

GÜNTHER OTTO SCHENCK, JÜRGEN KUHLS,
SVEN-PETER MANNSFELD und CARL HEINRICH KRAUCH

Photosensibilisierte und thermische Versuche zur Diensynthese von Naphthalin mit Maleinsäureanhydrid

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 3. August 1962)

Die Bereitschaft des Naphthalins zur photochemischen Addition von Maleinsäureanhydrid ist minimal im Vergleich zu der von Benzolen und Anthracen. Das bei Belichtung von Naphthalin/Maleinsäureanhydrid-Schmelzen gefaßte 1:1-Addukt vom Schmp. 179–181° *) erwies sich als das rein thermisch entstandene *endo*-Addukt.

Im Zuge unserer Untersuchungen über photosensibilisierte Cycloadditionen^{1,2)} beschäftigten wir uns mit der Addition von Maleinsäureanhydrid (I) an Naphthalin, dessen Verhalten im Vergleich zu den Benzolen¹⁾, zu Anthracen³⁾ und Phenanthren⁴⁾ interessierte.

Wegen der nur wenig ausgeprägten Dieneigenschaften des Naphthalins wurde die Bildung von Diels-Alder-Addukten mit I bisher nur unter extremen Bedingungen beobachtet.

M. C. KLOETZEL und H. L. HERZOG⁵⁾ erhielten bei 100° und 30fach molarem Überschuß von I weniger als 1 % Umsatz. K. TAKEDA und K. KITAHONOKI⁶⁾ arbeiteten bei 220–240°. W. H. JONES, D. MANGOLD und H. PLIENINGER⁷⁾ ließen bei 100° einen Druck von 9500 at wirken; sie erzielten Umsätze bis 78 %.

Die thermischen Reaktionen lieferten zwei isomere 1:1-Addukte A (Schmp. 161°) und B (Schmp. 139°), denen die *endo*-Struktur III für A und die *exo*-Struktur II für B

*) Die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen A, B und C wurden auf Wunsch der Redaktion denjenigen einer kürzlich in diesen Berichten erschienenen Arbeit¹³⁾ angeglichen (vgl. Nachtrag bei der Korrektur (S. 815), auch zur zufälligen Gleichheit der Schmp. von *endo*-¹³⁾ und unserem *exo*-Addukt.

1) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Tetrahedron Letters [London] No. 21, 1 [1960]; G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem. 64, 997 [1960].

2) G. O. SCHENCK und Mitarbb., Naturwissenschaften 49, 36 [1962]; Chem. Ber. 95, 1409, 1642 [1962] und 96, 498 [1963].

3) J. P. SIMONS, Trans. Faraday Soc. 56, 391 [1960].

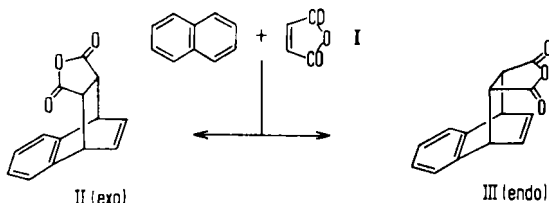
4) G. O. SCHENCK, Strahlentherapie 115, 479 [1961].

5) J. Amer. chem. Soc. 72, 1991 [1950].

6) J. pharmac. Soc. Japan 73, 280 [1953]; C. A. 48, 2019 [1954].

7) Tetrahedron [London] 18, 267 [1962]; Herrn Professor PLIENINGER sei für die Überlassung des Manuskriptes vor der Publikation auch an dieser Stelle gedankt.

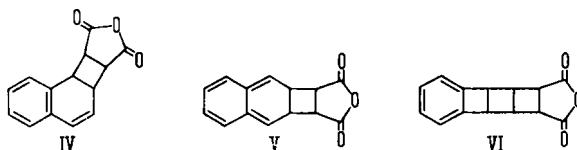
zugeordnet wurde⁶⁾. Die in 1. c.⁷⁾ vermutete umgekehrte Zuordnung erwies sich als unrichtig.



