

195. Heinz Dannenberg und Dorothee Dannenberg-von Dresler: Zur Systematik der UV-Absorption, III. Mittel.¹⁾: Polycyclische Verbindungen mit einem Naphthalin-System

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 21. Februar 1956)

Von einigen substituierten Acenaphthenen und einigen polycyclischen Verbindungen mit einem Naphthalin-System werden die Daten ihrer UV-Absorptionsspektren mitgeteilt und diskutiert. Das Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan, ein oktasubstituiertes Naphthalin, muß auf Grund seines UV-Spektrums weitgehend eben gebaut sein im Gegensatz zum Oktamethyl-naphthalin. Im Versuchsteil wird die Darstellung einiger in 5-Stellung substituierter Acenaphthene beschrieben.

Im Verlaufe synthetischer Arbeiten wurden eine Reihe von substituierten Acenaphthenen und von polycyclischen Verbindungen mit einem Naphthalin-System dargestellt und die UV-Spektren dieser Verbindungen bestimmt. In Tafel 1 sind die Hauptbanden der Spektren, nach steigender Zahl der Substituenten geordnet, zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Tafel 2 vor allem die entsprechenden Absorptionsdaten analog substituierter Methylderivate des Naphthalins nach Angaben der Literatur wiedergegeben.

Die Einführung von Alkylsubstituenten wirkt beim Naphthalin, wie fast allgemein bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, bathochrom. Die Größe dieses Effektes ist abhängig von der Zahl und von der Stellung der Substituenten (vergl. z. B. die an Dimethyl-²⁾, Trimethyl-³⁾ und Polymethylnaphthalinen⁴⁾ durchgeführten Untersuchungen), nicht aber oder nur in geringem Maße von der Größe der Substituenten⁵⁾. Die bathochrome Wirkung der Substituenten auf die einzelnen Gruppen der Absorptionsbanden⁶⁾ ist verschieden: bei Mono-, Di- und Trimethylnaphthalinen ist für die β -Bandengruppe die Anzahl der Substituenten, für die p - und α -Bandengruppe dagegen besonders die Stellung der Substituenten maßgebend²⁾. Stehen Methylgruppen an einem aromatischen System so nahe beieinander, daß sie sich teilweise überlappen, so führt dieses zu einer Verminderung der

¹⁾ II. Mittel.: H. Dannenberg u. W. Steidle, Z. Naturforsch. **9b**, 294 [1954].

²⁾ H. Chr. Wolf, Z. Naturforsch. **10a**, 270 [1955].

³⁾ E. Heilbronner, U. Fröhlicher u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta **32**, 2479 [1949].

⁴⁾ W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3348 [1953].

⁵⁾ D. G. Anderson, J. C. Smith u. R. J. Rallings, J. chem. Soc. [London] **1953**, 443; vergl. auch die Verhältnisse am Benzolkern: M. Pestemer u. O. Gübitz, Mh. Chem. **64**, 426 [1934].

⁶⁾ Die Bezeichnung der einzelnen Bandengruppen der Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht einheitlich. In dieser Arbeit erfolgt die Bezeichnung in Anlehnung an E. Clar („Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1952). Eine Zusammenstellung über einige in der Literatur verwendete Bezeichnungen ist von H. B. Klevens u. J. R. Platt (J. chem. Physics **17**, 470 [1949]) gegeben worden.

Feinstruktur von Absorptionsbanden, während andererseits der Ersatz zweier räumlich benachbarter Methylgruppen durch einen Fünf- oder Sechsering eine Erhöhung der Feinstruktur bedingt („Feinstruktureffekt“⁷⁾).

Die vergleichende Auswertung der Absorptionsdaten der Verbindungen in Tafel 1 liefert u. a. auch Beiträge zu den vorstehend skizzierten Gesetzmäßigkeiten. Einige Punkte seien besonders hervorgehoben.

