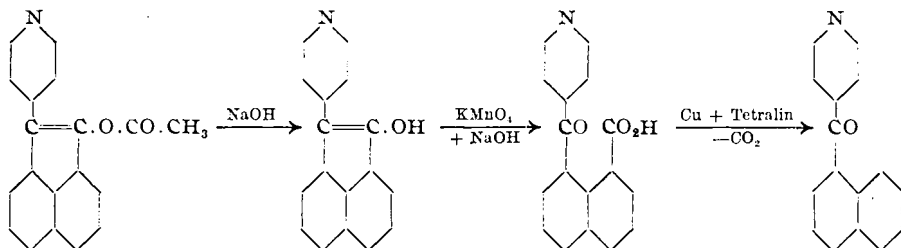


182. Elisa Ghigi: Einwirkung von Säureanhydriden auf Acenaphthenon. Versuche in Pyridinlösung, III. Mitteil.: Beckmannsche Umlagerung des α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketoxims.

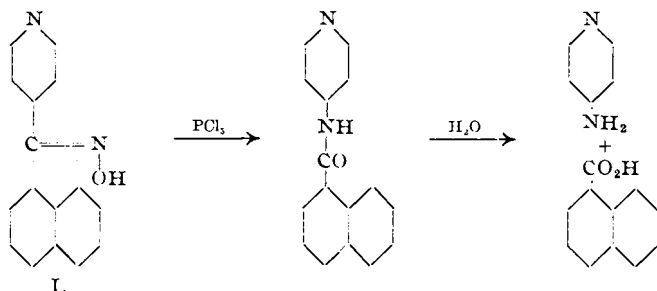
[Aus d. Institut für Pharmazent. u. Toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 15. September 1942.)

Einige in der vorangehenden Mitteil.¹⁾ beschriebene Reaktionen gestatteten, für das durch Entcarboxylierung aus 8-[Pyridin- γ -carboxyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), die man ihrerseits aus 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylen durch Verseifung und Oxydation mit KMnO_4 in alkalischem Medium erhalten hatte, dargestellte Produkt die Struktur eines α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketons anzunehmen; daneben bestätigt eine andere interessante Reaktion nicht nur das oben Gesagte, sondern beweist auch die Struktur des Oxims des entsprechenden Ketons.



Bekanntlich kommen die Oxime asymmetrischer Ketone in zwei Formen vor, deren Konstitution auf Grund der Beckmannschen Umlagerung bestimmt werden kann. Ich wollte daher diese Reaktion auf das schon in der vorangehenden Arbeit beschriebene α -Naphthyl-pyridyl-ketoxim, das aus 50-proz. Alkohol in kleinen weißen Nadeln vom Schmp. 195—196° krystallisierte, anwenden, um einen Beweis für die Struktur zu haben.

Um größere Verluste durch die Reindarstellung zu vermeiden, war ich gezwungen, die Beckmannsche Umlagerung an einem Produkt vom Schmp. 185—190° durchzuführen, das augenscheinlich, auch auf Grund der erhaltenen Ergebnisse, aus einer der beiden Formen bestand, die durch geringe Mengen der anderen verunreinigt war. Die Umlagerung wurde mit überschüssigem PCl_5 durchgeführt und führte zu einem Amid, das sich nicht reinigen ließ, dessen Pikrat jedoch dargestellt werden konnte. Aus dem Amid entstanden bei längerer Einwirkung von konz. Salzsäure bei 160° Verseifungsprodukte,

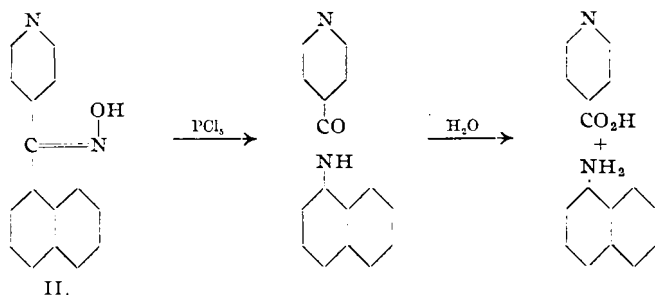


¹⁾ B. 75, 764 [1942].

in der Hauptsache α -Naphthoesäure und 4-Amino-pyridin neben geringen Mengen α -Naphthylamin und Isonicotinsäure.

Auf Grund der aus dem Amid erhaltenen Verseifungsprodukte muß also dem Oxim, aus dem durch Beckmannsche Umlagerung das Amid entstanden war, die Formel I zugeschrieben werden.

Da aber auch geringe Mengen Isonicotinsäure und α -Naphthylamin gefunden wurden, enthielt es auch geringe Mengen von der Formel II, die sich nach folgendem Schema aufspalten läßt:



Bei der Konfigurationsaufstellung für die genannten Oxime habe ich die Anschauungen Meisenheimers²⁾ zu Grunde gelegt.

Beschreibung der Versuche.

Beckmannsche Umlagerung des α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketoxims.

