

218. Julius v. Braun und Erich Rath:
Über Benzo-polymethylenverbindungen (XIII).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

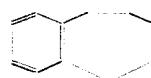
(Eingegangen am 5. April 1927.)

Wie kürzlich¹⁾ gezeigt worden ist, gelingt es leicht und mit guter Ausbeute, an den Hydrinden-Ring noch einen weiteren Sechsring und an den Tetrahydro-naphthalin-Ring einen Fünf- oder Sechsring so anzugliedern, daß tricyclische Gebilde von wabenartiger Struktur (z. B. I) resultieren, während die Angliederung eines Fünfringes an das Hydrinden sich als nicht durchführbar erweist. Da die Verteilung der Kohlenstoffatome der hydrierten Ringe auf mehrere Ebenen dieses unterschiedliche Verhalten verständlich macht, während es bei Annahme einer Lagerung in einer Ebene vollkommen unerwartet und unverständlich erscheint, so glauben wir, in diesen Beobachtungen eine ebenso kräftige Stütze der Sachse-Mohrschen Annahme der nicht-ebenen Anordnung von C-Atomen in Kohlenstoff-Ringen zu erblicken, wie in dem von Hückel gelieferten Beweis der Existenz des *cis*- und *trans*-Dekahydro-naphthalins²⁾ und der Derivate des *cis*- und *trans*-Hydrindens³⁾.

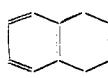
Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche, die die Bildung tricyclischer wabenartiger Gebilde mit einem Benzol-, hydriertem Fünf- und hydriertem Siebenring und mit einem Benzol-, hydriertem Sechs- und hydriertem Siebenring zum Gegenstand haben, sind von folgendem Gesichtspunkte aus in Angriff genommen worden. Legt man die Sachse-Mohrsche Hypothese der Betrachtung zugrunde, so erweist sich das Benzo-suberon-Gebilde (II) als besonders spannungslos; es ist spannungsloser gebaut als das Tetralin und das Hydrinden (III und IV). Trotzdem erfolgt seine Bildung viel weniger



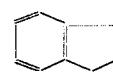
I.



II.



III.



IV.

leicht und glatt: *d*-Phenyl-*n*-valeriansäurechlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot Cl$, läßt sich, wie wir wiederholt feststellen konnten, nur zu ca. 20% unter den gleichen Bedingungen in Benzo-suberon verwandeln, unter denen bei dem γ -Phenyl-*n*-buttersäurechlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot Cl$, und Hydroziintsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO \cdot Cl$, der Ringschluß mit 70–80% Ausbeute gelingt, und beim ϵ -Phenyl-*n*-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$, ist der Widerstand gegen den Ringschluß so groß, daß mit $AlCl_3$ an Stelle des Benzo-suberans in unerwarteter und bis jetzt beispieloser Reaktion Phenylcyclopantan, $C_6H_5 \cdot CH < [CH_2]_4$, gebildet wird⁴⁾. Diese Tatsachen zeigen, daß die Sachse-Mohrsche Vorstellung, so groß auch der durch sie in die Behandlung cyclischer Verbindungen hineingetragene Fortschritt ist, noch nicht aller Schwierigkeiten Herr zu werden imstande ist, und sie lassen es vor allem wünschenswert erscheinen, nach weiteren, der Benzo-suberon-Bildung analogen Beispielen zu suchen, um festzustellen, ob überall dieselbe

¹⁾ B. 59, 1922 [1926].

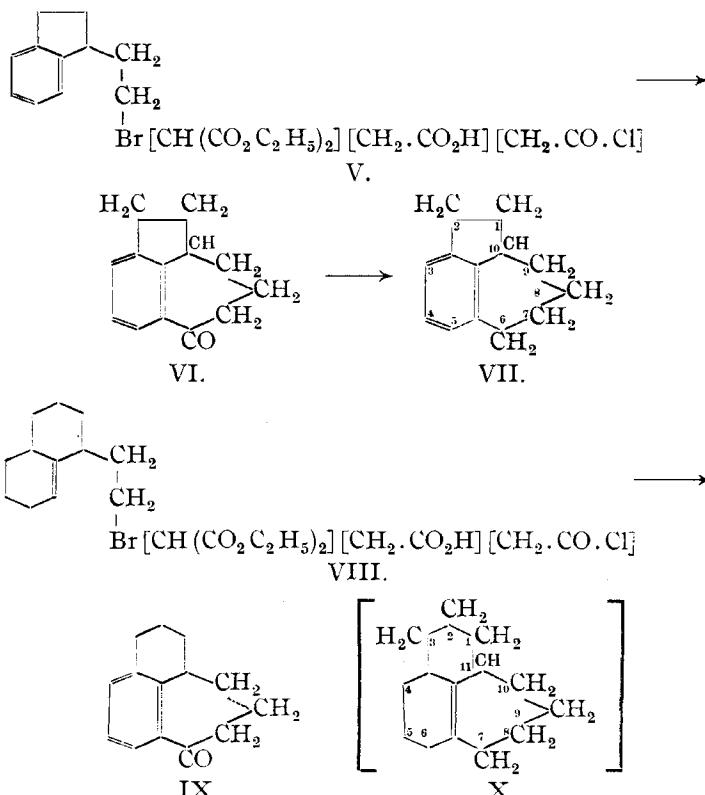
²⁾ A. 441, 1 [1925].

