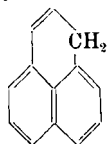


83. Gunter Lock und Gerhard Gergely: Über Perinaphthinden.

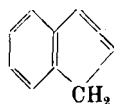
[Aus d. Institut f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 30. Mai 1944.)

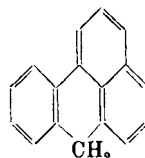
Vom Naphthalinringsystem leitet sich durch Anellierung außer den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen Anthracen und Phenanthren auch noch das „halbaromatische“¹⁾ Perinaphthinden (I) ab, dessen Konstitution der des Indens (II) und Benzanthrens (III) ähnlich ist:



I.



II.



III.

Im Gegensatz zu diesen bekannten, z. Tl. im Steinkohlenteer in großen Mengen enthaltenen Kohlenwasserstoffen ist Perinaphthinden bisher nicht erhalten worden. Hingegen ist sein cyclisches Keton IV, Perinaphthindenon-(1)²⁾, das schon E. Bamberger und M. Philip³⁾ durch Abbau des Pyrens hergestellt haben, nach 2 Patenten der I. G. Farbenindustrie A.G., nämlich aus 1-Acetyl-naphthalin über das entsprechende Oxymethylenketon⁴⁾ bzw. aus α - oder β -Naphthol mit Glycerin und Schwefelsäure⁵⁾ leicht zugänglich. Auch das Dihydroderivat des Perinaphthindens, Perinaphthindan⁶⁾ (V), ist schon seit längerer Zeit bekannt.

Perinaphthinden ist kürzlich mehrfach vergeblich herzustellen versucht worden. Schon J. von Braun und J. Reutter⁷⁾ bemühten sich, von Hexahydro-perinaphthinden durch Dehydrierung zu Perinaphthinden zu gelangen, ohne jedoch nähere Versuchangaben zu machen. L. C. Craig, W. A. Jacobs und G. J. Lavin⁸⁾ hofften durch Dehydrierung von Perinaphthindenon-(1) mit Selen Perinaphthinden zu erhalten, konnten aber nur die Bildung von Perinaphthindan beobachten. L. F. Fieser und L. W. Newton⁹⁾ versuchten vergeblich, durch Abspaltung von Wasser aus Perinaphthindanol-(1) mittels Kaliumbisulfits, der Tschugaeff-Reaktion, oder über das Chlorid zu Perinaphthinden zu gelangen. Hingegen konnten sie einen homologen Kohlenwasserstoff ohne Schwierigkeiten

1) Vergl. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polycyclische Systeme*, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 287.

2) Auch „Pyrenketon“, Perinaphthon, Benznaphthon und Phenalon genannt. Über die Bezifferung des Perinaphthindenons vergl. B. 75, 1160 [1942].

3) A. 240, 178 [1887].

4) A. Lüttringhaus u. F. Kacer, *Dtsch. Reichs-Pat.* 489 571 (C. 1930 II, 468).

5) M. A. Kunz u. G. Kochendoerfer, *Dtsch. Reichs-Pat.* 614 940 (C. 1935 II 3832).

6) Auch Perinaphthan, Phenalan und 1.8-Trimethylen-naphthalin genannt.

7) B. 59, 1922 [1926].

8) *Journ. biolog. Chemistry* 139, 277 [1941] (C. 1942 I, 52).

9) *Journ. Americ. chem. Soc.* 64, 917 [1942] (C. 1943 II, 23).

erhalten, der anscheinend schon vor ihnen von L. C. Craig und Mitarbeitern erhalten worden war. Zahlreiche Versuche liegen über die direkte Reduktion von Perinaphthindenon-(1) vor, die aber entweder nur bis zur Carbinolstufe oder aber zur vollständigen Hydrierung des Periringes unter Bildung von Perinaphthindan führten⁹⁾ 10).