Nach dem von uns aufgefundenen Prinzip der durch Carbonylverbindungen photosensibilisierten Cycloadditionen^{1,2)} versuchten wir, Maleinsäureanhydrid mittels Benzophenon zur Photoaddition an Naphthalin zu sensibilisieren. Da Naphthalin als Inhibitor für Photoreaktionen des Benzophenons bekannt ist⁸⁾, setzten wir so viel I ein, daß eine Adduktbildung sowohl über eine sensibilisierte Photoaktivierung des Naphthalins wie über die des Maleinsäureanhydrids hätte eintreten können.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung fanden wir außer den bekannten Produkten C und B ein weiteres isomeres Addukt A (Schmp. 179–181°). Ferner trat ein charakteristisch blau fluoreszierendes Öl D auf, dessen Fluoreszenz an die der Iso-benzofuransysteme erinnerte.

Da die Formeln der beiden möglichen Diels-Alder-Addukte für C und B bereits vergeben waren, schien A auf dem Wege einer photochemischen Vierring-Synthese entstanden zu sein. Die zunächst nach Analogie¹⁾ naheliegenden Formulierungen IV bzw. V waren jedoch mit den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von A nicht vereinbar.



Es fehlte die für V zu erwartende Absorption, Fluoreszenz und Reaktivität gegenüber O₂. Ebenso wenig zeigte A dem Dialintyp von IV entsprechende Eigenschaften. Dagegen war denkbar, daß A aus V durch Photoisomerisierung zu VI hervorgegangen war.

Derartige Valenztautomerisierungen sind von der Photoisomerisierung des Cycloheptadiens und des Cycloheptatriens⁹⁾ sowie von Cyclohexadienderivaten¹⁰⁾ bekannt. Für einen solchen Bildungsweg von A sprach zudem das Auftreten von D, in dem aufgrund der optischen Eigenschaften V enthalten sein könnte.

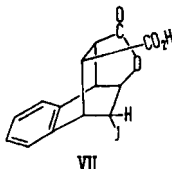
Ein überraschender Aufschluß über die Konstitution und Bildung der Addukte aus Naphthalin und Maleinsäureanhydrid ergab sich nun aus der Chromatographie von B. Dabei erhielten wir teilweise das Isomere A. Eine Isomerisierung von B zu A schien uns mit den bisher getroffenen Zuordnungen für B (als II) und A (als IV, V oder VI) nicht vereinbar.

⁸⁾ W. M. MOORE und M. KETCHUM, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1368 [1962].

⁹⁾ W. G. DAUBEN und R. L. CARGILL, Tetrahedron [London] **12**, 186 [1961].

¹⁰⁾ W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4060 [1959].

Die weitere Untersuchung ergab, daß das Addukt A durch Jodlauge¹¹⁾ in 94-proz. Ausbeute in die bekannte Jodlactonsäure VII⁷⁾ umgewandelt werden konnte. Hier-nach kann die bei den Belichtungsversuchen entdeckte Verbindung A nur die Formel III des *endo*-Diels-Alder-Addukts besitzen.



Mit der Aufklärung des Adduktes A als III war die frühere Zuordnung für B hin-fällig geworden. Wir untersuchten nun die thermische Umsetzung von Naphthalin und I, indem wir wie bei den photochemischen Versuchen chromatographisch auf-arbeiteten. Dabei fanden wir, daß bereits bei 75° in 94 Stdn. 5.6% des eingesetzten Naphthalins umgesetzt waren. Überraschenderweise trat nun das bisher von uns als Photoaddukt angesehene A genauso neben C und B auf wie bei den Belichtungs-ver-suchen, und nur D war thermisch nicht entstanden. Führt man die Aufarbeitung wie die früheren Bearbeiter nur durch Kristallisation durch, so faßten wir ebenfalls nur C und B.

Die bisher als *exo*-Addukt II angesehene Verbindung B erwies sich im weiteren als ein 1:1-Mischkristallisat von A und C, das sich auch durch Zusammenkristallisieren von A und C „synthetisieren“ ließ. B konnte bisher durch keine Kristallisationsoperation in A und C getrennt werden. Dies gelingt jedoch chromatographisch in der Säule oder besonders ein-drucksvoll durch Dünnschichtchromatographie. Das IR-Spektrum von B setzt sich additiv aus den Spektren von A und C zusammen.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Diels-Alder-Addition von I an Naphthalin unter den uns derzeit verfügbaren Einstrahlungsdichten photochemisch (mit oder ohne Sensibilisator) nicht nachweisbar beschleunigt wird. D erscheint als das einzige Photoprodukt.

Die charakteristische gelbe Farbe des Maleinsäureanhydrid/Naphthalin-Gemisches ist auf eine „charge-transfer“-Absorption zurückzuführen. Die optische Anregung des „charge-transfer“-Systems kann also offenbar keine Diels-Alder-Addition be-wirken. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Cycloaddition von I an Benzole vor¹⁾.

