der ¹³C-Markierung in den Produkten der Wolff-Umlagerung verläuft und auf dieser Grundlage die Bildung von Naphth[1,2-*b*]oxiren (**10**) ausgeschlossen^[8] (Schema 2). Bei der Nanosekunden-Blitzlichtphotolyse von **7** fanden Tanigaki und Ebbesen^[9] jedoch einen kurzlebigen Transienten, den sie aufgrund kinetischer und thermodynamischer Befunde als **10** ansahen.

Da es sich bei **10** um ein unsymmetrisch substituiertes Oxiren handelt, schließt unsere Markierungsstudie seine Bildung aus **7** und **8** nicht mit völliger Sicherheit aus^[2]. Tatsächlich könnte es sich aus einem der beiden Naphthochinondiazide bilden, ohne daß das – wegen der Verschiedenheit der Ringöffnungswege a und b – die Bildung des isomeren α -Oxocarbens zur Konsequenz haben muß. Bei diesem prinzipiell möglichen, allerdings unwahrscheinlichen Verhalten käme es zu keiner 1,2-Sauerstoff-Verschiebung und somit zu keiner Markierungsverteilung im Wolff-Umlagerungsprodukt. Diese Erklärung würde zugleich verlangen, daß die Wolff-Umlagerung des jeweils anderen, regioisomeren *ortho*-Naphthochinondiazids ohne Oxiren-Beteiligung abläuft. Unter der Annahme, daß die erwähnten blitzlichtphotolytischen Experimente^[9] die Oxiren-Bildung aus **7** tatsächlich belegen, müßte demnach die Bildung von **10**

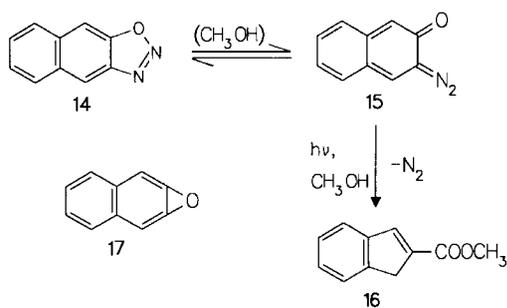
Schema 2



aus **8** ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen der Photolyse von **7** mit Hilfe der Laser-Blitzphotolyse-Technik schließen im Gegensatz zu Lit.^[9] das Auftreten von Keten-Vorläufern im Nanosekunden-Bereich allerdings eindeutig aus^[10,11] und bekräftigen damit unsere ursprüngliche Auffassung, wonach die photochemische Wolff-Umlagerung von **7** und **8** ohne Beteiligung des Naphth[1,2-*b*]oxirens verläuft.

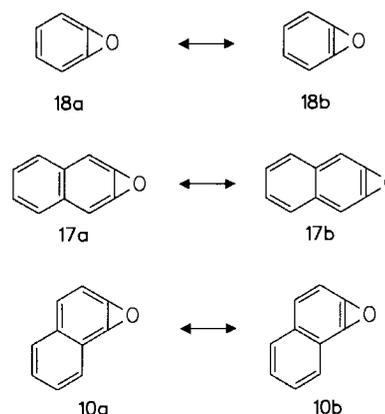
Photolyse von Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol

Wir konnten kürzlich zeigen^[12], daß das dritte regioisomere *ortho*-Naphthochinondiazid **15** im kristallinen Zustand als valenzisomeres Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol (**14**) vorliegt^[13]. Seine Photolyse in Methanol liefert 2-(Methoxycarbonyl)inden (**16**). Da UV-spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben^[12], daß **14** in methanolischer Lösung mit **15** äquilibriert, kann die Bildung von **16** als photochemische Wolff-Umlagerung des 2,3-Naphthochinondiazids (**15**) gedeutet werden.



