

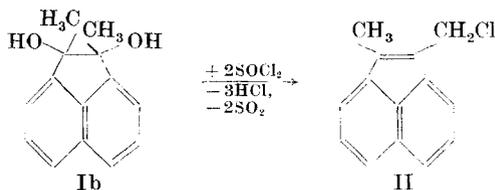
Die Einwirkung von Thionylchlorid auf cis- und trans-1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxy-acenaphthen

Von S. HAUPTMANN und L. FRANKE¹⁾

Inhaltsübersicht.

Sowohl cis- als auch trans-1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxy-acenaphthen er leiden bei der Behandlung mit Thionylchlorid eine Umlagerung zum bisher unbekannt en 1-Methyl-2-chlor-methyl-acenaphthylen. Dadurch werden 1,2-Dimethyl-acenaphthylen und seine Derivate leicht zugänglich. Sie neigen wie Acenaphthylen selbst zur anionischen Polymerisation.

In der voranstehenden Mitteilung wurde über die Umsetzung von Thionylchlorid mit einigen aliphatischen Pinakolen und mit 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 berichtet. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse berechtig ten zu der Hoffnung, daß zumindest das trans-Isomere des 1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxy-acenaphthens (Ib) durch Thionylchlorid zum entsprechenden Allylhalogenid, einem Acenaphthylen-Derivat (II), umgelagert werden könnte:



Allerdings ließ die bekannte Neigung des Acenaphthylens zur Polymerisation Komplikationen befürchten.

Acenaphthen wurde nach der Vorschrift von C. F. H. ALLEN und J. A. ALLAN²⁾ zu Acenaphthenchinon oxydiert. Als Katalysator wurde Cer-III-chlorid benutzt. Die Grignardierung mit Methylmagnesiumjodid nach S. H. TUCKER³⁾ ergab ein Gemisch von cis- und trans-1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxy-acenaphthen (Ia und Ib). Es wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Azeton und Chloroform nach R. CRIEGEE und Mitarb.⁴⁾ und nach S. H. TUCKER³⁾ in die Komponenten zerlegt.

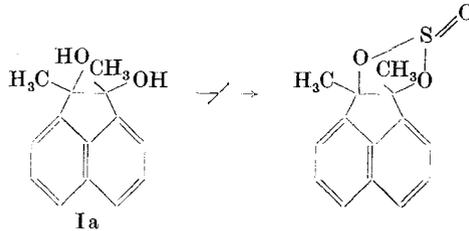
¹⁾ Diplomarbeit L. FRANKE, Karl-Marx-Universität Leipzig 1962.

²⁾ C. F. H. ALLEN u. J. A. ALLAN, Org. Synthesis Coll. Vol. III, 1.

³⁾ S. H. TUCKER, J. chem. Soc. (London) 1958, 1464.

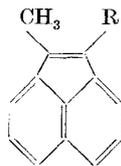
⁴⁾ R. CRIEGEE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 507, 176 (1933).

Die reine *trans*-Verbindung Ib wurde mit zwei Molen Thionylchlorid und wenig Pyridin in Benzol erwärmt. Am günstigsten ist eine Temperatur von 50°, in der Siedehitze tritt vollständige Verharzung ein. Das gelbe Reaktionsprodukt erwies sich als 1-Methyl-2-chlormethyl-acenaphthylen (II), es konnte nicht durch ein Pikrat, wohl aber durch sein Pyridiniumsalz charakterisiert werden. Überraschenderweise ergibt auch die reine *cis*-Verbindung Ia das gleiche Reaktionsprodukt und nicht den cyclischen Schwefligsäureester, obwohl die Konfiguration der Hydroxylgruppen günstig für den Ringschluß ist:



Dadurch wird erneut bewiesen, daß der Verlauf der Reaktion nicht durch die Konfiguration des Ausgangsmaterials bestimmt wird, sondern durch die bei der Bildung des Acenaphthylen-Systems freiwerdende Mesomerie-Energie. Zur Darstellung von II kann daher das Isomerengemisch Ia + Ib eingesetzt werden. Die Ausbeuten liegen bei 90% der Theorie.

Ausgehend von II wurden 1,2-Dimethyl-acenaphthylen und einige seiner Derivate hergestellt:



III a-e

- a: R = CH₃
 b: R = CH₂SH
 c: R = CH₂CN
 d: R = CH₂N(CH₃)₂
 e: R = CH₂NC₅H₁₀



IV a und b

- a: R₁ = CH₂Cl, R₂ = CH₂Br
 b: R₁ = CHClBr, R₂ = CHBr₂

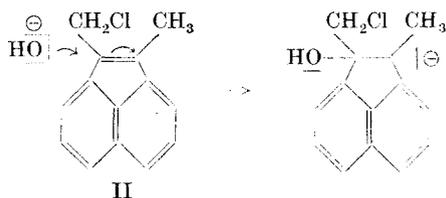
Die Reduktion von II mit Lithiumalanat lieferte in guter Ausbeute 1,2-Dimethyl-acenaphthylen (IIIa). Es konnte nicht durch ein Pikrat charakterisiert werden. Aus II und Thioharnstoff wurde über das Isothiuroniumsalz 1-Methyl-2-mercaptopmethyl-acenaphthylen (IIIb) dargestellt. Kochen von II mit Kaliumcyanid in Alkohol führte zum 1-Methyl-2-cyanmethyl-acenaphthylen (IIIc). Bei der Umsetzung von II mit Dimethylamin und mit Piperidin wurden die entsprechenden Aminoderivate (IIId und IIIe) erhalten.