Bei den in Dioxan statt in der I-Schmelze vorgenommenen Versuchen fanden wir, daß die Photodehydrierung von Dioxan durch angeregtes Benzophenon ebenso wie die Photoaddition von Benzophenon an Dioxan¹²⁾ sowohl durch I (vgl. auch I. c.¹¹⁾) als auch durch Naphthalin inhibiert wird. Bei der durch Benzophenon photosensibili-sierten Dimerisation des Indens und des Cumarins²⁾ tritt jedoch die Inhibitorwirkung des Naphthalins⁸⁾ praktisch nicht in Erscheinung.

Nachr. b. d. Korr. (eingegangen am 17. 12. 62): Im Heft 10 [1962] dieser Berichte erschienen zwei Arbeiten japanischer Autoren über die Struktur der Naphthalin-Maleinsäureanhydrid-Ad-

¹¹⁾ H. STOCKMANN, J. org. Chemistry 26, 2025 [1961].

¹²⁾ G. O. SCHENCK, H.-D. BECKER, K.-H. SCHULTE-ELTE und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. 96, 509 [1963].

dukte¹³⁾. Die dort getroffenen Struktur-Zuordnungen stimmen mit unseren überein. Die von uns nach chromatographischer Aufarbeitung gefundenen Schmelzpunkte liegen höher. Unser *exo*-Addukt weist so zufällig den gleichen Schmp. auf wie das *endo*-Addukt der japanischen Autoren. Um Verwirrungen in der Literatur vorzubeugen, stellen wir auf Anraten der Redaktion die Schmp. der Naphthalin-MSA-Addukte beider Arbeiten in einer Tabelle zusammen.

	III <i>endo</i> , A	II + III, B	II <i>exo</i> , C
KITAHONOKI und Mitarbb. ¹³⁾	160–161°	138–139°	154–155°
diese Arbeit	179–181°	140–141°	161°

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten in der früher beschriebenen Apparatur¹⁴⁾ mit wassergekühltem Lampentauchschacht aus Glas oder Quarz und Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W. Vor Belichtung wurde jeweils 20 Min. mit Argon gespült.

Belichtung einer Maleinsäureanhydrid/Naphthalin-Schmelze: 272 g I wurden, mit 85 g Naphthalin verschmolzen, bei 75° 94 Stdn. UV-belichtet. Die Schmelze wurde in Benzol gelöst und auf 850 ccm aufgefüllt. Davon passierten 150 ccm eine mit Cyclohexan eingeschlammte Kieselgelsäule. I blieb auf der Säule als Maleinsäure zurück. Nach Elution des Naphthalins mit Cyclohexan wurden die mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) erhaltenen Fraktionen (6.1 g krist. farbloser Subst.) erneut mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) wie oben chromatographiert. Erhalten wurden 2.2 g II (1.5% Umsatz) und 2.7 g III (1.8% Umsatz) neben 0.3 g (0.2% Umsatz) fluoreszierenden Öls D. Mit Benzol/Chloroform eluierte Fraktionen enthielten 0.9 g (0.6% Umsatz) 1 : 1-Addukt vom Schmp. 139–140°. Ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen II und III hatte den gleichen Schmp.

Belichtung einer Maleinsäureanhydrid/Naphthalin/Benzophenon-Schmelze: 120 g I, 175 g Naphthalin und 65 g Benzophenon wurden zusammengeschmolzen und unter Rühren 72 Stdn. bei 58° mit einer Quarztauchlampe belichtet. Die in 600 ccm Benzol gelöste Schmelze wurde wie oben chromatographiert. Die Elution lieferte mit Cyclohexan: Naphthalin, mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1): 96 mg Öl D und 0.6 g III und mit Benzol: 7.7 g II. Mit Methanol konnten wir die Maleinsäure herunterwaschen.