1. Deutlich zum Ausdruck kommt die Zunahme des bathochromen Effektes mit steigender Zahl der Substituenten. Für die β -Bandengruppe (nicht aber für die p - und α -Bandengruppe) ergibt sich eine fast gleichbleibende Rotverschiebung des Maximums pro Alkylsubstituent, unabhängig von seiner Stellung vom Naphthalin, bis zu den oktasubstituierten Verbindungen; die Rotverschiebung kann wiedergegeben werden durch die Gleichung:

$$\lambda_{\max}^{\text{ber}} = 221 \text{ m}\mu + 3 a \text{ m}\mu$$

221 m μ = Maximum der Absorptionsbande beim Naphthalin

a = Zahl der Substituenten, bezogen auf Naphthalin

Bei den Methylderivaten des Naphthalins mit mehr als 4 Methylgruppen findet man dagegen auch eine Abhängigkeit von der Stellung der Methylgruppen am Naphthalin und zueinander (s. Tafel 2), beim Oktamethylnaphthalin fällt insbesondere die langwellige Lage der Bande auf.

2. Bei den Methylhomologen des Naphthalins geht mit zunehmender Häufung *ortho*- und *amphi*-ständiger Methylgruppen die Feinstruktur der p - und α -Bandengruppe verloren, und bei Pentamethyl- und höher methylierten Naphthalinen ist eine Trennung der beiden Bandengruppen überhaupt nicht mehr möglich^{4, 8)} (entsprechendes gilt für Oktachlor-naphthalin⁹⁾). Der Grund dafür ist, daß der ebene Bau des Moleküls infolge gegenseitiger sterischer Hinderung räumlich benachbarter Methylgruppen mehr oder weniger verloren geht (vergl. Oktamethyl-naphthalin¹⁰⁾). Im Gegensatz dazu zeigen die cyclischen Verbindungen der Tafel 1 mit 4, 5 und 6 Substituenten in den p - und α -Bandengruppen ihrer Absorptionsspektren noch ausgesprochene Struktur, wie es auch bei Hydrierungsprodukten kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Naphthalin-Chromophor beobachtet worden ist (Hexahydro-pyren, Tetradekahydro-coronen, 26fach hydriertes Dinaphtho-coronen¹¹⁾). Auch beim Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (s. Tafel 1, Nr. 16), einem oktaalkyl-substituierten Naphthalin, ist noch eine ähnliche Struktur des Spektrums wie bei denen der anderen Verbindungen

⁷⁾ P. Ramart-Lucas u. M. J. Hoch, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 327 [1935]; R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. 67, 2127 [1945]; G. Kortüm u. G. Dreesen, Chem. Ber. 84, 182 [1951].

⁸⁾ G. J. Abadir, J. W. Cook u. D. T. Gibson, J. chem. Soc. [London] 1953, 8. In dieser Arbeit sind keine Absorptionskurven angegeben. Abgesehen von den Absorptionsdaten für die β -Banden werden für das längerwellige Gebiet jeweils nur noch Daten für ein weiteres Maximum (p -Bande) angegeben.


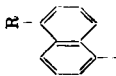
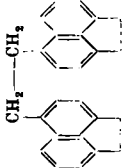
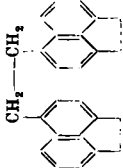
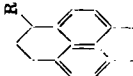
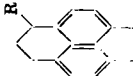
⁹⁾ W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. 77, 758 [1955].

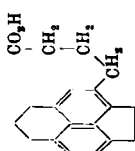
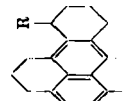
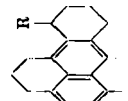
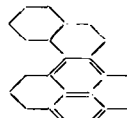
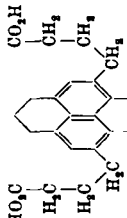
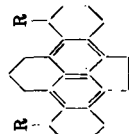
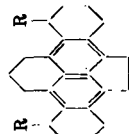
¹⁰⁾ D. M. Donaldson u. J. M. Robertson, J. chem. Soc. [London] 1953, 17.

¹¹⁾ H. Fromherz, L. Thaler u. G. Wolf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 387 [1943].

