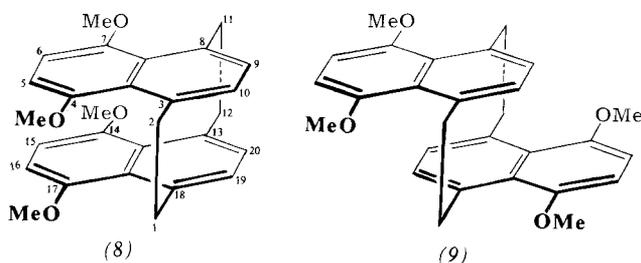
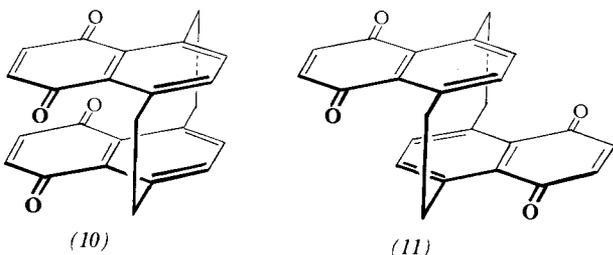


wurden. Die Zuordnung von (8)^[6] (kleinerer R_F-Wert, Fp=250–251 °C, 3 % Ausb.) und (9)^[6] (Fp=280–281 °C, 23 % Ausb.) geschah aufgrund der ¹H-NMR-Spektren: für die *anti*-Verbindung (9) wird eine stärkere Abschirmung der Protonen an C-9,10,19,20 unter dem Einfluß der benachbarten Naphthalin-Einheit gefunden als bei der *syn*-Verbindung (8), bei der alle aromatischen Protonen an der Peripherie des Naphthalinophan-Systems stehen [(8): δ=2.9–3.3 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.82 (s, 12H, CH₃O—), 4.1–4.5 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.26 (s, 4H, aromat. H), 6.75 (s, 4H, aromat. H); (9): δ=2.5–3.1 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.93 (s, 12H, CH₃O—), 3.8–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 5.95 (s, 4H, aromat. H), 6.77 (s, 4H, aromat. H), in CDCl₃].



Demethylierung von (8) mit Methylmagnesiumiodid (60 min, 200 °C, unter Argon)^[2] und anschließende Oxidation des entstandenen Tetrahydroxy[2.2](1,4)naphthalinophans mit Silberoxid (Aceton, 60 min, 20 °C) ergab in 58proz. Ausbeute *syn*-[2.2](1,4)-5,8-Naphthochinonophan (10)^[6] in goldgelben Blättchen (Zers. > 250 °C). Entsprechend erhielt man aus (9) das *anti*-Isomer (11)^[6] in gelben Kristallen (Zers. > 250 °C; 70 % Ausb.). (10) und (11), deren massenspektrometrische Fragmentierung nahezu gleich und in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur ist, unterscheiden sich aus den beim Stereoisomerenpaar (8)/(9) erwähnten Gründen in den ¹H-NMR-Spektren [(10): δ=3.0–3.4 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 4.0–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.70 (s, 4H, chin. H), 7.13 (s, 4H, aromat. H); (11): δ=2.60–3.20 (A-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 3.8–4.4 (B-Teil von AA'BB', 4H, Methylen-H), 6.70 (s, 4H, chin. H), 6.92 (s, 4H, aromat. H), in [D₆]-Dimethylsulfoxid]. Unter Bedingungen, die denen der Demethylierungsreaktion vergleichbar sind (1 h, 200 °C, unter Argon), wurde keine *syn*-*anti*-Umlagerung von (8) beobachtet; dagegen entstand bei 230 °C (1 h) aus (8) ein (8)/(9)-Gemisch (etwa 1:1 nach vorläufigen Versuchen).