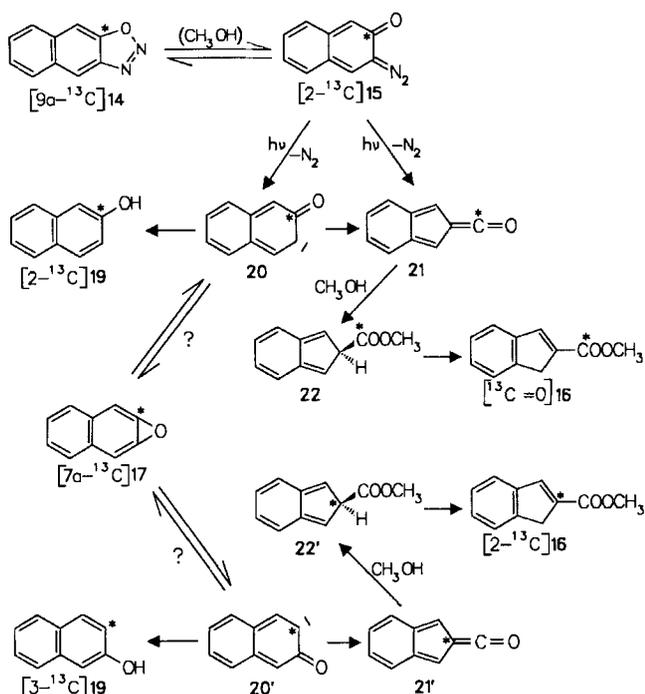
Obwohl die Beteiligung des Naphth[1,2-*b*]oxirens (**10**) in der Wolff-Umlagerung von **7** und **8** ausgeschlossen werden kann, erscheint die Untersuchung der möglichen Bildung des regioisomeren Naphth[2,3-*b*]oxirens (**17**) aus **14** (bzw. **15**) lohnenswert. Wegen der symmetrischen Struktur von **17** müßten in dem Anteil des Wolff-Umlagerungsproduktes **16**, der unter intermediärer Oxiren-beteiligung entstehen würde, die beiden C-Atome des Oxiren-Rings gleichmäßig in die

Carbonylgruppe und die C-2-Position des Indengerüsts eingehen. Eine entsprechende Isotopenmarkierung würde daher in diesem Falle eine zweifelsfreie Schlußfolgerung gestatten. Weiterhin erlauben einfache qualitative Überlegungen die Vorhersage, daß **17** im Vergleich zu **10** das stabilere der beiden regioisomeren, naphthoanellierten Oxirene sein sollte. Die MNDOC-SCF-Geometrieoptimierung ergibt für Benzoxiren (**18**) ausgeprägt alternierende Bindungslängen mit einem großen Wert für die C,C-Bindung des Oxiren-rings (1.409 Å)^[17]. In der Valenz-Bond-Terminologie bedeutet dies, daß **18** im wesentlichen mit der Grenzstruktur **18a** zu beschreiben ist. In den beiden Naphthoxirenen kann der zusätzliche Sechsring nur im Falle von **17** unter Beibehaltung der in **18a** zum Ausdruck kommenden Bindungsalternanz als benzoider Ring ankondensiert werden (**17a**), während er im regioisomeren Oxiren **10** orthochinoiden Charakter annehmen muß (**10a**). Dadurch sollte **17** im Vergleich zu **10** an Stabilität gewinnen.

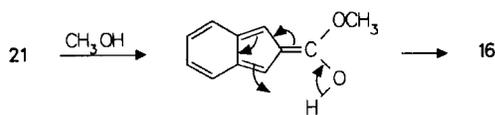


Um die potentielle Beteiligung von **17** in der Photolyse von **14** untersuchen zu können, haben wir eine mehrstufige Synthese für [9a-¹³C]Naphth[2,3-*b*]-1,2,3-oxadiazol ausgearbeitet^[18]. Die Belichtung einer $1.7 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von [9a-¹³C]**14** (91% ¹³C) in Methanol/*n*-Hexan (7.5:1) ergibt 2-(Methoxycarbonyl)inden ([¹³C=O]**16**, 33%) als Wolff-Umlagerungsprodukt und 2-Naphthol ([2-¹³C]**19**, 47%) als H-Abstraktionsprodukt. Die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß in beiden Produkten keine Verteilung der ¹³C-Markierung erfolgt ist. Diese Aussage kann mit hoher Genauigkeit getroffen werden, wie folgende Überlegung verdeutlichen soll: Das ¹³C-NMR-Spektrum des markierten Esters [¹³C]**16** zeigt bei $\delta = 137.0$ das Signal für C-2 des Indenrings. Dieses besteht aus einem Dublett mit großem ¹*J*_{CC}-Wert (81.0 Hz) und einem unaufgespaltenen zentralen Signal im Verhältnis 9:1. Dies bedeutet, daß in der benachbarten Estercarbonyl-Gruppe etwa 90% ¹³C und 10% ¹²C vorliegen müssen, somit also die gesamte ¹³C-Anreicherung (91 ± 1%) in diese Position eingegangen ist. Wären auch nur 0.1% "künstliches" ¹³C in C-2 des Indens anzutreffen (Bildung von [2-¹³C]**16**), müßte sich dieses in einer Verdopplung der Intensität des zentralen Singulett widerspiegeln. Ähnlich kann gezeigt werden, daß auch im Falle des gebildeten 2-Naphthols nur [2-¹³C]**19** und kein [3-¹³C]**19** gebildet wird.