5 g α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketoxim vom Schmp. 185—190°, dargestellt nach den Angaben der vorangehenden Mitteil.³⁾, wurden zusammen mit 10 g PCl_5 pulverisiert; schon in der Kälte trat eine heftige Reaktion ein. Man erwärmte 1 Stde. auf dem Wasserbad, zersetzte mit Eis und ließ KOH einwirken bis zur stark alkalischen Reaktion. Es schied sich ein festes Produkt ab (5 g), das sich jedoch nicht umkrystallisieren ließ; das unreine Produkt schmolz bei etwa 70° und zersetzte sich bei 110—120°. Da die Versuche zur Reinigung dieses Amids durch Krystallisation vergeblich waren, wurde das Pikrat dargestellt, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 206° krystallisierte.

0.1140 g Sbst.: 15.3 ccm N_2 (24°, 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Ber. N 14.67. Gef. N 15.05.

4.5 g des unreinen Amids wurden dann direkt mit 30 ccm konz. Salzsäure im Rohr 4 Stdn. auf 160° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieben 2 g eines Rückstands, der als α -Naphthoesäure erkannt wurde; aus 50-proz. Alkohol krystallisierten Nadeln vom Schmp. 158—160°; sie entsprachen einem Amid, das aus 50-proz. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205° krystallisierte⁴⁾.

²⁾ B. **54**, 3206 [1921]; A. **446**, 205 [1926].

³⁾ B. **75**, 775 [1942].

⁴⁾ Kailan, Monatsh. Chem. **28**, 1069 [1907]; A. W. Hofmann, Compt. rend. Acad. Sciences **66**, 476 [1868]; Leone, Gazz. chim. Ital. **14**, 122 [1884].

Die schon einmal mit Äther extrahierte saure Lösung wurde mit KOH alkalisch gemacht und nochmals mit Äther ausgezogen; man erhielt 1.82 g eines kristallisierten Rückstands: Weiße Nadeln aus Benzol vom Schmp. 158°, die sowohl auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften als auch durch das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 215—216° kristallisierende Pikrat als 4-Amino-pyridin⁵⁾ erkannt wurden.

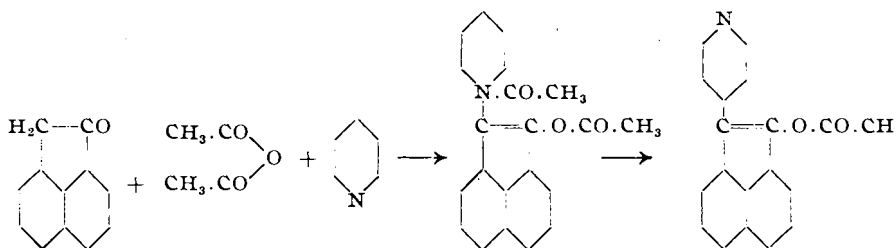
Die Benzol-Mutterlaugen lieferten bei der Dampfdestillation geringe Mengen α -Naphthylamin.

Entsprechend der Anwesenheit des α -Naphthylamins enthielten die Mutterlaugen der letzten Ätherextraktion Isonicotinsäure, die auf folgende Weise isoliert wurde: Nach dem Neutralisieren und Verdampfen zog man mit Alkohol aus; der vom Alkohol befreite Rückstand lieferte beim Behandeln mit Kupferacetat in Wasser einen hellgrünen Niederschlag, aus dem durch Zersetzen mit H₂S geringe Mengen Isonicotinsäure erhalten wurden. Schmp. 315—316° im geschlossenen Röhrchen, auch in Mischung mit reiner Isonicotinsäure⁶⁾.

183. Elisa Ghigi: Einwirkung von Säureanhydriden auf Acenaphthenon. Versuche in Pyridinlösung, IV. Mitteil.: Synthese einiger Naphthyl-pyridyl-ketone.

[Aus d. Institut für Pharmazeut. u. Toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 15. September 1942.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Darstellung des 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylens durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Acenaphthenon in Pyridin beschrieben und bewiesen, daß diese Verbindung durch Umlagerung aus 7-Acetoxy-8-[N-acetyl-pyridino]-acenaphthylen, dem ersten Produkt der Reaktion



entstanden war. Bei dieser Umlagerung wandert der Acetoxy-acenaphthylen-Rest vom Stickstoff des Pyridinkerns zum γ -Kohlenstoff, im Gegensatz zu vielen analogen Reaktionen, bei denen α -Derivate entstehen.

Die γ -Struktur der betreffenden Verbindung ergab sich eindeutig aus folgendem: Die bei der Verseifung und oxydativen Aufspaltung von 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylen entstandene 8-[Pyridin- γ -carboyl]-naphthalin-

⁵⁾ A. Kirpal, Monatsh. Chem. **23**, 244 [1902]; R. Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 360 [1902]; Emmert u. Dorn, B. **48**, 691 [1915].

⁶⁾ R. Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 359 [1902].

¹⁾ B. **75**, 764 [1942].