Partielle Hydrierung (1 Äqu. H₂, Palladium/Kohle, Dioxan, 20 °C) überführte (10) in das Chinhydron (1)^[6], das in 72proz. Ausbeute als fast schwarze Substanz (Zers. > 250 °C) erhalten wurde. Entsprechend entstand aus (11) das *anti*-Isomer (2)^[6] in braunschwarzen Mikrokristallen (Zers. > 250 °C; 65 % Ausb.). Die ¹H-NMR-Absorptionen sind in Übereinstimmung mit der Zuordnung zur *syn*- bzw. *anti*-Konstitution [(1): δ=2.7–3.2 (m, 4H), 4.0–4.5 (m, 4H), 6.40 (s, 2H), 6.45 (s,

2H), 6.80 (br. s, 4H), 9.08 (s, 2H); (2): δ=2.3–3.1 (m, 4H), 3.7–4.5 (m, 4H), 6.11 (s, 2H), 6.27 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), in [D₆]-Dimethylsulfoxid]. Die Massenspektren von (1) und (2) sind – ähnlich wie bei den Stereoisomerenpaaren (8)/(9) und (10)/(11) – nahezu gleich.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Naphthochinhydrone mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoroacetamid (Tetrahydrofuran, 20 °C, 75–85 % Ausb.) umgesetzt: der Bis(trimethylsilyl)-ether von (1) bildet granatrote Nadeln vom Fp=299–300 °C^[6], derjenige von (2) ziegelrote Kristalle vom Fp=211–212 °C^[6].

Die Elektronenspektren der *syn*- und *anti*-Chinhydrone (1) und (2) sind im gesamten Absorptionsverlauf überraschend ähnlich. Während die Bis-chinone (10) und (11) [λ_{max}=390 nm (ε=5305) bzw. 390 (4260)] oberhalb 500 nm keine Absorption mehr zeigen, haben sowohl (1) als auch (2) im Bereich von 500–700 nm breite Charge-Transfer(CT)-Banden [(1): λ_{max}=540 nm (ε=1233); (2): 550 (731), in Methanol], die konzentrationsunabhängig sind und also auch beim *anti*-Chinhydron auf einem intramolekularen Charge-Transfer beruhen müssen. Auch die Bis(trimethylsilyl)-ether von (1) und (2) haben sehr ähnliche Absorptionsspektren; bei den breiten langwelligeren CT-Banden unterscheidet sich das *anti*-Isomer [λ (sh)=525 nm (ε=900)] von der *syn*-Verbindung [λ (sh)=510 nm (ε=1500), in Chloroform] in Bandenlage und Extinktion im Vergleich zu der sehr unterschiedlichen Donor-Acceptor-Orientierung nur wenig.

Den nach unseren früheren Befunden über die Orientierungsabhängigkeit der CT-Absorptionen^[2,3] unerwartet geringen Unterschied zwischen den CT-Absorptionen der *syn*- und *anti*-Chinhydrone der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe versuchen wir mit der Annahme zu erklären, daß in diesen Systemen die direkte Donor-Acceptor-Wechselwirkung durch den Raum zurücktritt gegenüber der Übertragung durch das ankondensierte [2.2]Paracyclophan-System, dessen starke transanuläre Wechselwirkung bekannt ist.

Eingegangen am 12. April 1977 [Z 714a]

- [1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [2] W. Rebařka, H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974); Chem. Ber., im Druck; H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, Tetrahedron Lett. 1974, 4393; Chem. Ber., im Druck; vgl. auch die MO-Berechnungen von H. Vogler, G. Ege, H. A. Staab, Tetrahedron 31, 2441 (1975).
- [3] H. A. Staab, H. Haffner, Tetrahedron Lett. 1974, 4397; Chem. Ber., im Druck; H. A. Staab, V. Taglieber, *ibid.*, im Druck; D. Schweitzer, K. H. Hausser, V. Taglieber, H. A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976).
- [4] J. Weichet, B. Kakáč, L. Bláha, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 843 (1962).
- [5] L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. 70, 3165 (1948).
- [6] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.

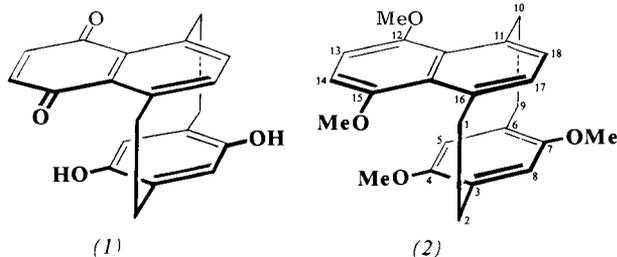
Ein intramolekulares Chinhydron der [2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan-Reihe^[1]

Von Claus P. Herz und Heinz A. Staab^[*]

