

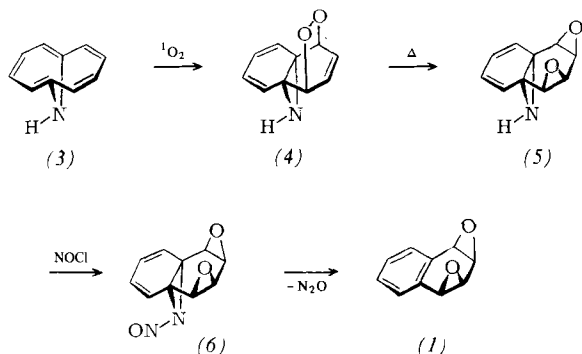
syn- und anti-Naphthalin-1,2;3,4-dioxid

Von Emanuel Vogel, Hans-Helmut Klug und Maria Schäfer-Ridder^[*]

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von syn-Benzoldioxid^[1] und wiesen nach, daß dieses Arenoxid oberhalb 50 °C in mobilem Gleichgewicht mit seinem Acht-ring-Valenztautomeren, 1,4-Dioxocin, vorliegt. Nahezu gleichzeitig beschrieben Borders et al.^[2] die Isolierung eines Antibiotiums mit Benzoldioxid-Partialstruktur, dessen Stereochemie erst durch Vergleich mit den stereoisomeren Benzoldioxiden^[3] im Sinne der syn-Anordnung der Epoxidringe geklärt werden konnte. Das Auftreten eines Benzoldioxid-Derivats als Stoffwechselprodukt von Mikroorganismen läßt vermuten, daß die Natur auch Naphthalindioxide hervorzubringen vermag, zumal Naphthalinmonoxid bereits als Produkt des enzymatischen Abbaus von Naphthalin nachgewiesen wurde^[4]. Die Suche nach derartigen Metaboliten würde durch die Kenntnis der Stammverbindungen, insbesondere syn- und anti-Naphthalin-1,2;3,4-dioxid [(1) bzw. (2)], zweifellos erleichtert. Wir haben nunmehr Wege zu diesen beiden Arenoxiden gefunden.

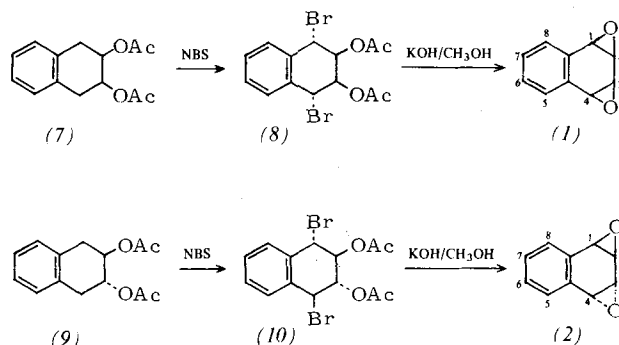


Für die Synthese von (1) kann man sich die Photooxidation des 1,6-Imino[10]annulens (3) zunutze machen. Bestrahlung von (3) mit einer Natriumdampflampe in Gegenwart von Methyleneblau und Sauerstoff [Methylenchlorid/Methanol (100:1); 10–15 °C; 36 h] ergibt das 1,4-Endoperoxid (4)^[5], das nicht isoliert zu werden braucht, sondern nach Abzug des Solvens sogleich durch Thermolyse in siedendem Essigester (10 h) weiter umgesetzt wird. Wie durch das thermische Verhalten des 1,6-Methano[10]annulen-endoperoxids vorgezeichnet^[6], isomerisiert (4) hierbei vollständig zum Iminodioxatrishomobenzol-Derivat (5)^[7] [Fp = 175–176 °C (Zers.); NMR (CDCl₃): AA'BB'-Systeme, zentriert bei $\tau = 3.58$ (Olefin-Protonen) und 6.53 (Epoxid-Protonen), Singulett bei $\tau = 10.7$ (NH-Proton); UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4650$); Ausbeute 25% (36% bez. auf umgesetztes (3))]. Unseres Wissens sind (4) und (5) die ersten am Aziridin-Stickstoff unsubstituierten Derivate des noch hypothetischen Benzolimins^[8]. Die Reaktion von (5) mit überschüssigem Nitrosylchlorid in Gegenwart der äquivalenten Menge Triethylamin in Methylenchlorid bei –78 °C führt zum instabilen N-Nitrosoaziridin (6), das sich schon bei sehr niedriger Temperatur unter N₂O-Eliminierung in das gesuchte syn-Naphthalin-1,2;3,4-dioxid (1) um-



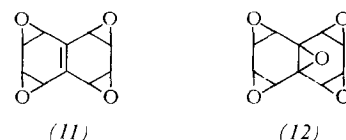
wandelt. Nach Umkristallisation aus Essigester erhält man (1) als thermisch bemerkenswert beständige farblose Verbindung^[9] (Rhomben) vom Fp = 178–180 °C (Zers.); Ausbeute 50%.

