

Dimere Naphthochinone, V¹⁾

3',4'-Dihydro-4,6'-dimethoxyspiro[naphthalin-2(1H),2'-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran]-1-on; Bildung und Thermolyseprodukte eines ungewöhnlichen Spirochinoleters

Hartmut Laatsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 21. Dezember 1981

Der aus 4-Methoxy-2-methyl-1-naphthol (**3a**) durch Oxidation leicht zugängliche reaktive Spirochinolether **6** ergibt bereits unter milden Bedingungen sechs Thermolyseprodukte, deren Bildung sich durch eine homolytische Öffnung des Dihydropyranringes in **6** erklären läßt. Eins der Produkte, das Bis-*o*-chinonmethid **15**, das ungewöhnliche Eigenschaften aufweist, geht in der Wärme durch [$\pi_4^s + \pi_4^a$]-Cycloaddition in das isomere Furo[3,2-*b*]furan **17** über.

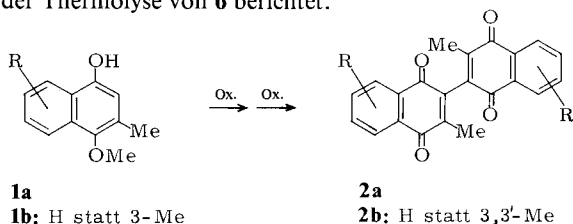
Dimeric Naphthoquinones, V¹⁾. — 3',4'-Dihydro-4,6'-dimethoxyspiro[naphthalene-2(1H),2'-[2H]naphtho[1,2-*b*]pyran]-1-one; Formation and Thermolysis Products of an Unusual Spiroquinol Ether

On thermolysis under mild conditions, the reactive spiroquinol ether **6**, easily accessible by oxidation of 4-methoxy-2-methyl-1-naphthol (**3a**), yields six products. Their formation might be explained by a homolytic cleavage of the dihydropyran ring in **6**. One of the products, the bis-*o*-quinonemethide **15** which exhibits unusual behavior, undergoes thermal isomerisation by a [$\pi_4^s + \pi_4^a$] cycloaddition to give the furo[3,2-*b*]furan **17**.

Die Oxidation eines Phenols gelingt gewöhnlich sehr leicht und führt im ersten Reaktionsschritt stets zu einem Aroxylradikal; dieses kann über unsubstituierte *ortho*- oder *para*-Positionen dimerisieren und in Folgeschritten – zum Teil ebenfalls oxidativ – Kaskaden-ähnlich zu weiteren Produkten verändert werden^{2,3)}. Eine Vielzahl von Naturstoffen verdankt dieser sogenannten Phenoloxidation ihre Entstehung: Die Bildung der Lackmusfarbstoffe⁴⁾ ist ein bekanntes Beispiel dafür. Auch bei der Synthese natürlich vorkommender dimerer Naphthochinone **2b** durch Oxidation 2,3-unsubstituierter 4-Methoxy-1-naphthole **1b** hat sich dieses Prinzip mehrfach bewährt^{1,5)}. Da auch zu **2b** analoge 3,3'-Dimethylderivate **2a** in der Natur vorkommen^{6,7)}, lag es nahe, zu deren Darstellung durch Phenoloxidation in gleicher Weise von 4-Methoxy-3-methyl-1-naphtholen **1a** auszugehen.

Bei entsprechenden Vorversuchen entstand durch Monomethylierung von 2-Methyl-1,4-naphthalindiol (**3b**) und nachfolgende Oxidation der neue Spirochinolether **6**, der zwar einer recht gut untersuchten Substanzklasse angehört, sich jedoch durch eine Anzahl ungewöhnlicher Eigenschaften von ähnlichen Verbindungen unterscheidet. Dies

gab den Anlaß zu eingehenderen Untersuchungen. Im folgenden wird zunächst über die Ergebnisse der Thermolyse von **6** berichtet.



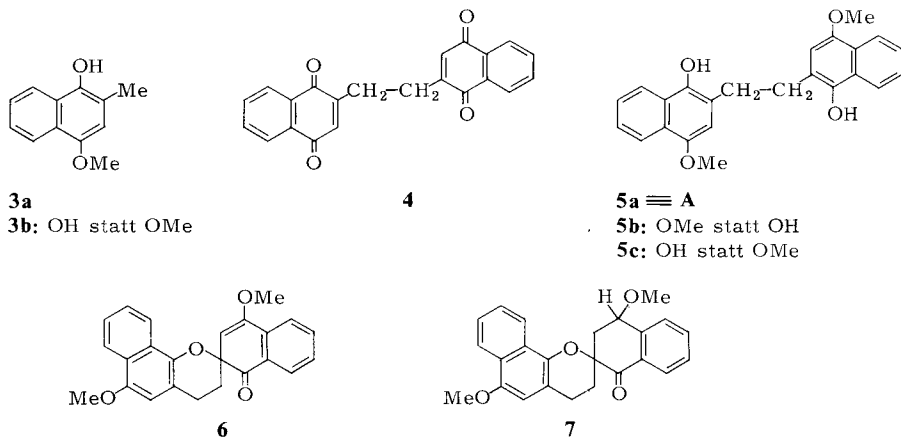
Synthese und Struktur des Spirochinoleters **6**

Die Umsetzung von 2-Methyl-1,4-naphthalindiol (**3b**) mit Methanol und trockenem Chlorwasserstoff ergibt in Ausbeuten um 80% isomerenrein nur einen der beiden möglichen **3b**-Monoether⁸⁾, dessen Struktur **3a** aus spektroskopischen Untersuchungen und den Eigenschaften des aus dem Monoether erhaltenen Oxidationsproduktes **6** folgt.

Silberoxid, suspendiert in Chloroform, überführt **3a** in schwach exothermer Reaktion zu 90% in eine gelbe, gut kristallisierende Verbindung mit der Molmasse 370 (dampfdruckosmometrisch bestimmt). Dieses Oxidationsprodukt enthält keinen Zerewitinow-aktiven Wasserstoff, ist stabil gegen wäßrige Dithionit-Lösung, Piperidin und Pyridin/Malononitril⁹⁾ und damit weder ein Chinon noch ein Phenol oder Alkohol.

Silbernitrat auf Kieselgel oxidiert diese Verbindung glatt zu 2,2'-(1,2-Ethandiy)bis-[1,4-naphthochinon] (**4**), das in typischen lanzettförmigen Nadeln kristallisiert und auf diese Weise einfacher und in besserer Ausbeute zugänglich wurde, als durch Ullmann-Reaktion von 2-(Brommethyl)naphthochinon^{10,11)}. Mit gelöstem Silbernitrat entsteht **4** nicht; somit scheint hier eine ähnliche Aktivierung durch den Träger vorzuliegen, wie sie auch von anderen Salzen bekannt ist¹²⁾.

Reduktion des „gelben Oxidationsproduktes“ **6** mit Zink/Eisessig ergibt ein farbloses Phenol, das sich mit Silberoxid glatt zum Edukt reoxidieren läßt und nach seinen



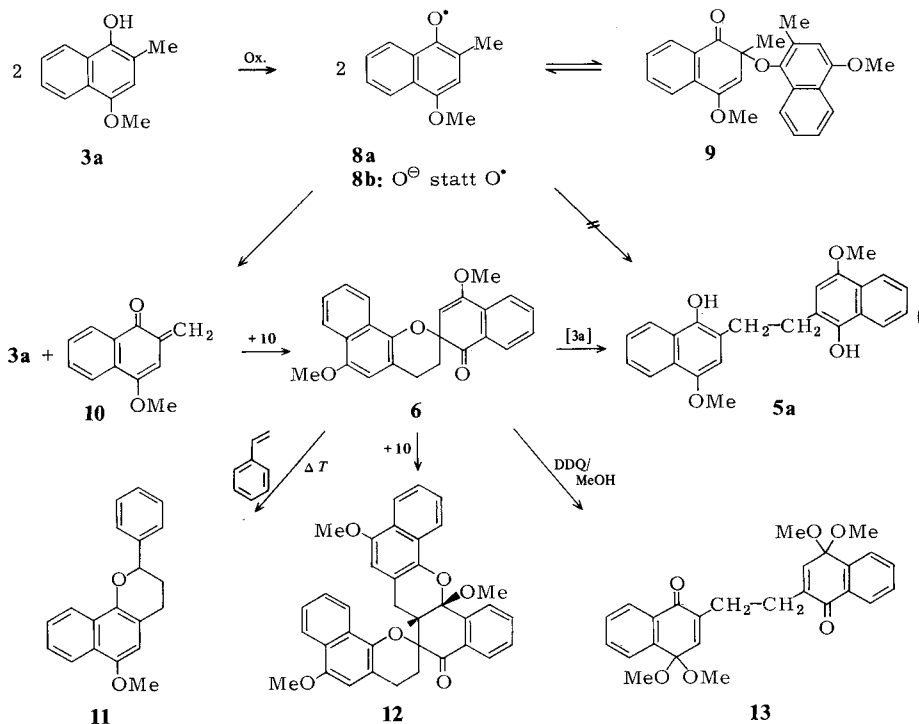
spektroskopischen und analytischen Eigenschaften 2,2'-(1,2-Ethandiylo)bis[4-methoxy-1-naphthol] (**5a**) sein muß. Das gleiche Produkt entsteht auch durch katalytische Hydrierung oder Deuterierung; dabei unterscheidet sich das Deuterierungsprodukt vom Hydrierungsprodukt lediglich durch die geringere Intensität des Hydroxysignals im ^1H -NMR-Spektrum. Methylierung von **5a** ergibt **5b**, das mit dem aus authentischem **4**¹⁰ über **5c** dargestellten Ether identisch ist.

Durch seine chemischen Eigenschaften, das ^1H -NMR-Spektrum und das IR-Spektrum (mit Carbonylbande bei 1706 cm^{-1}) ist das „gelbe Oxidationsprodukt“ damit eindeutig als 3',4'-Dihydroxy-4,6-dimethoxy-spiro[naphthalin-2(1*H*),2'-(2*H*)]naphtho[1,2-*b*]pyran]-1-on (**6**) charakterisiert. Gleichzeitig ist die Struktur des eingesetzten **3b**-Monoethers übereinstimmend mit früheren spektroskopischen Untersuchungen⁸⁾ als **3a** bestätigt, und ein bei der katalytischen Hydrierung von **6** zu **5a** erhaltenes Nebenprodukt muß – seinem ^1H -NMR-Spektrum entsprechend – Struktur **7** besitzen.

Bildungsmechanismus und Eigenschaften von **6**

Aus der Naphthalinreihe sind bisher erst wenige Spirochinoxolether vom Typ **6** bekannt^{13–16}. Die Bildung von Verbindungen dieser Substanzklasse wurde jedoch an entsprechenden Benzolderivaten eingehend untersucht^{17–19} und ist analog für **6** wie in Schema 1 zu formulieren.

Schema 1



Das Naphthol **3a** wird mit Silberoxid – möglicherweise über das Anion **8b** – in das Radikal **8a** übergeführt, das im Gleichgewicht mit dem labilen Chinolether **9** steht und in einer bimolekularen Reaktion¹⁸⁾ zu **3a** und dem *o*-Chinonmethid **10** disproportioniert. Letzteres dimerisiert spontan in einer [4 + 2]-Cycloaddition zu **6**.

Neben einer [4 + 2]-Cycloaddition des Chinonmethids wurde auch ein Radikalmechanismus für die Bildung von Spirochinoxolethern diskutiert²⁰⁾, wobei das aus 2 mol **8a** entstandene **5a** Zwischenprodukt der Bildung von **6** sein sollte. In der Tat ergab die vorsichtige Oxidation von **3a** mit Silberoxid im Unterschuß fast ausschließlich **5a**. Jedoch bestätigt dieser Befund einen Radikalmechanismus nicht, da **6** mit **3a** überraschend leicht zu **5a** komproportioniert, was ein für Spirochinoxolether ungewöhnliches Reaktionsverhalten ist.

