

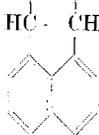
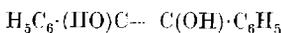
42. Konrad Löhe: Beitrag zur Kenntnis des Acenaphthens*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

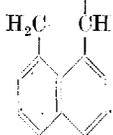
(Eingegangen am 2. Februar 1949.)

Im 6-Nitro-acenaphthen sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe in der 1-Stellung soweit gelockert, daß sie mit aromatischen Aldehyden in schwach alkalischem Medium leicht unter Wasseraustritt reagieren.

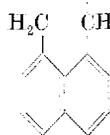
Die Literatur weist nur wenige Beiträge zu dem Problem der Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Methylenebrücke im Acenaphthen auf. M. Berthelot¹⁾ hat eine leicht hydrolysierbare Verbindung mit Kalium, $C_{12}H_9K$, dargestellt. Bei Belichtung im Sonnenlicht haben E. Olivieri-Mandalà, A. Giacolone und E. Deleo²⁾ aus Acenaphthen und Benzil eine Verbindung gewonnen, für die sie die Konstitution I annehmen. Aus Acenaphthen und Acetophenon erhielt E. Olivieri-Mandalà³⁾ durch Photosynthese eine Verbindung der wahrscheinlichen Konstitution II. Eine weitere unter dem Einfluß von Licht aus Acenaphthen und Benzaldehyd entstehende Verbindung (III) hat R. de Fazi⁴⁾ gefunden. R. de Fazi hat sich auch mit dem eigentlichen Problem der vorliegenden Arbeit schon näher befaßt. Er beschreibt⁵⁾ eine Farbreaktion zur Kennzeichnung aromatischer und aliphatischer Aldehyde mit Acenaphthen in Chloroformlösung bei Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure und erklärt die Farberscheinung von Grün nach Violett durch das Auftreten von Kondensationsverbindungen des Acenaphthens mit den Aldehyden. Versuche zur Isolierung der vermuteten Stoffe blieben ergebnislos.



I.



II.



III.

Eigene Untersuchungen, durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Acenaphthen bei Gegenwart von starken Dehydratationsmitteln zu definierten Verbindungen zu kommen, hatten wenig Erfolg.

Aus Acenaphthen, Benzaldehyd und wasserfreiem Zinkchlorid in Acetanhydridlösung wurde ein in organischen Flüssigkeiten unlösliches, dunkelbraunes, unschmelzbares Produkt erhalten, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe löst; es wurde nicht näher untersucht. Mit dem gleichen Aldehyd ergab Acenaphthen in sirupöser Phosphorsäure bei 30° in sehr schlechter Ausbeute einen bei 192° schmelzenden Stoff unbekannter Konstitution, der sich in konz. Schwefelsäure blaugrün löst.

Es ist bekannt, daß durch Einführung von Nitrogruppen in aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe Methylengruppen aktiviert werden. So konnten erstmalig J. Thiele und B. Escales⁶⁾ zu Nitrostilbenen gelangen, indem sie 2,4-Dinitro-toluol mit aromatischen Aldehyden in alkalischem Medium kondensierten.

Eigene Versuche mit einfach nitriertem Acenaphthen führten ohne Schwierigkeiten zu ähnlichen Produkten. Leicht zugänglich nach der Vorschrift von

*) Aus zeitlichen Gründen war es nicht möglich, die Arbeit in der geplanten Weise zu Ende zu führen; es kann daher hier nur das bisher erzielte vorläufige Ergebnis veröffentlicht werden.

1) Beilsteins Handbuch d. Organ. Chemie, Bd. V, S. 586.

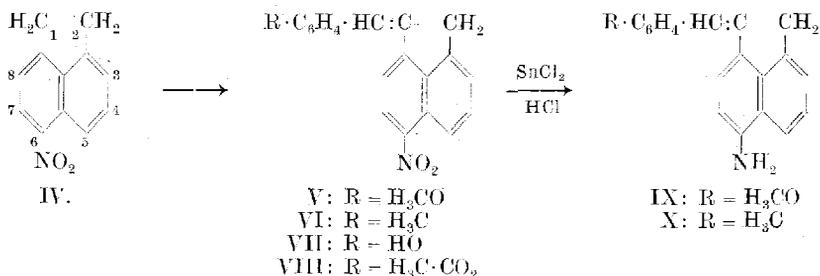
2) Gazz. chim. Ital. 68, 327 [1938] (C. 1938 II, 2423); 69, 104–110 [1939] (C. 1939 II, 3048). 3) C. 1940 I, 2790. 4) C. 1929 I, 2329.