Schema 3



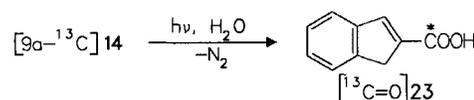
Die Bildung von **16** aus **14** bzw. dem in Methanol dominierenden valenzisomeren 2,3-Naphthochinondiazid (**15**)^[12] ist in Schema 3 skizziert. Der eigentliche Umlagerungsschritt kann sich zweistufig (**15** → **20** → **21**) oder synchron (**15** → **21**) vollziehen. Im Gegensatz zu den meisten acylischen α -Diazoketonen werden in den *ortho*-Chinondiaziden günstige stereoelektronische Verhältnisse (*anti*-Stellung von wandernder Bindung und Abgangsgruppe) für eine synchrone Wolff-Umlagerung angetroffen. In diesem Zusammenhang ist der bereits erwähnte Befund, wonach im Falle des regioisomeren *ortho*-Naphthochinondiazids **7** in der Nanosekunden-Zeitskala keine Ketenvorstufen nachweisbar sind^[10], von Interesse. Bei Übertragung dieses Befundes auf **15** folgt, daß, falls das α -Oxocarben **20** gebildet wird, seine Lebensdauer im Subnanosekunden-Bereich angesiedelt wäre. Für das im Markierungsexperiment bewiesene Ausbleiben einer Sauerstoff-Wanderung über Naphth[2,3-*b*]oxiren **17** gibt es auf dieser Basis zwei Erklärungsmöglichkeiten: Entweder wird die Bildung von **20** durch eine einstufige Wolff-Umlagerung umgangen, oder das entstandene **20** lagert so rasch zu **21** um, daß die Oxiren-Bildung nicht konkurrieren kann. Ob bei der Bildung des 2-(Methoxycarbonyl)indens (**16**) der Isoindenester **22** – wie in Schema 3 formuliert – durchlaufen wird, ist noch nicht geklärt. Alternativ könnte **16** auch durch Tautomerisierung des Ketenhalbacetals entstehen.



Die Bildung von 2-Naphthol (**19**) als weiterem Photolyseprodukt entspricht der Eliminierung von Stickstoff und der

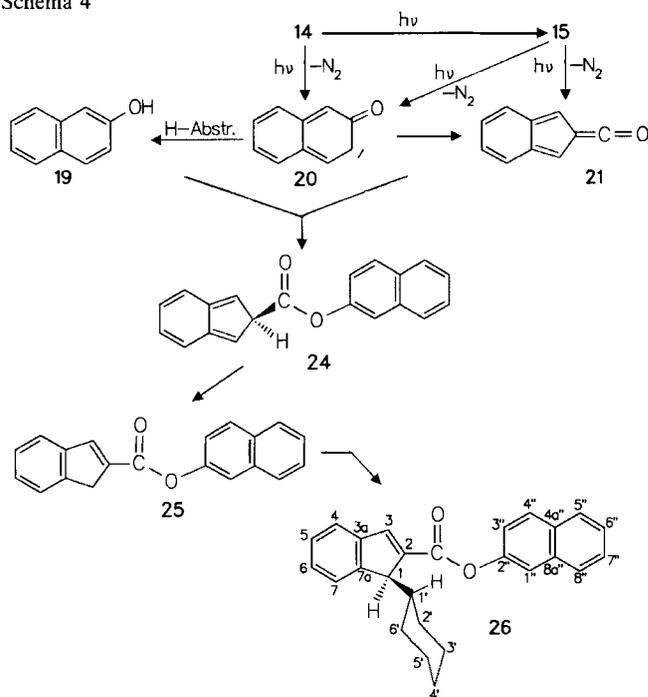
Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen aus dem Lösungsmittel. Aufgrund der vorgebrachten Argumente kommt hierfür das Singulett- α -Oxocarben **20** nicht in Betracht, da dieses, falls es überhaupt gebildet wird, zu kurzlebig für eine intermolekulare H-Abstraktion sein sollte. Es bleibt jedoch die Möglichkeit, daß ein Teil der Photoreaktion auf der Triplett-Hyperfläche abläuft und ein längerlebiger Triplett- α -Oxocarben als Zwischenstufe durchlaufen wird, das als Vorläufer für **19** fungieren kann.

