

BERND EISTERT und ALEXANDER SCHÖNBERG

Ringerweiterung von Acenaphthenchinon mit Diazoalkanen

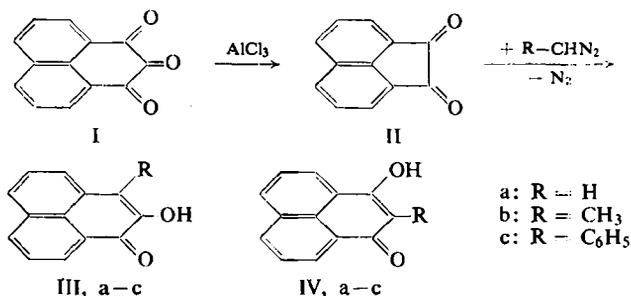
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, und der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 3. Mai 1962)

Bei der Einwirkung von Diazoäthan und von Phenyldiazomethan auf Acenaphthenchinon entstehen Verbindungen der Perinaphthen-Reihe.

Vor einigen Jahren wurde mitgeteilt, daß das *Perinaphthantrion*-(1.2.3) (I) Ringverengung zum Acenaphthenchinon (II) erleidet, wenn man es mit Aluminiumchlorid behandelt¹⁾.

Wir berichten im folgenden über den umgekehrten Vorgang, nämlich über Ringerweiterungen des Acenaphthenchinons (II) zu Verbindungen der Perinaphthenreihe mit Hilfe von Diazoalkanen, die unabhängig in beiden Arbeitskreisen gefunden wurden. Da die Ringerweiterung besonders gut mit Diazoäthan²⁾ und mit Phenyldiazomethan³⁾ verläuft, sei sie an diesen Beispielen geschildert.



II reagierte bereits in ätherischer Suspension mit *destillierter* ätherischer Diazoäthanlösung (R = CH₃)⁴⁾ rasch unter N₂-Entwicklung zu einer neuen Verbindung, die sich vom Ausgangsstoff durch den Mehrgehalt von C₂H₄ unterschied. Ihr IR-Spektrum zeigte eine OH-Bande (bei 3318/cm) und eine CO-Bande (bei 1625/cm); sie war nicht identisch mit dem bekannten⁵⁾ 2-Methyl-perinaphthandion-(1.3) bzw. seiner Enolform IVb, sondern unterschied sich von ihm durch den Schmelzpunkt, eine (blauviolette) Farbreaktion mit FeCl₃ und die Bildung eines unlöslichen Kupferchelats mit Kupfer(II)-acetat. Es mußte sich also um das isomere *3-Methyl-perinaphthandion*-(1.2) bzw. seine Enolform IIIb handeln. Während nämlich IVb

¹⁾ A. SCHÖNBERG, R. MOUBASHER und A. MUSTAFA, J. chem. Soc. [London] 1946, 966.

²⁾ Niedergelegt in der Dissertat. ROBERT MÜLLER, Univ. Saarbrücken 1961, S. 88/89.

³⁾ Bereits in einem am 4. Januar 1962 bei der Redaktion der Chem. Ber. eingegangenen, von A. SCHÖNBERG und GÜNTHER SCHÜTZ eingereichten Manuskript enthalten, aber aus diesem zugunsten der vorliegenden Mitteilung herausgenommen; s. Chem. Ber. 95, 2386 [1962].

⁴⁾ Mit undestilliertem Diazoäthan entstanden braune harzige Öle.

⁵⁾ T. A. GEISSMAN und L. MORRIS, J. Amer. chem. Soc. 66, 716 [1944].

als „*trans*-fixiertes“ β -Diketon-Enol aus sterischen Gründen keine Metallchelate bilden kann⁶⁾, geben cyclische α -Diketon-Enole (deren typische Vertreter die sogen. Diosphenole sind) solche sofort⁷⁾. Das neue 3-Methyl-perinaphthenolon IIIb ließ sich in sein Benzoylderivat und in seinen Methyläther umwandeln.

Bei der Einwirkung einer petrolätherischen Lösung von *Phenyldiazomethan* ($R = C_6H_5$) auf eine methanolische Suspension von II entwickelte sich ebenfalls N_2 ; die entstandene neue Verbindung ist mit dem bekannten⁸⁾ 2-Phenyl-perinaphthandion-(1.3) (IVc) isomer und wegen ihrer (blauvioletten) $FeCl_3$ -Reaktion sowie ihres IR-Spektrums (OH-Bande bei 3400/cm, breite CO-Bande bei 1620/cm) als das 3-Phenyl-perinaphthenolon IIIc anzusprechen.

Mit nichtdestillierter *Diazomethan*-Lösung ($R = H$) reagiert II, wie bereits 1956 in Darmstadt (mit G. BOCK, unveröffentlicht) gefunden wurde, unter Bildung brauner Harze. Mit destillierter *Diazomethan*-Lösung setzt sich II erst nach Zusatz von etwas Methanol um. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich geringe Mengen des bereits bekannten⁹⁾ *Perinaphthandions*-(1.2) bzw. seiner Enolform IIIa sowie seines Methyläthers vom Schmp. 143–145° (ν_{CO} 1733/cm, keine OH-Bande) isolieren. Hierüber sowie über die durch $ZnCl_2$ katalysierte Umsetzung von II mit Diazoessigester und Diazoketonen wird der Eine von uns (B. E.) später gesondert berichten.

