

86. Gunther Lock und Rolf Schneider: Acenaphthyl-essigsäure-(5)

[Aus Unterach am Attersee, Oberösterreich]

(Eingegangen am 8. Februar 1955)

Acenaphthyl-essigsäure-(5) kann sehr glatt aus Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5) nach einem vereinfachten Wolff-Kishner-Verfahren erhalten werden. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Überführbarkeit in Acenaphth-aldehyd-(5) bzw. 5-Methyl-acenaphthen.

Die für Synthesen polycyclischer Ringsysteme geeignete Acenaphthyl-essigsäure-(5) ist bisher nach zwei Verfahren hergestellt worden. A. Wolfram, L. Schornig und E. Hausdorfer¹⁾ haben sie aus Acenaphthen durch 60stdg. Erhitzen mit Chloressigsäure auf 175° erhalten; sie geben die Schmp. 174–175° bzw. 187° an. Dieses Verfahren ist von H. J. Richter²⁾ durch Anwendung von Katalysatoren (Eisenoxyd, Kaliumbromid)³⁾ verkürzt worden, doch beträgt die Ausbeute an nicht ganz reiner Säure (Schmp. 176–179°) nur etwa 20%. Der Schmp. der reinen Säure ist mit 179,5–181° angegeben worden.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Anwendung der Willgerodt-Kindler-Reaktion⁴⁾ auf 5-Acetyl-acenaphthen durch A. G. Anderson und R. H. Wade⁵⁾, wobei eine 48-proz. Ausbeute an roher Acenaphthyl-essigsäure-(5) erhalten worden ist, die nur mühsam gereinigt werden kann.

Wir haben Acenaphthyl-essigsäure-(5) aus Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5), deren Ester aus Acenaphthen und Oxalesterchlorid leicht erhalten werden kann, nach einem vereinfachten Wolff-Kishner Verfahren⁶⁾ hergestellt und fanden den Schmp. 180–181°.

Bei der analogen Umsetzung von Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5)-äthylester werden als Reaktionsprodukt farblose stickstoffhaltige Kristalle erhalten, die ammoniakalische Silbernitratlösung reduzieren. Sie erweisen sich als Acenaphthyl-essigsäure-(5)-hydrazid; durch Erwärmen mit Salzsäure gehen sie in Acenaphthyl-essigsäure-(5) über.

Die Stellung der Essigsäuregruppe in unserer Acenaphthyl-essigsäure ergibt sich aus dem Abbau der Ketocarbonsäure durch Erhitzen mit Anilin und folgender Hydrolyse⁷⁾ zu dem bekannten Acenaphth-aldehyd-(5), der leicht in 5-Methyl-acenaphthen⁸⁾ umgewandelt werden kann. Acenaphthyl-essigsäure-(5) geht durch thermische Decarboxylierung ihres Bariumsalzes ebenfalls in 5-Methyl-acenaphthen über.

Ein weiterer Weg zur Herstellung von Acenaphthyl-essigsäure-(5) aus Acenaphthen über Chlormethyl-acenaphthen ist nicht gangbar. Acenaphthen, das sich sonst wie ein alkyliertes Naphthalin (*peri*-Dimethylen-naphthalin) verhält, kann trotz vielfacher Abwandlung der Bedingungen nicht in ein Chlormethyl-Derivat übergeführt werden; entweder bleibt der Kohlenwasserstoff unangegriffen, oder es werden nur harzige Produkte erhalten.

¹⁾ I. G. Farbenind. AG., Dtsch. Reichs-Pat. 562391 [1929] (C. 1933 I, 849); Franz. Pat. 688964 (C. 1931 I, 2677). ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2774 [1953].

³⁾ Y. Ogata u. J. Ishiguro, J. Amer. chem. Soc. 72, 4302 [1950].

⁴⁾ K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 431, 193, 222 [1927].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 2274 [1952].

⁶⁾ G. Lock, Chemie 58, 79 [1945]; Österr. Chemiker-Ztg. 50, 1 [1949]; 51, 77 [1950]; Mh. Chem. 85, 802 [1954].

⁷⁾ L. Bouveault, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 122, 1543 [1896].