Da bei dem angeblichen Nachweis von **10** auch Mediumeffekte diskutiert wurden^[9], haben wir ferner die Photolyse von [9a-¹³C]**14** in Wasser und Cyclohexan untersucht. Die Photolyse einer $3.2 \cdot 10^{-5}$ M wäßrigen Lösung liefert auf analoge Weise Inden-2-carbonsäure ([¹³C=O]**23**), in der die gesamte ¹³C-Anreicherung in der Carboxygruppe wiedergefunden wird.



Die Belichtung einer $3.9 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **14** in Cyclohexan führt zu 2-(2-Naphthoxycarbonyl)inden (**25**, 4%) und 1-Cyclohexyl-2-(2-naphthoxycarbonyl)inden (**26**, 22%), deren Strukturen mit Hilfe spektroskopischer Methoden abgesichert sind.

Schema 4



Die ¹³C-NMR-Daten von **26** sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die vollständige Zuordnung beruht auf Inkrementabschätzungen, einem ¹³C-NMR-Spin-Echo-Experiment und den ¹J_{CC}- und ³J_{CC}-Kopplungen, die dem Spektrum des bei der Photolyse von [9a-¹³C]**14** erhaltenen [¹³C-O-¹³C=O]**26** (siehe später) entnommen werden können. Zu beachten ist,

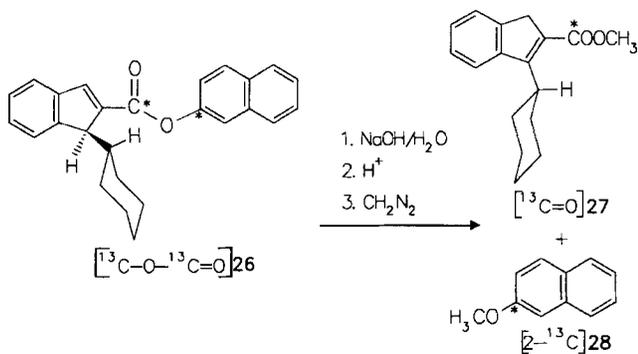
daß die C-Atome 2' und 6' sowie 3' und 5' diastereotop sind, da der Cyclohexyl-Rest an ein asymmetrisch substituiertes C-Atom gebunden ist. Tatsächlich findet man für C-3'/6' zwei getrennte Signale, während C-2' und C-5' zufällig an derselben Stelle absorbieren.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten für **26** und $[\text{C}=\text{O}]\text{26}$ in CDCl_3 ; zur Numerierung vgl. Formelbild **26** (Schema 4)

C-1	C-2	C-3	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a
55.7	134.3	143.4	142.1	123.8	127.8	125.7	124.9	148.7
	81.7		6.7					
C-1'	C-2/6'	C-3'	C-4'	C-5'	C-1''	C-2''	C-3''	C-4''
39.9	32.4	26.6 ^[b]	27.3	26.5 ^[b]	118.6	148.5	121.4	129.4
					74.5	39% ¹³ C	65.2	
C-4a''	C-5''	C-6''	C-7''	C-8''	C-8a''	CO		
131.4	127.7	126.6	127.1	127.7	133.9	163.4		
8.2				≈5 ^[c]		39% ¹³ C		

^[a] ^1J - oder ^3J -Kopplung zwischen Carbonyl-C und C-2, C-3a, C-7a bzw. C-2'' und C-1'', C-3'', C-4a'', C-8''. – ^[b] Zuordnung austauschbar. – ^[c] Wegen der starken Überlappung benachbarter Signale ist eine genaue Bestimmung nicht möglich.