Brom reagierte mit II in Tetrachlorkohlenstoff unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Es erfolgt keine Addition an die Doppelbindung, sondern Substitution an der Methylgruppe zum 1-Chlormethyl-2-brommethyl-acenaphthylen (IV a). Die Verbindung wurde durch das Bis-pyridiniumsalz charakterisiert. Etwas bessere Ausbeuten ergab die Bromierung von II mittels N-Bromsuccinimid. Während 9,10-Bis-(dihalogenmethyl)-phenanthrene aus sterischen Gründen nicht existenzfähig sind⁵⁾, gelang die Bromierung von IV a zum 1-Chlorbrommethyl-2-dibrommethyl-acenaphthylen (IV b) ohne Schwierigkeit.

Die UV-Spektren des 1,2-Dimethyl-acenaphthylens und seiner Derivate wurden aufgenommen. Sie weisen ein Maximum zwischen 233 und 235 m μ und drei Maxima zwischen 311 und 365 m μ auf.

Bei einer ganzen Reihe von Versuchen ausgehend von II, IV a und IV b wurden nur Harze erhalten. So lassen sich weder II noch IV a zu den entsprechenden Hydroxylverbindungen verseifen, die Umsetzungen mit Natriummethylat zu den entsprechenden Methoxylverbindungen gelingen ebenfalls nicht. Auch Natrium- oder Silberazetat wirken auf II, IV a und IV b verharzend. Daher gelang es nicht, IV b in den Acenaphthylen-1,2-dialdehyd überzuführen. Die Ursache dafür dürfte sein, daß die Anionen der verwendeten Reagenzien (HO^- , CH_3O^- , CH_3COO^-) in erster Linie durch einen Angriff auf die Acenaphthylen-Doppelbindung eine anionische Polymerisation auslösen, während die gewünschte nucleophile Substitution an den Halogenmethyl-Gruppen zurücktritt.

Kettenstart:



II

Erst kürzlich haben G. WITTIG und Mitarb.⁶⁾ gezeigt, daß Triphenylmethyl-Anionen die Polymerisation des Acenaphthylens induzieren können.

Beschreibung der Versuche

1-Methyl-2-chlormethyl-acenaphthylen (II)

In 45 ml absolutem Benzol wird unter Zugabe von 1–2 Tropfen Pyridin 1 g 1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxy-acenaphthen (Ia + Ib) in der Siedehitze gelöst. Man läßt langsam bis auf 50°C abkühlen und tropft dann innerhalb 50–55 Minuten 1,2 ml Thionylchlorid zu, wobei sich die Lösung unter SO_2 - und HCl-Entwicklung gelb färbt. Die Temperatur soll 55°C nicht über-

⁵⁾ S. HAUPTMANN, Chem. Ber. **93**, 2607 (1960).

⁶⁾ G. WITTIG u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **643**, 47 (1961).

steigen. Am anderen Morgen wird das Benzol bis zur Trockne abgedunstet. Zurück bleiben gelbe Kristalle, die dreimal aus heißem Cyclohexan umkristallisiert werden.

Gelbe stäbchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 75–76°.

Ausbeute: 0,90 g (90% d. Th.).

$C_{14}H_{11}Cl$ (214,5) ber.: C 78,32 H 5,13 Cl 16,55
gef.: C 78,33 H 5,35 Cl 16,32

Pyridiniumchlorid

Zitronengelbe Prismen aus Alkohol, Schmp. 165–166°.

Pyridiniumperchlorat

Hellgelbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 179° (Zers.).

$C_{19}H_{16}O_4NCl$ (357,5) ber.: C 63,78 H 4,48
gef.: C 64,25 H 4,76

1,2-Dimethyl-acenaphthylen (IIIa)

500 mg II werden in 15 ml absolutem Äther gelöst und innerhalb 15 Minuten unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 400 mg Lithiumalanat in 15 ml absolutem Äther getropft. Unter Aufschäumen und Rotfärbung der Ätherlösung tritt sofort Reaktion ein. Nach dem Zutropfen wird 30 Minuten erwärmt und noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Ätherlösung wird vom Bodenkörper abgetrennt, der Äther abgedunstet und die zurückgebliebenen Kristalle mit Aceton aufgenommen. Beim Abdunsten bis zur Trockne bleibt das Dimethyl-acenaphthylen zurück. Es wird gereinigt durch Umkristallisieren aus Methanol oder Lösen in Petroläther und Filtrieren über eine Säule aus Aluminiumoxyd.