5) Gazz. chim. Ital. 46 I, 334 [1916]; 51 I, 328 [1921]. 6) B. 34, 2843 [1900].

F. Sachs und G. Mosebach⁷⁾ ist das 6-Nitro-acenaphthen (IV). Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Natriumalkoholat tiefgrün; es bildet sich ein schwarzbraunes unlösliches und unschmelzbares Produkt unbekannter Konstitution, das schon Sachs und Mosebach⁷⁾ beobachtet haben. Auch bei der Behandlung mit organischen Basen, wie Piperidin und Diäthylamin, zeigt 6-Nitro-acenaphthen ein ähnliches Verhalten.

Die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf 6-Nitro-acenaphthen (IV) bei Gegenwart von Piperidin führt zu eindeutigen Kondensationsprodukten. Mit Anisaldehyd bzw. *p*-Toluylaldehyd wird das 1-Anisal- bzw. 1-[*p*-Methylbenzal]-6-nitro-acenaphthen (V bzw. VI) erhalten. Salicylaldehyd ergibt ein dunkelrotes Harz, aus dem sich durch Zugabe von Acetanhydrid das 1-[*O*-Acetyl-salicylal]-6-nitro-acenaphthen (VIII) gewinnen läßt⁸⁾. Während bei V die Ausführung der Reaktion bei 130° zu besserer Ausbeute führt, muß die Temperatur bei den anderen Aldehyden niedriger gehalten werden, da sonst in der Hauptsache nur harzige Produkte anfallen.

Mit Benzaldehyd wurde unter den gleichen Bedingungen in geringer Ausbeute ein Gemisch zweier verschiedenfarbiger, gelber bzw. brauner kristalliner Stoffe erhalten. Nur durch Auslese einiger Krystalle konnten die Schmelzpunkte mit 157° und 163° bestimmt werden; vielleicht liegt hier ein desmotropes Gemisch vor. Mit Zimtaldehyd ergab sich nur ein dunkelrotes Harz. Die vorgenannten Produkte wurden nicht näher untersucht.



Auf Grund des Prinzips der Vinylogie⁹⁾, wonach sich in einem Molekül, das ein System konjugierter Doppelbindungen enthält, der Einfluß einer funktionellen Gruppe längs der Kette fortpflanzt, um an einem entfernten Punkt des Moleküls in Erscheinung zu treten, muß man annehmen, daß die in *p*-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Methylengruppe aktiviert wird. Während beim Toluol, wie J. Thiele und B. Escales⁶⁾ beschrieben haben, die Einführung zweier Nitrogruppen notwendig ist, um die Methylengruppe einer alkalischen Kondensation leicht zugänglich zu machen, genügt nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eine Nitrogruppe im Acenaphthen-Kern, um die Wasserstoffe der 1-Methylen-Gruppe zu aktivieren.

Mit Zinn(II)-chlorid, in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol gelingt es leicht, aus V zum 6-Amino-1-anisal-acenaphthen (IX) zu gelangen. VI ergibt auf gleiche Weise ein Reduktionsprodukt, wahrscheinlich 6-Amino-1-methylbenzal-acenaphthen (X). Bei VII bzw. VIII konnte keine entsprechende Verbindung erhalten werden.

Farbe und Halochromieerscheinung.

Die Kondensationsprodukte V–VIII sind orange bis orangerot wie die ähnlich gebauten, von J. Thiele und B. Escales⁶⁾ erstmalig dargestellten und später auch von

⁷⁾ B. 44, 3, 2854 [1910].

⁸⁾ Verseifungsversuche bei VIII führten nicht zur freien Verbindung VII.

⁹⁾ Vergl. die Zusammenfassung von R. C. Fuson, Chem. Rev. 16, 1 [1935] (C. 1936 I, 3482).

P. Pfeiffer¹⁰⁾ untersuchten dinitrierten Stilben-Derivate. Wie bei diesen läßt sich die Farbe der Verbindungen V–VIII leicht durch die intramolekular-ionoide Struktur erklären; auch die gelbe bis tieforangefarbene Solvatochromie in organischen Flüssigkeiten mit kleinem bzw. großem Dipolmoment läßt sich ohne Schwierigkeiten aus dieser Struktur ableiten.