Bei der entsprechenden Photolyse von $[\text{9a-}^{13}\text{C}]\text{14}$ (39% ^{13}C -Anreicherung) gelangt die Markierung nach Ausweis der ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{C}=\text{O}]\text{25}$ und $[\text{C}=\text{O}]\text{26}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ausschließlich in C-2 des Indenrings und die *O*-substituierte β -Position des Naphthalinrings. Die Spaltung der beiden ^{13}C -markierten Molekülteile von $[\text{C}_2]\text{26}$ in $[\text{C}=\text{O}]\text{-3-Cyclohexyl-2-(methoxycarbonyl)inden}$ ($[\text{C}=\text{O}]\text{27}$) und $[\text{2-}^{13}\text{C}]\text{-2-Methoxynaphthalin}$ ($[\text{2-}^{13}\text{C}]\text{28}$) und getrennte Bestimmung der ^{13}C -Markierung bestätigt diesen Befund.



Wie erwartet^[19], wird die alkalische Verseifung von einer basenkatalysierten Wasserstoffverschiebung im Indenteil begleitet.

In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan zeigt **14** keine Tendenz zur thermischen Ringöffnung zu **15**^[12], so daß photochemische Prozesse mit angeregtem **14** beginnen sollten. Da es Hinweise für eine Licht-induzierte Valenzisomerisierung **14** → **15** gibt^[12], könnte gleichwohl die Bildung des Ketens **21** über das *ortho*-Chinondiazid **15** erfolgen (Schema 4). Das isolierte Photoprodukt **25** geht dann aus **21** durch Umsetzung mit 2-Naphthol (**19**) hervor, das paral-

lel zu **21** als H-Abstraktionsprodukt entsteht. Ausgelöst durch die bei der H-Abstraktion entstandenen Cyclohexylradikale erleidet der größte Teil des Esters **25** eine radikalische Substitution unter Bildung von **26**. Da die Photolyse von $[\text{9a-}^{13}\text{C}]\text{14}$ in Cyclohexan im Rahmen der Meßgenauigkeit zu keiner Verteilung der ^{13}C -Markierung führt, ist auch für dieses Reaktionsmedium die Beteiligung des Oxirens **17** als kurzlebige Zwischenstufe auszuschließen.

Damit stellen die beschriebenen Experimente sicher, daß unabhängig vom Reaktionsmedium (Methanol, Wasser, Cyclohexan), die photochemische Stickstoff-Abspaltung aus Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol (**14**) oder dessen Valenzisomeren **15** nicht von der intermediären Bildung von Naphth[2,3-*b*]oxiren (**17**) begleitet wird.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR: Perkin Elmer 281 B-Spektrophotometer. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WP 250 und Bruker AMX 400. – MS: TSQ 70, Finnigan MAT. – Präparative Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel, Korngröße 0.063–0.2 mm (Merck). – Präparative Dünnschichtchromatographie: Plattengröße 20 × 20 cm, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, Merck PF₂₅₄, Schichtdicke 4 mm. – MPLC: Fertigsäule Kieselgel 60 (Merck), Spektrophotometer Spectra 200, Spectra Physics, Pumpe Büchi 681, Integrator SP 4270, Spectra Physics. – Belichtungsapparatur: Quarz-Tauchkühler, Hanovia 450 W-Mitteldrucklampe, Pyrex-Filter. – Alle Lösungsmittel wurden destilliert eingesetzt. – Die Darstellung von Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol (**14**)^[12] und $[\text{9a-}^{13}\text{C}]\text{14}$ ^[18] ist an anderer Stelle beschrieben.

*Belichtung von Naphth[2,3-*d*]-1,2,3-oxadiazol (14) in Methanol:* 25.0 mg (0.146 mmol) **14** in 10 ml wasserfreiem *n*-Hexan werden in 75 ml Methanol gelöst und anschließend bei 0–5°C 40 min belichtet. Nach Einengen wird über eine präparative Säule mit Ethylacetat/Heptan (1:4) eluiert. 1. Fraktion: 8.5 mg (34%) 2-(Methoxycarbonyl)inden (**16**), Schmp. 80°C (Lit.^[20] 80°C). 2. Fraktion: 10.2 mg 2-Naphthol (**19**) (48%), Schmp. 121°C (Lit.^[21] 122°C).

