

Darstellung und Eigenschaften von Naphto[1.2-d]- und Naphto[2.3-d]-1.3-dioxolen

Preparation and Properties of Naphto[1,2-d]- and Naphto[2,3-d]-1,3-dioxoles

Franz Dallacker*, Ralf Morcinek und Arafat Rabie

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirletstraße 1, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **34b**, 1434–1442 (1979); eingegangen am 7. Mai 1979

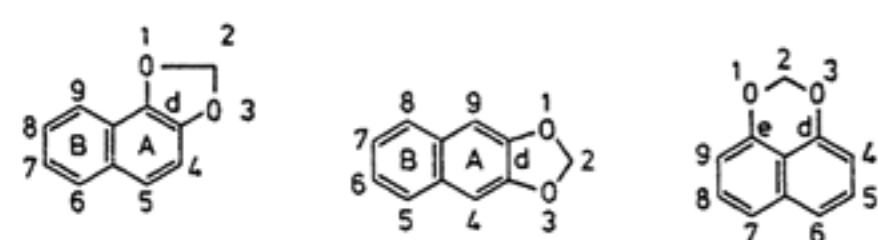
Naphto[1,2-d]-1,3-dioxole, 4-Methoxy-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole, Naphto[2,3-d]-1,3-dioxole

We describe the preparation of unsubstituted **1a**, of 4-methoxy- (**1b**), and of 5-methoxy-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole (**1c**). Treatment of **1a** with bromine leads to 5-bromo-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole (**1d**). The carboxylic acid **1f** and 5-methyl-thio-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole (**1g**) are prepared by bromine-lithium-exchange from **1d**. Formylation yielding **1i** and bromination yielding **1h** show that 4-methoxy-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole can easily undergo electrophilic substitution.

Because of less S_E -reactivity of **1c** the carboxylic acid **1l** and methyl-thio-naphto[1,2-d]-1,3-dioxole (**1n**) can only be prepared from the lithium-compound as intermediate. Naphto[2,3-d]-1,3-dioxole (**2a**) can easily undergo electrophilic substitution, showed by nitration yielding **2b**, acetylation yielding **2c**, bromination yielding **2d** and **2e**. The carboxylic acid **2j**, the methyl-derivative **2k**, the thionaphthole **2l**, and the aldehyde **2m** are prepared from the lithium-compound of **2d**.

Treating **2e** with *n*-butyl-lithium leads to the dilithium-naphtyl derivative, a suitable starting material to obtain the dimethyl-compound **2n**, the dicarboxylic acid **2o**, and the dialdehyde **2p**. Monomethyl-thio- **2q** and dimethyl-thio-naphto[2,3-d]-1,3-dioxole (**2r**) are prepared in the same manner.

Nicht nur Methylendioxybenzole = Benzo[1.3]-dioxole, sondern auch Methylendioxy-naphtaline wurden aus Pflanzen isoliert [1]. Grundsätzlich sind drei isomere Methylenether der Dihydroxynaphtaline denkbar:



Napth[1.2-d]-1,3-dioxol [unnatürlich] Naptho[2.3-d]-1,3-dioxol [natürlich] Naptho[1.8-de]-m-dioxin [unnatürlich]

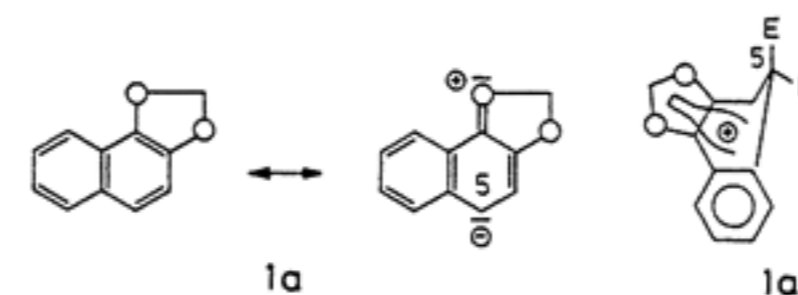
Als Naturprodukte wurden bisher nur Derivate des Naphto[2.3-d]-1,3-dioxols nachgewiesen. Man kann also wie bei den Benzo[1.3]dioxol-carbonsäuren [2] von einer natürlichen und zwei unnatürlichen Reihen sprechen. Hier wird über die Darstellung und die Substitutionseigenheiten der Naphto[1.2-d]-1,3-dioxole und der Naphto[2.3-d]-1,3-dioxole berichtet.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Dallacker.

Naphto[1.2-d]-1,3-dioxole

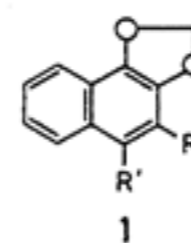
Die Stammsubstanz **1a** entsteht durch Umsetzung des 1,2-Dihydroxy-naphtalins mit Chlorbrommethan/Kaliumkarbonat in 50-proz. Ausbeute. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich während der Vak.-Destillation gelb und nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur und am Tageslicht rot färbt. Wegen der leichten Spaltbarkeit der Dioxolfunktion durch Schwefelsäure und/oder Oleum, der hohen Resonanzstabilisierung von Diazoniumgruppen und des Versagens der Bayer-Villiger-Reaktion – Persäuren greifen bevorzugt den elektronenreicheren Ring A an – ist die Einführung von OH-Funktionen in das Methylendioxy-naphtalin mit großen Schwierigkeiten verbunden. So ist die 4-Methoxy-Verbindung **1b** nur durch Methylierung des 1,2-Dihydroxy-3-methoxy-naphtalins erhältlich, das aus der Einwirkung von Kaliumnitrosodisulfonat = KNDS auf das 3-Methoxy-2-naphtol und anschließender Reduktion des 3-Methoxy-1,2-napthochinons resultiert. Das 5-Methoxy-naphto[1.2-d]-1,3-dioxol (**1c**) stellen wir aus dem 1,2-Dihydroxy-naphtol durch Oxidation mit Bleidioxid, Reduktion des anfallenden 4-Methoxy-1,2-napthochinons und Methylierung des 4-Methoxy-1,2-dihydroxy-naphtalins dar. Sämtliche Reaktionsschritte erfolgen

in hohen Ausbeuten. Sowohl der +M-Effekt des Dioxolsauerstoffs im Grundzustand als auch die hierdurch bedingte Resonanzstabilisierung des Zwischenzustands **1a'** bewirken eine hohe S_E -Reaktivität des C-5, so daß bereits unter milden Bedingungen elektrophile Substitutionen durchführbar sind.