Durch Reduktion der Nitrogruppe in V und VI tritt ein hypsochromer Effekt auf, denn die Reduktionsprodukte IX und X sind gelb. Bei Ausschaltung der Aminogruppe durch Salzbildung mit konz. Salzsäure erhält man eine farblose Substanz.

Die farbigen Lösungen von V–VIII zeigen gelbgrüne Fluoreszenz; dagegen fluorescieren die Reduktionsprodukte IX und X intensiv blau.

In konz. Schwefelsäure lösen sich V und VI mit tiefblauer Farbe, während die Halochromie von VIII über Blau schnell nach Violett und Tiefrot wechselt. Ob dieser Vorgang bei VIII durch einen neuen Ringschluß verursacht wird, kann noch nicht gesagt werden; Cyclisierungsversuche mit wasserabspaltenden Mitteln blieben bisher ohne Ergebnis.

Die Aminoprodukte IX und X lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Versuche, durch Diazotieren der Verbindungen IX und X und Verkochen in Alkohol oder durch Behandeln mit reduzierenden Agenzien zu den ursprünglich gesuchten Derivaten des freien Acenaphthens zu gelangen, konnten nicht mehr zu Ende geführt werden. Desgleichen muß die Frage offen bleiben, ob durch Einführung einer weiteren Nitrogruppe in den zweiten Kern des Acenaphthens zum 5,6-Dinitro-acenaphthen⁷⁾ auch die in 2-Stellung befindliche Methylengruppe aktiviert werden kann.

Für kritische Durchsicht des Manuskripts und wertvolle Hinweise habe ich den Herren Proff. W. Dilthey, B. Helferich und P. Pfeiffer zu danken.

Beschreibung der Versuche.

6-Nitro-1-anisal-acenaphthen (V): 10 g ($\frac{1}{20}$ Mol) reines 6-Nitro-acenaphthen und 8 ccm Anisaldehyd (Molverhältnis 1:1) werden mit etwa 40 Tropfen Piperidin unter Rückfluß mehrere Stdn. auf 130° erhitzt. Die anfänglich schwarzbraune Lösung färbt sich bald rotbraun; schließlich erstarrt der dunkelrote Kolbeninhalt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand mit Petroläther gewaschen. Aus viel Benzol oder besser Toluol kleine, rotorange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 218°; Ausb. 15 g.

Die Ausführung der Reaktion auf dem Wasserbad zeigt ähnlichen Verlauf, führt aber nur zu einem Bruchteil der angegebenen Ausbeute. Die Kristalle sind unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, wenig löslich in Alkohol und Äther, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösungsfarbe ist gelb bis rotorange; die Verbindung zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure tritt Lösung mit tiefblaue Farbe ein.

$C_{20}H_{15}O_3N$ (317.3) Ber. C 75.69 H 4.77 N 4.41 Gef. C 75.27 H 5.26 N 4.61.

6-Nitro-1-[*p*-methyl-benzal]-acenaphthen (VI): Man läßt auf 10 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 6-Nitro-acenaphthen 8 ccm *p*-Toluylaldehyd (Molverhältnis 1:1) in Ggw. von etwa 40 Tropfen Piperidin bei Wasserbadtemperatur einwirken. Nach mehreren Stdn. filtriert man den erstarrten Kolbeninhalt und wäscht mit Petroläther. Aus Acetanhydrid, oder besser Aceton 5–6 g lange, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 183°; aus der Mutterlauge waren nur mehr Harze zu gewinnen¹¹⁾. Höhere Temperatur konnte die Ausbeute nicht verbessern.

In Wasser, Äther und Petroläther ist die Substanz unlöslich, in Alkohol wenig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie zeigt die Erscheinung der Solvatochromie wie auch gelbgrüne Fluoreszenz; in konz. Schwefelsäure tritt tiefblaue Färbung auf.

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301.3) Ber. C 79.70 H 5.02 N 4.65
Gef. C 79.86, 80.01 H 4.9, 5.08 N 4.72.

6-Nitro-1-[*O*-acetyl-salicylal]-acenaphthen (VIII): 10 g 6-Nitro-acenaphthen und 7 ccm Salicylaldehyd werden mit etwa 40 Tropfen Piperidin versetzt und

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 216 [1929].