Die gewöhnlich gelben Spirochinoxolether zeigen im Gegensatz zu den labilen farblosen Dimeren vom Typ **9** keine Radikaleigenschaften, sind thermisch recht stabil und schmelzen gewöhnlich unzersetzt. Bei stärkerem Erhitzen dissoziieren sie in einer Retro-Dien-Reaktion zu monomerem Methid, das sich durch Dienophile abfangen und zur Synthese von Heterocyclen ausnutzen läßt^{16, 21–23)}. Spirochinoxolether können daher als beständige Speicherformen der reaktiven Chinonmethide angesehen werden.

Der neue Spirochinoxolether **6** zeigt einerseits die erwarteten Eigenschaften: Er läßt sich z. B. mit Styrol zu dem Naphthopyran **11** umsetzen, und in heißem Dimethylsulfoxid entsteht durch Addition des Methids **10** an noch vorhandenes **6** das trimere Addukt **12**, wie es entsprechend auch von Spirochinoxolethern der Benzolreihe bekannt ist^{19, 22, 24)}.

Andererseits zeigt **6** zwei für die Substanzklasse atypische Eigenschaften: Während die bisher beschriebenen Spirochinoxolether mit Kaliumiodid in Eisessig nicht reagieren und diese Stabilität geradezu ein Unterscheidungsmerkmal zu den reaktiveren (Aryloxy)cyclohexadienonen vom Typ **9** ist, setzt **6** unter Bildung von **5a** rasch zwei Äquivalente Iod frei. Ein weiteres Anzeichen für eine gegenüber ähnlichen Verbindungen erheblich gesteigerte Reaktivität ist die leichte Oxidierbarkeit durch Dichlordicyanbenzochinon (DDQ), das **6** in Methanol mit hoher Ausbeute in das bisher unbekannt dimere Chinonmonoketal **13** überführt. Besonders hervorzuheben ist die ungewöhnliche Thermolabilität von **6**.

Strukturen der Thermolyseprodukte von **6**

2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[4-methoxy-1-naphthol] (**14a**)

Bei trockenem Erhitzen zersetzt sich **6** bereits bei 60°C zu einem Gemisch aus sechs neuen Verbindungen **A–F**, während von anderen Spirochinoxolethern unter ähnlichen Thermolysebedingungen nur der Retro-Dien-Zerfall und eine Isomerisierung²⁵⁾ bekannt sind. Die gleichen Veränderungen beobachtet man auch beim Erhitzen von **6** in Lösung, in geringerem Umfang auch bei der Chromatographie an aktivem Kieselgel.

Die zum Teil labilen Komponenten der thermischen Zersetzung von **6** ließen sich chromatographisch und durch Kristallisation nur mühsam trennen. Durch geeignete Wahl der Thermolysebedingungen gelangte man jedoch zu Mischungen, in denen jeweils ein Bestandteil angereichert und einfacher rein zu erhalten war.

Das Thermolyseprodukt **A** ließ sich leicht als das Ethylendinaphthol **5a** identifizieren. Den ¹H-NMR-Spektren auch der übrigen Verbindungen war zu entnehmen, daß

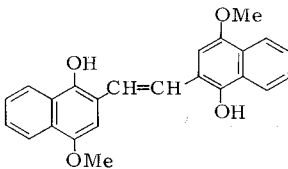
die äußeren Benzolringe in gleicher Weise unsubstituiert geblieben waren, was die Zahl der möglichen Strukturen beträchtlich einschränkte.

Die bei einer Thermolysetemperatur von 110°C als Hauptprodukt erhaltene Verbindung **B** der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_4$ kristallisiert als smaragdgrüne, in Dioxan farblos und mit intensiv blauer Fluoreszenz lösliche Nadeln; sie hat nach ihrem 1H -NMR-Spektrum C_2 -Symmetrie und trägt zwei magnetisch äquivalente Hydroxygruppen, die sich mit Dimethylsulfat/Natronlauge leicht methylieren lassen. Die Hydrierung des Phenols **B** ergibt unter Verlust der Fluoreszenz quantitativ **5a**, die seines Dimethylethers führt zu **5b**. Damit ist für **B** die Struktur des mit **6** isomeren Vinylendinaphthol **14a** erwiesen.

2,2'-(1,2-Ethandiylden)bis[4-methoxy-1(2*H*)-naphthalinon] (**15**)

Das Vinylendinaphthol **14a** wird leicht durch Silberoxid in Chloroform, in alkalischer Lösung durch Hexacyanoferrat(III) oder bereits durch Luftsauerstoff oxidiert, wobei neben **6** in hoher Ausbeute der gleiche tief blaurot lösliche Farbstoff $C_{24}H_{18}O_4$ entsteht, der auch in den Thermolysaten von **6** stets in kleiner Menge (Produkt **C**) enthalten ist. Die katalytische Hydrierung dieses Farbstoffes ergibt unter Aufnahme von 1 mol Wasserstoff zunächst **14a**, das weiter zu **5a** reagiert. Im 1H -NMR-Spektrum der Substanz **C** fehlen Hydroxysignale, dafür tritt im IR-Spektrum gegenüber dem von **14a** eine Carbonylbande (1634 cm^{-1}) neu auf. Diese Eigenschaften, das Chinon-Hydrochinon-Verhältnis zu **14a** und das 1H -NMR-Spektrum werden nur erklärt, wenn sich das bei der Oxidation von **14a** zunächst entstehende Diradikal **14c** zu **15** stabilisiert.

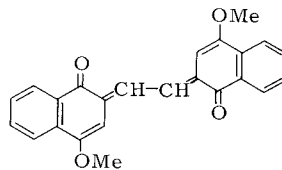
In **15** sind zwei **10**-Einheiten über eine zentrale Einfachbindung miteinander verbunden. Während entsprechende dimere *p*-Chinonmethide bekannt sind²⁶⁾, ist **15** das erste Bis-*o*-chinonmethid, das in Substanz isoliert wurde und das – was bei der Verwandtschaft mit dem sehr reaktiven **10** überrascht – bei Raumtemperatur über Jahre stabil ist.



14a \equiv **B**

14b: OMe statt OH

14c: O \cdot statt OH



15 \equiv **C**

Verbindung **15** ist ein Vinyloges von *Russigs* Blau²⁷⁾; damit wird verständlich, daß das Dimere nicht wie **10** gelb, sondern blauviolett löslich ist. Das Elektronenspektrum ähnelt im sichtbaren Teil den Spektren vinyloger Indigos²⁸⁾ und hat wie diese eine bemerkenswert hohe Extinktion für die längstwellige Bande, die – verglichen mit *Russigs* Blau – bei kürzeren Wellenlängen liegt. Wie in der Indigoreihe führt eine Verlängerung des Chromophors also zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums, was durch den Wegfall sterischer Wechselwirkungen erklärt werden

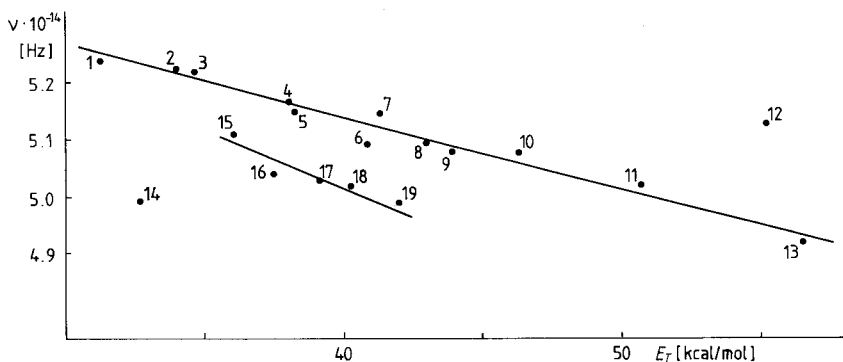


Abb. 1. Lage der langwelligen Absorptionsbande von 2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis-[4-methoxy-1(2*H*)-naphthalinon] (**15**) in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität (E_T -Werte nach Dimroth²⁹)

1 = Cyclohexan, 2 = Diisopropylether, 3 = Diethylether, 4 = Essigester, 5 = Glyme, 6 = Cyclohexanon, 7 = Ethylmethylketon, 8 = Nitroethan, 9 = *tert*-Butylalkohol, 10 = Nitromethan, 11 = *n*-Propanol, 12 = Methanol, 13 = Formamid, 14 = Schwefelkohlenstoff, 15 = Dioxan, 16 = Chlorbenzol, 17 = Chloroform, 18 = Pyridin, 19 = Nitrobenzol.

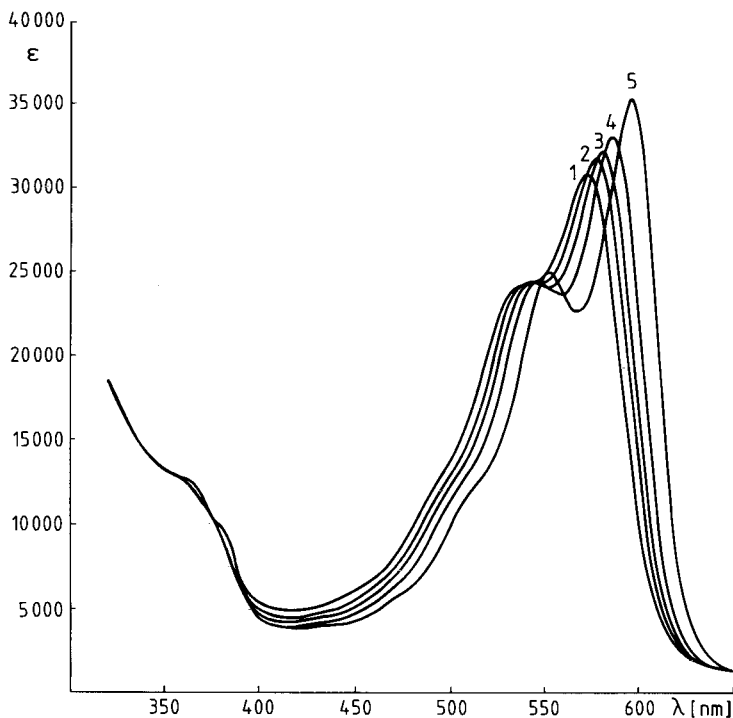


Abb. 2. Elektronenspektren von 2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis[4-methoxy-1(2*H*)-naphthalinon] (**15**) in Ether bei verschiedenen Temperaturen

1 = + 27°C, 2 = 0°C, 3 = - 21°C, 4 = - 50°C, 5 = - 100°C.

kann. – In Lösung zeigt **15** eine ausgeprägte positive Solvatochromie, die sich mit den *Dimrothschen* E_T -Werten²⁹⁾ korrelieren läßt.

Wie Abb. 1 zeigt, lassen sich die Meßwerte zwei verschiedenen Reihen zuordnen. *Taft*^{30,31)} hat ähnliche Beobachtungen gemacht und führt sie auf Wechselwirkungen mit dem π -Elektronensystem des Lösungsmittels zurück.

Im Elektronenspektrum (Abb. 2) sind Lage und Extinktion des Maximums temperaturabhängig, was zunächst auf *cis-trans*-Gleichgewichte hinzudeuten schien: Das Bis-methid **15** sollte in drei Stereoisomeren existieren, wie sie von strukturell verwandten Indolderivaten bekannt sind³²⁾. In den Spektren von **15** fehlt jedoch ein isosbestischer Punkt; auch ließen sich durch Einflüsse, die bei den chromatographisch trennbaren Bis(indolylden)ethanen³²⁾ eine Isomerisierung bewirken – wie Iod oder Licht – keine Veränderungen auslösen. Die Temperaturabhängigkeit des Elektronenspektrums von **15** ist daher wohl durch die Änderung der dielektrischen Lösungsmittleigenschaften mit der Temperatur bedingt und somit eine Erscheinungsform der Solvatochromie.