Durch Bromdampf entsteht **1d** und durch das Vilsmeier-Reagens ausschließlich **1e**. Substitutionen am C-4 wurden nicht beobachtet. Dies ist eine Folge des vom Dioxolsauerstoff verursachten -I-Effektes und des vom Dioxolring bewirkten Mills-Nixon-Effektes [3]. Beim Stehen bei Raumtemperatur färbt sich **1d** unter HBr-Entwicklung violett. Die Struktur des Zersetzungsproduktes wurde nicht ermittelt. Die Behandlung von **1d** mit *n*-Butyllithium führte zu einem Metallorganyl, das durch Carboxylieren die Carbonsäure **1f** und durch Methyliodid/Schwefel den Thioether **1g** ergab. Die Methoxyfunktion am C-4 beeinflusst nur unwesentlich die S_E -Reaktivität von C-5, so lassen sich wiederum die Bromierung zu **1h** und die Formylierung zu **1i** in hohen Ausbeuten durchführen. Sowohl **1h** als auch **1i** verfärbten sich beim längeren Stehen an der Luft. Die Carboxylierung des Lithiumorganyls von **1h** ergab glatt die Carbonsäure **1j**. Die Behandlung mit Methyliodid/Schwefel führte dagegen in nur geringer Ausbeute zu dem roten lichtempfindlichen Produkt **1k**.

Bedingt durch die beiden *o*-ständigen Sauerstoff-Funktionen besitzt das C-4 im 5-Methoxy-naptho-

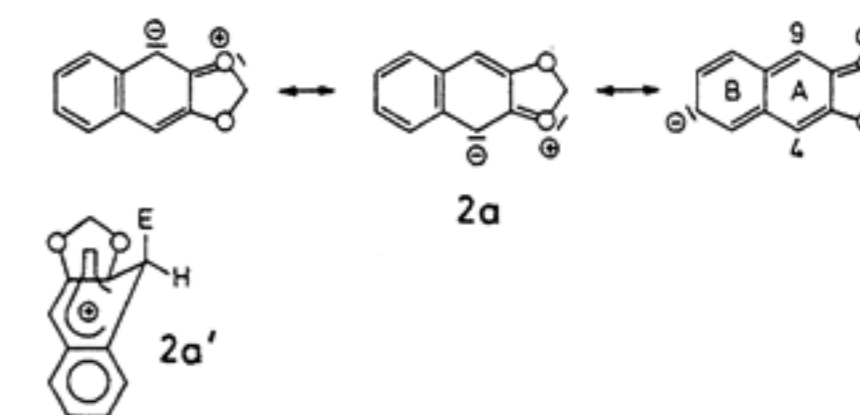


	R	R'
a	H	H
b	H ₃ CO	H
c	H	H ₃ CO
d	H	Br
e	H	CHO
f	H	CO ₂ H
g	H	H ₃ CS
h	H ₃ CO	Br
i	H ₃ CO	CHO
j	H ₃ CO	CO ₂ H
k	H ₃ CO	H ₃ CS
l	CO ₂ H	H ₃ CO
m	S-1/2	H ₃ CO
n	H ₃ CS	H ₃ CO

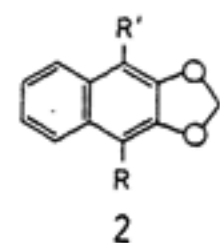
[1.2-d]-1,3-dioxol (**1c**) äußerst günstige Voraussetzungen für die direkte Metallierung. Aus dem Lithiumorganyl von **1c** entstanden durch Carboxylierung die Carbonsäure **1l** und durch Schwefelzusatz ein Thionaphthol, das als Disulfid **1m** identifiziert wurde. Glatt bildete sich auch der Methylthioether **1n**, der sich wie der isomere Thioether **1k** als licht- und sauerstoffempfindlich erwies.

Naphto[2.3-d]-1,3-dioxole

Das Naphto[2.3-d]-1,3-dioxol (**2a**) ist ein Naturprodukt. Es wurde 1969 von S. Hayashi [4] aus dem Kunsumokiöl isoliert. Seine Darstellung kann durch Behandlung des 2,3-Dihydroxy-naphtalins mit Chlorbrommethan in *N,N*-Dimethylformamid und Kaliumkarbonat als Base in hoher Ausbeute verwirklicht werden. Wesentlich schlechter verlaufen Umsetzungen mit Dichlor-, Dibrom- oder Diiodmethan [5]. Die hohe Mesomeriestabilisierung des Naphthoniumion-Zwischenzustands **2a'** dürfte für die Reaktivität der C-4- und C-9-Atome von größerer Bedeutung sein als die Elektronenverteilung im Grundzustand. Eine Substitution des Ringes B ist nur bei vollständig subst. Ring A zu erwarten.



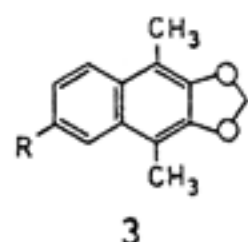
Die Behandlung von **2a** mit konz. Salpetersäure ergibt bei 10 °C als einheitliches Produkt **2b**. Isomerenfrei erfolgt auch die Acetylierung zu **2c** durch Acetanhydrid/HClO₄. Ein Gemisch von 4-Brom- (**2d**) und 4,9-Dibrom-naphto[2.3-d]-1,3-dioxol (**2e**) (9:1) entstand durch Einwirkung von Brom/Eisessig bei Raumtemperatur. Bromüberschuß oder die Behandlung von **2d** mit Brom führt ausschließlich zu **2e**. **2f**, darstellbar aus der Nitroverbindung **2b** durch Wasserstoff/Palladium (5% Pd), ist auf Grund der hohen Resonanzstabilisierung nicht in ein Naphtolderivat überführbar. Dies ist um so bedauerlicher als auch der Alkalischemelze der Sulfonsäure und der Bucherer-Reaktion wenig Erfolg beschieden sind. Das 4-Bromderivat **2d** ist leicht zu **2g** acetylierbar und zu **2h** nitrierbar. Mit Kupfercyanid tritt der Austausch zu **2i** und durch *n*-Butyl-



	R	R'
a	H	H
b	NO ₂	H
c	H ₃ CCO	H
d	Br	H
e	Br	Br
f	H ₂ N	H
g	Br	H ₃ CCO
h	Br	NO ₂
i	CN	H
j	CO ₂ H	H
k	CH ₃	H
l	SH	H
m	CHO	H
n	CH ₃	CH ₃
o	CO ₂ H	CO ₂ H
p	CHO	CHO
q	H ₃ CS	H
r	H ₃ CS	Br
s	H ₃ CS	H ₃ CS

lithium/CO₂ die Bildung der Carbonsäure 2j ein. Die Behandlung des Lithiumorganyls von 2d mit Methyljodid ergibt 2k, mit Schwefel das Thionaphthol 2l und mit N.N-Dimethylformamid den Aldehyd 2m. Besonders glatt verläuft die Umsetzung des 4.9-Dibromderivates 2e mit *n*-Butyllithium. Über das bismetallierte Naphtho[2.3]-1.3-dioxol erhält man die Dimethylverbindung 2n, die Dicarbonsäure 2o sowie den Dialdehyd 2p in hohen Ausbeuten. Das 4.9-Bismethylthionaphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2s) entsteht durch Bromierung von 2q, Metallieren von 2r und Zusatz von Schwefel/Methyljodid.