Aus diesen Angaben kann man schließen, daß es nicht leicht zu erreichen sein wird, die Oxogruppe des Perinaphthindenons-(1) durch direkte Reduktion zu entfernen, ohne die konjugierte Doppelbindung zu gefährden. Außerdem war zu erwarten, daß Perinaphthinden infolge der Anwesenheit der einer Doppelbindung benachbarten Methylengruppe einen besonders labilen Charakter zeigen wird. Wir versuchten daher zur Herstellung von Perinaphthinden die Anwendung reduzierender Mittel zu vermeiden, indem wir die von N. Kishner¹¹⁾ angegebene Hydrazon-Zersetzung mit Alkalihydroxyd anwendeten, wobei wir allerdings erst Erfolg hatten, als wir die Zersetzung und Abtrennung des Kohlenwasserstoffs im Hochvakuum durchführten.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Perinaphthindenon-(1) wurde nach den Angaben von A. Lüttringhaus und F. Kacer⁴⁾ aus 1-Acetyl-naphthalin in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es kann zweckmäßigerweise auch käufliches „ α -Naphthyl-methyl-ke-ton“ (Heyl-Berlin, Schuchardt-Görlitz) verwendet werden, das aus einem Gemisch von etwa 60% 1- und 40% 2-Acetyl-naphthalin besteht¹²⁾.

Die Herstellung des Perinaphthindenon-(1)-hydrazons auf übliche Weise durch Umsetzung des Ketons mit Hydrazinhydrat für sich oder bei Gegenwart von Äthylalkohol gelang nicht, erst durch Erhitzen der Komponenten in Glykollösung erreichten wir eine nahezu vollständige Umsetzung. Die Zersetzung des Hydrazons zum Kohlenwasserstoff gelang in ganz geringem Maße schon beim Schmelzen des Hydrazons bei etwa 125—130° im Vakuum, zur präparativen Herstellung war die Anwendung alkalischer Mittel, wie Alkalihydroxyd, Natrium- und Aluminiumäthylat, Natriumamid usw., erforderlich. Diese Umsetzung konnte nur in kleinen Ansätzen durchgeführt werden, da sonst die Ausbeute erheblich absank. Versuche, Perinaphthindenon-(1)-semicarbazon mit Natriumäthylat oder Kaliumhydroxyd auf ähnliche Weise umzusetzen, zeigten keine günstigen Ergebnisse.

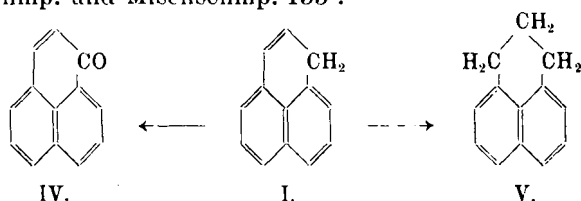
Perinaphthinden bildet farblose Krystalle vom Schmp. 85°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Der Kohlenwasserstoff färbt sich beim Stehen an der Luft rasch gelblich, im Hochvakuum eingeschmolzen ist er bei Raumtemperatur haltbar. Unreine Produkte zerfallen rasch unter Bildung eines rötlichen Öles, sie sind durch Krystallisation selbst aus niedrig siedenden Lösungsmitteln unter Tiefkühlung nicht zu reinigen. Perinaphthinden bildet mit Pikrinsäure ein ziegelrotes Pikrat, das sich bei etwa 110° zersetzt.

¹⁰⁾ L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Americ. chem. Soc. 60, 1658 [1938] (C. 1938 II, 4059); G. B. Silberman u. S. M. Barkow, C. 1938 I, 588; C. F. Koelsch u. J. A. Anthes, Journ. org. Chemistry, 6, 558 [1941] (C. 1941 II, 3062); E. Clar, B. 76, 458 [1943].

¹¹⁾ C. 1911 II, 363.

¹²⁾ G. Lock, Monatsb. Chem. 74, 77 [1942].

Die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs wurde sowohl durch Hydrierung, als auch durch Oxydation bewiesen. Perinaphthinden nimmt bei der katalytischen Hydrierung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladium 1 Mol. Wasserstoff auf unter Bildung des Dihydroderivates, des Perinaphthindans (V) vom Schmp. 65.5°. Durch Oxydation des Perinaphthindens mit Luftsauerstoff oder mittels Chromtrioxyds in Essigsäure entsteht Perinaphthindenon-(1) (IV) vom Schmp. und Mischschmp. 155°.



Beschreibung der Versuche.

Perinaphthindenon-(1).