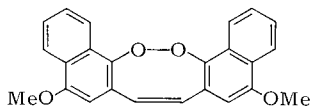
cis-6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxydinaphthol[2'-1'-d:2'',1''-4,5]furo[3,2-b]furan (**17**)

In der Wärme entfärben sich Lösungen von **15** sehr rasch, und beim Erkalten kristallisiert ein farbloses Isomeres aus, das mit dem Thermolyseprodukt **D** identisch ist.

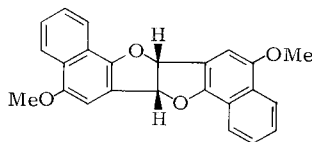
In Umkehrung der Bildungsreaktion werden Lösungen von **D** in Trichlorbenzol oder Dimethylsulfoxid in der Hitze rotviolett, beim Erkalten wieder farblos. Schreckt man die heißen, farbigen Lösungen durch Gießen auf Eis ab, so läßt sich das zurückgebildete Methid **15** chromatographisch und spektroskopisch nachweisen.

Nach dem IR-Spektrum besitzt **D** weder Carbonyl- noch Hydroxygruppen. Da die Methoxygruppen im ¹H-NMR-Spektrum als scharfes 6H-Singulett erscheinen, ist für **D** eine symmetrische Struktur zu erwarten, bei der die Carbonyl-Sauerstoffatome von **15** zu Bestandteilen von Ringen geworden sind.

Die Stabilität von **D** gegen katalytischen Hydrierung oder Lithiumaluminiumhydrid sowie gegen saure Kaliumiodid-Lösung schließen ein aus **14c** entstandenes cyclisches Peroxid **16** aus. Mit den beobachteten Eigenschaften stimmt dagegen Struktur **17** überein, für die die *cis*-Verknüpfung der Furanringe aus dem Molekülmodell und aus Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen³³⁾ folgt; **17** fällt als Racemat an.



16



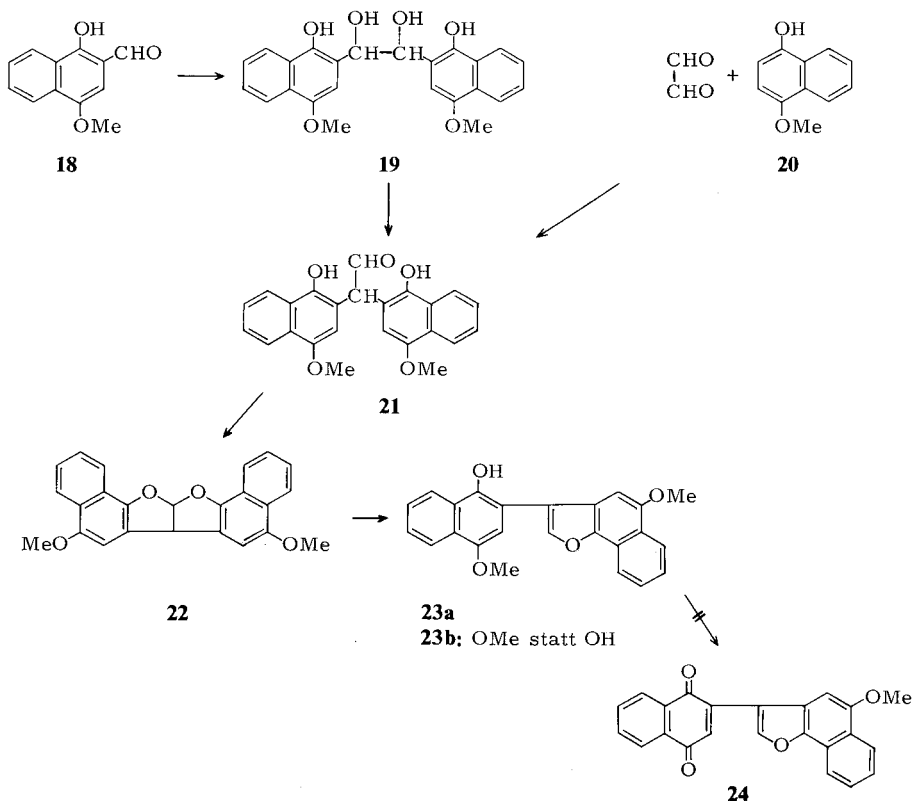
17 ≡ **D**

Kinetische Untersuchungen zur Bildung von **17**, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, schließen eine Cyclisierung von **15** über einen polaren Übergangszustand aus. Auch für die Beteiligung von Radikalen, etwa von **14c**, wie sie ähnlich für die Oxidation von *o,o'*-Dihydroxystilben zu 4b,9b-Dihydrobenzofuro[3,2-*b*]benzofuran postuliert wurden³⁴⁾, gibt es weder chemische, noch spektroskopische (ESR, CIDNP) Hinweise.

Dagegen zeigt das Molekülmodell, daß die Chinonmethideinheiten in der *Z,Z*-Konfiguration von **15** durch Rotation um die zentrale Einfachbindung die für eine thermisch symmetrieerlaubte $[\pi 4_s + \pi 4_a]$ -Cycloaddition erforderliche *antarafaciale* Ausgangslage zueinander einnehmen können, aus der nach Umorientierung der Bindungen **17** mit der geforderten spannungsarmen *cis*-Verknüpfung der Furanringe entsteht. Erste Messungen der Aktivierungsparameter stimmen mit der Annahme überein, daß die Cyclisierung von **15** zu **17** tatsächlich als Synchronprozeß abläuft. Sollten weitere Untersuchungen diese Auffassung bestätigen, wäre die Bildung von **17** aus **15** das erste Beispiel für diesen Reaktionstyp³⁵⁾.

Furo[3,2-*b*]furane des Typs **17** („Diesoanhydride“³⁶⁾) wurden angeblich als Umsetzungsprodukt von *o*-Hydroxyaldehyden unter den Bedingungen der Pinakolsynthese erhalten. Inzwischen wurde jedoch erkannt, daß die bei der Reduktion primär entstehenden Glycole **19** unter den Reaktionsbedingungen ganz überwiegend eine Pinakolon-Umlagerung eingehen, die über **21** schließlich zu Furo[2,3-*b*]furanen **22** vom Acetaltyp führt^{34,37,38)}. Allen älteren Untersuchungen über „Diesoanhydride“ dürften deshalb diese Isomeren zugrunde gelegen haben (Schema 2).

Schema 2



Daher entstand auch durch Reduktion des aus **20** nach Gattermann-Adams erhaltenen 1-Hydroxy-4-methoxy-2-naphthalincarbaldehyd (**18**) nicht **17**, sondern dessen Isomeres **22**. Bes-

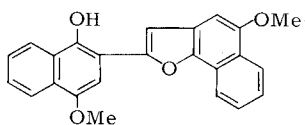
ser wurde letzteres analog zu Literaturangaben^{34,39}) durch Umsetzung von **20** mit Glyoxal zugänglich (Schema 2). Es unterscheidet sich in allen Eigenschaften, namentlich in seinem ¹H-NMR-Spektrum mit AB-Signal der Brückenkopfprotonen, eindeutig von **17**. Durch Behandeln mit Säuren oder starken Basen wird ein Furanring in **22** leicht zu **23a** geöffnet. Oxidation von **23a** mit Silberoxid ergab nicht **24**, sondern ein bisher nicht näher untersuchtes violettes Oxidationsprodukt. Auch diese Verbindungen sind von den analogen **17**-Derivaten verschieden.

Über die Photochemie von Furo[2,3-*b*]furanen und Furo[3,2-*b*]furanen ist bisher wenig bekannt; auch in der neueren Literatur⁴⁰⁾ fehlen entsprechende Angaben. Zumindest ist 4b,9b-Dihydro-4b,9b-diphenylbenzofuro[3,2-*b*]benzofuran im Licht stabil, wie dessen Synthese durch Photolyse von 9,10-Dihydro-9,10-epidioxy-9,10-diphenylanthracen gezeigt hat⁴¹⁾. Auch **22** und das strukturanaloge 5a,10b-Dihydrobenzofuro[2,3-*b*]benzofuran³⁶⁾ verändern sich im langwelligeren UV-Licht nach eigenen Untersuchungen nicht.

Daher war es besonders auffällig, daß sich Lösungen von **17** vor der Mitteldruck-Quecksilberdampfampe (Pyrex-Filter) ähnlich wie photochrome Spirobipyrene^{39,42)} augenblicklich tintenblau färben. Wie spektroskopisch leicht festzustellen war, entsteht dabei zunächst eine unbeständige, vermutlich radikalische Zwischenstufe mit einem Absorptionsmaximum bei 610 nm (Glyme), die sich bei 30°C nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 3 min zum Bismethid **15** umlagert. Die photochemische Rückreaktion von **17** zu **15** läuft daher im Gegensatz zur Hinreaktion sicher nicht konzertiert ab.

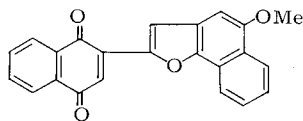
4-Methoxy-2-(5'-methoxynaphtho[1,2-*b*]furan-2'-yl)-1-naphthol (**25a**) und dessen 2',3'-Dihydro-Derivat

In Analogie zu Untersuchungen von *Dischendorfer*⁴³⁾ und zu der entsprechenden Umwandlung von **22** in **23a** scheiden sich aus Lösungen des Furofurans **17** in Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur rasch Kristalle des kryptophenolischen Isomeren **25a** ab. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus **15** durch Einwirkung von Säure oder bei der Chromatographie an Kieselgel und ist ebenfalls in den Thermolysaten von **6** als Phenol **E** enthalten.

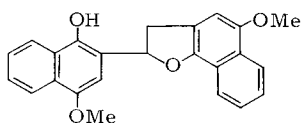


25a ≡ **E**

25b: OMe statt OH

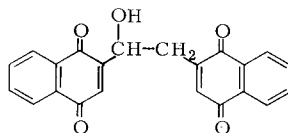


26



27a ≡ **F**

27b: OMe statt OH

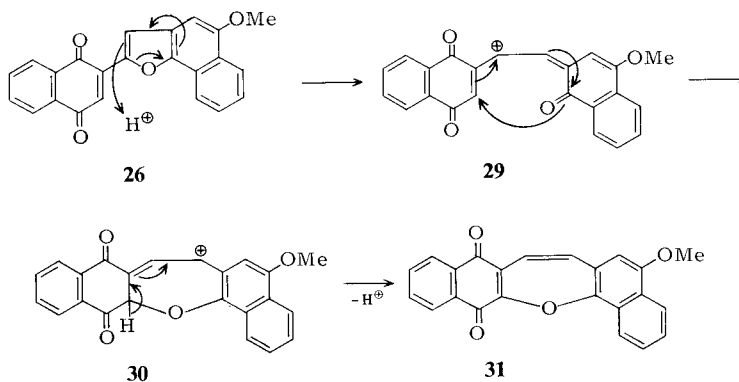


28a

28b: OAc statt OH

In völlig säurefreier Lösung entsteht aus **25a** durch oxidative Entmethylierung das gelbe Naphthochinonderivat **26**; dieses wird überraschenderweise schon durch Säurespuren, wie sie auch in reinem Chloroform fast immer enthalten sind, bei Raumtemperatur schnell zu blutrot löslichem 5-Methoxydinaphto[1,2-*b*:2',3'-*f*]oxepin-9,14-chinon (**31**) isomerisiert. Diese Umlagerung läßt sich bisher am besten als electrocyclischer Ringschluß des durch protische Ringöffnung von **26** gebildeten Ions **29** verstehen (Schema 3). Ein auf die Ladung in **29** destabilisierend wirkender Einfluß der Carbonylgruppen wird offenbar durch den Mesomerieeffekt der Methoxygruppe kompensiert. In geringen Mengen entsteht **31** auch, wenn **3a** mit Silberoxid in alkoholfreiem Chloroform oxidiert wird.