Bei den hier angeführten elektrophilen Reaktionen beobachteten wir keine Substitution des Ringes B. Wie die Bromierung von 2n zeigt, ist sie dennoch durchführbar. Sie läuft wesentlich langsamer als die Halogenierung des Ringes A ab, so kann erst durch 6-stdg. Einwirkung von Brom/Chloroform das 6-Brom-4.9-dimethyl-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (3a) dargestellt werden. Durch Carboxylieren des Lithiumorganyls von 3a bildet sich die erwartete Carbonsäure 3b.



	R
a	Br
b	CO ₂ H

Zusammenfassend stellten wir fest, daß sowohl Naphtho[1.2-d]- (1a) als auch Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2a) elektrophil substituierbar sind. Die weitaus größere Licht-, Luft und Säurebeständigkeit

besitzen die Abkömmlinge der „natürlichen“ Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-Reihe.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Flawil (Schweiz) bestimmt und sind ebenso wie die Siedepunkte- und Druckangaben nicht korrigiert. – Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Spektrographen Nr. 65 aufgenommen. – Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren stand das Gerät Varian T 60 zur Verfügung. Alle Angaben sind auf Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard bezogen.

Naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (1a)

Man versetzt eine Suspension von 47,4 g (0,3 mol) 1.2-naphthochinon [6] und 1 l Ether bis zur völligen Entfärbung mit kalt gesätt. Natriumdithionitlösung, trennt die ether. Phase ab, wäscht mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Unter N₂ destilliert man den Ether ab, nimmt den Rückstand in 200 ml DMF auf, das über Na₂S₂O₄ gestanden hat, setzt 55,5 g Chlorbrommethan, 60 g K₂CO₃ und 1 g Na₂S₂O₄ zu und erhitzt unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß 10 h bei 90 °C. Nach 10-stdg. Erhitzen auf 125 °C gießt man das abgekühlte Gemisch in 2 l Wasser, extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral, trocknet über MgSO₄ und reinigt durch Vak.-Destillation. 25,8 g (50%) leicht gelbes Öl. Sdp._{0,2} 76–78 °C. (Lit. [4, 5]: Schmp. 24–27 °C). – IR (CHCl₃): ν = 1052 und 917 cm⁻¹ (C–OCH₂O–C).

C₁₁H₈O₂ (172,17)

Ber. C 76,73 H 4,68,
Gef. C 76,53 H 4,55.

4-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (1b)

3-Methoxy-1.2-naphthochinon: Man rührt 34,8 g (0,2 mol) 2-Hydroxy-3-methoxy-naphthalin und 200 ml Aceton zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 140 g KNDS, 4 l Wasser und 2,4 l 0,168 mol. KH₂PO₄-Lösung. Nach 10–16 min saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. 26,32 (70%) tiefrote Nadeln Schmp. 178 °C. – IR (KBr): ν = 1655 cm⁻¹ (C=O).

C₁₁H₈O₃ (188,18)

Ber. C 70,21 H 4,29,
Gef. C 70,20 H 4,29.

1.2-Dihydroxy-3-methoxy-naphthalin: Man versetzt eine Aufschlämmung von 18,8 g (0,1 mol) des vorstehenden Chinons und 1 l Ether bis zur Entfärbung mit kalt gesätt. Na₂S₂O₄-Lösung, trennt die ether. Schicht ab, wäscht neutral und trocknet über MgSO₄. Aus Chloroform 17,12 g (90%) farblose die Haut leicht ätzende Kristalle Schmp. 129–130 °C. – IR (KBr): ν = 3330 cm⁻¹ (–OH).

C₁₁H₁₀O₃ (190,20)

Ber. C 69,47 H 5,30,
Gef. C 69,38 H 5,22.

1b: Unter Feuchtigkeitsausschluß und unter N₂ rührt man ein Gemisch von 16,6 g (0,085 mol) 1.2-Dihydroxy-3-methoxy-naphthalin, 200 ml DMF, 30,8 g Chlorbrommethan, 30 g K₂CO₃ und 1 g Na₂S₂O₄ 9 h bei 100 °C und 12 h bei 125 °C. Man arbeitet wie bei 1a beschrieben auf. Aus Cyclohexan 11,18 g (63%) fbl. Kristalle Schmp. 71 °C; Sdp._{0,15} 116–117 °C. – IR (KBr): ν = 1069 und 952 cm⁻¹ (C–OCH₂O–C).

C₁₂H₁₀O₃ (202,20)

Ber. C 71,28 H 4,93,
Gef. C 71,48 H 5,07.

5-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (1c)

4-Methoxy-1.2-naphthochinon: Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man zu einer Lösung von 4 g (0,171 g-Atom) Na und 220 ml Methanol 80 g (0,358 mol) Bleidioxid, tropft unter Kühlung in ca. 10 min 13 g (0,081 mol) 1.2-Dihydroxynaphthalin in 50 ml Methanol zu, saugt 10 min nach beendeter Zugabe durch einen Büchnertrichter in 60 ml 4 N Essigsäure, filtriert das in der Saugflasche ausgefallene Chinon ab und kristallisiert aus Methanol um. 7 g (46%) gelbe Nadeln Schmp. 188–189 °C. – IR (KBr): ν = 1685 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,03 (s, 3 H, H₃CO), 5,96 (s, 1 H, 3-H), 7,46 bis 8,2 ppm (m, 4 H, Ar).

C₁₁H₈O₃ (188,18)

Ber. C 70,20 H 4,29,
Gef. C 70,09 H 4,35.