Bei den geschilderten Ringerweiterungen mit Diazoalkanen wird das Diazo-C-Atom bemerkenswerterweise nicht *zwischen* die beiden CO-Gruppen eingeschoben, wie dies im Falle der alicyclischen α -Diketone *Campherchinon*¹⁰⁾ und 2.2.5.5-Tetramethyl-tetrahydrofuran-dion-(3.4)¹¹⁾ erfolgt, sondern, wie im Falle des *Isatins*¹²⁾, zwischen eine CO-Gruppe und den aromatischen Rest.

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Methyl-perinaphthen-(2)-ol-(2)-on-(1) (IIIb): Zur Suspension von 5.56 g reinem *Acenaphthenchinon* (II) in 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren (Magnetrührer) 150 ccm einer esth. äther. Lösung von *Diazoäthan*, die nach dem Standardverfahren aus Nitrosoäthylharnstoff bereitet war. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung wurde die braune Lösung filtriert und eingedampft. Es hinterblieb ein brauner, mit Kristallen durchsetzter Rückstand. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol orangefarbene Nadelchen, Schmp. 190–191°. IR: ν_{OH} 3318/cm, ν_{CO} 1625/cm (in KBr).

$C_{14}H_{10}O_2$ (210.2) Ber. C 80.0 H 4.79 Gef. C 79.8 H 4.95

6) F. ARNDT und C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 499, 232 [1932]; H. HENECKA und B. EISTERT, in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Band II, Analytische Methoden, S. 385, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

7) W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3208 [1902]; O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 414, 311 [1918]; J. KONDAKOW, J. prakt. Chem. [2] 54, 436 [1896]; F. ARNDT, L. LOEWE und E. AYÇA, Chem. Ber. 84, 336 [1951], u. a.

8) M. CESARIS, Gazz. chim. ital. 42, II 453 [1912].

9) L. F. FIESER und L. W. NEWTON, J. Amer. chem. Soc. 64, 919 [1942].

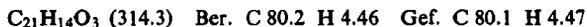
10) H. RUPE und CH. FREY, Helv. chim. Acta 27, 632 [1944].

11) J. K. KOROBICZYNA und K. K. PIVNICKIJ, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 132, 127 [1960].

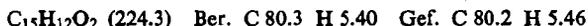
12) F. ARNDT, B. EISTERT und W. ENDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 48 ff. [1929].

Die Verbindung löste sich in verd. Natronlauge mit roter Farbe und fiel beim Ansäuern unverändert aus. Mit methanol. FeCl_3 -Lösung blauviolette Farbreaktion. Beim Schütteln der äther. Lösung mit wäbr. Kupfer(II)-acetatlösung entstand ein dunkelblaues Kupfer(II)-Chelat vom Zers.-P. 275–280°.

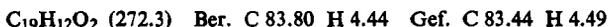
Benzoylderivat: Durch Schütteln einer alkalischen Lösung von *IIIb* mit einem kleinen Überschuß von *Benzoylchlorid*. Gelbe Nadelchen, Schmp. 202–203° (aus Äthanol).



Methyläther: Durch Schütteln der alkalischen Lösung von *IIIb* mit *Dimethylsulfat*. Gelbe Kriställchen, Schmp. 102–104° (aus Methanol/Wasser).



3-Phenyl-perinaphthen-(2)-ol-(2)-on-(1) (IIIc): Man bereitete eine Lösung von *Phenyldiazomethan* durch Oxydation von 9 mMol *Benzaldehydhydrazon* in 9 ccm Petroläther (Sdp. 40–65°) mit *Quecksilberoxid* und fügte diese Lösung nach dem Filtrieren zur Suspension von 0.60 g (3.3 mMol) *Acenaphthenchinon* in 15 ccm Methanol, wobei lebhaft Gasentwicklung eintrat. Am andern Morgen wurde filtriert und eingeeengt. Der Rückstand gab nach Umkristallisieren aus Äthanol mit Kohle 0.19 g braunrote Kristalle, Schmp. 179–181°. IR: ν_{OH} 3400/cm, ν_{CO} 1620/cm (in KBr).



Die Verbindung war in 10-proz. Natronlauge praktisch unlöslich, löste sich aber in äthanol. Kalilauge mit tiefvioletter Farbe; nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure schied sich ein gelbes Pulver ab, das sich nach Schmp. und Misch-Schmp. sowie durch das IR-Spektrum als *IIIc* erwies. Die äthanol. Lösung gab sowohl mit äthanol. FeCl_3 - wie auch mit äthanol. Kupfer(II)-acetatlösung blauviolette Farbreaktion.