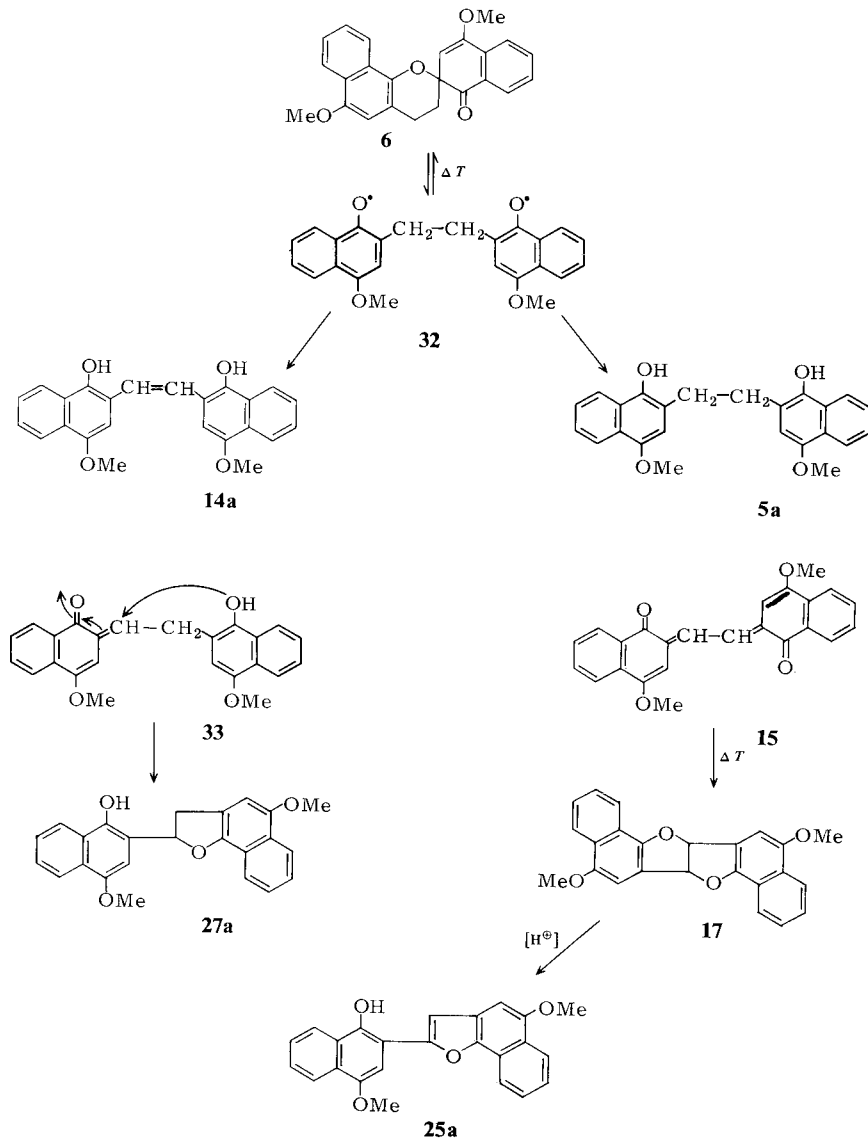
Schema 3



Das sechste, alkalistabile kryptophenolische Thermolyseprodukt **F** ist das Dihydroderivat **27a** von **25a**. Die Struktur folgt aus der Bruttoformel, den 1H -NMR-Spektren von **27a** und **27b** mit ABX-Signalen der Dihydrofuranprotonen und aus dem Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln: Silberoxid ergibt in Gegenwart von Säurespuren wie **25a** das Oxepinderivat **31**; Ammonium-cer(IV)-nitrat überführt **27a** in ein schwerlösliches Hydroxychinon, dem nach Elementaranalyse, 1H -NMR-Spektrum und den Eigenschaften seines Acetates Struktur **28a** zukommt.

Thermolysemechanismus von **6**

Alle Reaktionen des Spirochinoxethers **6** lassen sich am besten durch ein durch homolytische Ringöffnung des Dihydropyranringes entstandenes Diradikal **32** erklären, das durch Wasserstoff oder Iodid zu **5a** reduziert wird, durch Oxidation mit Dichlordicyanbenzochinon in Gegenwart von Methanol dagegen **13** ergibt. Bei der Thermolyse disproportioniert das im Gleichgewicht mit **6** stehende **32** in Analogie zum monomeren Radikal **8a**, wobei formal durch *inter*-molekulare Reaktion das Ethylendinaphthol **5a** und das Bismethid **15** entstehen, während die *intra*-molekulare Reaktion das substituierte Methid **33** oder das Vinylendinaphthol **14a** ergeben sollte. Eine ähnliche inter- und intramolekulare Disproportionierung ist auch von einem Homologen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs bekannt⁴⁴).

Schema 4. Mechanismus und Folgeprodukte der Thermolyse des Spirochinoxalens **6**

Das erwartete Methid **33** ließ sich bisher in Substanz nicht fassen, wohl aber das Produkt seiner intramolekularen 1,4-Addition, das Dihydronaphthofuran **27a**. Die formal ebenfalls mögliche Cyclisierung des Dihydroxystilbens **14a** zu **27a** scheint bei der Thermolyse von **6** keine Bedeutung zu haben, da reines **14a** in der Hitze zu **5a** und **25a** disproportioniert. Dehydrierung von **14a** durch in der Schmelze oder in Lösung vorhandene Radikale, wie **32**, kann unter Bildung von **5a** ebenfalls zum Bismethid **15** führen, das

unter den Thermolysebedingungen überwiegend zum Furofuran **17** cyclisiert; dieses erleidet seinerseits eine protische Ringöffnung zum Thermolyse-Endprodukt, dem Naphthofuranyl-naphthol **25a**.

Diesem Mechanismus entsprechend sollten die gebildeten Mengen von **5a** und **17** + **25a** sich annähernd entsprechen. Im Experiment findet man jedoch nur etwa 10% der erwarteten Ausbeute an **5a**. Die Erklärung für diese Differenz gaben schließlich in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur aufgenommene Massenspektren. Sie zeigen, daß der in der Reaktion **32** → **15** freiwerdende Wasserstoff nicht auf einen Acceptor übertragen wird, sondern kurz nach Zersetzungsbeginn von **6** überraschenderweise als Gas in elementarer Form entweicht.

Verbindung **6** ist ein Spirochinoxolether mit ungewöhnlichen Eigenschaften, dessen atypisches Reaktionsverhalten sich besonders unter Thermolysebedingungen zeigte. Die Erwartung, daß sich die hohe chemische Reaktivität des Spirochinoxolethers **6** auch in einer biologischen Aktivität äußern würde, hat sich allerdings nicht bestätigt: Im Plattendiffusionstest ist **6**, wohl auch durch seine geringe Löslichkeit in wäßrigen Medien bedingt, gegen zahlreiche Mikroorganismen völlig inaktiv.

Herrn Dr. Th. Schröder (Bayer AG, Elberfeld) danke ich für die mikrobiologischen Tests, Herrn Dr. E. Tauer (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen) für die Tieftemperatur-UV-Messungen, Frau G. Eckhardt und Herrn L. Rudolph für sorgfältige präparative Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sach- und Personalmittel.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in offener Kapillare bestimmt (Berl-Block) und sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer, Modell 21 (KBr-Preßlinge); UV-Spektren: Gerät Beckman DB-GT; ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian HA 100 und XL 100 (Tetramethylsilan als interner Standard); Massenspektren: Gerät Varian MAT 731 (70 eV, Hochauflösung mit Perfluorkerosin als Vergleichssubstanz). – Präparative Schichtchromatographie (PDC): Eine Aufschlammung von je 55 g Kieselgel P/UV₂₅₄ (Macherey, Nagel) in 120 ml Wasser goß man auf waagrecht liegende Glasplatten (20 × 40 cm), ließ an der Luft trocknen und aktivierte 3 h bei 130°C. Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (0.05–0.2 mm; Macherey, Nagel). Alle Chromatographiezonen sind in der Reihenfolge fallender R_F-Werte beziffert. Die R_F-Werte wurden auf DC-Mikrokarten SIF 5 × 10 (Riedel-de Haën) mit Chloroform (wenn nicht anders angegeben) bestimmt.

Methylierung der Phenole. – *Allgemeine Vorschrift:* 300 mg des Phenols löste man in 5 ml Dioxan, gab 2 ml Dimethylsulfat zu und schüttelte unter N₂ mit 50 ml 2 N NaOH, bis die öligen Tropfen des Dimethylsulfats verschwunden waren und die Methylether sich flockig abgeschieden hatten. Man saugte ab oder extrahierte mit Benzol, reinigte chromatographisch durch PDC aus Benzol/Cyclohexan (1:1) und kristallisierte aus CHCl₃/Methanol-Gemisch durch Einengen i. Vak. um.

3',4'-Dihydro-4,6'-dimethoxy Spiro[naphthalin-2(1H),2'-(2H)naphtho[1,2-b]pyran]-1-on (6): Eine Lösung von 28.0 g (0.149 mol) i. Hochvak. bei 130°C sublimiertem und anschließend aus Cyclohexan umkristallisiertem 4-Methoxy-2-methyl-1-naphthol⁸⁾ (**3a**) in 100 ml CHCl₃ (5% Methanol und 1% Triethylamin enthaltend) rührte man bei 0°C mit 30.0 g (0.13 mol) frisch hergestelltem Silberoxid (in Portionen zugegeben), bis die schwach exotherme Reaktion abgeklungen

und die Ausgangsverbindung **3a** sowie deren Dimeres **5a** chromatographisch (Kieselgel, CHCl_3) nicht mehr nachweisbar waren. Aus dem Eindampfrückstand des durch wenig **15** blau gefärbten Filtrates erhielt man nach Lösen in CHCl_3 auf Zusatz von Methanol **6** zunächst als gelbgrüne, nach erneuter Kristallisation als zitronengelbe Plättchen; Ausb. 24.7 g (89%), Zers. unter Blaufärbung ab 60°C . **6** ist leicht löslich in CHCl_3 und Benzol, schwer in Methanol und Aceton, seine Lösung in konz. H_2SO_4 ist braunschwarz und im Chromatogramm wird es durch Chloranil langsam grün. – IR: 1706, 1608, 1466, 1389, 1272, 1104, 907, 766 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 249 (4.74), 323 (3.90), 335 nm (3.89). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.22–7.92 (m; 3H), 7.76–7.34 (m; 5H), 6.45 (s; 1H, 5'-H), 5.32 (s; 1H, 3-H), 3.90 (s; 3H, 6'-OMe), 3.68 (s; 3H, 4-OMe), 2.88 (t, J = 6 Hz; 2H, 4'- H_2), 2.13 (m; 2H, 3'- H_2); die Multipletts bei δ = 2.88 und 2.13 entarten jeweils bei Einstrahlung des Nachbarsignals zum Singulett.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41

Gef. C 77.55 H 5.33 Molmasse 370 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Die aus einer Lösung von 200 mg Kaliumiodid in 15 ml 90proz. Essigsäure durch 18.065 mg (0.04850 mmol) **6** freigesetzte Iodmenge (1 h, Raumtemp.) wurde mit 2.65 ml 0.02 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert; dies entspricht dem 1.09fachen Verbrauch, bezogen auf die Reaktion $\text{6} + 2\text{I}^\ominus \rightarrow \text{5a} + \text{I}_2$.

Im Agar-Diffusionstest ist **6** bis zu Konzentrationen von 100 $\mu\text{g/ml}$ unwirksam gegen *E. coli* 183/58, *E. coli* A 261, *E. coli* F 14, *E. coli* Neumann, *E. coli* T 7, *Enterobacter* ATCC 9790, *Klebsiella* sp. 57 USA, *Klebsiella* sp. 63, *Klebsiella* sp. 1852, *Proteus morganii* 932, *Proteus vulgaris* 1017, *Pseudomonas* sp. F 41, *Pseudomonas* Walter, *Staphylococcus* sp. 133 und *Staphylococcus* sp. 1756 (zum Teil interne Stammbezeichnungen der Fa. Bayer).