1c: Unter N₂ versetzt man die siedende Lösung von 9,4 g (0,05 mol) 4-Methoxy-1.2-naphthochinon und 200 ml Eisessig portionsweise mit 15 g Zn-Staub, gießt nach 15 min das abgekühlte Gemisch auf Wasser, saugt unter N₂ scharf ab und setzt die farblose, die Haut ätzende Substanz sofort in die Methylenierung ein. – Unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man 35 g (0,184 mol) 1.2-Dihydroxy-4-methoxy-naphthalin, 500 ml DMF, 3 g Na₂S₂O₄, 95 g (0,74 mol) Bromchlormethan und 101 g (0,74 mol) K₂CO₃, rührt 48 h bei 125 °C, gießt auf Wasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Man trocknet den neutralen Extrakt über MgSO₄ und reinigt durch Vak.-Destillation. Aus *n*-Hexan 31 g (83%) fbl. Kristalle Schmp. 75 °C; Sdp._{0,3} 112 °C. – IR (CHCl₃): ν = 1058 und 925 cm⁻¹ (C–OCH₂O–C).

C₁₂H₁₀O₃ (202,21)

Ber. C 71,28 H 4,99,
Gef. C 71,40 H 5,17.

5-Brom-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (1d)

Man saugt durch ein Gemisch von 51,6 g (0,3 mol) 1a, 500 ml Chloroform und 1 ml Wasser bei Raum-

temperatur 48 g (0,3 mol) Brom in 50 ml Chloroform. Nach beendeter Reaktion wird mit Al₂O₃ entfärbt, abfiltriert und der Lösungsmittelrückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. 75 g (99%) fbl. Kristalle Schmp. 69 °C. – IR (KBr): ν = 1020 und 920 cm⁻¹ (C–OCH₂O–C). – ¹H-NMR (d₆-Aceton): δ = 6,03 (s, 2 H, O–CH₂–O), 7,3 (s, 1 H, Ar), 7,1 bis 7,9 ppm (m, 4 H, Ar).

C₁₁H₇BrO₂ (251,08)

Ber. C 52,74 H 2,81,
Gef. C 51,51 H 2,67.

Naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-5-carboxaldehyd (1e)

Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man bei 0 °C zu 3,42 g POCl₃, 5,025 g N-Methylformanilid und 7 ml Chloroform eine Lösung von 4,3 g (0,025 mol) 1a und 5 ml Chlorbenzol, rührt 24 h bei Raumtemperatur und 8 h auf 70–75 °C. Man gießt auf Eis, saugt ab und kristallisiert aus wenig Ethanol um. 3,5 g (70%) fbl. Nadeln Schmp. 96,5 °C. – IR (KBr): ν = 1680 cm⁻¹ (CHO).

C₁₂H₈O₃ (200,19)

Ber. C 72,05 H 4,03,
Gef. C 71,93 H 4,34.

Naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-5-carbonsäure (1f)

Unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß versetzt man bei –5 °C 1,6 g (0,22 g-Atom) Li und 70 ml Ether (Lösung 1) mit 15,1 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether (Lösung 2), kühlt nach Auflösen des Metalls auf –10 °C und tropft 25,1 g (0,1 mol) 1d und 100 ml Ether (Lösung 3) zu. 2 h nach beendeter Zugabe kühlt man auf –30 °C ab, leitet einen getrockneten CO₂-Strom ein, versetzt mit Wasser, trennt die ether. Schicht ab und säuert mit 1 N Salzsäure an.

Aus Methanol 11,5 g (53%) gelbliche Nadeln Schmp. 239–240 °C. – IR (KBr): ν = 3300–2650 (–OH), 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (d₆-DMSO): δ = 6,15 (s, 2 H, O–CH₂–O), 9,2 (m, 1 H, Ar) 13,3 (s, 1 H, CO₂H), 7,3–8,0 ppm (m, 4 H, Ar).

C₁₂H₈O₄ (216,20)

Ber. C 66,67 H 3,73,
Gef. C 66,57 H 3,88.

Naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-5-carbonsäuremethylester

Aus Cyclohexan fbl. Kristalle vom Schmp. 78 bis 79 °C.

C₁₃H₁₀O₄ (230,22)

Ber. C 67,82 H 4,37,
Gef. C 67,98 H 4,50.

5-Methylthio-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (1g)

Darstellung wie bei 1f beschrieben aus Lösung 1: 1,6 g (0,22 g-Atom) Li in 70 ml Ether, Lösung 2: 15,1 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether

und Lösung 3: 25,1 g (0,1 mol) **1d** in 400 ml Ether. Man setzt bei -30°C 3,2 g Schwefel und nach 15 min 15 ml Methyljodid zu. Man arbeitet nach 10-stdg. Reaktion auf. Aus Petrolether ($40-80^{\circ}\text{C}$) 10,7 g (49%) fbl. Kristalle Schmp. $65,5-66^{\circ}\text{C}$, Sdp._{0,15} 125°C . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,4$ (s, 3H, SCH_3), 5,95 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,1 (s, 4-H, Ar), 7,1-7,36 (m, 2H, Ar), 7,5-7,73 (m, 9-H, Ar), 8,0 bis 8,23 ppm (m, 6-H, Ar).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_2$ (218,28)
Ber. C 66,03 H 4,61,
Gef. C 66,10 H 4,76.

5-Brom-4-methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (**1h**)

Man tropft zu einer Lösung von 90 g (0,445 mol) **1b**, 700 ml Chloroform und 2 ml Wasser 71,3 g (21,7 ml, 0,445 mol) Brom in 100 ml Chloroform. Nach 8 h rührt man mit Al_2O_3 zur Entfärbung, filtriert ab und trocknet über MgSO_4 .

Aus Petrolether ($40-80^{\circ}$)/A-Kohle 100 g (80%) fbl. Kristalle Schmp. 68°C . - IR (KBr): $\nu = 1020$ und 920 cm^{-1} ($\text{O-CH}_2\text{-O}$). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,0$ (s, 3H, OCH_3), 5,96 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,0-7,46 (m, 2H, 7-H und 8-H, Ar), 7,43-7,66 (m, 1H, 9-H, Ar), 7,85-8,1 (m, 1H, 6-H, Ar).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_3$ (281,12)
Ber. C 51,27 H 3,23,
Gef. C 51,25 H 3,26.

4-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-5-carboxaldehyd (**1i**)

Darstellung analog **1e** aus 1,71 g POCl_3 , 2,51 g N-Methylformanilid, 5 ml Chlorbenzol und 2,5 g (0,0125 mol) **1b**, gelöst in 10 ml Chlorbenzol. Reaktionszeit: 10 h bei 0°C , 4 h bei 60°C und 2 h bei 70°C . - Aus Ethanol 2,5 g (88%) fbl. Kristalle Schmp. 148°C . - IR (KBr): $\nu = 1640$ (C=O), 1042 und 990 cm^{-1} ($\text{C-OCH}_2\text{-O-C}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (230,2)
Ber. C 67,82 H 4,38,
Gef. C 67,73 H 4,41.