II: Schmp. 160–161°, sublimiert bei 120–130°/0.3 Torr

III: Schmp. 179–181°, sublimiert bei 140–150°/0.3 Torr

II + III: Schmp. 140–141°, sublimiert bei 110–120°/0.1 Torr

C₁₄H₁₀O₃ (226.2) Ber. C 74.33 H 4.46 O 21.22 Jodlactonsäuretitration¹¹⁾

II: Gef. C 74.42 H 4.68 O 21.41 0

III: Gef. C 74.60 H 4.44 O 20.96 97.4%

II + III: Gef. C 74.60 H 4.57 O 21.14 53.1%

Mischkristallisat aus II und III: 5 mg II und 5 mg III wurden in 5 ccm Benzol gelöst und auf ca. 1 ccm eingengt. Cyclohexan fällte Kristalle vom Schmp. 139–140°, die sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit den früher isolierten erwiesen.

¹³⁾ K. TAKEDA, K. KITAHONOKI, M. SUGIURA und Y. TAKANO, Chem. Ber. **95**, 2344 [1962]; K. KITAHONOKI, H. WATANABE und M. SUGIURA, ebenda **95**, 2354 [1962].

¹⁴⁾ G. O. SCHENCK, Dechema Monogr. **24**, 105 [1955].

Das Gemisch aus II + III ließ sich durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, Methanol, Entwicklung mit 3-proz. KMnO_4 -Lösung) in die Komponenten II (R_F 0.51) und III (R_F 0.575) auftrennen.

Dunkel-Schmelze Maleinsäureanhydrid/Naphthalin: Eine Schmelze von 100 g I und 31.2 g Naphthalin wurde in einem abgedunkelten Kolben 94 Stdn. auf 75° erwärmt, anschließend in Benzol gegossen und von der erhaltenen Lösung (420 ccm) 75 ccm chromatographiert. Benzol eluierte 550 mg (5.6% Umsatz) Adduktgemisch II + III. Dieses lieferte bei erneuter Chromatographie wie oben mit Benzol/Cyclohexan (1:1) 241 mg II (2.46% Umsatz) und 249 mg III (2.5% Umsatz).

Jodlactonsäure VII: Zu einer Lösung von 27.6 mg III in 5 ccm 2*n* NaOH gaben wir 2 g NaHCO_3 , titrierten mit 19.2 ccm $n/2$ H_2SO_4 zurück und versetzten mit 10 ccm $n/10$ KJ/J_2 -Lösung. Nach 5 Min. langem Stehenlassen bei Raumtemperatur titrierten wir das Jod mit $n/10$ Na-Arsenitlösung zurück. $V = 7.72$ ccm = 97.4%. Mehrmaliges Extrahieren mit Chloroform lieferte nach Trocknen der Auszüge mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels 36 mg (80%) Jodlactonsäure VII vom Schmp. 210–215° (aus Äther/Petroläther).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{JO}_4$ (370.2) Ber. C 45.42 H 2.99 J 34.28 Gef. C 45.01 H 2.91 J 34.0

Katalyt. Hydrierung von III: 30 mg III wurden in 30 ccm Dioxan mit Platinoxid 4 Stdn. bei 20° hydriert. Bei der Chromatographie an Kieselgel wurden mit Cyclohexan/Benzol (1:1) 18 mg Dihydroverbindung vom Schmp. 210–211° erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 O 21.03 Gef. C 73.44 H 5.16 O 21.52

Katalyt. Hydrierung von II: 2.09 g II wurden in 50 ccm Dioxan mit Raney-Nickel hydriert. Nach Chromatographie an Kieselgel erhielten wir 1.1 g Dihydroverbindung vom Schmp. 196–197° (sublimiert bei 170–180°/0.5 Torr). Daneben fielen 0.62 g Dihydrosäure entspr. II vom Schmp. 95–106° an.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 O 21.03 Gef. C 73.50 H 5.41 O 21.01

Dihydro-dimethylester: 0.62 g der vorstehend erhaltenen Dicarbonsäure lieferten, mit äther. Diazomethanolösung methyliert, 0.68 g Dimethylester vom Schmp. 113–119° (sublimiert bei 80–90°/0.1 Torr).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 O 23.33 OCH_3 22.63
Gef. C 70.01 H 6.70 O 23.25 OCH_3 22.69
Mol.-Gew. 273 (nach RAST in Campher)

Belichtung von Maleinsäureanhydrid/Naphthalin/Benzophenon in Dioxan

I [g]	Naphthalin [g]	Benzophenon [g]	Dioxan [ccm]	Belichtungs- Schacht	Zeit [Stdn.]	Addukt
10.0	20.0	10.0	200	Glas	14	0
102.0	13.0	5.0	200	Glas	46	0
10.0	20.0	—	200	Glas	14	0
103.0	13.0	—	170	Quarz	48	0