¹¹⁾ Bei einigen Versuchen wurden beim Umlösen aus Aceton zuerst braune, dann gelbe Nadeln in geringer Ausbeute erhalten. Erstere hatten den Schmelzpunkt 183°, die letztgenannten den Schmp. 172°. Der Misch-Schmelzpunkt zeigte eine Erniedrigung von mehreren Graden. Die gelben Kristalle lösten sich in konz. Schwefelsäure rotbraun; vielleicht liegt hier Desmotropie vor.

mehrere Stdn. auf Wasserbadtemperatur gehalten. Man erhält eine dunkelrote harzige Masse, die in wenig heißem Acetanhydrid gelöst wird. Beim Erkalten fallen 5 g orangefarbene Kristalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder besser Acetanhydrid bei 206° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Petroläther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösungsfarbe ist orange bis rot mit gelbgrüner Fluoreszenz; in konz. Schwefelsäure zeigt sich zuerst blaue bis violette Farbe, die schnell nach tiefrot umschlägt.

$C_{21}H_{15}O_4N$ (345.3) Ber. C 73.03 H 4.38 N 4.06 Gef. C 73.11 H 4.44 N 4.06.

Beim Behandeln des tiefroten Harzes mit Toluol erhält man in sehr geringer Ausbeute einen rotorangefarbenen, kristallinen Stoff, der ebenfalls bei 206° schmilzt. Mit der Acetylverbindung VIII zeigt sich eine Schmp.-Erniedrigung von fast 30°.

6-Amino-1-anisal-acenaphthen (IX): 2 g V werden in etwa 20 ccm Methanol aufgeschlämmt. Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff wird die warme orangefarbene Lösung nach und nach mit 15 g gepulvertem Zinn(II)-chlorid versetzt. Die orangefarbene Substanz entfärbt sich langsam. Schließlich wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich der Kolbeninhalt vollkommen entfärbt hat. Nach dem Erkalten wird das farblose kristalline Zinndoppelsalz abfiltriert und mit heißer verd. Natronlauge zersetzt; es bleiben 2 g gelbe Substanz zurück. Aus Benzol gelbbraune Nadeln vom Schmp. 162° (Zers. u. Rotfärbung).

Das Produkt ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Äther und Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gelb bis braun löslich; die Lösung zeigt tiefblaue Fluoreszenz. Aus heißem Acetanhydrid fällt beim Erkalten die farblose Acetylverbindung vom Schmp. 262° aus. Mit Pikrinsäure entsteht ein leicht zersetzliches Pikrat vom Schmp. 142°.

In konz. Schwefelsäure tritt Lösung mit rotvioletter Farbe ein. Das gelbe Rohprodukt wird in konz. Salzsäure farblos, löst sich aber nicht. Beim Diazotieren erhält man eine tiefrote Lösung.

$C_{20}H_{17}ON$ (287.1) Ber. C 83.58 H 5.97 N 4.88
Gef. C 84.22, 84.34 H 6.19, 6.13 N 4.93.

6-Amino-1-[β -methyl-benzal]-acenaphthen (X ?): Der Versuch wurde wie bei der Anisalverbindung IX durchgeführt. Man erhält ein farbloses Zinndoppelsalz, das in verd. Natronlauge zersetzt wird. Bei gleichem Ansatz wie bei IX bleiben 2 g gelbbraunes Produkt zurück, das sich in Wasser und Petroläther nicht löst, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Die Verbindung zeigt in konz. Schwefelsäure rotviolette Farbe; vor allem in aromatischen Flüssigkeiten und Acetanhydrid fluoresziert sie tiefblau. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheidet sich beim Erkalten die farblose Acetylverbindung vom Schmp. 173° aus. Mit Pikrinsäure erhält man eine leicht zersetzliche Additionsverbindung. In konz. Salzsäure bildet sich ein farbloses, unlösliches Salz.

Das Produkt läßt sich aus Benzol umkrystallisieren; aus viel Äthanol erhält man nach Zugabe von Petroläther lange Nadeln vom Schmp. 155°.

43. Alfred Dornow und Hilde Bormann*): Notiz zur Kenntnis des 2-Methyl-pyridin-aldehyds-(3).

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1948.)

2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) läßt sich nach der Methode von McFadyen und Stevens aus 2-Methyl-nicotinsäure darstellen.

Kürzlich gelang es L. Panizzon¹⁾, den Pyridin-aldehyd-(3) nach der Methode von J. S. McFadyen und T. S. Stevens²⁾ durch alkalische Hydrolyse des Nicotinsäure-benzolsulfohydrazids in guter Ausbeute darzustellen. Auf

*) Vergl. H. Bormann, Diplomarbeit Hannover 1948.

¹⁾ Helv. chim. Acta **24** E, 24 [1941].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 584.