³⁾ A. 451, 132 [1926].

⁴⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 1267 [1912].

vom spannungstheoretischen Standpunkt aus schwer verständliche Abneigung gegen die Bildung eines dem Benzolring angegliederten Siebenringes zutage tritt.

Diese Frage ließ sich nun verhältnismäßig einfach im Gebiete unserer Verbindungen von wabenartiger Struktur beantworten. Ausgehend von dem bereits (l. c.) beschriebenen β - α' -Hydrindyl-äthylbromid (V) kann man mit Hilfe von Malonester zur γ - α' -Hydrindyl-n-buttersäure und ausgehend vom β - α' -Tetralyl-äthylbromid (VIII) zur γ - α' -Tetralyl-n-buttersäure gelangen; die Chloride beider Säuren setzen sich zwar mit Aluminiumchlorid zu den tricyclischen Ketonen VI und IX um, aber



dieser Umsatz erfolgt unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Angliederung des Sechsringes an einen schon bestehenden Fünfring mit 36% und an einen schon bestehenden Sechsring mit 45% erfolgt, mit kaum 15% bzw. 12% Ausbeute, obwohl auch hier die Untersuchung am Modell zeigt, daß die Verbindungen VI und IX einem fast spannungslosen Zustand entsprechen. Die Beobachtungen am Benzo-suberon stehen also nicht vereinzelt da, sondern finden, wenn auch in etwas gemilderter Form, ihre Analogie bei tricyclischen Verbindungen. Diese Feststellung, in Verbindung mit der wichtigen Feststellung von Hückel⁵⁾, wonach das spannungslosere *cis*-

⁵⁾ l. c.

β -Hydrindanon energie-reicher als das spannungsreichere *trans*- β -Hydrindanon ist, weisen deutlich darauf hin, daß die mit regulären Tetraeder-Modellen arbeitende Spannungs-Theorie, wenigstens im Gebiete bi- und tricyclischer Verbindungen, zur restlosen Erklärung des Beobachtungsmaterials noch nicht ausreicht und mit der Zeit wird erweitert werden müssen.

Auch in optischer Beziehung verhalten sich unsere siebengliedrigen Verbindungen abnorm: sowohl das Keton VI wie der aus ihm durch Reduktion erhältliche Kohlenwasserstoff VII brechen das Licht stärker, als man hätte erwarten sollen, und Hr. Geh. Rat v. Auwers, der unsere Befunde bestätigt fand, konnte bei dieser Gelegenheit feststellen, daß eine ganz ähnliche Exaltation wie bei VII auch beim Benzo-suberan (II) zutage tritt: den Bildungs-Eigentümlichkeiten des dem Benzol-Kern angegliederten Siebenrings treten also auch Eigentümlichkeiten optischer Art zur Seite.

Beschreibung der Versuche.

Für den Kohlenwasserstoff VII möchten wir in Anschluß an die Bezeichnung der niederen Ring-Homologen⁶⁾ die Bezeichnung Homo-tetraphthen, für den dem Keton IX zugrunde liegenden (noch nicht isolierten) Kohlenwasserstoff X den Namen Homo-hexahydro-benzaphthen vorschlagen und die Bezifferung der Kohlenstoffatome so wie dies in den Formeln zum Ausdruck gebracht ist, vornehmen.

6-Homo-tetraphthenketon (VI).

Der [β - α' -Hydrindyl-äthyl]-malonester (V) kann aus dem früher (l. c.) beschriebenen β - α' -Hydrindyl-äthylbromid (1 Mol.) und Natrium-malonester (1,2 Mol.) in alkohol. Lösung bei 3-stdg. Erwärmen mit fast 80 % Ausbeute gewonnen werden. Er siedet als schwach gefärbte Flüssigkeit unter 12 mm bei 212°.

0.2028 g Sbst.: 0.5274 g CO₂, 0.1403 g H₂O.