Außer auf diesem Wege ist (1) auch konventionell aus (7) über das Naphthalin-bis-bromacetat (8) zugänglich. (8) ist Bestandteil des komplexen Bromierungsgemischs, das bei der Reaktion von (7) mit N-Bromsuccinimid (NBS) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff entsteht. Behandelt man das in Ether gelöste Gemisch, auf dessen Auftrennung verzichtet wurde, bei Raumtemperatur mit 5proz. methanolischer Kalilauge, so bildet sich (1) in geringer Ausbeute (5–8%).



anti-Naphthalin-1,2;3,4-dioxid (2) ist auf analoge Weise aus (9) über das Naphthalin-bis-bromacetat (10) erhältlich. Das nach Chromatographie an Kieselgel [Ether/Hexan (1:1)] isolierte (2) kristallisiert aus Ether/Pentan (9:1) in farblosen Nadeln, die bei 99–100 °C schmelzen; Ausbeute 1–2%.

Die NMR-Spektren der Naphthalindioxide (1) [AA'BB'-System bei $\tau = 6.04$ (H¹, H⁴) und 6.11 (H², H³) ($J_{1,2} = 3.63$, $J_{1,3} = 0.30$, $J_{1,4} = 0.01$, $J_{2,3} = 2.97$ Hz) sowie AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 2.5$ (H⁵–H⁸); in [D₆]-Aceton] und (2) [AA'BB'-System bei $\tau = 6.06$ (H², H³) und 6.34 (H¹, H⁴) ($J_{1,2} = 4.22$, $J_{1,3} = 0.75$, $J_{1,4} = 0.10$, $J_{2,3} = 1.75$ Hz) sowie AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 2.6$ (H⁵–H⁸); in CDCl₃] entsprechen, was das Absorptionsmuster und die Kopplungskonstanten der Epoxid-Protonen betrifft, ganz denen von syn- und anti-Benzoldioxid. Auch bei (1) und (2) bietet allein die vicinale Kopplungskonstante $J_{2,3}$ eine Handhabe, NMR-spektroskopisch zuverlässig zwischen den beiden Stereoisomeren zu unterscheiden. Die durch Analyse des AA'BB'-Systems der Epoxid-Protonen ermittelten Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 2.97$ bzw. 1.75 Hz, die wegen des Einflusses der elektronegativen Sauerstoffatome^[10] niedrigere Werte haben als es die Karplus-Gleichung erwarten läßt, stimmen praktisch mit denen der entsprechenden Benzoldioxide überein (2.83 bzw. 1.75 Hz).



Die Photooxidation von (3) erwies sich auch als Schlüsselreaktion zur Synthese eines Naphthalin-1,2;3,4;5,6;7,8-tetroxids (11) [Fp = 186 °C (Zers.)], dessen Konfiguration jedoch noch nicht mit Sicherheit bekannt ist. Ausgehend von der Zwischenstufe (5) führt die Reaktionsfolge ¹O₂-Addition, Thermolyse und Nitrosierung zu (11). Ein Naphthalinpentoxid (12) [Fp = 280 °C (Zers.)]^[11], bei dem es sich sehr wahrscheinlich um das syn, syn, syn, syn-1,2;3,4;5,6;7,8-anti-9,10-Naphthalin-pentoxid handelt, konnte schließlich als Produkt der „erschöpfenden Photooxidation“ von 1,6-Oxido[10]annulen

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-H. Klug u. Dr. M. Schäfer-Ridder
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, 5000 Köln 41

isoliert werden. Die Stereochemie von (11) und (12) wird zur Zeit durch Röntgen-Strukturanalyse^[12] geklärt.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 389b]

- [1] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 84, 985 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 937 (1972).
 [2] D. B. Borders, P. Shu u. J. E. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2540 (1972); D. B. Borders u. J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* 39, 435 (1974); US-Pat. 3770773 (1973).
 [3] Zur Synthese von anti-Benzoldioxid siehe: E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* 85, 862 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 838 (1973); C. H. Foster u. G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* 40, 3743 (1975).