⁸⁾ L. F. Fieser u. J. E. Jones, J. Amer. chem. Soc. 64, 1666 [1942].

Beschreibung der Versuche

Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5)-äthylester: 40 g Oxalsäure-äthylesterchlorid wurden unter Kühlung und Rühren in eine Lösung von 60 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Nitrobenzol eingetragen, allmählich mit 40 g gepulvertem Acenaphthen versetzt und 4 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösungen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Vakuumdestillation des Ätherrückstandes wurde Nitrobenzol zurückgewonnen; bei 0.005 Torr in einem Luftbad von 160–190° destillierten 62 g erstarrendes gelbes Destillat (Schmp. 74–75°; 94% d. Th.), das nach Kristallisation aus Alkohol bei 80.5° schmolz.

$C_{16}H_{14}O_3$ (254.3) Ber. C 75.50 H 5.55 Gef. C 75.89 H 5.51

Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5): 9.5 g des Äthylesters wurden mit alkohol. Natronlauge (1.6 g NaOH, 50 ccm Äthanol und 50 ccm Wasser) $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Verdünnen mit Wasser, Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen gab einen Ätherrückstand, der nach Kristallisation aus Benzol 7.1 g gelbe Kristalle vom Schmp. 104–105° (84% d. Th.) lieferte.

$C_{14}H_{10}O_3$ (226.2) Gef. Mol.-Gew. 225.3 (Titration)

Acenaphthyl-essigsäure-(5)-hydrazid: 1 g Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5)-äthylester wurde mit 4 ccm Hydrazinhydrat kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt, erkalten gelassen, mit 10 g Kaliumhydroxyd versetzt und auf 160–180° erwärmt. Durch Lösen in Wasser, Filtration und Kristallisation aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 204° erhalten.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.3) Ber. N 12.39 Gef. N 12.67

Acenaphthyl-essigsäure-(5): 9.5 g Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5)-äthylester wurden wie oben hydrolysiert und die als Ätherrückstand erhaltene trockene, rohe Glyoxylsäure mit 9 ccm Hydrazinhydrat versetzt und einige Minuten aufgeköcht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde mit 9 g zerkleinertem Kaliumhydroxyd versetzt und bei 150° und später 200° Stickstoff abgespalten. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, angesäuert, die gefällte Säure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verd. Essigsäure umkristallisiert: 7 g (87% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 180–181°.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.17 H 5.7 Gef. C 78.9 H 5.84

Acenaphth-aldehyd-(5): 1.13 g Acenaphthyl-glyoxylsäure-(5) wurden mit 0.5 g Anilin 2 Stdn. im Ölbad auf 140–150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 25-proz. Schwefelsäure gekocht, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand ergab nach Destillation im Kugelrohr bei 0.01 Torr (Badtemp. 90–100°) 0.45 g Acenaphth-aldehyd-(5) vom Schmp. 107–108°.

5-Methyl-acenaphthen: a) 0.3 g 5-Acenaphth-aldehyd wurden mit 1 ccm Hydrazinhydrat und 1 ccm Methanol kurz aufgeköcht, etwas abkühlen gelassen, mit 5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd versetzt und im Ölbad auf 150° erhitzt. Durch Auflösen in Wasser, Ausäthern und Abdampfen wurde ein kristallisierender Rückstand erhalten, der nach Umkristallisation aus Methanol 5-Methyl-acenaphthen vom Schmp. 97°⁸) ergab.

Pikrat: Molekulare Mengen 5-Methyl-acenaphthen und Pikrinsäure, beide in alkoholischer Lösung, lieferten rote Nadeln vom Schmp. 163°⁸).

b) 2 g Acenaphthyl-essigsäure-(5) wurden mit 2 g krist. Bariumhydroxyd und 10 ccm Wasser versetzt und zur Trockne verdampft. Das Bariumsalz wurde im Kugelrohr i. Vak. auf 250–300° erhitzt, wobei 0.4 g 5-Methyl-acenaphthen (Schmp. und Misch-Schmp. 96–97° (aus Alkohol); Schmp. des Pikrates: 163°) übergingen.