

an^[1]. – Wie wir fanden, läßt sich (4) aus Phenol oder Hydrochinon mit Wasserstoffperoxid/Salzsäure ohne Bildung von Nebenprodukten (außer Wasser) in 94 bzw. 88 % Ausbeute gewinnen. Geht man von Phenol aus, ist es günstig – ebenso wie beim jetzigen technischen Verfahren^[1] – (3) als Zwischenprodukt zu isolieren. Die Darstellung von (3), dem Gemisch von (1a) und (1b) (ca. 1:1), von (2) und von (4) (aus Hydrochinon) läßt sich mit einem geringen Überschuß an Wasserstoffperoxid durchführen. Das Gleiche gilt für die Umsetzung von α -Naphthol zu (5), (6) und (7). [(6) und (7) sind Zwischenprodukte für die Darstellung von 2-Chlor- bzw. 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon^[2].] (3), (4) und (7) fallen direkt in sehr reiner Form an (Bedingungen siehe Tabelle 1).

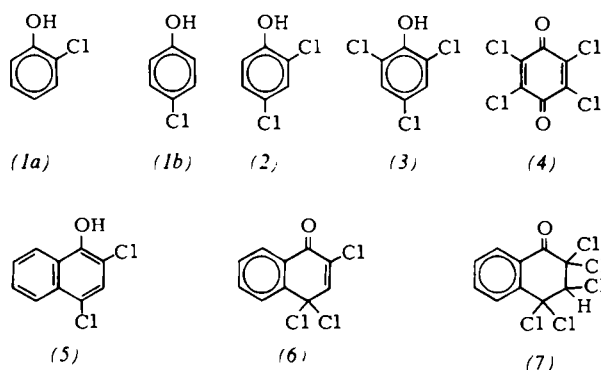


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen für die Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenol und α -Naphthol mit konz. HCl und 30proz. H₂O₂.

Edukt	[mol]	HCl [ml]	H ₂ O ₂ [ml]	T [°C]	t [h]	MgCl ₂ [mol]	Produkt	Ausb. [%]
Phenol	0.2	300	20 0.2	0	4	—	(1a) u. (1b)	56 [b]
Phenol	0.2	300	42 0.4	0	4	—	(2)	47 [c]
Phenol	0.1	150	40 0.4	50	4	0.11	(3)	99
Phenol	0.05	75	20 0.2	50	4	—	(3)	83
(3)	0.018	270	40 0.4	100	50	0.27	(4)	96
(3)	0.018	200	70 0.7	100	50	—	(4)	96
Hydrochinon	0.05	400	30 0.3	95	2	0.37	(4)	88
α -Naphthol [a]	0.05	100	10 0.1	0	0.7	—	(5)	70 [d]
α -Naphthol [a]	0.05	100	15 0.15	0	1.5	—	(6)	73 [d]
α -Naphthol [a]	0.05	100	25 0.25	20	4	—	(7)	89 [d]

[a] Lösung in 60 ml Eisessig. [b] Aufarbeitung nach [2], S. 680. [c] Aufarbeitung nach [2], S. 681. [d] Aufarbeitung nach [2], S. 691.

Wie sich bei der Darstellung von (3) und (4) zeigt, läßt sich durch Zusatz von Magnesiumchlorid die Ausbeute erhöhen oder die Wasserstoffperoxid-Menge verringern.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid/Salzsäure bietet gegenüber Chlorgas auch für Laboratoriumssynthesen den Vorteil leichter Handhabung und Dosierung^[3].

2,4,6-Trichlorphenol (3)

Eine Mischung aus 9.4 g (0.1 mol) Phenol, 10 g (0.11 mol) Magnesiumchlorid und 150 ml konz. Salzsäure versetzte man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15 min mit 40 ml (0.4 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid und erwärmte 4 h auf 50°C. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man 19.4 g (99 %) (3).

Chloranil (4) aus (3)

Man tropfte zu einer Mischung von 3.5 g (18 mmol) (3) und 26 g (0.27 mol) Magnesiumchlorid innerhalb von 15 min 15 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, steigerte die Temperatur auf 100°C und tropfte weitere 25 ml (insgesamt 0.4 mol) Wasserstoffperoxid in drei Portionen – jeweils im Abstand von

6 h – zu und rührte noch 32 h bei 100°C. Der Filtrationsrückstand lieferte nach Waschen mit Methanol und Trocknen 4.2 g (96%) (4).

Die übrigen Produkte wurden analog zu (3) dargestellt.

Eingegangen am 20. April 1976 [Z 457]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 95-57-8 / (1b): 106-48-9 / (2): 120-83-2 / (3): 88-06-2 / (4): 118-75-2 / (5): 2050-76-2 / (6): 1133-38-6 / (7): 2243-28-9 / Phenol: 108-95-2 / Hydrochinon: 123-31-9 / α -Naphthol: 90-15-3.