Gelbe Plättchen vom Schmp. 63–63,5°.

Ausbeute: 0,79 g (95% d. Th.).

$C_{14}H_{12}$ (180,2) ber.: C 93,33 H 6,67
gef.: C 93,15 H 6,31

1-Methyl-2-mercaptomethyl-acenaphthylen (IIIb)

1 g II wird in 10 ml Dioxan gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,4 g Thioharnstoff in 15 ml Dioxan versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, kurz getrocknet und anschließend 10 Stunden mit 30 ml 20proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Danach werden 30 ml heißes Wasser zugesetzt und das Erhitzen noch 2 Stunden fortgesetzt. Jetzt wird die Lösung mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wird zweimal aus Xylol umkristallisiert.

Goldgelbe Plättchen, Schmp. 181–182°.

Ausbeute: 0,41 g (42% d. Th.).

$C_{14}H_{12}S$ (212,1) ber.: C 79,21 H 5,66
gef.: C 79,11 H 5,37

1-Methyl-2-cyanmethyl-acenaphthylen (IIIc)

1 g II wird mit 1 g Kaliumcyanid in 30 ml Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen, wobei ein Teil des Produktes auskristallisierte, wurde mit Wasser aufgenommen. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol mit wenig Benzol umkristallisiert.

Winzige gelbbraune Kristalle, die bei 152–155° sintern und bei 158–159° unter Zersetzung schmelzen.

Ausbeute: 0,09 g (10% d. Th.).

$C_{13}H_{11}N$ (205,2) ber.: C 87,80 H 5,37
gef.: C 87,34 H 5,92

1-Methyl-2-dimethylaminomethyl-acenaphthylen (III_d)

Eine Lösung von 1 g II und 3 g 25proz. Dimethylamin-Lösung in 30 ml Äthanol wird auf dem Dampfbad 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und nimmt mit reichlich Wasser auf. Der entstandene flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von einem Teil Benzol und vier Teilen Alkohol umkristallisiert.

Orangebraunes kristallines Pulver, Schmp. 120–121°.

Ausbeute: 0,21 g (20% d. Th.).

$C_{16}H_{17}N$ (223,3) ber.: C 86,09 H 7,62
gef.: C 86,04 H 6,82

1-Methyl-2-piperidinomethyl-acenaphthylen (III_e)

1 g II wird zusammen mit 0,9 g Piperidin in 30 ml Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Danach engt man bis zur Hälfte ein und läßt die Lösung abkühlen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung wird in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt.

Gelbe, mikroskopisch kleine Kristalle vom Schmp. 237–239° (Zers.).

Ausbeute: 0,42 g (35% d. Th.).

$C_{19}H_{16}N$ (258,3) ber.: C 88,37 H 6,20
gef.: C 87,72 H 5,52

1-Chlormethyl-2-brommethyl-acenaphthylen (IV_a)

Durch Bromierung mit Brom

1 g II wird in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Zu der heißen Lösung werden innerhalb 5 Minuten 0,8 g (0,25 ml) Brom, gelöst in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, getropft. Es setzt augenblicklich HBr-Entwicklung ein. Am anderen Morgen werden die gebildeten Kristalle abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 0,95 g (70% d. Th.).

Durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid

Eine Lösung von 1 g II in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit 0,85 g N-Bromsuccinimid und einigen Kristallen Dibenzoylperoxyd 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wird heiß abgesaugt und der Rückstand (Succinimid) mit heißem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens eingengt und über Nacht stehengelassen. Die Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 1,02 g (75% d. Th.).

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Goldgelbe Plättchen, die sich ab 120° langsam unter Dunkelfärbung zersetzen und bei 160° schmelzen.

$C_{14}H_{10}ClBr$ (293,4) ber.: C 57,26 H 3,41
gef.: C 56,82 H 3,51

Bis-pyridiniumchloridbromid

Gelbe verwachsene Nadeln aus Alkohol/Äther, Schmp. 209–210° (Zers.).

Bis-pyridiniumperchlorat

Gelbe Nadeln aus Wasser, Schmp. 214° (Zers.)

$C_{24}H_{20}O_8Cl_2N_2$ (535,3) ber.: C 53,83 H 3,74
gef.: C 54,32 H 3,46

1-Chlorbrommethyl-2-dibrommethyl-acenaphthylen (IVb)

1 g IVa wird in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1,3 g N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxyd 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wird heiß abgesaugt, das Filtrat eingengt und abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform umkristallisiert.

Gelbbraunliche Plättchen vom Schmp. 161° (Zers.).

Ausbeute: 1,58 g (75% d. Th.).

$C_{14}H_8ClBr_3$ (451,2) ber.: C 37,23 H 1,77
gef.: C 36,66 H 1,82

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1962.