Disproportionierung von 6: Eine kurz aufgekochte Lösung von 5.0 g (13 mmol) **6** in 10 ml CHCl_3 wurde 20 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt. Die gebildete Kristallsuspension ergab durch PDC mit CHCl_3 0.6 g (1.6 mmol) **5a**, 1.4 g (3.8 mmol) **25a** und 2.6 g (7.0 mmol) **27a** neben farbigen, nicht untersuchten Begleitstoffen.

Komproportionierung von 6 mit 4-Methoxy-2-methyl-1-naphthol (3a): Eine Lösung von je 1.0 g (5.3 mmol) **3a** und **6** (2.7 mmol) in 20 ml CHCl_3 wurde kurz zum Sieden erhitzt und unter Stickstoff 10 d bei Raumtemp. aufbewahrt. PDC mit CHCl_3 ergab 0.83 g (2.2 mmol) **5a**, 0.17 g (0.46 mmol) **25a**, 0.38 g (1.0 mmol) **27a** und 0.42 g (2.2 mmol) nicht umgesetztes **3a**; die Verbindung **6** war nicht mehr nachweisbar.

2,2'-(1,2-Ethandiylo)bis[1,4-naphthochinon] (4): Eine Lösung von 5.00 g (13.4 mmol) **5a** oder **6** in 100 ml CHCl_3 filtrierte man unter Nachwaschen mit CHCl_3 über eine ($2 \times 20\text{ cm}$)-Silbernitrat-Kieselgelsäule (grobes Kieselgel, beladen mit 6% Silbernitrat und an der Luft getrocknet), die sich dabei durch Ausscheidung von Silber schwärzte. Aus dem Eindampfrückstand des hellgelben Eluates entfernte man wenig nicht umgesetztes Edukt durch Anreiben mit Benzol und kristallisierte den ungelösten ockergelben Rückstand aus Dioxan um. Man erhielt 4.23 g (92%) gelbes, bei 254°C (Lit.¹⁰: $248 - 250^\circ\text{C}$) schmelzendes **4** als lanzettförmige Nadeln (R_F = 0.10). – IR: 1661, 1623, 1592, 1335, 1305, 1276, 1242, 1140, 945, 901, 791, 758 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 8.16 (q; 4H), 7.85 (q; 4H), 7.14 (s; 2H, 3-, 3'-H), 3.02 (s; 4H, 2 CH_2).

2,2'-(1,2-Ethandiylo)bis[1,4-naphthalindiol] (5c): Eine Suspension von 300 mg (0.88 mmol) **4**¹⁰ in 20 ml Eisessig digerierte man in der Wärme sorgfältig mit 3 g portionsweise zugegebenem Zinkstaub, bis das zunächst ausgefallene schwarze Chinhydron farblos in Lösung gegangen war. Man verdünnte mit 10 ml Methanol, saugte unter Nachwaschen mit Eisessig und Methanol ab und fällte das Hydrochinon aus dem Filtrat durch langsame Zugabe von Wasser (SO_2 enthaltend) als farblose, bei 200°C (Zers.) schmelzende Nadeln aus; Ausb. 250 mg (82%). An feuchter Luft färbt sich **5c** schnell blau. – IR: 1610, 1389, 1321, 1272, 1196, 1171, 1152, 1135, 1066, 858, 757, 716,

678 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8.25$ (s; 2H, 2 OH), 8.19 (m; 4H), 7.42 (m; 6H, 2 OH und 4 Ar-H), 6.76 (s; 2H), 3.19 (s; 4H, 2 CH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (346.4) Ber. C 76.29 H 5.24 Gef. C 76.36 H 5.29

2,2'-(1,2-Ethandiylo)bis[4,4-dimethoxy-1(4H)-naphthalinon] (**13**): Eine Suspension von 3.72 g (10.0 mmol) **6** und 2.27 g (10.0 mmol) Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in 50 ml Methanol rührte man 30 min bei Raumtemp., wobei die Kristalle von **6** in einen aus silbergrauen Nadeln bestehenden Niederschlag übergingen. Kristallisation aus CHCl_3 /Methanol ergab **13** als flache, gelblichgrüne Nadeln mit Schmp. 117°C , deren anfangs smaragdgrüne Lösung in Trifluoressigsäure schnell dunkelblau wird; Ausb. 3.20 g (74%); $R_F = 0.05$, keine Anfärbung durch Chloranil. **13** zersetzt sich beim Aufbewahren zu **4**, das auch aus der Methanol-Mutterlauge von **13** beim Stehenlassen auskristallisiert und zunächst olivgrüne Nadeln bildet, die durch Kristallisation aus Dioxan in gelbe, lanzettförmige Plättchen übergehen.

In gleicher Weise, wie **6**, läßt sich **5a** durch 2 Äquivalente DDQ zu **13** umsetzen. – IR: 1667, 1602, 1458, 1365, 1294, 1276, 1259, 1224, 1067, 1008, 940, 775, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.12$ (dd, $J = 7$ Hz, $J' = 2$ Hz; 2H), 8.72–8.40 (m; 6H), 6.78 (s; 2H), 3.14 (s; 12H, 4 OMe), 2.82 (s; 4H, 2 CH_2).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.03 Gef. C 72.09 H 6.11

3,4-Dihydro-6-methoxy-2-phenyl-2H-naphtho[1,2-b]pyran (**11**)

a) 5.0 g (13.4 mmol) **6** erhitzte man mit 10.0 g (96.0 mmol) frisch über Schwefel destilliertem Styrol 15 min auf 130°C und saugte das nach dem Abkühlen ausgefallene Kristallisat (2.78 g Gemisch aus **3a** und **17**) ab. PDC des Eindampfrückstandes der Styrol-Mutterlauge an Kieselgel aus CHCl_3 ergab aus der schnellsten farblosen Zone ($R_F = 0.60$; Fleck nicht fluoereszierend, wird durch Chloranil langsam schwach blaugrün) 0.48 g (6%) **11**. Die Verbindung bildet nach Rechromatographie aus Cyclohexan/Benzol (3:1) und Kristallisation aus CHCl_3 /Methanol glänzende quaderförmige Kristalle, die bei 150°C schmelzen und im Licht rot werden. – Die Nebenzone der Trennung enthielten in der Reihenfolge abnehmender R_F -Werte **17**, **25a**, **27a** und **5a**.

b) Eine Mischung aus 1.00 g (2.7 mmol) **6** und 3.1 g (29.8 mmol) frisch destilliertem Styrol sowie 10 ml Dimethylsulfoxid erhitzte man 15 min auf 130°C , goß nach dem Abkühlen in Wasser und extrahierte mit CHCl_3 . Der i. Vak. von überschüssigem Styrol befreite Eindampfrückstand des Extraktes ergab durch SC aus Benzol aus der schnell laufenden farblosen Hauptzone 0.60 g (38%) kristallisiertes **11**. – IR: 1642, 1608, 1499, 1460, 1393, 1366, 1311, 1285, 1267, 1227, 1121, 1103, 1074, 1029, 993, 961, 922, 849, 805, 768, 740, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.18$, (m; 2H), 7.38 (m; 7H), 6.40 (s; 1H, 5-H), 5.10 (ABX; 1H, 2-H), 3.85 (s; 3H, OMe), 3.10–2.60 (ABX; 2H, 3- H_2), 2.30–2.00 (m; 2H, 4- H_2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.4) Ber. C 82.73 H 6.25 OMe 10.68 Gef. C 82.63 H 6.14 OMe 10.86

Thermolysen von **6**: Je 5.0 g (13.4 mmol) **6** wurden 3 h unter Luftzutritt auf a) 100°C und b) 150°C sowie i. Hochvak. auf c) 110°C und d) 130°C erhitzt. Die Substanz sinterte dabei zusammen und wurde erst grün, dann blau und schließlich wieder grün, beim Erhitzen an die Luft braunviolett. – Die Ansätze a), c) und d) wurden durch Beschallen in 20 ml CHCl_3 suspendiert und unter Nachwaschen mit 30 ml CHCl_3 und 20 ml Methanol abgesaugt; dabei gelangten **5a**, **25a** und **27a** in das Filtrat. Aus der ungelösten hellgrünen **14a/17**-Mischung löste man **14a** mit 5 ml Ethylenglycol-dimethylether (frisch über Al_2O_3 filtriert) heraus und verdampfte zur Trockene. Man nahm erneut in wenig Aceton auf, trennte ungelöstes **17** ab und kristallisierte das im Filtrat enthaltene **14a** aus wenig Ethylenglycol-dimethylether, Pyridin oder Xylol unter Stickstoff um. Die vereinigten Eindampfrückstände aller Mutterlaugen und Waschlösungen wurden durch PDC (CHCl_3) in drei farblose, Fluoreszenz löschende Hauptzonen getrennt, von denen die schnellste ($R_F = 0.47$; Fleck wird durch Chloranil orange, dann schnell braunviolett) **25a**, die mittlere

(R_F = 0.31; Fleck wird durch Chloranil olivgrün, dann hellblau, schließlich violett) **27a**, und die langsamste (R_F = 0.05; Fleck wird durch Chloranil blaugrün, dann langsam grün) **5a** enthielt. – Beim Ansatz b) wurde das dunkelbraune Thermolyseprodukt in 100 ml CHCl_3 aufgenommen, von **17** abfiltriert und nach Zusatz von 50 ml Methanol eingengt; dabei kristallisierte **25a** aus. Ausb. a) 0.18 g **5a**, 1.50 g **14a**, 0.57 g **17** und 1.96 g **27a**. – b) 4.5 g (90%) **25a** und 0.2 g **17**. – c) 0.38 – 0.52 g **5a**, 0.90 – 1.87 g **14a**, 1.20 – 1.40 g **17**, 1.18 – 1.63 g **25a** und 0.27 – 0.49 g **27a**. – d) 0.48 g **5a**, 0.12 g **14a**, 2.63 g **17** und 1.64 g **25a**. In Spuren gebildetes **15** zersetzt sich stets bei den chromatographischen Aufarbeitungen.