Belichtung von $[\text{9a-}^{13}\text{C}]\text{14}$ in Methanol: Diese erfolgt analog zur Belichtung von **14**. 1. Fraktion: 8.2 mg (33%) $[\text{Carbonyl-}^{13}\text{C}]\text{-2-(Methoxycarbonyl)inden}$ ($[\text{Carbonyl-}^{13}\text{C}]\text{16}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.68 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, 1-H), 3.85 (d, $^3J_{\text{CH}}$ = 3.8 Hz, 3H, CH₃), 7.33 (m, 2H, arom. H), 7.50 (m, 2H, arom. H), 7.73 (m, 1H, 3-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 165.4 (s, CO, 91% ^{13}C), 144.8 (d, $^3J_{\text{CC}}$ = 3.6 Hz, C-7a), 142.7 (d, $^3J_{\text{CC}}$ = 6.1 Hz, C-3a), 141.2 (d, $^2J_{\text{CC}}$ = 3.2 Hz, C-3), 137.0 (d, $^1J_{\text{CC}}$ = 81.0 Hz, C-2), 127.6 (s, C-6), 126.9 (s, C-5), 124.3 (s, C-7), 123.4 (s, C-4), 51.6 (d, $^2J_{\text{CC}}$ = 1.8 Hz, CH₃), 38.5 (d, $^2J_{\text{CC}}$ = 4.3 Hz, C-1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1672 cm^{-1} ($^{13}\text{C}=\text{O}$). – MS (70 eV), *m/z* (%): 175 (100) [M^+], 144 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 115 (52) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O} - ^{13}\text{CO}$].

2. Fraktion: 9.9 mg (47%) $[\text{2-}^{13}\text{C}]\text{-2-Naphthol}$ ($[\text{2-}^{13}\text{C}]\text{19}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 153.3 (s, C-2, 91% ^{13}C), 134.6 (s, C-9), 129.8 (s, C-4), 128.9 (d, $^3J_{\text{CC}}$ = 7.7 Hz, C-10), 127.7 (s, C-5), 126.5 (s, C-7), 126.3 (d, $^3J_{\text{CC}}$ = 5.8 Hz, C-8), 123.6 (s, C-6), 117.7 (d, $^1J_{\text{CC}}$ = 63.2 Hz, C-3), 109.5 (d, $^1J_{\text{CC}}$ = 71.4 Hz, C-1).

Belichtung von 14 in Wasser: Eine Lösung von 26.3 mg (0.154 mmol) **14** in ca. 5 ml Diethylether wird in 4.7 l Wasser (ca. 10°C) eingetragen und 1.5 h belichtet. Anschließend wird die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nun mehrmals mit 2proz. wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert und die vereinigten wäßrigen Phasen mit halbkonz. Salzsäure auf pH 1–2 angesäuert. Nun wird die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt, die

vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeignet. Das Rohprodukt wird mit präparativer Dünnschichtchromatographie gereinigt (Fließmittel Ethylacetat). Die auf dem Kieselgel adsorbierte Substanz wird mit Hilfe von ca. 200 ml Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Diethylethers i.Vak. erhält man 3.4 mg 2-Indencarbonsäure (14%), Schmp. 233–234°C (Lit.^[22] 234–235°C).

Belichtung von [9a-¹³C]14 in Wasser: Diese erfolgt analog zur Belichtung von **14**. Ausb. 30 mg (12%) [Carbonyl-¹³C]-2-Indencarbonsäure. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.58 (breites, intensives H₂O-Signal, verdeckt 1-H), 7.34 (m, 2H, arom. H), 7.57 (m, 2H, arom. H), 7.68 (d, ³J_{CH} = 2.3 Hz, 1H, 3-H). – ¹³C-NMR: δ = 165.9 (s, CO, 91% ¹³C), 144.8 (d, ³J_{CC} = 3.6 Hz, C-7a), 142.7 (d, ³J_{CC} = 6.0 Hz, C-3a), 140.4 (d, ²J_{CC} = 2.9 Hz, C-3), 138.5 (d, ¹J_{CC} = 77.2 Hz, C-2), 127.5 (s, C-6), 126.9 (s, C-5), 124.5 (s, C-7), 123.5 (s, C-4), 38.3 (s, C-1). – MS (70 eV), *m/z* (%): 161 (76) [M⁺], 115 (100) [M⁺ – ¹³CO₂H].