Im Zusammenhang mit der Frage der Übertragung der Donor-Acceptor-Wechselwirkung in den stereoisomeren Chinhydrone der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[1] interessierte das Chinhydron (1), das 1,4-Naphthochinon als Ac-

[*] Dipl.-Chem. C. P. Herz, Prof. Dr. H. A. Staab
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

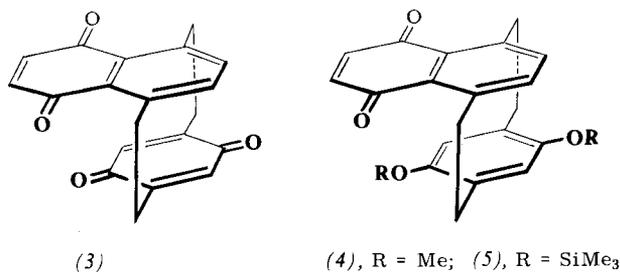
ceptor und Hydrochinon als Donor in einem [2](1,4)Naphthalino[2]paracyclophan-System enthält.



Die gemeinsame 1,6-Hofmann-Eliminierung von (2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumhydroxid^[2] und (5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthylmethyl)trimethylammoniumhydroxid^[11] (sied. Toluol, Wasserabscheider, 12 h) ergab neben den Stereoisomeren-Paaren der 4,7,12,15-Tetramethoxy[2,2]paracyclophan^[2] und der 4,7,14,17-Tetramethoxy[2,2](1,4)naphthalinophan^[11] in 5- bis 10proz. Ausbeute 4,7,12,15-Tetramethoxy[2](1,4)naphthalino[2]paracyclophan (2)^[3] in farblosen Würfeln vom Fp = 183.5–184°C [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2–4.6 (m, 8H), 3.03 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 5.18 (s, 1H), 5.80 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 6.62- und 6.88 (AB, 2H, J_{AB} = 7 Hz)].

Durch Ether-Spaltung mit Methylmagnesiumiodid (30 min, 170°C, unter Argon) und Oxidation der gebildeten Tetrahydroxy-Verbindung mit Silberoxid (1 h, 20°C, Aceton) erhielt man nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Chloroform) in 35proz. Ausbeute das [2](1,4)-p-Benzochinon[2](1,4)-5,8-naphthochinonophan (3)^[3] [gelbe Nadeln, Fp = 190–191°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1–3.6 (m, 6H), 4.2–4.9 (m, 2H), 5.70 (s, 1H), 5.91 (s, 1H), 6.87 (s, 2H), 6.99 und 7.19 (AB, 2H, J_{AB} = 8 Hz)]. Als Nebenprodukt (1–2% Ausb.) entstand infolge unvollständiger Demethylierung bei dieser Reaktionsfolge der Dimethylether (4)^[3] des Chinhydrons (1) [rote Nadeln, Fp = 134–135°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4–4.8 (m, 8H), 3.47 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 5.75 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 6.79 (s, 2H), 6.72 und 7.09 (AB, 2H, J_{AB} = 8 Hz)].

Partielle Hydrierung von (3) (1 Äqu. H₂, Palladium/Kohle, Dioxan, 20°C) führte in 74proz. Ausbeute zum Chinhydron (1)^[3] [Fp = 193–195°C (Zers.); M⁺ (hochaufgelöst) ber. 320.1046, gef. 320.1032; ¹H-NMR ([D₆]-Dimethylsulfoxid): δ = 2.2–3.4 (m, 6H), 3.8–4.6 (m, 2H), 5.45 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 6.83 und 7.26 (AB, 2H, J_{AB} = 8 Hz)]. –



Mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-trifluoracetamid (Tetrahydrofuran, 20°C, 85% Ausb.) entstand aus (1) der Bis(trimethylsilyl)-ether (5)^[3] in ziegelroten Kristallen [Fp = 97–98°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 (s, 9H), 0.22 (s, 9H), 2.1–3.5 (m, 6H), 4.0–4.8 (m, 2H), 5.54 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 6.74 (s, 2H), 6.67 und 7.16 (AB, 2H, J_{AB} = 8 Hz)].