Tafel I. Daten der Absorptionsmaxima substituierter Acenaphthene und polycyclischer Verbindungen mit einem Naphthalin-System

(Lösungsmittel: Äthanol; eingeklammerte Wellenlängen bedeuten verdeckte Maxima)

Verbindung	β-Bande ^{a)}		p-Bandengruppe ^{a)}		α-Bandengruppe ^{a)}		Darstellung
	mμ	log ε	mμ	log ε	mμ	log ε	
1. 	221	5.04	266	3.71	275.5	3.76	
2.  R = H	227	4.86	280	3.75	289.5	3.80	s. Versuchsteil
3. R = CH ₃	230	4.88	285	3.81	295	3.88	s. Versuchsteil
4. R = CH ₂ OH	231	4.88	285	3.82	295	3.89	s. Versuchsteil
5. R = CH ₂ ·O·COCH ₃	231	4.85	286	3.85	296	3.92	s. Versuchsteil
6. R = CH ₂ ·CO ₂ H	231	4.81	285	3.85	296	3.92	s. Versuchsteil
7. R = CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ (H ₃) 	231	4.82	285	3.84	296	3.92	s. Versuchsteil
8. 	230	5.05	287	4.13	298	4.24	s. Versuchsteil
9.  R = H	232.5	4.84	286	3.82	297	3.95	1., 2) (s. Abbild. 1)
10.  R = OH	232	4.84	287	3.83	298	3.93	2)

11.		236	4.84	(286)	3.78	297	3.85	—	316	3.57	331.5	3.51	2)
12.	R R=H 	239	4.88	292	3.80	304	3.90	(314)	318	3.71	332.5	3.37	2) (s. Abbild. 1)
13.	R=OH 	239	4.90	293.5	3.77	305	3.84	(314)	(319)	3.62	335	3.54	2)
14.		240	4.87	292	3.81	304	3.90	—	317.5	3.73	332.5	3.36	3) c)
15.		240	4.90	(288)	3.81	298	3.86	—	317.5	3.61	333	3.57	4)
16.	R R=H 	244	4.95	297	3.78	309	3.86	—	323	3.67	(336)	3.15	4) c)
17.	R=OH 	245	5.02	299	3.76	312	3.86	—	325	3.71	337	3.44	4) (s. Abbild. 2)

a) Zur Bezeichnung der Banden s. Text, Fußnote 6).

b) Diese Bande ist zur α -Bandengruppe genommen worden, da die Größe des bathochromen Effektes bei Einführung der Alkylsubstituenten mehr mit derjenigen der längstwelligen Bande der α -Bandengruppe als mit derjenigen der Banden der p -Bandengruppe parallel geht.

c) In der zitierten Arbeit ist die Absorptionskurve angegeben.

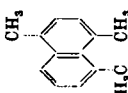
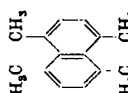
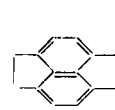
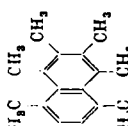
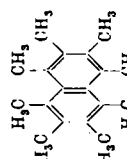
1) H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. 585, 1 [1954].

2) H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. 598, 219 [1955].

3) H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. 598, 232 [1955].

4) H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Chem. Ber. 89, 1316 [1956], voranstehend.

Tafel 2. Daten der Absorptionsmaxima von Methylderivaten des Naphthalins und des Pyracens nach Angaben der Literatur (gleiche Substitutionstypen wie in Tafel 1)

Verbindung	β-Bande ^{a)}		p-Bandengruppe ^{b)}		α-Bandengruppe ^{c)}		Literatur				
	mμ	log ε	mμ	log ε	mμ	log ε					
 <chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem> b)	230	4.85	278	3.83	292	3.90	(303)	3.75	326	3.00	1) d)
 <chem>Cc1ccc2cccc2c1</chem> e)	233	4.83	(290)	3.87	296	3.92	(307)	3.83	334	3.28	2) d)
 <chem>Cc1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem> e)	231	4.95	284	3.82	295	3.92	307	3.75	329	3.44	3) d)
 <chem>Cc1ccc2c(c1)cc(C)cc2</chem> e)	236	4.73	(285)	3.68	297	3.78	-	-	-	-	2) d)
 <chem>Cc1ccc2c(c1)cc(C)c(C)c2</chem> e)	254	4.70	-	-	308	3.70	-	-	-	-	4)

a) Zur Bezeichnung der Banden s. Text, Fußnote⁶⁾.

b) Lösungsmittel: Pentan.

c) Lösungsmittel: Äthanol.

d) In der zitierten Arbeit ist die Absorptionskurve angegeben.