Belichtung von 14 in Cyclohexan: Eine Lösung von 56.9 mg (0.335 mmol) **14** in 85 ml wasserfreiem Cyclohexan wird 5 min bei 0–5°C belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand durch MPLC mit Ethylacetat/Heptan (1:10) als Laufmittel fraktioniert. – Hauptfraktion: 13.0 mg (22%) 1-Cyclohexyl-2-(2-naphthoxycarbonyl)inden (**26**). Schmp. 130–131°C (*n*-Hexan); farblose Nadeln (Drusen). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1726 cm⁻¹ (C=O), 1589 cm⁻¹, 1566 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.97–0.58 (m, 10H, 2'-H–6'-H), 2.52 (m, 1H, 1'-H), 3.91 (dd, ³J_{HH} = 2.1, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, 1-H), 7.30–7.64 (m, 7H), 7.69 (d, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H), 7.80–7.92 (m, 3H), 7.97 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, 3-H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 368 (15) [M⁺], 225 (100) [M⁺ – C₁₀H₇O]. – C₂₆H₂₄O₂: ber. 368.182; gef. 368.178 (MS). – Nebenfraktion: 1.7 mg (4%) 2-(2-Naphthoxycarbonyl)inden (**25**). Schmp. 132–133°C (*n*-Hexan); farblose Nadeln. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1722 cm⁻¹ (C=O), 1587 cm⁻¹, 1566 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.85 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, 1-H), 7.31–7.64 (m, 7H), 7.68 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H), 7.79–7.91 (m, 3H), 8.00 (t, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 3-H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 286 (6) [M⁺], 143 (100) [M⁺ – C₁₀H₇O], 115 (67) [M – C₁₀H₇O – CO]. – C₂₀H₁₄O₂: ber. 286.099; gef. 286.097 (MS).

Belichtung von [9a-¹³C]14 in Cyclohexan: Aus Gründen der Substanzmenge wurde [9a-¹³C]14 (91% Markierung)^[18] mit unmarkiertem **14** auf einen Markierungsgrad von 39% (¹³C-NMR- und massenspektrometrisch überprüft) verdünnt. Die Photolyse erfolgte analog zu **14**. – Hauptfraktion: 11.2 mg (18%) [Carbonyl-¹³C,Naphthyl-2-¹³C]-1-Cyclohexyl-2-(2-naphthoxycarbonyl)inden (**26**). – MS (70 eV), *m/z* (%): 370 (15) [M⁺(¹³C₂)], 369 (29) [M⁺(¹³C₁)], 368 (23) [M⁺(¹³C₀)], 227 (11) [M⁺(¹³C₂) – C₁₀H₇O], 226 (74) [M⁺(¹³C₁) – C₁₀H₇O], 225 (100) [M⁺(¹³C₀) – C₁₀H₇O]. – Nebenfraktion: 2.0 mg (4%) [Carbonyl-¹³C,Naphthyl-2-¹³C]-2-(2-Naphthoxycarbonyl)inden (**25**). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹ (¹³C=O), 1589 cm⁻¹, 1566 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 288 (2) [M⁺(¹³C₂)], 287 (5) [M⁺(¹³C₁)], 286 (4) [M⁺(¹³C₀)], 145 (9) [M⁺(¹³C₂) – C₁₀H₇O], 144 (73) [M⁺(¹³C₁) – C₁₀H₇O], 143 (100) [M⁺(¹³C₀) – C₁₀H₇O].

Hydrolyse von 1-Cyclohexyl-2-(2-naphthoxycarbonyl)inden (26**) und anschließende Umsetzung mit Diazomethan:** Eine Suspension von 10.0 mg (0.027 mmol) **26** in 9 ml 20proz. Natronlauge, 6 ml *n*-Hexan und 17 ml Ethanol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt die organischen Lösungsmittel i.Vak., versetzt anschließend mit ca. 30 ml Wasser, senkt den pH-Wert auf 0.5–1 und extrahiert mit Diethylether. Die organische Phase wird abgetrennt und einge-