3',4',6a,14a-Tetrahydro-6',9,14a-trimethoxy Spiro[7H-dibenzofc,h]xanthen-6(5H),2'-[2H]-naphthol[1,2-b]pyran]-5-on (12): Man erhitzte 1.0 g (27 mmol) **6** in 10 ml Dimethylsulfoxid unter Stickstoff 30 min auf 120 °C, trennte nach dem Erkalten auskristallisiertes **17** (85 mg) ab und goß die Mutterlauge in Wasser. Das ausgefallene Rohprodukt ergab nach Kristallisation aus CHCl_3 /Methanol und schichtchromatographischer Abtrennung (CHCl_3) von wenig **17** durch Rekrystallisation aus CHCl_3 /Methanol 500 mg (50%) **12** als blaßgelbe, bei 230 °C (Zers.) schmelzende Nadeln, die sich blutrot in Trifluoressigsäure lösen. Die erste methanolische Mutterlauge enthielt anfangs nur eine einzige, im Chromatogramm langsam laufende blaßgelbe, durch Chloranil gelbgrün werdende Substanz, die sich bei der Chromatographie zu einem Produktgemisch mit **27a** als Hauptkomponente zersetzte. – Die Thermolyse bei 160 °C (10 min) führte zum qualitativ und quantitativ gleichen Ergebnis. – IR: 1706, 1647, 1610, 1466, 1389, 1323, 1294, 1274, 1232, 1214, 1174, 1103, 1076, 1035, 999, 765 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.16 (m; 5H), 7.48 (m; 7H), 6.47 (s; 1H), 6.18 (s; 1H), 3.89, 3.74, 3.53 (3s; 9H, 3 OMe), 3.40 – 2.50 (m; 7H). – MS: m/e = 558 (25%, M^+), 526 (8%, $\text{M} - \text{MeOH}$), 372 (48%, $\text{M} - \mathbf{10}$), 340 (52%, $\text{M} - \mathbf{10} - \text{MeOH}$), 186 (100%, **10**).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (558.6) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.38 H 5.65
Molmasse Ber. 558.2043 Gef. 558.2041 (MS)
(546, dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

2,2'-(1,2-Ethandiy)bis[4-methoxy-1-naphthol] (5a, Thermolyseprodukt A)

a) *Durch Oxidation von 3a*: Eine Lösung von 5.00 g (26.6 mmol) **3a** in 50 ml alkoholfreiem CHCl_3 rührte man bei Raumtemp. 15 min mit 6.0 g (26 mmol) Silberoxid, saugte unter Nachwaschen mit Aceton ab und engte ein, wobei 3.93 g (79%) **5a** als Nadeln auskristallisierten, die durch Spuren **15** blau gefärbt waren.

b) *Durch Reduktion von 6 mit Zink*: Eine Suspension von 1.0 g (2.7 mmol) **6** in 20 ml Eisessig versetzte man bei Raumtemp. bis zur Entfärbung portionsweise mit Zinkstaub, saugte ab und wusch sorgfältig mit Aceton nach. Aus dem Filtrat wurde **5a** durch Eingießen in Wasser ausgefällt; Ausb. 0.95 g (94%).

c) *Durch katalytische Hydrierung von 6*: Eine Suspension von 10.0 g (26.9 mmol) **6** in 100 ml Aceton schüttelte man mit 0.5 g Pd/C (10% Pd) bei Raumtemp./Normaldruck unter Wasserstoff, bis sich der erst gelbe Überstand entfärbt hatte und die Absorption zum Stillstand kam (ca. 40 min). Aus dem vom Katalysator abgesaugten und auf 50 ml eingengten Filtrat kristallisierten nach Zugabe von 100 ml CHCl_3 bei weiterem Einengen 8.75 g (87%) **5a** als weiße, an der Luft grau werdende Nadeln mit Schmp. 186 °C. **5a** ist in konz. H_2SO_4 schmutzig braungelb löslich, hat R_F = 0.05 und wird im Chromatogramm durch Chloranil erst blaugrün, dann langsam grün. – IR: 3413, 1637, 1603, 1420, 1381, 1214, 1116, 1085, 844, 819, 763, 714, 678 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 8.18 (mc; 4H), 7.62 (s; 2H, 2 OH), 7.42 (m; 4H), 6.76 (s; 2H, 3-, 3'-H), 3.84 (s; 6H, 2 OMe), 3.18 (s; 4H, 2 CH_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (374.4) Ber. C 76.99 H 5.92 Gef. C 77.10 H 5.88

3,3',4,4'-Tetrahydro-4,6'-dimethoxy Spiro[naphthalin-2(1H),2'-[2H]naphthol[1,2-b]pyran]-1-on (7): PDC (CHCl_3 + 1% Methanol) der Aceton/Chloroform-Mutterlauge aus der Hydrierung von

6 (s. oben) ergab eine schneller als **5a** laufende, durch Chloranil langsam blaugrün werdende Zone ($R_F = 0.17$). Ihr Inhaltsstoff **7** (1.2 g; 12%, bezogen auf **6**) kristallisierte aus Aceton als blaßgelbe, sechseckige Plättchen mit Schmp. 166°C. – IR: 1695, 1602, 1383, 1267, 1212, 1093, 943, 764, 746 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.30\text{--}8.03$ (m; 3H), 7.70–7.40 (2m; 5H), 6.44 (s; 1H, 5'-H), 4.77 (ABX, $J_{AX} = 11$ Hz, $J_{BX} = 5$ Hz; 1H, 4-H), 3.92 (s; 3H, 6'-OMe), 3.50 (s; 3H, 4-OMe), 2.84, 2.51 (ABX, $J_{AB} = 13$ Hz; 2H, 3-H₂), teilweise überlagert durch 2.88 (t, $J = 6$ Hz; 2H, 4'-H₂), 2.13 (m; 2H, 3'-H₂).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (374.4) Ber. C 76.99 H 5.92 Gef. C 77.13 H 5.79

2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[1,4-dimethoxynaphthalin] (**5b**): Der Ether wird durch Methylierung von **5a** oder **5c** nach der allgemeinen Vorschrift erhalten; Ausb. 300 mg (93%), aus CHCl_3 /Methanol beim Einengen silbergraue verfilzte Nadeln mit Schmp. 186°C. R_F (Benzol/Cyclohexan 1:1) = 0.13; Fleck wird durch Chloranil langsam blaugrau. – IR: 1600, 1370, 1222, 1089, 1000, 975, 839, 770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (m; 4H), 7.42 (m; 4H), 6.58 (s; 2H, 3-, 3'-H), 3.86, 3.83 (2s; 12H, 4 OMe), 3.15 (s; 4H, 2 CH₂).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.51 Gef. C 77.56 H 6.55

2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[4-methoxy-1-naphthol] (**14a**, Thermolyseprodukt **B**): Das Naphthol ist Hauptprodukt der Thermolyse von **6** i. Hochvak. bei 110°C. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Man erhält aus Ethylenglycol-dimethylether dunkelgrüne Nadeln, aus Xylol tonnenförmige Kristalle, die sich in CHCl_3 sehr wenig mit intensiv hellblauer Fluoreszenz lösen und bei 225°C schmelzen. **14a** löst sich in konz. Schwefelsäure dunkel rotviolett und wird im Chromatogramm schnell zu blauem **15** oxidiert. Beim Erhitzen auf 240°C i. Hochvak. disproportioniert **14a** zu einem Sublimat aus gleichen Teilen **5a** und **25a**. – IR: 3400, 1458, 1379, 1205, 1089, 833, 759 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 8.18$ (mc; 4H), 7.82 (s; 2H, Olefin-H), 7.45 (mc; 4H), 7.26 (s; 2H, 3-, 3'-H), 4.02 (s; 6H, 2 OMe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.71 H 5.36

Molmasse Ber. 372.1361 Gef. 372.1355 (MS)

2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[1,4-dimethoxynaphthalin] (**14b**): Der Ether wird durch Methylierung von **14a** als weiße, in Lösung intensiv blauweiß fluoreszierende Nadeln erhalten; Ausb. 260 mg (81%); Schmp. 173°C. **14b** ist leicht löslich in Benzol und CHCl_3 , schwer in Methanol, hat R_F (Benzol/Cyclohexan 1:1) = 0.22 und wird durch Chloranil langsam blaugrau. Der Ether läßt sich in Benzol an Pd/C bei Normaldruck glatt zu **5b** hydrieren. – IR: 2915, 1597, 1460, 1368, 1215, 1092, 767, 717 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.20$ (mc; 4H), 7.74 (s; 2H, Olefin-H), 7.52 (mc; 4H), 7.15 (s; 2H, 3-, 3'-H), 4.09 (s; 6H, 1-, 1'-OMe), 3.98 (s; 6H, 4-, 4'-OMe).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (400.5) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.87 H 5.90

2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis[4-methoxy-1(2H)-naphthalinon] (**15**, Thermolyseprodukt **C**)

a) Eine Lösung von 4.70 g (12.6 mmol) **14a** in 70 ml Aceton rührte man bei Raumtemp. 20 min mit 10 g (43 mmol) Silberoxid und saugte unter Nachwaschen mit 50 ml Aceton ab; das **6** enthaltende Filtrat (2.58 g Eindampfrückstand) wurde verworfen. Der im Silberoxid enthaltene Farbstoff wurde mit CHCl_3 /1% Triethylamin extrahiert und aus der eingeeengten Lösung durch Zugabe von Aceton kristallin ausgefällt; Ausb. 1.97 g (42%). Die Mutterlauge enthielt neben weiteren 150 mg **15** überwiegend **6**.

b) Die tief gelbgrüne, grün fluoreszierende Lösung von 500 mg (1.34 mmol) **14a** in 50 ml 1 N NaOH schüttelte man an der Luft, wobei unter Abscheidung violetter Flocken schnell Entfärbung eintrat. Das abgesaugte und mit Wasser und Aceton gewaschene **15** wurde aus seiner Lösung in CHCl_3 durch Aceton als dünne, schwarze, metallisch grün glänzende Nadeln ausgefällt. Ausb. 410 mg (82%); $R_F = 0.20$. – Bei trockenem Erhitzen auf 60–80°C, bei der Chromatographie

an Kiesegel oder beim Anfeuchten mit Trifluoressigsäure tritt Umlagerung zu **25a** ein. Beim Erwärmen in Lösung entsteht dagegen ausschließlich **17**. In Ethylacetat nimmt **15** bei Raumtemp./Normaldruck an Pd/C schnell 1 mol Wasserstoff auf, wobei in Lösung intensiv blauweiß fluoreszierendes **14a** entsteht, das langsam weiter zu **5a** hydriert wird; daneben entsteht durch Umlagerung am Pd-Kontakt auch **17**. – IR: 1634, 1613, 1592, 1565, 1484, 1282, 1241, 1138, 1093, 990, 976, 821, 767, 702 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 242 (4.31), 296 (4.40), 560 sh (4.34), 597 nm (4.44). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.26 (m; 2H), 7.98 (s; 2H, Olefin-H), 7.88–7.40 (m; 6H), 6.65 (s; 2H), 4.07 (s; 6H, 2 OMe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 77.87 H 4.92

Temperaturabhängige Spektren von 15 in Diethylether: Die temperaturabhängigen Elektronenspektren von **15** in Diethylether wurden in 1-cm-Tiefemperaturküvetten (Quarz) gemessen, die durch Stickstoff gekühlt und deren Temperatur über ein Eisen/Konstantan-Thermoelement gemessen und geregelt wurde. Die Volumina und Konzentrationen der Lösungen rechnete man mit Werten von Timmermanns⁴⁵) auf die Meßtemperatur um. Die Ergebnisse gibt Abb. 2 wieder. Wellenlänge [nm] und Extinktionskoeffizient (in Klammern) des langwelligen Maximums von **15** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C: Cyclohexan: 572; Diisopropylether: 573; Diethylether: 574 (30800); Ethylacetat: 580 (28200); Ethylenglycol-dimethylether: 582; Ethylmethylketon, Isoamylalkohol: 583, Methanol: 584; Tetrahydrofuran: 585; Ethanol, Isopropylalkohol: 586; Dioxan: 587; Nitroethan: 588; Cyclohexanon: 589; Nitromethan, *tert*-Butylalkohol: 591; Benzol: 592 (28700); Methylendichlorid: 592 (28900); Chlorbenzol: 595 (28000); Diethylenglycol: 595; Chloroform: 597 (27500); *n*-Propanol: 597 (27200); Pyridin: 598 (28000); Schwefelkohlenstoff: 601; Nitrobenzol: 601.5 (28500); Formamid: 610 nm.

cis-6b,13b-Dihydro-5,12-dimethoxydinaphtho[2',1'-d:2'',1''-4,5]furo[3,2-b]furan (17, Thermolyseprodukt D)

a) Hauptprodukt der Thermolyse von **6** i. Hochvak. bei 130 °C; Aufarbeitung wie oben beschrieben.

b) Eine Lösung von 1.45 g (3.89 mmol) **14a** in 50 ml Pyridin oxidiert man in der Siedehitze mit portionsweise zugegebenem Silberoxid, bis die zunächst violette Lösung wieder farblos geworden ist, saugt heiß ab und wäscht mit Pyridin nach. Beim Erkalten kristallisieren 1.31 g (91%) **17** als seidenglänzende, weiße Nadeln aus.