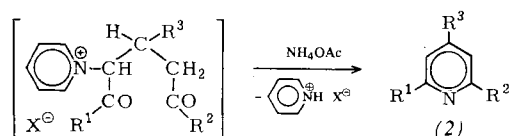
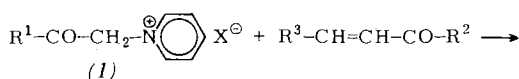
- [4] D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Zaltzman-Nirenberg u. S. Udenfriend, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6525 (1968).
 [5] M. Schäfer-Ridder, U. Brocker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 88, 262 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 4 (1976).
 [6] E. Vogel, A. Alscher u. K. Wilms, *Angew. Chem.* 86, 407 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 398 (1974).
 [7] Die hier angenommene anti-Konfiguration von (5) bedarf noch des endgültigen Beweises.
 [8] syn-Benzoltriimin beschrieben R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1107 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 989 (1973).
 [9] Die Existenz eines thermischen Gleichgewichts zwischen (1) und seinem 1,4-Dioxocin-Valenztautomerem mit o-Chinodimethan-Struktur ließ sich bisher weder spektroskopisch noch durch Ablangreaktionen mit Dienophilen nachweisen.
 [10] K. Tori, T. Komeno u. T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* 29, 1136 (1964).
 [11] A. Breuer u. E. Vogel, unveröffentlichte Versuche.
 [12] Mit Röntgen-Strukturanalysen der Naphthalinpolyoxide befaßt sich Prof. R. E. Davis, University of Austin, Texas.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die spezifische Synthese substituierter Pyridine (2) und Oligopyridine aus (Acylalkyl)pyridiniumsalzen (1) und α,β -ungesättigten Ketonen mit Ammoniumacetat/Eisessig oder Methanol behandelt F. Kröhnke. Einzelne Vertreter dieser Verbindungsklassen sind für analytische Anwendungen interessant. Bipyridin-Derivate haben Bedeutung als Herbizide (Diquat, Paraquat); einige N-dialkylierte Bipyridine zeigen blutdrucksenkende, ganglienblockierende oder curare-artige Wirkung. Die hohe Reaktionsfähigkeit der N-Methylen-H-Atome vieler Pyridiniumsalze, besonders des Typs (1), erlaubt die Umsetzung



mit ungesättigten Ketonen oder davon abgeleiteten Mannich-Basen in guten Ausbeuten. Anstelle von (1) können 1,3-Diketone und analoge Verbindungen mit α,β -ungesättigten Ketonen umgesetzt werden; mit Ammoniumacetat/Methanol gelingt der Ringschluß zum 1,4-Dihydropyridin-Derivat, das sich leicht zum Pyridin-Derivat dehydrieren läßt. Nach Besprechung der Nomenklatur der Oligopyridine wird die Synthese von Bi-, Ter-, Quater-, Quinque- und Septipyridinen sowie von anellierten Pyridinen behandelt. [The Specific Synthesis of Substituted Pyridines and Oligopyridines. *Synthesis* 1976, 1-24; 93 Zitate]

[Rd 840-M]

Mit der Suche nach Leben in unserem Sonnensystem befaßt sich N. H. Horowitz in einer Übersicht. „Leben“ in unserem Sinn setzt das Vorhandensein komplizierter Kohlenstoff-Verbindungen voraus. Um Leben tragen zu können, darf ein

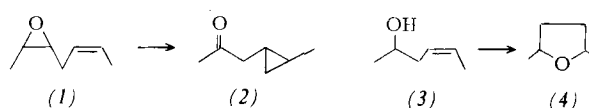
Himmelskörper nicht so heiß sein, daß Aminosäuren zerfallen; außerdem muß er eine Atmosphäre besitzen, die den Kreislauf der Materie einschließlich leichtflüchtiger Stoffwechselprodukte garantiert. Lebende Organismen könnten demnach allenfalls auf dem Mars und – mit noch geringerer Wahrscheinlichkeit – auf Titan, dem größten Saturnmond, existieren. Die Marsatmosphäre ist äußerst wasserarm und somit lebensfeindlich. Große Hoffnungen begleiten die im Herbst 1975 gestarteten Mars-Raumflugkörper Viking A und B. Sie tragen u. a. automatische Laboratorien, die auf der Oberfläche des Planeten biologische Experimente durchführen sollen. [The Search for Life in the Solar System. *Acc. Chem. Res.* 9, 1-7 (1976); 57 Zitate]

[Rd 841-L]

Mehrere Jahresübersichten enthält ein Band des *Journal of Organometallic Chemistry*. C. Blomberg stellt die 1974 erschienene Magnesium-Literatur zusammen (114 S., 384 Zitate); G. O. Doak und L. D. Freedman befassen sich in drei getrennten Übersichten mit der Arsen-, Antimon- und Wismut-Literatur aus dem Jahr 1974 (102 S., 326 Zitate; 38 S., 116 Zitate bzw. 4 S., 26 Zitate). 1974 veröffentlichte Arbeiten über Ferrocene haben G. Marr und B. W. Rockett gesammelt (78 S., 209 Zitate). Es folgt eine Übersicht von E. Singleton, C. Cooke und J. R. Moss über die 1973 erschienene Nickel-, Palladium-, und Platin-Literatur (124 S., 463 Zitate). Ein Autorenregister beschließt den Band. [*J. Organomet. Chem.* 106, 1-486 (1976)]

[Rd 842-L]

Neue chemische Reaktionen von ungesättigten C₁₈-Säuren beschreibt F. D. Gunstone. Besonderes Interesse gilt dabei den Reaktionen, die unter Nachbargruppenbeteiligung ablaufen. Beispiele sind die BF₃-induzierte Umlagerung von Epoxyalkensäureestern (1) in Cyclopropanoxoester (2) und die säurekatalysierte Cyclisierung von Polyhydroxysäuren (3) zu Tetra-



hydrofuran-Derivaten (4). (Es sind jeweils nur Partialstrukturen abgebildet.) [Some New Chemical Properties of Unsaturated C₁₈ Acids. *Acc. Chem. Res.* 9, 34-40 (1976); 26 Zitate]

[Rd 848-L]