C₁₈H₂₄O₄. Ber. C 71.05, H 7.89. Gef. C 70.90, H 7.69.

Zur Verseifung ist recht langes Erwärmen mit alkoholisch-wäßrigem Alkali erforderlich; die [Hydrindyl-äthyl]-malonsäure fällt beim Ansäuern als ein auch nach Wochen nicht erstarrendes Öl aus und spaltet beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum fast quantitativ Kohlendioxyd ab. Die entstehende γ - α' -Hydrindyl-n-buttersäure siedet unter 11 mm unzersetzt bei 198°, krystallisiert sehr leicht und schmilzt bei 92°. Sie zeichnet sich charakteristischerweise — im Gegensatz zu der weiter unten beschriebenen ring-homologen Säure VIII — durch schwachen, an Buttersäure erinnernden Geruch aus.

0.1630 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.47, H 7.84. Gef. C 76.25, H 7.60.

Das Chlorid der Säure läßt sich glatt mit Hilfe von Thionylchlorid gewinnen und zeigt Sdp.₁₂ 172° (ber. Cl 15.9, gef. Cl 15.7). Versetzt man es bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff (etwa 10-fache Menge) mit 1 Mol. AlCl₃, so tritt schon in der Kälte eine Umsetzung unter Violettfärbung und HCl-Entwicklung ein. Man vervollständigt die Reaktion durch mehrständiges Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbade, zersetzt mit Eiswasser und treibt Wasserdampf durch, wobei sich das Produkt des intramolekularen

⁶⁾ B. 59, 1922 [1926].

Ringschlusses außerordentlich langsam verflüchtigt: bei Verarbeitung von 10 g Säurechlorid sind etwa 10 Std. notwendig. Im Rückstand bleibt eine zähe, alkali-unlösliche Masse, allem Anschein nach ein hochmolekulares Produkt der Aufeinanderwirkung mehrerer Säurechlorid-Moleküle.

Das Homo-tetraphthenketon ist flüssig, von ziemlich zäher Konsistenz, geruchlos, siedet unter 12 mm wie das Ausgangs-Säurechlorid bei 172° und war im Gegensatz zum Ring-Homologen IX nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Ausbeute betrug übereinstimmend bei mehreren Versuchen 15 % der Theorie.

0.1338 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₈H₁₄O. Ber. C 83.87, H 7.52. Gef. C 83.78, H 7.41.

d₄¹⁶ = 1.1118; n_D²⁰ = 1.5825. Mol.-Refr. Ber. für C₁₈H₁₄O¹³ 54.24, gef. 55.48.

Das Oxim krystallisiert gut aus Holzgeist und schmilzt bei 143°, das Semicarbazone zeigt den Schmp. 203° (ber. N 17.3, gef. N 17.2).

Homo-tetraphthen (VII).

Bei der Reduktion nach Clemmensen liefert das Keton mit ca. 60 % Ausbeute ein mit Wasserdampf flüchtiges, sauerstoff-freies, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch, das unter 12 mm bei 127–128° siedet und die erwartete Zusammensetzung des Homo-tetraphthens besitzt.

0.0989 g Sbst.: 0.3278 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 90.70, H 9.30. Gef. C 90.40, H 9.09.

Bei der Bestimmung der Lichtbrechung fanden wir: d₄¹⁵ = 1.0295, n_D²² = 1.5750, Mol.-Refr. Ber. für C₁₈H₁₆¹³ 54.23, gef. 55.33; während wir Hrn. Geh. Rat v. Auwers folgende Werte verdanken: d₄^{17.1} = 1.0364, n_α = 1.57362, n_{He} = 1.57928, n_β = 1.59350, n_γ = 1.60645 (ber. 17.1°).

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₈ H ₁₆ ¹³	53.90	54.23	1.10	1.80
Gef.	54.78	55.22	1.53	2.53
EM.	50.88	+0.99	+0.43	+0.73
EΣ	+0.51	+0.58	+39 %	+41 %.

Der Einfluß des Siebenringes macht sich hier also annähernd im selben Umfang wie beim Homo-tetraphthenketon bemerkbar.

7-Homo-hexahydro-benznaphthenketon (IX).

β-α'-Tetralyl-äthylbromid (VIII) setzt sich mit Natrium-malonester mit derselben Ausbeute wie das niedere Ring-Homologe um. Der [β-α'-Tetralyl-äthyl]-malonester siedet unter 13 mm bei 229°.