4-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-5-carbonsäure (**1j**)

Darstellung wie bei **1f** beschrieben aus Lösung 1: 1,4 g (0,02 g-Atom) Li und 70 ml Ether, Lösung 2: 15,0 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether und Lösung 3: 14,1 g (0,05 mol) **1h** und 200 ml Ether. - Aus Methanol/Wasser (1:1) 7,8 g (63%) fbl. Kristalle Schmp. $156-158^{\circ}\text{C}$. 4 g **1b** wurden zurückgewonnen. - IR (KBr): $\nu = 3330-2630$ (CO_2H), 1700 cm^{-1} (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 4,0$ (s, 3H, H_3CO), 6,23 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,2-7,5 (m, 7-H und 8-H, Ar), 7,6-7,9 (m, 6-H und 9-H, Ar), 12 ppm (1H, CO_2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (246,22)
Ber. C 63,41 H 4,09,
Gef. C 63,39 H 4,15.

5-Methylthio-4-methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (**1k**)

Darstellung analog **1g** aus Lösung 1: 1,6 g (0,23 g-Atom) Li und 70 ml Ether, Lösung 2: 15,1 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether und Lösung 3: 20,2 g (0,07 mol) **1h** in 400 ml Ether. Der ether. Lösung des Lithiumorganyl setzten wir bei 0°C 3,2 g Schwefel und nach 30 min 13 ml (0,2 mol) Methyljodid zu. Wir arbeiteten nach 6-stdg. Rühren bei Raumtemperatur auf. 3,2 g (18%) rotes Öl Sdp._{0,5} $154-156^{\circ}\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,33$ (s, 3H, SCH_3), 4,16 (s, 3H, OCH_3), 6,16 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,23-7,56 (m, 7-H und 8-H, Ar), 7,66-7,93 (m, 9-H, Ar), 8,43-8,66 ppm (m, 6-H, Ar).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SO}_3$ (248,31)
Ber. C 62,88 H 4,82,
Gef. C 62,68 H 4,88.

5-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-4-carbonsäure (**1l**)

Man versetzt bei -30°C Lösung 1: 1,4 g (0,2 g-Atom) Li und 70 ml Ether und Lösung 2: 15 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether mit Lösung 3: 10,1 g (0,05 mol) **1e** und 250 ml Ether. Man setzt nach 4-stdg. Reaktionszeit getrocknetes CO_2 (fest) zu, tropft bei Raumtemperatur Wasser zu, trennt die ether. Phase ab und säuert die wäßrige mit 1 N Salzsäure an. Aus Ethanol/Wasser (1:1) 5,8 g (47%) fbl. Kristalle Schmp. $202-204^{\circ}\text{C}$. - IR (KBr): $\nu = 3220$ (CO_2H), 1675 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 3,83$ (s, 3H, H_3CO), 6,0 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,17 (s, 1H, Ar), 7,18-7,6 (m, 3H, Ar), 8,16-8,3 ppm (m, 1H, Ar).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (246,22)
Ber. C 63,41 H 4,09,
Gef. C 63,23 H 4,21.

5-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-4-carbonsäuremethylester

Aus Cyclohexan fbl. Kristalle Schmp. $77-79^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (260,25)
Ber. C 64,61 H 4,65,
Gef. C 64,51 H 4,92.

5-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-4-thiol (isoliert als Disulfid **1m**)

Man versetzt Lösung 1: 2,8 g (0,4 g-Atom) Li und 140 ml Ether, Lösung 2: 30,2 g (0,22 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether und Lösung 3: 20,2 g (0,1 mol) **1e** und 200 ml Ether bei -30°C mit 6,4 g Schwefel. **1h** nach der Zugabe verdünnt man mit Wasser, trennt die ether. Schicht ab, säuert die wäßrige Phase durch 1 N Salzsäure an und extrahiert mehrmals mit Ether. Man reinigt die vereinigten öligen Extrakte durch Vak.-Destillation.

12 g (51%) gelbes Öl Sdp. $161-163^{\circ}\text{C}/1,1$ Torr, das als Disulfid analysiert wurde. - Disulfid **1m**: Man versetzt die ethanol. Lösung des Thionaphthols

bis zur bleibenden Färbung mit einer alkohol. Iodlösung, saugt ab, wäscht neutral und kristallisiert aus Ethanol um. Orangegefärbtes Pulver (Zers.-P. $176-177^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$ (466,53)
Ber. C 61,78 H 3,88,
Gef. C 61,60 H 3,99.

4-Methylthio-5-methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol (**1n**)

Unter N_2 tropft man zu einer Lösung von 11 g (0,047 mol) 5-Methoxy-naphtho[1.2-d]-1.3-dioxol-4-thiol (Rohprodukt), 60 ml Methanol und 5,9 g KOH, gelöst in 60 ml Methanol, versetzt das auf 0°C abgekühlte Gemisch mit 22 g (0,155 mol) Methyljodid und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Man verdünnt mit Wasser, ethert aus, wäscht die vereinigten ether. Extrakte neutral und trocknet über MgSO_4 . 9,5 g (82%) leichtgelb gefärbtes Öl Sdp._{0,2} $141-143^{\circ}\text{C}$. - IR (CHCl_3): $\nu = 2930$ (OCH_3), 1337 cm^{-1} (SCH_3). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,46$ (s, 3H, SCH_3), 3,9 (s, 3H, OCH_3), 6,05 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,1-8,06 ppm (m, 4H, Ar).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SO}_3$ (248,31)
Ber. C 62,88 H 4,87,
Gef. C 62,81 H 4,84.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2a**)

Unter N_2 und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man 25 h ein Gemisch von 160 g 2.3-Dihydroxy-naphthalin, 184,6 g Chlorbrommethan, 185 g K_2CO_3 und 1200 ml N,N-Dimethylformamid auf 125°C Ölbadtemperatur, gießt nach Abkühlen auf Wasser und saugt ab. Das lufttrockene Produkt wird mit Ether im Soxhlet extrahiert. Den Rückstand des Extraktes reinigt man durch Vak.-Destillation. Aus Cyclohexan 150 g (86%) farblose Nadeln Schmp. $100,5^{\circ}\text{C}$. (Lit. [5]: Ausbeute 40-50%, Schmp. $98-98,5^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ (172,19)
Ber. C 76,73 H 4,68,
Gef. C 76,71 H 4,72.