85 g (0.5 Mol) „Methyl- α -naphthyl-keton“¹²⁾ (Heyl-Berlin oder Schuchardt-Görlitz) und 60 g Ameisensäureäthylester wurden in 100 ccm Äther gelöst und diese Lösung zu einer Mischung von 15 g Natriumdraht und 600 ccm Äther zutropfen gelassen¹³⁾. Bei rasch eintretender, allzu heftiger Umsetzung wurde mit fließendem Wasser gekühlt, nach abgeklungener Reaktion wurde noch 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther mehrmals gewaschen. Ausb. 114 g. Das Natriumsalz wurde unter heftigem Rühren in 2.3 kg Tetrachlorkohlenstoff eingetragen und allmählich mit 1.2 kg Schwefelsäure (82-proz.) versetzt⁴⁾. Nach 1-stdg. Rühren wurde die nunmehr dickflüssige Mischung in 12 l Wasser eingegossen, gut durchgemischt und absetzen gelassen. Die Tetrachlorkohlenstoff-Schicht wurde mit Sodalösung mehrmals gewaschen, mit Chlorealcium getrocknet und abgedampft. Das beim Erkalten des Rückstandes ausgeschiedene Perinaphthindenon-(1) ist nach Waschen mit wenig Äther zur Weiterverarbeitung genügend rein. Gelbe Krystalle vom Schmp. 149°. Ausb. 43 g, d. s. 80% d. Th. (bez. auf einen 60-proz. Gehalt des Ausgangsmaterials an 1-Acetyl-naphthalin). Durch einmalige Krystallisation aus Methanol wird reines Perinaphthindenon-(1) vom Schmp. 156.5° (korr.) erhalten¹⁴⁾.

Semicarbazon: 5.4 g Perinaphthindenon-(1) und 3.3 g Kaliumacetat wurden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, mit einer konz., wäbr. Lösung von 3.3 g Semicarbazidhydrochlorid versetzt und 12 Stdn. unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde mehrmals mit heißem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und bildete gelbe Nadeln, die sich bei etwa 210° unter Dunkelfärbung zersetzten. Ausb. 3 g.

¹³⁾ E. Bernary, H. Meyer u. K. Charisius, B. 59, 112 [1926].

¹⁴⁾ L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Americ. chem. Soc. 60, 1658 [1938] (C. 1938 II, 4059).

Hydrazon: Beim Kochen von Perinaphthindenon-(1) mit Hydrazinhydrat bildeten sich grünschwarze Produkte, die unscharf schmolzen und sich nicht weiter reinigen ließen. Bei Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw., wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Folgendes Verfahren führte schließlich zum Ziele: 40 g Perinaphthindenon-(1) wurden mit 220 g Glykol und 60 ccm Hydrazinhydrat 1 Stde. auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von der gebildeten, dunkelgelben Krystallmasse abgesaugt und mit Wasser, Methanol und Tetrachlorkohlenstoff gewaschen (33 g); aus der Mutterlauge ließen sich durch Verdünnen mit Wasser weitere 6 g gewinnen, Gesamtausb. 91% d. Theorie. Durch Krystallisation aus Methanol oder Tetrachlorkohlenstoff wurden dunkel-braungelbe Nadeln vom Schmp. 125—130° (unter Zers.) erhalten. Sie geben mit Tetrachlorkohlenstoff rote, mit Methanol gelbe Lösungen.

$C_{13}H_{10}N_2$ (194.24). Ber. N 14.43. Gef. N 14.19.

Perinaphthinden.

Perinaphthindenon-(1)-hydrazon gab weder beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bei Atmosphärendruck im Stickstoffstrom, noch im Vak. von 11 bzw. 2 mm nennenswerte Mengen an Kohlenwasserstoff. Erst im Hochvak. einer rotierenden Ölpumpe gelang es durch rasche Entfernung der dampfförmigen Zersetzungsprodukte Perinaphthinden zu erhalten. Die Umsetzung und die Destillation des Kohlenwasserstoffs geht bei etwa 125—130° unter lebhaftem Aufschäumen und Dunkelfärbung der Reaktionsmasse vor sich.

10 g Hydrazon wurden mit 10 g gepulvertem Natriumhydroxyd gut vermischt und in Anteilen von etwa 0.5 g im Kugelröhrchen, das in einem gläsernen Luftbade rasch auf etwa 130—140° erhitzt wurde, im Hochvak. zersetzt, wobei rötliche Öltropfen überdestillierten, die beim Erkalten zu einer hellen Krystallmasse erstarrten. Die vereinigten Destillate (1.8 g vom Schmp. 80—83°, d. s. 21% d. Th.) wurden durch neuerliche Destillation im Hochvak. rein erhalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 85°.

$C_{13}H_{10}$ (166). Ber. C 93.98, H 6.02. Gef. C 93.60, H 5.98.