0.1038 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₄. Ber. C 71.70, H 8.17. Gef. C 72.04, H 8.31,

und liefert bei der auch schwierig verlaufenden Verseifung die zugehörige Malonsäure als dickes, nicht krystallisierendes Öl. Die daraus durch vorsichtiges Decarboxylieren im Vakuum in fast quantitativer Ausbeute zu fassende γ-α'-Tetralyl-n-buttersäure (VIII) krystallisiert dagegen leicht und siedet unter 12 mm unzersetzt bei 212°.

0.1277 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0905 g CO₂.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 77.06, H 7.25. Gef. C 76.70, H 7.90.

Sie ist im Gegensatz zur Hydrindyl-buttersäure ganz geruchlos und geht mit Thionylchlorid sehr glatt in das zugehörige Säurechlorid über, das unter 16 mm bei 195° destilliert (ber. Cl 15.1, gef. Cl 15.0).

Die Umsetzung des Säurechlorids mit AlCl_3 , die wir — wie in der Homotetraphthen-Reihe — in CS_2 -Lösung vornahmen, verläuft etwas träger und wird erst durch schwaches Erwärmen eingeleitet. Die äußereren Erscheinungen und die Aufarbeitung der Reaktionsmasse waren dieselben wie dort. Das mit Wasserdampf übergetriebene Homo-hexahydro-benzonaphthalenketon konnten wir nur mit einer um 12% schwankenden Ausbeute fassen. Es siedet unter 15 mm bei 182° , besitzt die Dichte (d_4^{20}) 1.1117 und erstarrt beim Reiben zu einer farblosen Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 63° schmilzt.

0.1424 g Sbst.: 0.4369 g CO_2 , 0.1040 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 84.00, H 8.00. Gef. C 83.70, H 8.11.

Das Oxim (ber. N 6.5, gef. N 6.6) krystallisiert aus Holzgeist in bei 162° schmelzenden Blättchen; das Semicarbazone (ber. N 16.3, gef. N 16.6) zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 221° .

219. Günther Balz und Günther Schiemann: Über aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung.

(Eingegangen am 6. April 1927.)

Die Darstellung aromatischer Fluorderivate nach dem von O. Wallach¹⁾ angegebenen Verfahren durch Zersetzung von Diazoniumpiperididen mit Flußsäure besitzt einige Nachteile. Abgesehen davon, daß man mit dem kostspieligen Piperidin und mit konz. Flußsäure arbeiten muß, kann man nur geringe Mengen Piperidid auf einmal zersetzen und erhält dabei im besten Falle eine Ausbeute von 50%. Auch das von verschiedenen Seiten²⁾ vorgeschlagene Verkochen von Diazoniumsalzen in flußsaurer Lösung liefert keine besseren Ausbeuten.

Wir haben nun gefunden, daß die von E. Wilke-Dörflurt und G. Balz³⁾ gefundenen Diazoniumborfluoride sich beim Erwärmen, entgegen der früheren Vermutung, glatt und ruhig zersetzen unter Bildung der entsprechenden Arylfluorverbindungen, wobei Stickstoff und Bor trifluorid als Gase entweichen. Die Reaktion verläuft nach dem Schema: $\text{Ar.N}_2\cdot[\text{BF}_4] \rightarrow \text{ArF} + \text{N}_2 + \text{BF}_3$, und zwar im Gegensatz zu den oben genannten Verfahren ohne jede Nebenreaktion. Man kann daher auf diesem Wege jede diazotierbare Aminogruppe bequem durch Fluor ersetzen.

Vom valenzchemischen Standpunkt aus ist bemerkenswert, daß mit dem durch die Eliminierung der Diazoniumgruppe bedingten Verschwinden der ionogenen Bindung der sonst sehr stabile $[\text{BF}_4]'$ -Komplex glatt zerfällt. Die hierzu nötige Trennungsarbeit⁴⁾ ist wahrscheinlich der Grund für die

¹⁾ A. 235, 233 [1886]; O. Wallach und Fr. Heusler, A. 243, 219 [1888].

²⁾ M. Holleman, A. 24, 28 [1837]; A. F. Holleman und Beekman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 232; O. Wallach, A. 235, 260 [1866]; Valentiner und Schwartz, Dtsch. Reichs-Pat. 96153, C. 1898, I 1224; s. auch Ztschr. angew. Chem. 12, 1158 [1899]; Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27, 120; C. 1908, I 1064.

³⁾ B. 60, 115 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 37, 712 [1924].

⁴⁾ J. H. de Boer und J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 130 [1927], berechnen die Wärmetönung der Reaktion $(\text{BF}_3)\text{Gas} + (\text{F}')\text{Gas} \rightarrow (\text{BF}_4')\text{Gas}$ zu rund 70 Cal.