c) Eine Suspension von 0.50 g (1.35 mmol) **15** in 20 ml Pyridin erhitzt man bis zur Entfärbung unter Rückfluß. Beim Erkalten kristallisieren 0.48 g (96%) **17** aus. In gleicher Weise kann auch **15** enthaltendes **17** gereinigt werden. Löslichkeit in siedendem Pyridin 40 mg/ml, bei 65 °C 12 mg/ml, Schmp. 251 °C, purpurrot löslich in konz. Schwefelsäure. R_F = 0.46; Fleck fluoresziert nicht, wird durch Chloranil langsam hellblau. **17** wird durch 5 N NaOH in der Hitze oder durch katalytische Hydrierung an Pd/C (Raumtemp., Normaldruck) in Methanol oder Essigsäure nicht angegriffen, zersetzt sich i. Hochvak. bei 230 °C zu einem grünlichen Sublimat aus **25a** und **14a** (9:1) und zeigt beim Erhitzen in DMSO unter Bildung von **15** starke Thermochromie. – IR: 1602, 1462, 1437, 1406, 1259, 1235, 1199, 1120, 1092, 816, 762, 725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_2Cl_4 ; 80 °C): δ = 8.12 (m; 2H), 7.92 (m; 2H), 7.34 (m; 4H), 6.95 (s; 2H), 6.52 (s; 2H), 3.98 (s; 6H, 2 OMe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 OMe 16.76 Gef. C 77.92 H 4.86 OMe 16.47
Molmasse Ber. 370.1205 Gef. 370.1203 (MS)
(369, dampfdruckosmetr. in CHCl_3)

4-Methoxy-2-(5-methoxynaphtho[1,2-b]furan-2-yl)-1-naphthol (25a, Thermolyseprodukt E)

a) Durch Thermolyse von **6** bei 150 °C unter Luftzutritt und Aufarbeitung, wie oben beschrieben.

b) Unter Beschallen löste man 1.00 g (2.70 mmol) **17** unter Stickstoff in 10 ml Trifluoressigsäure und hielt noch 10 min bei 40 °C, wobei **25a** bereits größtenteils auskristallisierte. Man dampfte zur Trockene ein und kristallisierte aus Acetonitril um. Ausb. 0.92 g (92%); weiße, an der Luft langsam rötlich werdende Nadeln mit Schmp. 187 °C, in konz. Schwefelsäure leuchtend rotviolett löslich, wird an Pd/C (Rautemp.) bei 100 bar nicht hydriert, ist in methanolischer Natronlauge gegen Luftsauerstoff stabil. $R_F = 0.47$; Fleck wird durch Chloranil orange, dann schnell braunviolett. – IR: 1647, 1603, 1464, 1441, 1404, 1258, 1235, 1200, 1121, 1091, 1032, 922, 847, 816, 762, 725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.23$ (m; 2H), 8.00 (m; 2H), 7.50 (m; 4H), 7.04 (s; 2H), 6.64 (s; 2H), 4.06 (s; 6H, 2 OMe). – MS: $m/e = 370$ (100%, M^+), 355 (40%, $\text{M} - \text{OMe}$), 340 (7%, $\text{M} - 2 \text{OMe}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 OMe 16.76 Gef. C 77.71 H 4.82 OMe 16.47
Molmasse Ber. 370.1205 Gef. 370.1202 (MS)
(385, dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

2-(1,4-Dimethoxy-2-naphthyl)-5-methoxynaphtho[1,2-b]furan (**25b**): Der Ether wird durch Methylierung von **25a** erhalten; Ausb. 286 mg (92%), aus Cyclohexan lanzettförmige, im Licht rosa werdende Plättchen mit Schmp. 171 °C. R_F (Benzol/Cyclohexan 1:1) = 0.40, Fleck blau fluoreszierend, wird durch Chloranil schnell intensiv blaugrün. **25a** wird durch Diazomethan nicht zu **25b** methyliert, sondern geht in langsamer Reaktion in polare Verbindungen über. – IR: 1601, 1465, 1413, 1380, 1341, 1223, 1157, 1142, 1103, 1061, 1039, 1000, 940, 835, 771, 759, 721, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.25$ (mc; 3H), 7.54 (mc; 6H), 6.96 (s; 1H), 4.10, 3.99, 3.90 (3s; 9H, 3 OMe).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (384.4) Ber. C 78.11 H 5.24 Gef. C 78.16 H 5.26

2-(5-Methoxynaphtho[1,2-b]furan-2-yl)-1,4-naphthochinon (**26**): Eine Lösung von 100 mg (0.27 mmol) **25a** in 20 ml Benzol und 0.5 ml Pyridin rührte man bei Raumtemp. 5 min mit 2 g (9 mmol) Silberoxid. Das vom Silber abgetrennte gelbe Filtrat ergab auf Zusatz von 10 ml Methanol beim Einengen 85 mg (89%) **26** als ockergelbe, schwer in CHCl_3 , kaum in Methanol löslichen Prismen mit Schmp. 138 °C (Zers.). Die Lösungen von **26** werden in Gegenwart von Säurespuren oder Kieselgel unter Bildung von **31** schnell blutrot. – IR: 1629, 1597, 1458, 1377, 1261, 1211, 1116, 1092, 986, 824, 765, 691 cm^{-1} . – MS: $m/e = 354$ (100%, M^+), 349 (80%, $\text{M} - \text{Me}$), 311 (15%), 283 (18%), 255 (20%), 226 (27%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (354.4) Ber. C 77.96 H 3.98 Gef. C 78.03 H 4.05
Molmasse Ber. 354.0892 Gef. 354.0890 (MS)

5-Methoxydinaphtho[1,2-b:2',3'-]joxepin-9,14-chinon (**31**): Eine Lösung von 0.5 g (1.4 mmol) **25a** oder **27a** in 30 ml CHCl_3 rührte man bei Raumtemp. mit 3.0 g (13 mmol) Silberoxid, bis die Ausgangsverbindung chromatographisch nicht mehr nachweisbar war. PDC (Benzol) ergab aus dem Inhaltsstoff der rotviolettten Hauptzone nach Kristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 0.45 g (94%) **31** als feine, rotbraune Nadeln mit Schmp. 241 °C. – IR: 1681, 1650, 1600, 1580, 1383, 1294, 1212, 1161, 1101, 943, 850, 770, 722, 695 cm^{-1} . – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 517 (4.00), 336 (4.21), 323 (4.25), 284 nm (4.52). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.32 - 8.00$ (m; 4H), 7.78 - 7.48 (m; 5H), 6.90 (s; 1H), 4.04 (s; 3H, OMe). – MS: $m/e = 354$ (100%, M^+), 339 (56%, $\text{M} - \text{Me}$), 311 (4%), 283 (4%), 255 (6%), 226 (13%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (354.4) Ber. C 77.96 H 3.98 Gef. C 77.93 H 4.00

2-(2,3-Dihydro-5-methoxynaphtho[1,2-b]furan-2-yl)-4-methoxy-1-naphthol (**27a**, Thermolyseprodukt F)

a) Durch Thermolyse von **6** bei 100 °C unter Luftzutritt und Aufarbeitung, wie oben beschrieben.

b) Eine 15 min unter Rückfluß erhitze Lösung von 1.00 g (2.7 mmol) **6** in 15 ml Xylol wurde schnell blaurot, dann schmutzig violett und beim Erkalten gelb. Das Kristallisat (345 mg **5a** und 255 mg **17**) wurde verworfen. Der Eindampfrückstand der Xylol-Mutterlauge ergab durch PDC (CHCl_3) Spuren **12**, 30 mg **25a**, und aus der Hauptzone ($R_F = 0.31$; Fleck schwach blau fluoreszierend, wird durch Chloranil olivgrün, dann hellblau und vom Rand her violett) wurden 230 mg (23%) **27a** erhalten; nach Kristallisation aus CHCl_3 /Methanol weiße Nadeln mit Schmp. 190°C. – IR: 3400, 2924, 1639, 1603, 1460, 1377, 1229, 1112, 1100, 1031, 978, 821, 763 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.20$ (m; 3 H), 7.95 (m; 1 H), 7.50 (s; 1 H, OH), 7.48 (m; 4 H), 6.70 (s; 1 H), 6.51 (s; 1 H), 6.12 (ABX, $J_{AX} = J_{BX} = 9$ Hz; 1 H, 2-H), 3.82, 3.80 (2 s; 6 H, 2 OMe), 3.65, 3.58 (ABX, $J_{AB} = 6$ Hz; 2 H, 3-H₂).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.57 H 5.30

2-(1,4-Dimethoxy-2-naphthyl)-2,3-dihydro-5-methoxynaphtho[1,2-b]furan (**27b**): Der Ether wird durch Methylierung von **27a** mit Dimethylsulfat gemäß allgemeiner Vorschrift erhalten. (Die Umsetzung mit Diazomethan führt fast ausschließlich zu nicht identifizierten polaren Verbindungen.) Ausb. 290 mg (93%), aus CHCl_3 /Methanol farblose Prismen mit Schmp. 124°C. R_F (Benzol/Cyclohexan 1:1) = 0.22; Fleck nicht fluoreszierend, wird durch Chloranil langsam blaugrau. – IR: 1600, 1462, 1370, 1259, 1114, 1092, 1032, 1004, 766 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.22$ (m; 3 H), 7.99 (m; 1 H), 7.26 (m; 4 H), 6.88 (s; 1 H), 6.72 (s; 1 H), 6.42 (ABX, $J_{AX} = J_{BX} = 9.5$ Hz; 1 H), 3.94, 3.92, 3.79 (3 s; 9 H, 3 OMe), 3.80, 3.39 (ABX, $J_{AB} = 15.5$ Hz; 2 H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (386.5) Ber. C 77.70 H 5.74 Gef. C 77.57 H 5.72

2,2'-(1-Hydroxy-1,2-ethandiylo)bis[1,4-naphthochinon] (**28a**): Eine Lösung von 900 mg (2.33 mmol) **27b** in 10 ml Acetonitril und 10 ml Dioxan versetzte man bei Raumtemp. mit einer 20proz. wäßrigen Lösung von Ammonium-cer(IV)-nitrat, bis bei weiterer Zugabe keine vorübergehende blaugrüne Färbung mehr auftrat und die Lösung gelb blieb. Der beim Verdünnen mit 200 ml Wasser ausgefallene Niederschlag wurde mit CHCl_3 extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisierten auf Zusatz von Methanol beim Einengen 550 mg (66%) **28a** als blaß ockergelbe Prismen mit Schmp. 170°C. Aus Eisessig bildet **28a** flache, dunkelgelbe Nadeln, die sich in CHCl_3 kaum noch lösen. – IR: 1663, 1627, 1599, 1367, 1331, 1305, 1265, 1145, 1056, 938, 780, 714, 668 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (m; 4 H), 7.78 (m; 4 H), 7.06 (d, $J = 1.5$ Hz; 1 H), 6.92 (t, $J = 1$ Hz; 1 H), 5.14 (m; 1 H), 3.44 (s, breit; 1 H, OH), 3.30–2.90 (m; 2 H). – MS: $m/e = 358$ (20%, M^+), 340 (17%, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 338 (23%), 310 (18%), 282 (10%), 254 (5%), 188 (50%), 187 (45%), 172 (100%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (358.4) Ber. C 73.74 H 3.94 Gef. C 74.01 H 3.98

2,2'-(1-Acetoxy-1,2-ethandiylo)bis[1,4-naphthochinon] (**28b**): 50 mg (0.14 mmol) **28a** erwärmte man mit 0.3 ml Acetanhydrid und 10 μl Perchlorsäure 30 min auf 40°C. Dabei ging das Chinon in Lösung, und beim Abkühlen kristallisierte das Acetat als dünne, hellgelbe Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Acetanhydrid gewaschen wurden. Ausb. 40 mg (72%), Zers. 160°C. – IR: 1745, 1667, 1634, 1603, 1374, 1333, 1304, 1274, 1229, 1149, 1041, 922, 786, 716 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (m; 4 H), 7.78 (m; 4 H), 6.86 (s, breit; 2 H), 6.28 (t, breit, $J = 6$ Hz; 1 H; nach Einstrahlung bei 3.17: s, breit), 3.17 [m; 2 H; nach Einstrahlung bei 6.28: 3.23, 3.10 (AB, $J = 14$ Hz)], 2.14 (s; 3 H, OAc).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (400.4) Ber. C 72.00 H 4.03 Gef. C 71.91 H 4.08