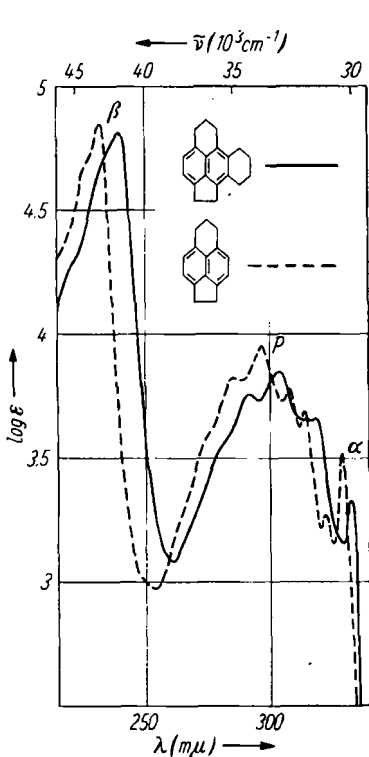
1) s. Text, Fußnote³⁾.

2) s. Text, Fußnote⁴⁾.

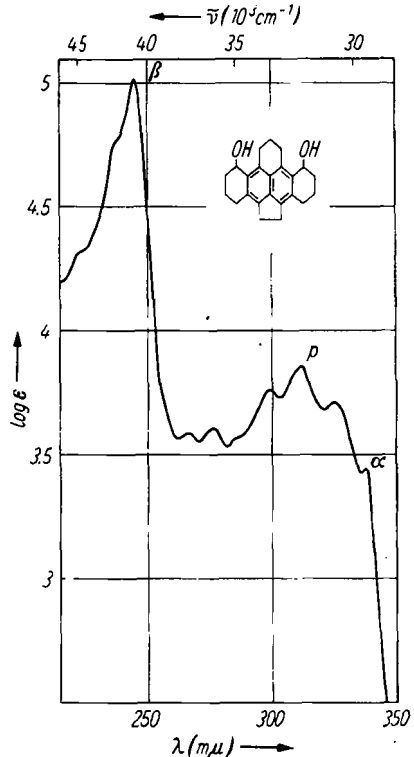
3) A. G. Anderson jr. u. R. H. Wade, J. Amer. chem. Soc. 74, 2274 [1952].

4) s. Text, Fußnote⁵⁾.

dieser Reihe vorhanden. Die längstwellige Bande der α -Bandengruppe, die bei allen anderen Verbindungen als scharf abgesetzte Bande auftritt, ist zwar nur noch als schwache Inflexion wahrzunehmen, doch tritt sie bei der Dihydroxy-Verbindung (s. Abbild. 2) wieder deutlich in Erscheinung. Das



Abbild. 1. — Tetrahydro-*lin.*-1,2-benzaceperinaphthan (s. Tafel 1, Nr. 12); - - - 3,4-Aceperinaphthan (s. Tafel 1, Nr. 9). Lösungsmittel: Äthanol



Abbild. 2. 1',4''-Dihydroxy-oktahydro-1,2;5,6-dibenzaceperinaphthan (s. Tafel 1, Nr. 17). Lösungsmittel: Äthanol

Vorhandensein strukturierter Absorptionsbanden bei den cyclischen Oktaalkyl-naphthalinen spricht dafür, daß sie im Gegensatz zum Oktamethylnaphthalin zumindest weitgehend eben gebaut sein müssen, und daß das Naphthalin-System ungestört ist.