- [1] K. Thies in W. Foerst: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1953, Bd. 4, S. 270.
- [2] R. Stroh in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 691.
- [3] Zur Halogenierung schwach basischer Arylamine mit Wasserstoffperoxid/Halogenwasserstoff siehe: M. K. Seikel in Org. Synth. 3, 262 (1955); A. M. Islam, E. A. Hassan, I. B. Hannout u. M. Y. Mourad, J. Chem. UAR 13, 297 (1970); von Xylol sowie Phenolen mit Halogen/Wasserstoffperoxid: W. Weigert, H. Hein, H. Mechler, E. Meyer-Simon u. K. H. Janzon, DOS 2227439 (1974), Degussa.

Umsetzung N-geschützter Succinimide mit α -lithiierten Essigsäure-Derivaten^[**]

Von Albert Gossauer, Wolfgang Hirsch und Reinhard Kutschan^[*]

Bekanntlich reagieren Succinimide mit Alkyl- oder Alkynyl-Grignard-Verbindungen sowie unter den Bedingungen der

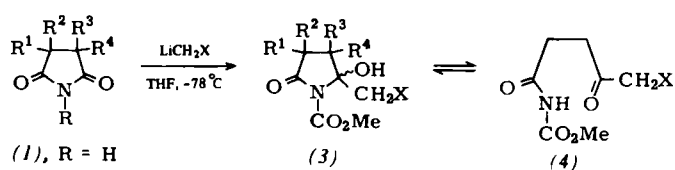
Reformatski-, Wittig- oder Horner-Reaktion an einer – manchmal auch an beiden – Carbonyl-Gruppe(n)^[1]. Aufgrund der Acidität des N-ständigen Wasserstoffatoms lassen sich jedoch sowohl Grignard-Verbindungen als auch nicht stabilisierte Phosphor-Ylide nur mit N-substituierten Succinimiden umsetzen. Obwohl das schwach basische Cyanmethylen-triphenylphosphoran mit N-unsubstituierten Succinimiden reagiert, sind hohe Temperaturen (ca. 200°C) erforderlich, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erzielen (vgl. ^[1]).

Wir fanden, daß Succinimide (2), die mit der unter schonenden Bedingungen (NaHCO₃ in siedendem Methanol) leicht abspaltbaren Methoxycarbonyl-Gruppe N-geschützt sind, bei –78°C mit Lithioessigsäure-Derivaten glatt reagieren (siehe Formelschema und Tabelle 1).

[*] Doz. Dr. A. Gossauer und Dr. W. Hirsch
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Dr. R. Kutschan
Abteilung für Angewandte Spektroskopie desselben Instituts

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



(a), R¹ = R² = R³ = R⁴ = H; (b), R¹ = R³ = H, R² = R⁴ = CH₃ (trans)
(c), R¹, R² = CH₃-CH(E), R³ = CH₃, R⁴ = H

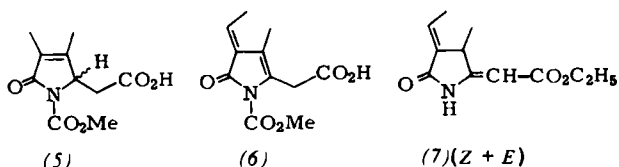
X = CO₂C₂H₅, CO₂-*t*-Bu, CN

Tabelle 1. Nicht optimierte Ausbeuten der Reaktion von *N*-Methoxycarbonyl-succinimiden (2) mit α -lithiierten Essigsäure-Derivaten (LiCH₂X).

X	Ausb. [%]		
	(3a)	(3b)	(3c)
CO ₂ C ₂ H ₅	92	98 [a]	50 [a]
CO ₂ - <i>tert</i> -Bu	86	93 [a]	55 [a]
CN	45	41 [a]	38 [a]

[a] Als Diastereomeren-Gemisch.

Da die γ -Hydroxylactame (3) als tautomere γ -Oxoamide (4) vorliegen können (vgl. [2]), wurde die Konstitution der Produkte (3a) bis (3c) ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht^[3]. Diese Methode ist aussagekräftiger als die konventionellen Verfahren zur Unterscheidung von Ketten-Ring-Isomeren^[2]. Es ergab sich, daß die Verbindungen (3a), X = CO₂C₂H₅, und (3a), X = CO₂-*tert*-Bu^[4], in der offenkettigen Form (4) vorliegen, während die aus (2b) und (2c) gebildeten Produkte γ -Hydroxylactame (3) sind. Damit im Einklang ließ sich die nach Abspaltung von Isobutylen aus



(4), X = CO₂-*tert*-Bu, mit Chlorwasserstoff in Nitromethan bei 0°C^[5] erhaltene β -Oxocarbonsäure leicht decarboxylieren, während unter gleichen Bedingungen die γ -Hydroxylactame (3b) und (3c) die 5-Oxopyrrolin-2-ylacetic Säuren (5) bzw. (6) lieferten. Die Bildung von (6) bestätigt die für (3c), X = CO₂-*tert*-Bu, angegebene Konstitution, so daß letzteres aus (2c) regiospezifisch gebildet wird. Thermische Dehydratisierung^[6] von (3b) und (3c), X jeweils = CO₂C₂H₅, lieferte dagegen die entsprechenden Enamide [z. B. (7) aus (3c)].