4-Nitro-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2b**)

Man tropft zu einer Lösung von 8,6 g (0,05 mol) **2a** und 40 ml Eisessig bei 0°C 14,25 ml konz. Salpetersäure, rührt 1 h nach beendeter Zugabe bei 0°C und gießt auf Eis. Aus Isoamylalkohol 7,6 g (70%) gelbe Kristalle Zers.-P. 123°C . - IR (KBr): $\nu = 1640\text{ cm}^{-1}$ (NO_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_4$ (217,17)
Ber. C 60,83 H 3,25 N 6,45,
Gef. C 60,65 H 3,34 N 6,52.

4-Aceto-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2c**)

Man erhitzt ein Gemisch von 17,2 g (0,1 mol) **2a**, 25 g Acetanhydrid und 10 Tropfen HClO_4 (70-proz.)

15-20 min auf dem siedenden Wasserbad, engt i. Vak. ein und gießt noch warm in eine Porzellschale. Aus Ethanol/Wasser (1:1) unter Zusatz von A-Kohle fbl. Kristalle Schmp. 91°C ; Ausbeute 9,64 g (45%). - IR (KBr): $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (214,21)
Ber. C 72,89 H 4,71,
Gef. C 72,76 H 4,69.

4-Brom-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2d**) und 4.9-Dibrom-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2e**)

Im Verlaufe von 50 min tropft man bei Raumtemperatur zu einer intensiv gerührten Lösung von 8,6 g (0,05 mol) **2a** und 100 ml Eisessig 8,1 g (0,05 mol) Brom, gießt 2 h nach beendeter Zugabe auf Eis, saugt ab, wäscht neutral, trocknet und destilliert unter vermindertem Druck. **2d** destilliert über, **2e** bleibt zurück.

2d: Aus *n*-Hexan 9,4 g (75%) fbl. Kristalle Sdp._{1,2} 115°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (251,09)
Ber. C 52,62 H 2,81,
Gef. C 52,57 H 2,69.

2e: a) Der Destillationsrückstand ergibt aus Cyclohexan 2 g (12%) farblose Kristalle. - b) Man tropft bei Raumtemperatur zu einer intensiv gerührten Lösung von 34,4 g (0,2 mol) **2a** und 400 ml Eisessig 64 g (0,4 mol) Brom, gießt nach 2 h auf Eis, saugt ab, wäscht neutral und kristallisiert aus Toluol um. 47,7 g (72%) farblose Nadeln Schmp. 173°C . - $^1\text{H-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 6,3$ (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 7,36-7,7 (m, 2H, 7-H und 8-H, Ar), 7,73-8,07 ppm (m, 2H, 6-H und 9-H, Ar).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ (330,10)
Ber. C 40,04 H 1,83,
Gef. C 39,74 H 1,82.

4-Amino-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2f**)

Unter Rühren leitet man in 19,5 g (0,1 mol) **2b**, 700 ml Ethanol und 1 g Pd-C (5% Pd) nach Durchleiten von N_2 H_2 ein, erwärmt auf $50-60^{\circ}\text{C}$, hält diese Temperatur 6 h bei, filtriert unter N_2 ab und reinigt durch Umkristallisieren aus Cyclohexan. 15,9 g (95%) fbl. Kristalle Schmp. 104°C . - IR (KBr): $\nu = 3330\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NH}_2$).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ (187,20)
Ber. C 70,58 H 4,85 N 7,48,
Gef. C 70,71 H 4,72 N 7,36.

9-Acetyl-4-brom-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (**2g**)

Darstellung analog **1c** aus 12,56 g (0,05 mol) **2d**, 20 ml Acetanhydrid und 0,5 ml HClO_4 (70-proz.). Aus Ethanol/Wasser (1:1) 6,3 g (43%) farblose Nadeln Schmp. 76°C . - IR (KBr): $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$C_{13}H_9BrO_3$ (293,12)

Ber. C 53,26 H 3,09,
Gef. C 53,22 H 3,03.

4-Brom-9-nitro-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2h)

Unter Rühren tropft man zu 18,8 g (0,075 mol) 2d und 70 ml Eisessig bei 0 °C 30 ml rauchend. Salpetersäure (D=1,52), setzt 20 ml Eisessig zu und gießt 5 min nach beendeter Zugabe auf Eis. Man saugt ab, wäscht neutral und kristallisiert aus Ethanol um. 15,54 g (70%) hellgelbe Kristalle, die sich beim Stehen an der Luft und dem Tageslicht zersetzen. Zers.-P. 142 °C. – IR (KBr): $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ (NO₂).

$C_{11}H_6BrNO_4$ (296,85)

Ber. C 44,62 H 2,04 N 4,71,
Gef. C 44,73 H 2,24 N 4,81.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4-carbonsäurenitril (2i)

Unter Feuchtigkeitsausschluß gibt man in der Reihenfolge 18,73 g (0,075 mol) 2d, 8,2 g Kupfer-I-cyanid und 20 ml Pyridin zusammen, erhitzt 45 h bei 180–190 °C (Badtemperatur), gibt den noch ca. 100 °C heißen Kolbeninhalt auf 30 ml konz. Ammoniaklösung + 30 ml Wasser, extrahiert mehrmals mit Toluol und anschließend mit Ether. Die vereinigten org. Extrakte wäscht man mehrmals mit 20 ml Ammoniaklösung, 2× mit 6 N Salzsäure und 2× mit kalt gesätt. NaCl-Lösung. Man trocknet über MgSO₄. Aus Methanol 8,9 g (60%) fbl. Kristalle Schmp. 144–145 °C. – IR (KBr): $\nu = 2240\text{ cm}^{-1}$ (CN).

$C_{12}H_7NO_2$ (197,18)

Ber. C 73,09 H 3,58 N 7,10,
Gef. C 73,23 H 3,72 N 7,16.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4-carbonsäure (2j)

Unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß werden Lösung 1: 1,4 g (0,2 g-Atom) Li und 70 ml Ether, Lösung 2: 15 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 90 ml Ether und nach Auflösen des Lithiums bei –30 °C Lösung 3: 25,1 g (0,1 mol) 2d und 250 ml Ether zusammengegeben. 3 h später leitet man bei –20 °C CO₂ ein und arbeitet wie bei 1f beschrieben auf. Aus Methanol 11,3 g (52%) farblose Kristalle Schmp. 212–214 °C. – IR (KBr): $\nu = 3330\text{--}2620$ (CO₂H), 1670 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (d₆-DMSO): $\delta = 6,2$ (s, 2H, O-CH₂-O), 7,2–7,8 (m, 4H, Ar), 8,2–8,5 (m, 1H, Ar), 11,7 ppm (1H, CO₂H).

$C_{12}H_8O_4$ (216,16)

Ber. C 66,66 H 3,72,
Gef. C 66,53 H 3,69.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4-carbonsäuremethylester

Aus Methanol fbl. Nadeln vom Schmp. 82–83 °C.