Mikrohydrierung¹⁵⁾: 11.7 mg Subst. wurden in 5 ccm Methanol mit 5 mg Palladiummohr hydriert. Wasserstoffaufnahme: 1710 cmm Wasserstoff (745 mm u. 19°), Normalvolumen: 1567 cmm. Ber. Δ 1. Gef. Δ 0.99.

Pikrat: 0.03 g Perinaphthinden gaben mit 0.04 g Pikrinsäure in absolutalkohol. Lösung 0.06 g Perinaphthinden-pikrat, das rote Nadeln bildet, die sich bei etwa 110° zersetzen. Das Pikrat ist wenig beständig, es zerfällt an der Luft innerhalb einiger Tage unter Schwarzfärbung.

$C_{19}H_{13}O_7N_3$ (395.3). Ber. N 10.63. Gef. N 10.57.

Hydrierung zu Perinaphthindan: 0.1015 g Perinaphthinden wurden in 40 ccm Methanol unter Zusatz von 0.05 g Palladium

¹⁵⁾ H. Bretschneider u. G. Burger, Chem. Fabrik 10, 124 [1937].

hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 14.7 ccm (752 mm u. 17°). Normalvolumen: 13.69 ccm (ber. 13.7). Die nach dem Verdampfen des Methanols zurückgebliebene farblose Krystallmasse wurde bei 0.01 mm und 70° (im Bade) destilliert und zeigte dann den Schmp. 65.5° des Perinaphthindans¹⁴⁾¹⁶⁾.

Oxydation zu Perinaphthindenon-(1): 0.016 g Perinaphthinden wurden mit 0.004 g Chromtrioxyd in Essigsäure bei Raumtemperatur 10 Min. stehen gelassen. Nach Aufnehmen in Äther, mehrmaligem Waschen mit Sodalösung und Abdampfen des Äthers verblieben gelbe Krystalle, die nach Destillation im Hochvak. bei 155° schmolzen. Ein Mischschmp. zeigte keine Erniedrigung. Dieselbe Umsetzung geht auch durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf den Kohlenwasserstoff vor sich.

84. Hermann Leuchs und Elisabeth Tuschen: Kondensationen in der Reihe des Pseudobrucins. (Über Strychnos-Alkaloide, 121. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juni 1944.)

Der Übergang von *ps*-Brucin mit Malonsäure in Brucin-essigsäure und der mit Blausäure in Brucin-nitril sind schon früher beschrieben¹⁾. Auch mit Cyanessigsäure erfolgt nun glatte Umsetzung nach der Teilformel: $C(OH) \cdot N : + CH_2(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CN + CO_2$. Das Produkt, das schwach basische Brucin-acetonitril $C_{25}H_{27}O_4N_3$, gab ein gelbes Benzal-Derivat $C_{32}H_{31}O_4N_3$, mit Salpetersäure Chinon und Nitrochinon, krystallisiert aber nur deren Reduktionsprodukte mit Schwefliger Säure.

Die katalytische Reduktion des Acetonitrils führte unter Aufnahme von 6 H-Atomen zu dem stark basischen β -Aminoäthyl-Derivat des Dihydrobrucins, das als Tetrahydroverbindung des Dihydrobrucin-acetonitrils erscheint. Dieser Grundstoff entstand leicht aus Dihydro-*ps*-brucin und Cyanessigsäure. Seine Kondensation mit Benzaldehyd lieferte ein gelbes Derivat $C_{32}H_{33}O_4N_3$. Das gleichzeitige Auftreten des farblosen Iso-benzal-Derivats (als Perchlorat abgeschieden) ist wahrscheinlich, konnte aber nicht gesichert werden.

Gelbes Benzal-brucin-nitril wurde sowohl aus Brucin-nitril als auch aus Benzal-*ps*-brucin mit Blausäure erhalten.

Beim Dihydrobrucin-nitril wurden ein gelbes Benzal-Derivat $C_{31}H_{31}O_4N_3$ und eine farblose Iso-Verbindung, diese als Salz $C_{31}H_{31}O_4N_3 \cdot H_2O, HClO_4$ isoliert.

Die versuchte Kondensation des *ps*-Brucins mit Ameisensäure zur Brucin-carbonsäure trat nicht ein, vielmehr wurde Kohlendioxyd entwickelt und die *ps*-Base zum Brucin reduziert. Ebenso verlief der Versuch mit Dihydro-*ps*-brucin.

¹⁴⁾ E. Clar, B. 76, 462 [1943].

¹⁾ B. 75, 920 u. 921 [1942].