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Einführung der Schutzgruppe in (1): Eine Lösung von 0.1 mol des Imids (1)^[7] in 50 ml wasserfreiem *tert*-Butanol wird mit 100 ml einer 1 M Kalium-*tert*-butanolat-Lösung in *tert*-Butanol versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der feste Rückstand in 150 ml wasserfreiem Ether suspendiert. Nach langsamem Zutropfen von 30 ml Chlorameisensäure-methylester wird das Gemisch 5 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das gebildete KCl abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der erhaltene Rückstand entweder gleich umkristallisiert oder zuvor an Kieselgel mit Ether/Petrolether (7:3) chromatographiert.

Reaktion von (2) mit Lithioessigsäure-Derivaten (LiCH₂X): 0.1 mol Lithiumhexamethyldisilylamid^[8] werden in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend werden unter Rühren 0.11 mol Essigsäureester oder Acetonitril langsam zugegeben. Zur Vervoll-

ständigung der Reaktion wird noch 30 min gerührt. In die so bereitete Lösung des α -lithiierten Essigsäure-Derivats wird innerhalb von 15 min die Lösung von 0.05 mol des *N*-Methoxycarbonylsuccinimids (2) in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Man läßt das Gemisch 1 h bei -78°C stehen und neutralisiert danach unter kräftigem Rühren mit 10proz. HCl. Das auf Raumtemperatur erwärmte Gemisch wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und vom LiCl abfiltriert. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird wenn nötig an Kieselgel mit Ether/Petrolether (7:3) gereinigt.

Eingegangen am 28. Juni 1976 [Z 520]

- [1] W. Flitsch u. R. Schindler, *Synthesis* 1975, 686, und dort zitierte Literatur.
- [2] W. Flitsch, *Chem. Ber.* 103, 3205 (1970).
- [3] Die 22.63-MHz-PFT-¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät HFX90 der Bruker-Physik AG in CDCl₃ aufgenommen. Als internes Locksignal diente die ¹⁹F-Resonanz von C₆F₆.
- [4] Wir danken Herrn Dr. V. Wray (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig) für die Messung des 25.16-MHz-PFT-¹³C-NMR-Spektrums dieser Verbindung.
- [5] L. A. Carpino u. D. E. Barr, *J. Org. Chem.* 31, 764 (1966).
- [6] R. L. Shriner in R. Adams: *Organic Reactions*. Wiley, New York 1954, Bd. 1, Kap. 1.
- [7] Synthese von (1c): A. Gossauer u. W. Hirsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1496.
- [8] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin u. B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* 1965, 2997.

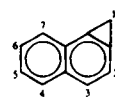
1H-Cyclopropa[a]naphthalin aus 2,3-Benzo-1,6-methano[10]annulen

Von Shigeo Tanimoto, Rainer Schäfer, Joachim Ippen und Emanuel Vogel^[*]

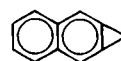
Professor Leonhard Birkofer zum 65. Geburtstag gewidmet

1H-Cyclopropa[a]naphthalin (1) und 1H-Cyclopropa[b]naphthalin (2) beanspruchen Interesse im Hinblick auf die Möglichkeit, in aromatischen Kernen durch Angliederung von Dreiringen eine Bindungsfixierung herbeiführen zu können. Während (2) kürzlich durch Dehydrohalogenierung von 7,7-Dichlor-3,4-benzonorcaren gewonnen wurde^[1], war (1) noch unbekannt.

Die Synthese von (1) gelang jetzt ausgehend von 2,3-Benzo-1,6-methano[10]annulen (4) – hier ebenfalls erstmals beschrieben – durch Diels-Alder-Reaktion und Alder-Rickert-Spaltung^[2].



(1)



(2)

2,3-Benzo-1,6-methano[10]annulen (4) wird erhalten, wenn man eine Mischung von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen (3) und *N,N*-Diethyl-1,3-butadienylamin (8facher Überschuß) mit Kalium-*tert*-butanolat (6facher Überschuß) in Toluol unter Rühren erhitzt (105°C; 15 Std.), an Kieselgel mit Pentan chromatographiert und aus Pentan umkristallisiert (Abkühlen auf

[*] Prof. Dr. S. Tanimoto, Dr. R. Schäfer, Dr. J. Ippen und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. S. Tanimoto (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-Fu 611, Japan) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Dozentenstipendium.