$C_{13}H_{10}O_4$ (230,11)

Ber. C 67,82 H 4,37,
Gef. C 67,60 H 4,35.

4-Methyl-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2k)

Unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß werden Lösung 1: 1,4 g (0,2 g-Atom) Li und 70 ml Ether, Lösung 2: 15 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 200 ml Ether und nach Auflösen des Metalls bei –30 °C 25,1 g (0,1 mol) 2d und 250 ml Ether zusammengegeben. 3 h nach beendeter Zugabe tropft man 28,4 g (0,2 mol) Methyljodid zu, läßt 12 h bei Raumtemperatur stehen und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Man wäscht den ether. Extrakt mit Na₂S₂O₃-Lösung und mit Wasser neutral. Nach Vak.-Destillation 14,5 g (78%) gelbes Öl Sdp._{0,1} 98–99 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,4$ (s, 3H, CH₃), 5,78 (s, 2H, O-CH₂-O), 6,78 (s, 1H, Ar), 7,0–7,6 ppm (m, 4H, Ar).

$C_{12}H_{10}O_2$ (186,2)

Ber. C 77,40 H 5,41,
Gef. C 77,52 H 5,27.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4-thiol (2l)

Die Lithiumorganyllösung, dargestellt aus Lösung 1: 2,8 g (0,4 g-Atom) Li und 140 ml Ether und Lösung 2: 30 g (0,22 mol) *n*-Butylbromid und 300 ml Ether versetzt man bei –30 °C mit Lösung 3: 50,2 g (0,2 mol) 2d und 500 ml Ether, läßt 3 h bei Raumtemperatur reagieren, kühlt erneut auf –30 °C ab und setzt 6,4 g Schwefel zu. Nach 1-stdg. Rühren bei Raumtemp. verdünnt man mit Wasser, trennt die ether. Phase ab und säuert die wäßrige Schicht mit 1 N Salzsäure an. Man extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. Nach Vak.-Destillation 19,0 g (46,5%) farblose Nadeln (Cyclohexan) Schmp. 63 °C, Sdp._{0,7} 154 °C. – IR (CHCl₃): $\nu = 2550\text{ cm}^{-1}$ (–SH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,23$ (s, 1H, SH), 5,76 (s, 2H, O-CH₂-O), 6,75 (s, 9-H, Ar), 7,03–7,93 ppm (m, 4H, Ar).

$C_{11}H_8SO_2$ (204,20)

Ber. C 64,70 H 3,94,
Gef. C 64,52 H 3,78.

Disulfid: Aus Methanol gelbe Kristalle Schmp. 173–174 °C.

$C_{22}H_{14}S_2O_4$ (406,48)

Ber. C 65,01 H 3,47,
Gef. C 65,02 H 3,38.

4-Methylthio-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2q)

Unter N₂ rührt man zu 5,6 g (0,1 mol) KOH und 200 ml Methanol 15 g (0,073 mol) 2l und tropft 30 min nach beendeter Zugabe 16 g (0,11 mol) Methyljodid zu. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur, engt unter vermind. Druck möglichst weit ein und extrahiert mit Ether. Man wäscht den ether. Extrakt mit 2 N NaOH und mit Wasser neutral. Nach Vak.-Destillation 14,4 g (90%) gelbe Rauten (Cyclohexan) Sdp._{0,15} 132–133 °C; Schmp. 54,5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,35$ (s, 3H, SCH₃), 5,8 (s, 2H, O-CH₂-O), 6,8 (s, 9-H, Ar), 7,0–7,5 (m, 3H, Ar), 8,0–8,2 ppm (m, 5-H, Ar).

$C_{12}H_{10}SO_2$ (218,27)

Ber. C 66,03 H 4,61,
Gef. C 65,89 H 4,60.

9-Brom-4-methylthio-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2r)

Man behandelt 57,5 g (0,283 mol) 2q und 750 ml Chloroform mit 42 g (0,263 mol) Brom und 150 ml Chloroform wie bei 2d beschrieben. Aus Cyclohexan 65 g (83%) fbl. derbe Kristalle Schmp. 89 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,43$ (s, 3H, SCH₃), 6,03 (s, 2H, O-CH₂-O), 7,2–7,5 (m, 2H, 6-H und 7-H), 7,8–8,06 (m, 1H, H-8), 8,15–8,2 ppm (m, 1H, 5-H).

$C_{12}H_9BrO_2S$ (297,18)

Ber. C 48,50 H 3,05,
Gef. C 48,43 H 3,11.

4.9-Bis-methylthio-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2s)

Darstellung wie bei 1k beschrieben aus Lösung 1: 1,6 g (0,23 g-Atom) Li und 70 ml Ether und Lösung 2: 15,0 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether, die man mit Lösung 3: 29,7 g (0,1 mol) 2r und 350 ml Ether versetzt. Bei –30 °C wird 3,2 g Schwefel und nach 2-stdg. Stehen bei Raumtemperatur 15 ml Methyljodid zugesetzt. Nach 12-stdg. Rühren bei 20 °C arbeitet man auf. Aus Petrolether (40–80 °C) 10,7 g (41%) gelbe Nadeln Schmp. 75 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,4$ (s, 6H, SCH₃), 6,0 (s, 2H, O-CH₂-O), 7,2–7,4 (m, 6-H, 7-H, Ar) 8,1 bis 8,3 ppm (m, 5-H, 8-H, Ar).

$C_{13}H_{12}O_2S_2$ (264,37)

Ber. C 59,06 H 4,58,
Gef. C 59,29 H 4,41.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4-carboxaldehyd (2m)

Man versetzt Lösung 1: 2,8 g (0,4 g-Atom) Li und 130 ml Ether mit Lösung 2: 30 g (0,22 mol) *n*-Butylbromid in 150 ml Ether, kühlt auf –30 °C und tropft Lösung 3: 50,2 g (0,2 mol) 2d in 500 ml Ether zu. Nach 3 h tropft man 16 g DMF zu und versetzt 2 h später mit 500 ml kalt gesättigter NH₄Cl-Lösung. Man wäscht die org. Phase neutral und trocknet über MgSO₄. Aus Cyclohexan 25,5 g (64%) gelbes Pulver Schmp. 133 °C. – IR (KBr): $\nu = 1655\text{ cm}^{-1}$ (CHO). – ¹H-NMR (d₇-DMF): $\delta = 6,33$ (s, 2H, O-CH₂-O), 7,3–8,0 (m, 4H, Ar), 8,56–8,83 (m, 5-H, Ar), 10,36 ppm (s, 1H, CHO).

$C_{12}H_8O_3$ (200,19)

Ber. C 71,99 H 4,03,
Gef. C 71,76 H 3,96.