Modellverbindungen

1-Hydroxy-4-methoxy-2-naphthalincarbaldehyd (**18**): In eine Suspension von 8.7 g (0.05 mol) 4-Methoxy-1-naphthol (**20**), 5.9 g (0.1 mol) Zinkcyanid und 0.1 g Kaliumchlorid in 100 ml trockenem Ether leitete man bei Eiskühlung unter Rühren 1 h trockenen Chlorwasserstoff ein. Man

rührte weitere 30 min, goß den Ether ab (verwerfen) und zersetzte den hellgelben Niederschlag durch 50 g Eis. Die kurz aufgekochte Suspension wurde nach dem Abkühlen mit CHCl_3 extrahiert und der Extrakt durch SC mit CHCl_3 gereinigt. Der Inhaltsstoff der gelben, blaugrün fluoreszierenden Hauptzone ergab 3.64 g (36%) **18**; aus CHCl_3 /Methanol hellgrüne, nach Sublimation i. Hochvak. (110°C) gelbe Nadeln mit Schmp. 100°C (Zers.). – IR: 1626, 1600, 1575, 1443, 1389, 1370, 1319, 1182, 1127, 1101, 1028, 986, 818, 752 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.33 (s; 1 H, OH), 9.86 (s; 1 H, CHO), 8.30 (mc; 2 H), 7.58 (mc; 2 H), 6.62 (s; 1 H, 3-H), 3.91 (s; 3 H, OMe).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.22 H 5.08

Formylierung von **20** nach Vilsmeier ergab **18** nur in Spuren.

cis-6b,13a-Dihydro-5,8-dimethoxydinaphtho[2',1'-d:2'',1''-4,5]furo[2,3-b]furan (22)

a) Ein Gemisch aus 5.0 g (24.7 mmol) Aldehyd **18**, 30 ml Eisessig und 4 g Zinkstaub kochte man 5 h unter Rückfluß, gab erneut 4 g Zinkstaub zu und kochte weitere 5 h. Man saugte ab und verdünnte das Filtrat mit Wasser, wobei harzige Massen ausfielen. Diese wurden zunächst mit 2 N NaOH digeriert, und der ungelöste Anteil wurde mit Ether extrahiert. Der Eindampfrückstand der mit 2 N NaOH und Wasser gewaschenen Etherphase ergab durch Kristallisation aus CHCl_3 / CH_3OH 130 mg (3%) **22** als weiße Nadeln.

b) Die Suspension von 19.0 g (0.11 mol) 4-Methoxy-1-naphthol (**20**) in einer Lösung von 7.25 ml (0.05 mol) Glyoxal-Lösung (40proz. in Wasser) in 100 ml Eisessig versetzte man unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit 40 ml konz. Schwefelsäure, wobei die Temp. zwischen 25–30°C gehalten wurde. 1 h nach Reaktionsbeginn wurde die violette Kristallsuspension in 500 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit 1 N NaOH und Wasser gewaschen; Ausb. 25 g schwach violettes Rohprodukt. Zur Analyse wurde eine Probe schichtchromatographisch (CHCl_3) gereinigt und aus CHCl_3 / CH_3OH umkristallisiert: weiße Nadeln mit Schmp. 263°C (Zers.). – IR: 1647, 1603, 1468, 1406, 1383, 1277, 1224, 1161, 1119, 1081, 1034, 1011, 822, 763, 750, 717, 696 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.16 (m; 2 H), 8.00 (m; 2 H), 7.44 (m; 4 H), 7.28, 5.32 (AB, J = 7 Hz; 2 H, 5a-, 12b-H), 6.92 (s; 2 H), 4.02 (s; 6 H, 2 OMe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 77.47 H 5.19

4-Methoxy-2-(5-methoxynaphtho[1,2-b]furan-3-yl)-1-naphthol (23a): Eine Suspension von 5.0 g (13.5 mmol) Acetal **22** in 50 ml DMSO rührte man 1 h bei 120°C unter Stickstoff mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxid und 0.3 g [18]Krone-6 in 20 ml Methanol, wobei sich das Acetal gelb löste. Man goß nach dem Abkühlen in 300 ml Wasser, säuerte mit Salzsäure an und extrahierte mit CHCl_3 . Der ölige, bei 0.01 Torr/50°C getrocknete Eindampfrückstand des Extraktes ergab durch PDC (Toluol) in SO_2 -haltiger Atmosphäre eine farblose, schnell wandernde und durch Chloranil violett anfärbbare Hauptzone, die 3.4 g (68%) **23a** enthielt; aus n-Heptan graue Nadeln mit Schmp. 120°C. Die Chloroformlösung wird durch Silberoxid violett. – IR: 1642, 1603, 1462, 1383, 1311, 1292, 1252, 1235, 1160, 1144, 1106, 1072, 1040, 988, 938, 842, 827, 799, 764, 745 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.26 (m; 4 H), 7.87 (s; 1 H, 2-H), 7.52 (m; 4 H), 6.86 (s; 1 H), 6.79 (s; 1 H), 5.45 (s, breit; 1 H, OH), 3.96, 3.92 (2s; 6 H, 2 OMe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 78.02 H 5.05

3-(1,4-Dimethoxy-2-naphthyl)-5-methoxynaphtho[1,2-b]furan (23b): Durch Methylierung von 2.4 g (6.5 mmol) **23a** nach der allgemeinen Vorschrift und PDC (CHCl_3) wurden 2.2 g (88%) **23b** erhalten; Schmp. 75°C nach Kristallisation aus CHCl_3 / CH_3OH . **23b** sublimiert i. Hochvak. (170°C) unter teilweiser Zersetzung. – IR: 1637, 1600, 1464, 1383, 1266, 1255, 1232, 1196, 1161, 1104, 1075, 1049, 999, 843, 824, 767, 743, 722 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.32 (m; 4 H), 8.06 (s; 1 H, 2-H), 7.54 (m; 4 H), 7.18 (s; 1 H), 6.98 (s; 1 H), 4.02, 3.99, 3.62 (3s; 9 H, 3 OMe).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (384.4) Ber. C 78.11 H 5.24 Gef. C 78.18 H 5.37

- 1) IV. Mitteilung: *H. Laatsch*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1321.
- 2) *H. Musso*, Angew. Chem. **75**, 965 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 723 (1963).
- 3) *H. Musso* in Organic Substances of Natural Origin (*W. I. Taylor* und *A. R. Battersby*), Bd. 1, S. 1, Dekker, New York 1967.
- 4) *H. Beecken*, *U. v. Gizycki*, *E. M. Gottschalk*, *H. Krämer*, *D. Maaßen*, *H.-G. Matthies*, *H. Musso*, *C. Rathjen* und *U. I. Zahorszky*, Angew. Chem. **73**, 665 (1961).
- 5) *B. C. Maiti*, *O. C. Musgrave* und *D. Skoyles*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 244.
- 6) *R. B. Gupta*, *R. N. Khanna* und *N. N. Sharma*, Ind. J. Chem., Sect. B **15**, 394 (1977).
- 7) *G. S. Sidhu* und *A. V. B. Sankaram*, Tetrahedron Lett. **1970**, 7.
- 8) *H. Laatsch*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 140.
- 9) *E. F. Pratt* und *W. E. Boehme*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 444 (1951).
- 10) *W. Storck* und *G. Manecke*, Chem. Ber. **104**, 1207 (1971).
- 11) *R. H. Thomson*, J. Chem. Soc. **1953**, 1196.
- 12) *A. McKillop* und *D. W. Young*, Synthesis **1979**, 401.
- 13) *R. Pummerer* und *E. Cherbuliez*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1392 (1919).
- 14) *T. R. Kasturi*, *G. J. Raju* und *V. Ramamurthy*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 557.
- 15) *P. Grünanger* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/3b(2), S. 480, Thieme, Stuttgart 1962.
- 16) *F. M. Dean* und *D. A. Matkin*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1977**, 2289.
- 17) *E. Müller*, *R. Mayer*, *B. Narr*, *A. Rieker* und *K. Scheffler*, Liebigs Ann. Chem. **645**, 25 (1961).
- 18) *A. Hubele*, *H. Suhr* und *U. Heilmann*, Chem. Ber. **95**, 639 (1962).
- 19) *D. A. Bolon*, J. Org. Chem. **35**, 715 (1970).
- 20) *R. Pummerer* und *I. Veit*, Chem. Ber. **86**, 412 (1953).
- 21) *M. S. Chaunan*, *F. M. Dean*, *D. Matkin* und *M. L. Robinson*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, **1973**, 120.
- 22) *D. A. Bolon*, J. Org. Chem. **35**, 3666 (1970).
- 23) *G. Desimoni* und *G. Tacconi*, Chem. Rev. **75**, 651 (1975).
- 24) *S. B. Cavitt*, *H. Sarrafzadeh* und *P. D. Gardner*, J. Org. Chem. **27**, 1211 (1962).
- 25) *A. W. S. Dick*, *F. M. Dean*, *D. A. Matkin* und *M. L. Robinson*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, **1977**, 2204.
- 26) *W. Bradley* und *J. D. Sanders*, J. Chem. Soc. **1962**, 480.
- 27) *F. Russig*, J. Prakt. Chem. **170**, [N.F. **62**], 30 (1900).
- 28) *P. Friedländer* und *F. Risse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1919 (1914).
- 29) *K. Dimroth*, *C. Reichardt*, *T. Siepmann* und *F. Bohlmann*, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).
- 30) *M. J. Kamlet*, *J. L. Abboud* und *R. W. Taft*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6027 (1977).
- 31) *J. L. Abboud*, *M. J. Kamlet* und *R. W. Taft*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8325 (1977).
- 32) *A. W. Johnson* und *A. S. Katner*, J. Chem. Soc. **1965**, 1455.
- 33) *G. D. Andreotti*, *G. Bocelli* und *P. Sgarabotto*, Gazz. Chim. Ital. **104**, 1127 (1974).
- 34) *B. Cardillo*, *M. Cornia* und *L. Merlini*, Gazz. Chim. Ital. **105**, 1151 (1975).
- 35) Vgl. dazu die Versuche über eine [$\pi_4 + \pi_4$]-Retroreaktion von *W. Grimme*, *W. Maurer* und *G. Reinhardt*, Angew. Chem. **91**, 254 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 224 (1979), sowie *W. Grimme*, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).
- 36) *M. Betti* und *C. M. Mundici*, Gazz. Chim. Ital. **36**, 655 (1906).
- 37) *E. C. M. Coxworth*, Can. J. Chem. **45**, 1777 (1967).
- 38) *B. S. Thyagarajan*, *K. K. Balasubramanian* und *R. B. Rao*, Can. J. Chem. **44**, 633 (1966).
- 39) *T. Bercovici* und *E. Fischer*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5687 (1964).
- 40) *D. Sparfel*, *F. Gobert* und *J. Rigaudy*, Tetrahedron **36**, 2225 (1980).
- 41) *J. Rigaudy*, *C. Brelière* und *P. Scribe*, Tetrahedron Lett. **1978**, 687.
- 42) *W. Dilthey*, *C. Berres*, *E. Hölterhoff* und *W. Wübken*, J. Prakt. Chem. **222** [N.F. **114**], 179 (1926).
- 43) *O. Dischendorfer*, Monatsh. Chem. **73**, 45 (1941).
- 44) Zitiert von *E. Müller* in Fortschr. Chem. Forsch. **1**, 325 (1949/50).
- 45) *J. Timmermanns*, Chem. Zentrabl. **1912** II, 472.

[207/81]