3. Die Einführung einer Hydroxylgruppe in eine Methylgruppe, die am Ende eines Systems konjugierter Doppelbindungen steht, bedingt einen hyperchromen und einen geringen bathochromen Effekt¹²⁾. In der Tafel 1 sind mehrere Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe an einer Methylgruppe oder Methylengruppe am Naphthalin-System sowie die entsprechen-

¹²⁾ E. A. Braude u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. [London] 1950, 2000; J. B. Armitage u. M. C. Whiting, ebenda 1952, 2005; W. Oroshnik, A. D. Mebanc u. G. Karman, J. Amer. chem. Soc. 75, 1050 [1953].

den hydroxylfreien Verbindungen enthalten. Die jeweiligen Verbindungs-paare unterscheiden sich vor allem in der längstwelligsten Bande der α -Bandengruppe voneinander, und zwar ist die Intensität dieser Bande bei den hydroxylhaltigen Verbindungen (im Vergleich zu derjenigen der hydroxylfreien Verbindungen) geringer ($\Delta \log \epsilon = -0.12$ bis -0.2), wenn die Hydroxylgruppe an einer am Naphthalin α -ständigen Methylgruppe (5-Hydroxymethyl-acenaphthen, s. Tafel 1, Nr. 4) oder Methylengruppe (7-Hydroxy-3.4-aceperinaphthan, s. Tafel 1, Nr. 10) steht, und größer ($\Delta \log \epsilon = +0.15$ bis 0.21), wenn die Hydroxylgruppe an einer am Naphthalin β -ständigen Methylengruppe (1'-Hydroxy-tetrahydro-1.2-benz-aceperinaphthan, s. Tafel 1, Nr. 13. und 1'.4''-Dihydroxy-oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan, s. Tafel 1, Nr. 17; letztere Verbindung enthält 2 derartige Hydroxylgruppen) steht. (Parallel mit der Intensitätsänderung scheint eine allerdings sehr geringe hypsochrome Wirkung bei α -ständigen Hydroxyl-Verbindungen und bathochrome Wirkung bei β -ständigen Hydroxyl-Verbindungen zu gehen.) Ob dieser Gesetzmäßigkeit eine allgemeine Bedeutung für derartige Naphthalin-Verbindungen zukommt, muß erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden; für das Paar 2-Methyl- und 2-Hydroxymethyl-naphthalin scheint sie nach den Angaben der Literatur¹³⁾ nicht zuzutreffen.

Herrn Prof. Dr. A. Butenandt danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit. Fräulein G. Schild haben wir für die Aufnahme der UV-Spektren zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Äthanol verwendet. Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte in 2 bis 3 verschiedenen Konzentrationen; dazu wurde die Stammlösung mit 11.2–67.8 γ pro ccm auf 1:10 und manchmal auch noch auf 1:100 verdünnt. Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert. Die Analysen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach (Oberfranken), ausgeführt.

Naphthalin und Acenaphthen wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Woelm, Aktivität I) in Benzin-Lösung gereinigt.

5-Methyl-acenaphthen und Acenaphthyl-(5)-essigsäure: Acenaphthyl-(5)-essigsäure wurde in sehr schlechter Ausbeute bei der Spaltung des Azlactons der α -Benzoylamino- β -[acenaphthyl-(5)]-acrylsäure (s. u.) mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd erhalten (entsprechend der Umwandlung des Azlactons der α -Benzoylamino- β -[3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure in Homoveratrumssäure¹⁴⁾). Nach Umlösen aus Aceton oder Benzol Nadeln vom Schmp. 179–180°¹⁵⁾.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.3) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 79.45 H 5.80

¹³⁾ R. A. Friedel u. M. Orchin, „Ultraviolet-Spectra of Aromatic Compounds“, J. Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, Ltd., London.

¹⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 333 [1947].

¹⁵⁾ Acenaphthyl-(5)-essigsäure ist bisher dargestellt worden durch Erhitzen von Acenaphthen mit Chloressigsäure ohne Katalysator (A. Wolfram, L. Schorning u. E. Hausdorfer, Dtsch. Reichs-Pat. 562391; C. 1933 I, 849) oder mit Eisenoxyd und Kaliumbromid als Katalysator (H. J. Richter, J. Amer. chem. Soc. 75, 2774 [1953]), durch Anwendung der Willgerodt-Kindler-Reaktion auf 5-Acetyl-acenaphthen (A. G. Anderson u. R. H. Wade, J. Amer. chem. Soc. 74, 2274 [1952]) und durch Reduktion der Acenaphthyl-(5)-glyoxylsäure (s. Fußnote¹⁴⁾).