4.9-Dimethyl-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (2n)

Wie bei 2k beschrieben aus Lösung 1: 14 g (2 g-Atom) Li und 300 ml Ether, Lösung 2: 163 g (1,2 mol) *n*-Butylbromid und 100 ml Ether und Lösung 3: 165 g (0,5 mol) 2e suspendiert in 500 ml Ether. Nach 3-stdg. Rühren bei –30 °C tropft man bei Raumtemperatur 210 g (95 ml) Methyljodid zu und arbeitet nach 12-stdg. Reaktionszeit auf. Aus

Cyclohexan 87 g (87%) fbl. Nadeln Schmp. 102 bis 103 °C. – ¹H-NMR (d₆-DMSO): $\delta = 2,28$ (s, 6H, CH₃), 6,0 (s, 2H, O-CH₂-O), 7,2–7,5 (m, 6-H und 7-H, Ar), 7,6–7,9 ppm (m, 5-H, H-8, Ar).

$C_{13}H_{12}O_2$ (200,24)

Ber. C 77,98 H 6,04,
Gef. C 77,75 H 6,27.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4.9-dicarbonsäure (2o)

Darstellung wie bei 2j beschrieben aus Lösung 1: 4,2 g (0,6 g-Atom) Li und 200 ml Ether, Lösung 2: 45 g *n*-Butylbromid in 150 ml Ether und Lösung 3: 33 g (0,1 mol) 2e in 250 ml Ether. Man leitet bei –30 °C CO₂ ein und arbeitet auf. Aus DMF/Wasser (10:1) 18,2 g (70%) graustichiges Pulver Zers.-P. 281–282 °C. – IR (KBr): $\nu = 3330\text{--}2500$ (CO₂H), 1670 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (d₆-DMSO): $\delta = 6,25$ (s, 2H, O-CH₂-O), 7,27–7,43 (q, 2H, 6-H, 7-H, Ar), 8,3–9,3 (q, 2H, Ar, 5-H und 8-H), 12,3–13,65 ppm (m, 2H, CO₂H).

$C_{13}H_8O_6$ (260,21)

Ber. C 60,00 H 3,09,
Gef. C 59,89 H 3,26.

Dimethylester: Aus Methanol Schmp. 142–143 °C.

$C_{15}H_{12}O_6$ (288,26)

Ber. C 62,50 H 4,19,
Gef. C 62,55 H 3,97.

Naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol-4.9-dicarboxaldehyd (2p)

Darstellung analog 2m aus Lösung 1: 4,9 g (0,7 g-Atom) Li und 130 ml Ether, Lösung 2: 54,5 g (0,4 mol) *n*-Butylbromid und 50 ml Ether und Lösung 3: 66 g (0,2 mol) 2e in 500 ml Ether suspendiert. Man tropft Lösung 3 bei –30 °C zu und rührt anschließend 3 h bei Raumtemperatur. Man tropft nun 58 g (0,8 mol) DMF zu und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Man zersetzt durch Zugabe von NH₄Cl-Lösung und saugt ab. Aus DMF 31 g (68%) gelbe Kristalle vom Schmp. 308–310 °C. – IR (KBr): $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$ (CHO). Wegen der Schwerlöslichkeit konnte kein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt werden.

$C_{13}H_8O_4$ (228,20)

Ber. C 68,42 H 3,53,
Gef. C 68,64 H 3,24.

6-Brom-4.9-dimethyl-naphtho[2.3-d]-1.3-dioxol (3a)

Man tropft zu 32,5 g (0,162 mol) 2n, 500 ml Chloroform und 2 ml Wasser eine Lösung von 26 g (0,162 mol) Brom und 100 ml Chloroform, rührt 10 h bei Raumtemperatur, behandelt zur Entfärbung mit Al₂O₃, filtriert ab und kristallisiert den Chloroformrückstand aus Cyclohexan um. 35 g (78%) farblose Kristalle Schmp. 121 °C. – IR (KBr): $\nu = 585\text{ cm}^{-1}$ (C-Br). – ¹H-NMR (d₆-Aceton): $\delta = 2,32$ (s, 3H, CH₃), 5,9 (s, 2H, O-CH₂-O), 7,1 bis 7,8 ppm (m, 3H, Ar).

C₁₃H₁₁BrO₂ (279,15)

Ber. C 55,93 H 3,97,
Gef. C 55,64 H 4,13.

4.9-Dimethyl-naptho[2.3-d]-1.3-dioxol-6-carbonsäure (3b)

Man versetzt Lösung 1: 1,6 g (0,22 g-Atom) Li und 70 ml Ether mit Lösung 2: 15,1 g (0,11 mol) *n*-Butylbromid und 150 ml Ether und bei -30 °C mit Lösung 3: 27,9 g (0,1 mol) **3a** in 500 ml Ether. Nach 1 h kühlt man auf -70 °C ab und leitet CO₂ ein. Man tropft bei Raumtemperatur soviel 5-proz. NaOH zu, bis sich das Li-Salz gelöst hat. Man säuert die wäßrige Phase mit 2 N Salzsäure an, saugt ab,

wäscht mit Wasser neutral und kristallisiert aus DMF um. 16,6 g (68%) farblose Kristalle Schmp. 307 °C. - IR(KBr): $\nu = 2230-2700$ (CO₂H), 1670 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR(d₆-DMSO): $\delta = 2,4$ (s, 6H, CH₃), 6,1 (s, 2H, O-CH₂-O), 7,8 (s, 2H, Ar), 8,36 (s, 1H, Ar), 8,6-8,96 ppm (1H, CO₂H mit TFA verstärkt).

C₁₄H₁₂O₄ (244,25)

Ber. C 68,85 H 4,95,
Gef. C 68,60 H 5,13.

- [1] K. Munakata, S. Marumo und K. Ohta, Tetrahedron Lett. **1967**, 3821.
[2] F. Dallacker, V. Mues und In-O Kim, Z. Naturforsch. **33c**, 465 (1978).
[3] R. D. Rieke und W. E. Rich, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7349 (1970); H. Cerfontain, Z. R. H. Nienhuis und W. A. Z. Voorspuy, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II **1972**, 2087.
[4] S. Hayashi, K. Yano und T. Matsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 391 (1969).
[5] F. Wilkinson, J. Agr. Food Chem. **15**, 139 (1967); C. A. **66**, 10153, 54497 (1967); C. A. **67**, P 73600 (1968); W. Bonthron und J. W. Cornforth J. Chem. Soc. C **1969**, 1202.
[6] Org. Syntheses, Koll. Vol. I, 411 (1963).