engt. Der Rückstand wird in 20 ml Ethanol aufgenommen und die Lösung mit in Diethylether gelöstem Diazomethan versetzt, bis eine deutliche Gelbfärbung zurückbleibt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand mit MPLC (Laufmittel Dichlormethan/Heptan 1:1) gereinigt. – 1. Fraktion: 4.2 mg (98%) 2-Methoxynaphthalin: Schmp. 72°C (Lit.^[23] 72.5–73.0°C). – 2. Fraktion: 6.5 mg (93%) 3-Cyclohexyl-2-(methoxycarbonyl)inden: Schmp. 107°C (Ethanol/Wasser); farblose Nadeln. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1711 cm⁻¹ (C=O), 1591 cm⁻¹, 1568 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05–1.23 (m, 11H, Cyclohexyl-H), 3.62 (s, 2H, 1-H), 3.80 (s, 3H, CH₃), 7.29 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.46 (m, 1H, 7-H*), 7.80 (m, 1H, 4-H*), (* austauschbar). – MS (70 eV), *m/z* (%): 256 (38) [M⁺], 196 (49) [M⁺ – CO₂CH₃ – H], 174 (100) [M⁺ – C₆H₁₁]⁺. – C₁₇H₂₀O₂: ber. 256.146; gef. C 256.150 (MS).

Hydrolyse von [Carbonyl-¹³C,Naphthyl-2-¹³C]26 und anschließende Umsetzung mit Diazomethan: Die analoge Umsetzung von ¹³C₂-**26** liefert: 1. Fraktion: 4.0 mg (93%) [2-¹³C]-2-Methoxynaphthalin (39% ¹³C). – MS (25 eV), *m/z* (%): 159 (71) [M⁺(¹³C₁)], 158 (100) [M⁺(¹³C₀)], 115 (64) [M⁺ – CH₃ – CO]. – 2. Fraktion: 6.6 mg (95%) [Carbonyl-¹³C]-3-Cyclohexyl-2-(methoxycarbonyl)inden (39% ¹³C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1664 cm⁻¹ (¹³C=O), 1591, 1568 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05–1.23 (m, 11H, Cyclohexyl-H), 3.62 (s, 2H, 1-H), 3.80 (d, ³J_{CH} = 4.0 Hz, 3H, CH₃), 7.29 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.46 (m, 1H, 7-H*), 7.80 (m, 1H, 4-H*) (* austauschbar). – MS (70 eV), *m/z* (%): 257 (8) [M⁺(¹³C₁)], 256 (10) [M⁺(¹³C₀)], 196 (23) [M⁺ – CO₂CH₃ – H], 175 (71) [M⁺(¹³C₁) – C₆H₁₁]⁺, 174 (100) [M⁺(¹³C₀) – C₆H₁₁]⁺.

- [1] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 32.
- [2] Übersicht: E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 519.
- [3] G. Frater, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6654.
- [4] K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn, E. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1875.
- [5] K.-P. Zeller, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 678.
- [6] K.-P. Zeller, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2036.
- [7] F. Turecek, D. E. Drinkwater, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5958.
- [8] K.-P. Zeller, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3566.
- [9] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4531.
- [10] M. Barra, T. A. Fisher, G. J. Cernigliaro, R. Sinta, J. C. Sciano, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2630.
- [11] A. Rosenfeld, R. Mitzner, B. Baumbach, J. Bendig, *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* **1990**, *55*, 259.
- [12] A. Blocher, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1476.
- [13] In der älteren Literatur^[14], teilweise bis über die Mitte unseres Jahrhunderts hinaus, werden *ortho*-Chinondiazide als aromatisch anellierte 1,2,3-Oxadiazole formuliert. Schulz und Schweig^[15,16] konnten mit der Matrixisolierung von Benz-1,2,3-oxadiazol erstmals den Nachweis eines echten derartigen Valenzisomeren führen. Verbindung **14** ist das erste Beispiel, wo im kristallinen Zustand nicht das *ortho*-Chinondiazid, sondern das 1,2,3-Oxadiazol-Derivat erhalten wird.
- [14] L. A. Kazitsyna, B. S. Kikot, A. V. Upadysheva, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, *35*, 388.
- [15] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 509.
- [16] A. Schweig, H. Baumgartl, R. Schulz, *J. Mol. Struct.* **1991**, *247*, 135.
- [17] C. Bachmann, T. Y. N'Guessan, F. Debû, M. Monnier, J. Pourcin, J.-P. Aycard, H. Bodot, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7488.
- [18] A. Blocher, K.-P. Zeller, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1992**, *31*, 807.
- [19] A.-M. Weidler, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2724.
- [20] J. Vebrel, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* **1982**, 116.
- [21] A. Kofler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 998.
- [22] R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 111.
- [23] V. H. Dermer, O. C. Dermer, *J. Org. Chem.* **1939**, *3*, 289.

[324/93]