Als weiteres Produkt entstand bei dieser Reaktion 5-Methyl-acenaphthen: nach Umlösen aus verd. Aceton Nadeln vom Schmp. 93–94° (Lit.: Schmp. 97°¹⁶) und 95.6 bis 95.9°¹⁷).

$C_{13}H_{12}$ (168.2) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.84 H 7.25

Azlacton der α -Benzoylamino- β -[acenaphthyl-(5)]-acrylsäure: Dieses Azlacton wurde erhalten bei der Umsetzung von Acenaphthyl-(5)-aldehyd¹⁷ mit Hippursäure in Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (entsprechend der Darstellung des Azlactons der α -Benzoylamino- β -[3,4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure¹⁸); nach Umlösen aus Benzol dunkelgelbe bis orangefarbene Nadeln vom Schmp. 186–188°.

$C_{22}H_{15}O_2N$ (325.4) Ber. C 81.20 H 4.65 N 4.31 Gef. C 81.23 H 4.68 N 4.25

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 262 (4.11), 286 (4.15), 309 (4.14) und 435 $m\mu$ (4.47).

Beim Kochen des Azlactons mit methanolischer Kalilauge (Bildung eines schwer löslichen Kaliumsalzes) oder verd. äthanolischer Bariumhydroxyd-Lösung¹⁹ (Bildung eines schwerlöslichen Bariumsalzes) erfolgt hydrolytische Öffnung des Azlacton-Ringes unter Bildung der α -Benzoylamino- β -[acenaphthyl-(5)]-acrylsäure vom Schmp. 238–240° (Umlösen aus Aceton).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343.4) Ber. C 76.94 H 5.00 N 4.08 Gef. C 76.67 H 5.29 N 4.36

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 232.5 (4.59) und 340 $m\mu$ (4.15).

5-Hydroxymethyl-acenaphthen: 13 g Acenaphthyl-(5)-aldehyd¹⁷ wurden mit 8 g Aluminiumisopropylat in 100 ccm Isopropylalkohol durch 6–7stdg. Kochen bei Abdestillieren des entstandenen Acetons reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden nach Umlösen aus Benzol 10.6 g 5-Hydroxymethyl-acenaphthen vom Schmp. 154–156° (Lit.: Schmp. 153.8–154.8°¹⁷) erhalten (Ausb. 82% d. Th.).

Das Acetat wurde durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhalten; nach Umlösen aus Methanol Nadeln vom Schmp. 62°.

$C_{16}H_{14}O_2$ (226.3) Ber. C 79.60 H 6.23 Gef. C 79.19 H 6.53

β -[Acenaphthyl-(5)]-propionsäure-methylester (s. Tafel 1, Nr. 7) wurde dargestellt durch Hydrierung von β -[Acenaphthyl-(5)]-acrylsäure-methylester mit Palladiumoxyd in Methanol. Schmp. 49° (Lit.: Schmp. 50.7–51.7°¹⁷).

α,β -Di-[acenaphthyl-(5)]-äthan (s. Tafel 1, Nr. 8): 5-Brommethyl-acenaphthen, das durch Umsetzung von 5-Hydroxymethyl-acenaphthen mit Phosphortribromid dargestellt worden war, wurde in absol. Äther mit Magnesium umgesetzt, anschließend wurde zur Überführung der Grignard-Verbindung in die Acenaphthyl-(5)-essigsäure die Reaktionslösung unter starker äußerer Kühlung mit festem Kohlendioxyd versetzt. Bei der Aufarbeitung wurde keine Acenaphthyl-(5)-essigsäure, in den Neutralanteilen aber α,β -Di-[acenaphthyl-(5)]-äthan erhalten; nach Umlösen aus Benzol Nadeln vom Schmp. 204–205°.

$C_{26}H_{22}$ (334.5) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.27 H 6.71

¹⁶) G. Lock u. R. Schneider, Chem. Ber. 88, 564 [1955].

¹⁷) L. F. Fieser u. J. E. Jones, J. Amer. chem. Soc. 64, 1666 [1942].

¹⁸) Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 55 [1947].

¹⁹) R. L. Douglas u. J. M. Gulland, J. chem. Soc. [London] 1981, 2893.