In den Elektronenspektren der Donor-Acceptor-[2,2]Phane (1), (4) und (5) dominiert eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande um 400 nm [(1): λ_{max} = 400 nm (ε = 1897), in Dioxan; (4): 402 (1870); (5): 408 (1895), in Chloroform], die offenbar dem 1,4-Naphthochinon-Chromophor im

[2]Naphthalinophan-System zuzuordnen ist, denn diese Bande wird – mit etwa verdoppelter Intensität – bei den Bis-naphthochinonen der [2,2](1,4)Naphthalinophan-Reihe gefunden^[11], und sie tritt auch bei (3) auf [λ_{max} = 375 nm (ε = 2050), in Chloroform]. Während diese Absorption jedoch bei (3) ein langwelliges Absorptionseende um 500 nm hat, schließt sich bei den Donor-Acceptor-[2,2]Phanen eine Absorptionsschulter an, die sich bis in den Bereich von 570 bis 600 nm erstreckt. So ausgeprägte Charge-Transfer-Banden wie bei den entsprechenden Chinhydron-Systemen der [2,2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[11] treten bei (1), (4) und (5) nicht auf. Dies ist besonders im Vergleich zum *anti*-[2,2](1,4)Naphthalinophan-Chinhydron^[11] ein überraschendes Ergebnis; es zeigt, daß die in der vorausgehenden Arbeit^[11] diskutierte indirekte Übertragung von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen durch das [2,2]Paracyclophan-System zu ihrer Klärung weiterer experimenteller Untersuchungen bedarf.

Eingegangen am 12. April 1977 [Z 714 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62532-93-8 / (2): 62532-94-9 / (3): 62562-60-1 / (4): 62532-95-0 / (5): 62532-96-1 /

(2,5-Dimethoxy-4-methylbenzyl)trimethylammoniumhydroxid: 52928-00-4 / (5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthylmethyl)trimethylammoniumhydroxid: 62532-88-1 / *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid: 24589-78-4.

[1] Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 406 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 6 (1977).

[2] H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, Chem. Ber., im Druck.

[3] Analysenwerte, Molekulargewichte und spektroskopische Daten stimmen mit der angegebenen Struktur überein.

C—C-Verknüpfung von Carbonsäuren mit Allylalkoholen unter Verwendung von 2-Phenylglycin als Vehikel^[**]

Von Norbert Engel, Böttres Kübel und Wolfgang Steglich^[*]
Professor Burckhardt Helferich zum 90. Geburtstag gewidmet

Claisen- und Cope-Umlagerungen gewinnen für synthetische Zwecke zunehmend an Bedeutung^[1]. Wir berichten über eine Anwendung zur Kettenverlängerung von Carbonsäuren, die auf der Dehydratisierung der Ester (5) zu den Oxazolinen (7) beruht^[2].

Die Carbonsäure (2) wird mit 2-Phenylglycin-methylester (1) zum *N*-Acyl-2-phenylglycin-methylester (3) umgesetzt, der mit dem Allylalkohol (4) unter basenkatalysierter Umesterung in Gegenwart von Molekularsieb 4 Å^[3] zum *N*-Acyl-2-phenylglycin-allylester (5) reagiert (Tabelle 1). Behandelt man (5) mit Phosgen^[4a] oder Triphenylphosphan/CCl₄^[4b] in Triethylamin/Acetonitril, so entstehen die 2-Allyl-3-oxazolin-5-one (7)^[2] in Ausbeuten bis zu 95%. Milde alkalische Hydrolyse mit wäßrigem Barium- oder Calciumhydroxid ergibt β,γ-ungesättigte Ketone (8) ohne Verschiebung der isolierten Doppelbindung (Tabelle 1). Wird bei der Spaltung von (7b) NaBH₄ zugesetzt, erhält man direkt den Alkohol (9) (Ausbeute 81%, Kp = 120°C/0.05 Torr). Phenylglyoxyssäure bzw. Mandelsäure bleiben nach der Hydrolyse in der wäßrigen Phase. Tabelle 1 enthält Beispiele für die neue Reaktionsfolge.

Aromatische und heteroaromatische Carbonsäuren können in einem Zug in (7) umgewandelt werden, wenn man sie mit 2-Phenylglycin-dimethylallyl- oder -geranylester^[5] und PPh₃/CCl₄/NEt₃ umsetzt^[6].

[*] Dipl.-Chem. N. Engel, Dr. B. Kübel, Prof. Dr. W. Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalienspenden.