

199. Heinz Dannenberg und Aziz-Ur Rahman*): Zur Darstellung von 4.5-Benzindan und 1-Methyl-4.5-benzindan

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

(Eingegangen am 4. Juni 1955)

Die Darstellung von 4.5-Benzindan und 1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R=H bzw. CH₃) aus 1-[β -Naphthoyl]-2-chlor-äthan (I) wird beschrieben. Dieses Keton entsteht als Hauptprodukt bei der Friedel-Crafts-Reaktion von Naphthalin und β -Chlor-propionsäurechlorid in Nitrobenzol-Lösung neben dem α -Isomeren, das als α -Naphthyl-vinyl-keton (VII) gefaßt und in 4.5-Benzindanon-(3) (VIII) umgewandelt wurde. Auf analogem Wege wurde aus Acenaphthen 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) dargestellt, dessen Konstitution durch Überführung in 4.5-Cyclopenteno-acenaphthen bewiesen wurde. — Die für Benzolderivate und einige kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe gefundenen Beziehungen zwischen Substitutionstyp und Frequenz der γ -Schwingungen wurden für die untersuchten 4.5-Benzindan-Verbindungen bestätigt.

Für das zuerst aus Steinkohlenteer isolierte¹⁾ 4.5-Benzindan (IV, R=H) sind verschiedene Synthesen beschrieben worden²⁻⁸⁾, von denen diejenige, bei welcher 4.5-Benzindanon-(3) (VIII) als Zwischenprodukt^{3, 4, 6, 7)} auftritt, besondere Beachtung verdient, da dieses Keton nach verschiedenen Methoden dargestellt werden kann^{3, 7, 9-11)}.

Ein anderer Weg besteht in der Reduktion von 4.5-Benzindanons-(1) (III)⁶⁾. Aus diesem Keton sollte auch das 1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R=CH₃), welches bisher nur durch Clemmensen-Reduktion des 1-Methyl-4.5-benzindanons-(3)¹²⁾ erhalten worden ist⁵⁾, zugänglich sein.

Für die Darstellung des 4.5-Benzindanons-(1) (III) sind bisher 2 Methoden bekannt: 1. die Cyclisierung von β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure^{13, 3)}; hierbei entsteht es aber nur als Nebenprodukt, während hauptsächlich Ringschluß zur *peri*-Stellung unter Bildung von Perinaphthanon-(7)¹⁴⁾ erfolgt, und zwar sowohl in wasserfreier Flußsäure¹³⁾ (s. a.¹⁵⁾)

*) Dissertat. A. Rahman, Tübingen 1955.

1) O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1382 [1932].

2) G. A. R. Kon, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1081.

3) J. W. Cook u. C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1098.

4) K. Alder u. O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **576**, 182 [1952].

5) G. Baddeley u. A. G. Pendleton, J. chem. Soc. [London] **1952**, 807.

6) G. Baddeley, G. Holt, S. M. Makar u. M. G. Iverson, J. chem. Soc. [London], **1952**, 3605.

7) W. H. Linnel, D. W. Mathieson u. D. T. Modi, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3257.

8) F. Winternitz, M. Mousseron u. G. Rouzier, Bull. Soc. chim. France **1954**, 316.

9) a) F. Mayer u. A. Sieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1835 [1922]; b) F. Mayer u. Ph. Müller, ebenda **60**, 2278 [1927].

10) P. Lambert u. R. H. Martin, Bull. Soc. chim. Belgique **61**, 132 [1952].

11) M. F. Ansell u. D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2874.

12) A. Banchetti, Gazz. chim. ital. **69**, 809 [1939]; s. dazu P. Pfeiffer, W. Jennings u. H. Stöcker, Liebigs Ann. Chem. **563**, 73 [1949]; das von Mayer und Müller, l. c.^{9b)}, beschriebene Keton dieser Konstitution ist das 3-Methyl-4.5-benzindanon-(1).

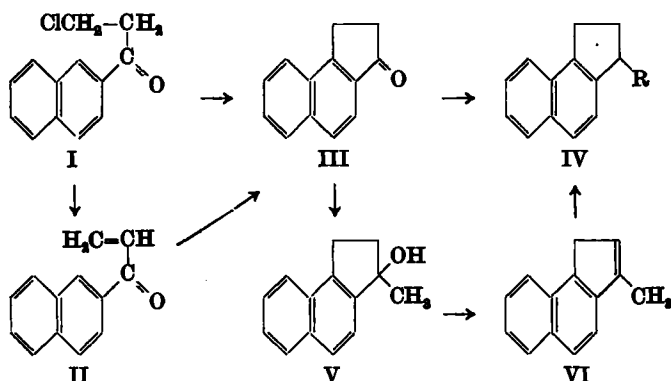
13) L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2335 [1940].

14) Zur Nomenklatur des Perinaphthans s. L. F. Fieser u. E. B. Herschberg, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1659 [1938].

15) M. F. Ansell, J. chem. Soc. [London] **1954**, 575; M. F. Ansell u. A. M. Berman, ebenda **1954**, 1792.

als auch bei Durchführung der Reaktion nach Friedel-Crafts^{18,16-19}), 2. die Decarboxylierung von 4.5-Benzindanon-(1)-carbonsäure-(3)^{6,10,20}), die bei der Kondensation von Naphthalin mit Maleinsäure-anhydrid erhalten wird^{4, 6, 10, 20}.

Als gute Methode zur Darstellung des 4.5-Benzindanons-(1) (III) erwies sich nun auch die Cyclisierung von 1-[β -Naphthoyl]-2-chlor-äthan²¹) (I) mit Schwefelsäure (Ausb. 54 %). I entsteht zu 48 % d.Th. bei der Acylierung



von Naphthalin mit β -Chlor-propionsäurechlorid in Nitrobenzol-Lösung nach Friedel-Crafts; daneben bildet sich auch noch das α -Isomere (1-[α -Naphthoyl]-2-chlor-äthan)²²), welches erst nach Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Kollidin aus dem vom β -Isomeren I weitgehend befreiten Reaktionsprodukt als α -Naphthyl-vinyl-keton (VII) (Ausb. 15 %) gefaßt werden konnte. In geringer Menge wurde dabei auch noch etwas β -Naphthyl-vinyl-keton²¹) (II) erhalten.

Die beiden Vinyl-ketone wurden durch fraktionierte Destillation getrennt; dabei läßt sich das α -Naphthyl-vinyl-keton vom Sdp.₂ 128–130° glatt abtrennen, während das verbleibende β -Naphthyl-vinyl-keton, welches einen höheren Siedepunkt hat, bei 2 Torr noch vor Erreichen des Siedepunktes weitgehend polymerisiert. β -Naphthyl-vinyl-keton läßt sich nur erhalten, wenn die Destillation i. Hochvak. weitergeführt wird; es siedet bei 146–148°/0.2 Torr.

Die Behandlung von β -Naphthyl-vinyl-keton (II) mit Schwefelsäure führt auch zum 4.5-Benzindanon-(1) (III), aber die Ausbeute ist mit 10 % sehr viel

¹⁶) J. von Braun, G. Manz u. E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. **468**, 277 [1929].

¹⁷) J. W. Cook u. C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1934**, 365.

¹⁸) G. Darzens u. A. Levy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **201**, 902 [1935]; C. **1936** I, 1421.

¹⁹) Beim Ringschluß der β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure nach Friedel-Crafts entsteht neben Perinaphthanon-(7) auch stets noch mehr oder weniger Perinaphthenon-(7).

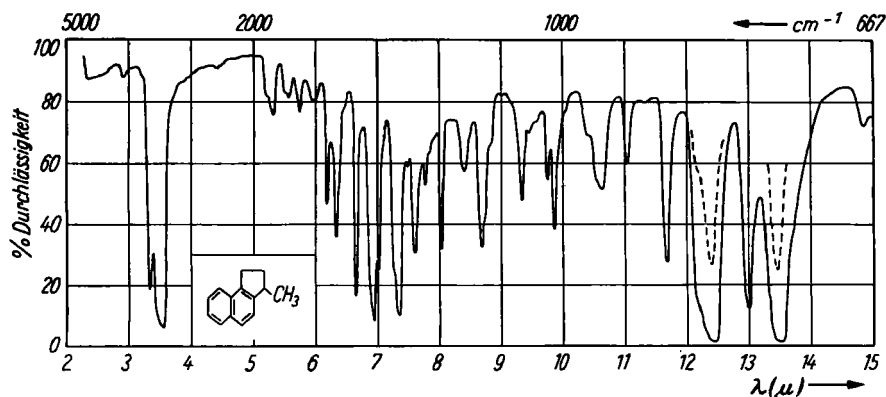
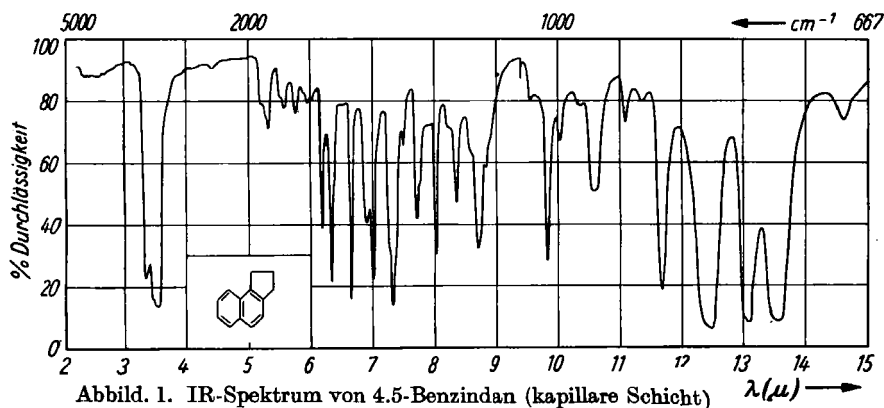
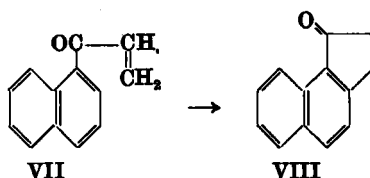
²⁰) Dtsch. Reichs-Pat. 554879; C. **1932** II, 2238.

²¹) Die Zuordnung zum α -Keto- bzw. β -Keto-Naphthalin-Typ läßt sich durch die Unterschiede in den UV-Spektren dieser beiden Typen leicht treffen. Vergl. dazu H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **593**, 232 [1955].

²²) Mayer und Müller (l. c.²⁰)) haben bei der Umsetzung von Naphthalin mit β -Chlor-propionsäurechlorid nach Friedel-Crafts in Schwefelkohlenstoff-Lösung ein Öl erhalten, welches zur Hauptmenge aus 1-[α -Naphthoyl]-2-chlor-äthan bestand, denn es lieferte bei der Cyclisierung mit Schwefelsäure zu 63 % 4.5-Benzindanon-(3).

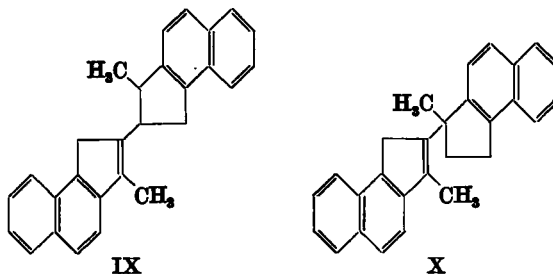
schlechter als bei der Cyclisierung des entspr. Chlorketons I. Im Gegensatz dazu entsteht aus dem α -Naphthyl-vinyl-keton (VII) unter der Einwirkung von Schwefelsäure das 4.5-Benzindanon-(3) (VIII) (vergl. auch²³⁾) in einer Ausbeute von 40 %²³⁾.

Aus 4.5-Benzindanon-(1) (III) läßt sich einerseits durch Clemmensen-Reduktion zu 83 % 4.5-Benzindan¹⁻⁸⁾ (IV, R = H) (IR-Spektrum s. Abbild. 1; das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum⁸⁾ überein) und andererseits durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard (V), Wasserabspaltung (VI) und Hydrierung 1-Methyl-4.5-benzindan⁵⁾ (IV, R = CH₃) (IR-Spektrum Abbild. 2) in einer Ausbeute von 70 % darstellen.

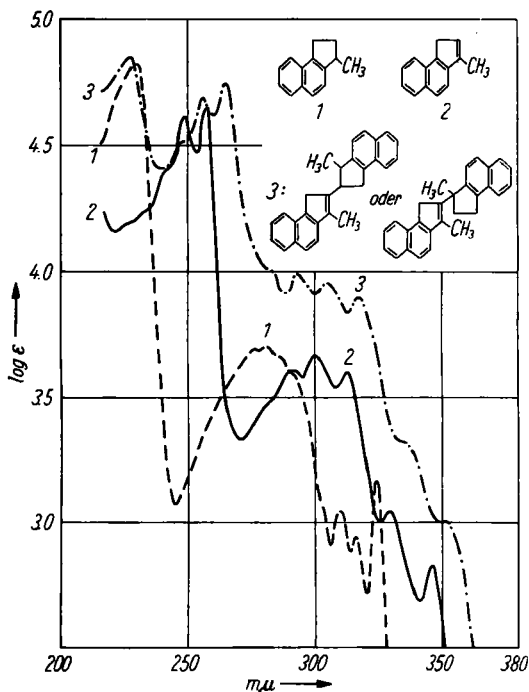


²³⁾ Es entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß bei der Cyclisierung von β -[Naphthyl-(1)]-propionsäuren bevorzugt die *peri*-Ketone gebildet werden (vergl. l. c.^{3,4,9, 12-16}), während bei der Cycli-alkylierung von Naphthyl-(1)-ketonen 4.5-Benzindanone entstehen; vergl. L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. 61, 1272 [1939], und l. c. 6, 10, 20, 22).

Wird bei der Abspaltung von Wasser aus 1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V) mit Phosphoroxychlorid in Pyridin-Lösung Phosphoroxychlorid in großem Überschuß gegenüber Pyridin verwendet, so entsteht als Reaktionsprodukt nicht Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzindan (VI), sondern ein Dimeres dieser Verbindung: IX oder X. In seinem UV-Spektrum sind die Maxima der beiden isolierten



Systeme 1-Methyl-4.5-benzindan und Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzindan (bei letzterem unter Berücksichtigung der zusätzlichen Substitution an der Doppelbindung im Fünfring) deutlich zu erkennen (s. Abbild. 3).



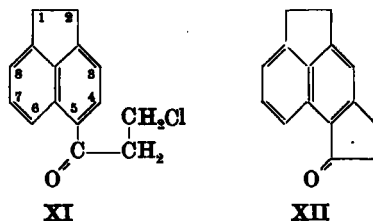
Abbild. 3. UV-Spektren von 1-Methyl-4.5-benzindan (1), Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzindan (2) sowie des Dimeren der letzteren Verbindung (3) (in Äthanol)

R. T. Hart und R. F. Tebbe²⁴⁾ haben verschiedene Indanone und Benzindanone in teilweise sehr guter Ausbeute aus Benzol- bzw. Naphthalin-Kohlenwasserstoffen mit β -Chlor-propionsäurechlorid oder Crotonsäurechlorid dargestellt, indem Acylierung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung und anschließend nach Abdestillation des Lösungsmittels ohne Isolierung des Zwischenproduktes Cycli-alkylierung mit Schwefelsäure durchgeführt wurde. Bei der analogen Umsetzung von Naphthalin mit Crotonsäurechlorid konnte von uns aber 1-Methyl-4.5-benzindanon-(3)¹²⁾ nur in so geringer Menge isoliert werden, daß dieser Reaktion keine präparative Bedeutung zukommt. Die Reduktion dieses Ketons nach Clemmensen lieferte, wie bereits beschrieben⁵⁾, 1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R = CH₃).

Acylierung und Cycli-alkylierung mit β -Chlor-propionsäurechlorid ohne Isolierung des Zwischenproduktes ist von

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3286 [1950].

Hart und Tebbe²⁴⁾ auch für das Acenaphthen beschrieben worden, wobei 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) (vergl. auch²⁰⁾) erhalten wurde, dessen Konstitution aber nicht bewiesen wurde. Wird bei der Umsetzung von Acenaphthen mit β -Chlor-propionsäurechlorid in Nitrobenzol-Lösung nach Friedel-Crafts das Reaktionsprodukt aufgearbeitet, so lassen sich zwei stellungsisomere chlorhaltige Ketone von den Schmp. 81° bzw. 136° isolieren. Das Keton vom Schmp. 81° hat ein UV-Spektrum vom α -Ketonaphthalin-Typ, kann also nur 5-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton (XI) sein, womit übereinstimmt, daß es durch Schwefelsäure direkt oder nach Chlorwasserstoff-Abspaltung mittels Kollidins 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) (identisch mit dem Produkt von Hart und Tebbe, s. o.) liefert, dessen Clemmensen-Reduktion 4.5-Cyclopenteno-acenaphthen²⁵⁾ ergibt. Das Chlorketon vom Schmp. 136° weist ein UV-Spektrum vom β -Ketonaphthalin-Typ auf und dürfte nach den Gesetz-



mäßigkeiten bei der Acylierung von Acenaphthen²⁶⁾ 3-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton sein. Mit dieser Formulierung stimmt auch überein, daß das IR-Spektrum dieser Verbindung zwei intensive γ -Schwingungsbanden²⁸⁾ bei 12.97 und 12.08 μ zeigt, die in dem für 1.2.3-trisubstituierte bzw. 1.2.3.4-tetrasubstituierte Benzolringe charakteristischen Gebiet liegen (s. auch die Tafel²⁷⁾ S. 1410).

Substitutionstyp und γ -Schwingungen²⁸⁾: Die in den IR-Spektren von Benzolderivaten²⁹⁾ aufgefundenen Beziehungen zwischen Substitutions-

²⁵⁾ H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Z. Naturforsch. 8b, 165 [1953].

²⁶⁾ L. F. Fieser u. M. A. Peters, J. Amer. chem. Soc. 54, 4347 [1932]; L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, ebenda 61, 1272 [1939].

²⁷⁾ Das stellungsisomere 4-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton, welches auch ein UV-Spektrum vom β -Ketonaphthalin-Typ aufweisen muß, besitzt außer einem 1.2.3-trisubstituierten noch einen 1.2.3.5-tetrasubstituierten Benzolring. Benzolverbindungen dieses Typs zeigen, wie bisher bekannt, eine γ -Schwingungsbande zwischen 11.30 und 11.52 μ : American Petroleum Institute Research Project 44 – Katalog, Spectren No. 925–927; R. E. Richards u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1947, 1260; H. W. Thompson, E. E. Vago, M. C. Corfield u. S. F. D. Orr, J. chem. Soc. [London] 1950, 214. Das Chlorketon vom Schmp. 136° hat in diesem Gebiet keine intensive Bande.

²⁸⁾ γ -Schwingungen sind Normalschwingungen, bei denen sämtliche noch an einem Benzolring stehende Wasserstoffatome in einer Phase senkrecht zur Ebene des Benzolrings schwingen.

²⁹⁾ Vergl. z.B. die an substituierten Benzolen durchgeführten Untersuchungen von D. H. Whiffen u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1945, 268. Weitere Literaturangaben bei H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, l.c.³¹⁾.

γ -Schwingungen und Substitutionstyp^{a)}

Verbindung	pentasubst. μ	1.2.3.4- tetrasubst. μ	1.2.3- trisubst. μ	1.2-disubst. μ
substituierte Benzolverbindungen ³¹⁾	11.43–11.53	12.32–12.44	12.80–13.15	13.02–13.55
1.2-Benzanthracene ³⁰⁾	—	12.35–12.50	—	um 13.33
1.2-Cyclopenteno-phenanthrene ³¹⁾	11.42–11.62	12.06–12.34	13.21–13.27 (12.63–12.73)	13.13–13.50
4.5-Benzindanon-(1) (III)	—	12.43	—	13.14 (13.26)
4.5-Benzindanon-(3) (VIII) ...	—	12.00	—	12.99
1-Methyl-4.5-benzindanon-(3) .	—	12.13	—	13.16
5-Acenaphthyl- β -chloräthylketon (XI)	—	11.88	12.83	—
3-Acenaphthyl- β -chloräthylketon	—	12.08	12.97	—
3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII)	11.70 ^{c)}	—	12.74	—
4.5-Benzindan (IV, R = H) ^{d)} .	—	12.42	—	13.10 u. 13.57
1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R = CH ₃) ^{d)}	—	12.40	—	13.43
1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V)	—	12.23	—	13.48
Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden (VI)	—	12.29	—	13.56
Verbindung IX oder X	—	12.33 u. 12.39	—	13.23 u. 13.33
4.5-Cyclopenteno-acenaphthen .	11.61	—	13.02	—
γ -Oxo- γ -[4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure ^{b)}	11.53	—	—	13.18
γ -Oxo- γ -[1-methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure ^{b)} ..	11.38	—	—	13.20
γ -[4.5-Benzindanyl-(6)]-buttersäure ^{b)}	11.38 (11.97 ?)	—	—	13.10 u. 13.52
γ -[1-Methyl-4.5-benzindanyl-(6)]-buttersäure ^{b)}	11.37	—	—	13.26
1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren ^{b)}	—	—	—	13.20
1-Oxo-3'-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren ^{b)}	—	—	—	13.14
3'-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-cyclopenteno-phenanthren ^{b)}	—	—	—	13.37

a) Die Aufnahme der Spektren der Benzindan- und Acenaphthen-Verbindungen erfolgte, wenn nicht anders angegeben, in fester Form, gepreßt in KBr s. Fußnote ³²⁾.

b) Die Darstellung dieser Verbindung ist in vorstehender Arbeit (A. Butenandt, H. Dannenberg u. A. Rahman, Chem. Ber. 88, 1395 [1955]) beschrieben.

c) Die Intensität dieser Bande ist im Vergleich zur Intensität dieser Bande bei anderen Verbindungen mit diesem Substitutionstyp sehr groß.

d) in kapillarer Schicht.

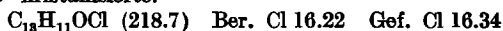
typ und Frequenz der γ -Schwingungen besitzen auch Gültigkeit für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe vom Typ des 1.2-Benzanthracens³⁰⁾ und des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens³¹⁾, in denen Benzolringe von verschiedenem Substitutionstyp anneliert sind. Bei Naphthalin-Verbindungen werden diese Beziehungen dagegen häufig nicht gefunden. Im Gegensatz dazu zeigen die im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Verbindungen des 4.5-Benzindans und des Acenaphthens eine gute Übereinstimmung zwischen Substitutionstyp der einzelnen kondensierten Benzolringe und Frequenz der γ -Schwingungen. In der Tafel sind die Wellenlängen der γ -Schwingungsbanden, nach dem Substitutionstyp geordnet, wiedergegeben und verglichen mit den Werten für die entsprechenden Substitutionstypen bei Benzolderivaten, beim 1.2-Benzanthracen und beim 1.2-Cyclopenteno-phenanthren. Die Variationsbreite der Werte ist bei den untersuchten Verbindungen ziemlich groß; die Werte liegen aber alle in dem Bereich oder in der unmittelbaren Nähe des Bereiches, der für den jeweiligen Substitutionstyp bei den Benzolverbindungen oder bei den bisher untersuchten kondensierten Aromaten gefunden worden ist.

Hrn. Prof. A. Butenandt danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit. Hrn. Dr. E. Bickert sind wir für die Diskussion der IR-Spektren, Frl. J. Köhler für die Aufnahme der IR-Spektren und Hrn. Dipl.-Chem. R. Beckmann und Frl. G. Schild für die Aufnahme der UV-Spektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren erfolgte mit dem selbstregistrierenden IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21. Zur Aufnahme von IR-Spektren von Verbindungen in festem Zustand, gepreßt in KBr (vergl. l. c.³²⁾). Die Mikroanalysen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach (Oberfranken), ausgeführt.

Umsetzung von Naphthalin mit β -Chlor-propionsäurechlorid: Zu einer abgekühlten Lösung von 25.6 g (0.2 Mol) Naphthalin und 27.8 g (21.4 ccm; 0.22 Mol) β -Chlor-propionsäurechlorid in 60 ccm Nitrobenzol wurde in kleinen Anteilen über 30 Min. hinweg eine Lösung von 32.0 g (0.24 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 90 ccm Nitrobenzol bei -5° bis -10° unter Rühren gegeben. Nach 4 Stdn. ließ man das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die sich bei der Zersetzung mit Eis-Salzsäure dunkelgrün färbte. Die grüne Nitrobenzol-Lösung wurde sorgfältig abgetrennt und neutral gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden mit Benzol extrahiert; die gut gewaschene Benzol-Lösung mit der Nitrobenzol-Lösung des Reaktionsproduktes vereint. Durch Wasserdampfdestillation wurde das Benzol ganz und das Nitrobenzol zum größten Teil entfernt. Beim Abkühlen setzte sich ein hellbrauner, kristalliner Niederschlag ab; dieser wurde mit Äther aufgenommen. Die äther. Lösungen wurden wiederum gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, dann wurde der Äther bei etwas vermindertem Druck abdestilliert, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen durfte. Der kristalline, schwach gelb gefärbte Rückstand wurde mit wenig Cyclohexan verrieben, abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet: Ausb. 21 g (48% d. Th.) 1-[β -Naphthoyl]-2-chlor-äthan (I), das nach Umlösen aus Cyclohexan in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. $82-83^\circ$ kristallisierte.



³⁰⁾ S. F. D. Orr u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1950, 218.

³¹⁾ H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

³²⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; U. Schiedt, ebenda 8b, 66 [1953].

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 247.5 m μ (4.68); 284 m μ (3.98); 333 m μ (3.25) und 342.5 m μ (3.25).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{V(CO)} = 5.98 \mu$ (1672 cm⁻¹).

Das Cyclohexanfiltrat ergab als Rückstand 18.6 g (42% d. Th.) eines braunen, teilweise kristallinen Öles, das ca. 30 Min. mit einem geringen Überschuß an Kollidin zur Abspaltung von HCl unter Rückfluß gekocht wurde. Nach dem Abkühlen wurde vom gebildeten Kollidin-hydrochlorid (11.3 g) abfiltriert. Die vom Kollidin-hydrochlorid befreite Kollidin-Lösung wurde zu einem Gemisch von Eis und überschüssiger verd. Schwefelsäure gegeben, dann wurde mit Äther mehrmals extrahiert. Diese Extrakte wurden zuerst mit verd. Schwefelsäure, dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Aus dem Rückstand wurde durch Destillation 153–155°/5 Torr 5.2 g α -Naphthyl-vinyl-keton (VII) als dickflüssiges Öl erhalten, das, nochmals destilliert, bei 128–130°/2 Torr siedete.

C₁₃H₁₀O (182.2) Ber. C 85.70 H 5.50 Gef. C 85.18 H 5.66

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{V(CO)} = 6.00 \mu$ (1660 cm⁻¹).

Weitere Destillation des ölig braunen Rückstandes der ersten Destillation i. Hochvak. führte zu einer kleinen Menge β -Naphthyl-vinyl-keton (II) (Sdp._{0.2} 146–149°). Der größte Teil ließ sich nicht destillieren (Polymerisation).

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 247.5 m μ (4.46); 283 m μ (3.86) und 293 m μ (3.83); 330 m μ (3.27).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{V(CO)} = 6.05 \mu$ (1652 cm⁻¹).

4.5-Benzindanon-(1) (III)

a) Aus 1-[β -Naphthoyl]-2-chlor-äthan (I): 1-[β -Naphthoyl]-2-chlor-äthan (1.5 g), mit 30 ccm reiner konz. Schwefelsäure versetzt, ergab eine orangefarbene Lösung. Diese wurde unter zeitweiligem Umschütteln etwa 30–40 Min. auf dem Wasserbad erhitzt; dabei vertiefte sich die Farbe der Lösung allmählich nach Braun. Die erkaltete grün fluoreszierende Lösung wurde auf etwa 250 g Eis gegossen, gut umgerührt und stehen gelassen. Es setzte sich ein hellgelber kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 0.7 g (54% d. Th.) 4.5-Benzindanon-(1) (III).

Das reinste Präparat kristallisierte nach Umlösen aus verd. Äthanol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 119–120° (Literatur s. theoret. Teil).

C₁₃H₁₀O (182.2) Ber. C 85.70 H 5.50 Gef. C 85.76 H 5.66

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 244 (4.68) und 251 m μ (4.80); 274 (3.93), 284 (4.00) und 294 m μ (3.78); 330 (3.46) und 344 m μ (3.52).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{V(CO)} = 5.94 \mu$ (1683 cm⁻¹) (s. auch die Tafel).

Bei manchen Versuchen erhielt man beim Gießen der Säurelösung auf Eis eine dunkelbraune, zähe Masse. Zugabe von festem Natriumcarbonat zur Neutralisation der überschüss. Säure führte auch hier zur Kristallisation. Andererseits konnte das cyclische Keton auch durch Extraktion mit Benzol isoliert werden.

b) Aus β -Naphthyl-vinyl-keton (II): 1 g β -Naphthyl-vinyl-keton (II) wurde wie oben mit 25 ccm reiner konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhielt nach der Aufarbeitung 0.7 g eines hellbraunen Pulvers, das unterhalb von 100° schmolz. Umlösen des Produktes aus Alkohol (Behandlung mit Tierkohle) ergab 0.5 g einer Fraktion, die bei 90–96° schmolz; nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man 150 mg 4.5-Benzindanon-(1), Schmp. 117–118°.

4.5-Benzindanon (IV, R = H): 14.0 g 4.5-Benzindanon-(1) (III) ergaben, nach Clemmensen reduziert, 11.6 g (90% d. Th.) eines dickflüssigen hellbraunen Öles. Dies wurde an einer Aluminiumoxyd-Säule (Woelm, Akt. 1) in Benzin-Lösung chromatographiert; Ausb. 10.6 g (83% d. Th.) 4.5-Benzindanon (IV, R = H) als farbloses Öl mit einem charakteristischen, naphthalinähnlichen Geruch¹⁻⁸).

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 234 m μ (4.72); 293 (3.74) und 310 m μ (3.43); 328 m μ (3.38).

IR-Spektrum (kapillare Schicht): s. Abbild. 1 und die Tafel.

1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V): Zu einer Lösung des Grignard-Reagens, das aus 7.9 g Magnesium und 23.1 ccm (50.8 g) Methyljodid in 50 ccm Äther hergestellt worden war, gab man in kleinen Anteilen unter Köhlen und Röhren eine Lösung von 15 g 4.5-Benzindanon-(1) (III) in 200 ccm Benzol. Nachdem alles zugegeben war, ließ man die Lösung 2.5 Std. bei Röhren unter Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung vorsichtig mit einer Mischung aus zerkleinertem Eis und Ammoniumchlorid zersetzt, dann mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren der gewaschenen und getrockneten äther. Lösung erhielt man 9.0 g 1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V) vom Schmp. 80–82° (Ausb. 55% d. Th.); nach Umlösen aus Petroläther farblose büschelförmige Nadeln vom Schmp. 85–86°.

$C_{14}H_{14}O$ (198.2) Ber. C 84.82 H 7.11 Gef. C 84.71 H 7.10

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 227.5 m μ (4.91); 273 (3.70), 280 (3.74) und 290 m μ (3.62); 307 (2.97), 313 (2.85) und 321 m μ (2.96).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(OH)} = 3.07 \mu$ (3257 cm⁻¹) (s. auch die Tafel).

Weitere 5.5 g einer gelben kristallinen Substanz konnten noch aus der Mutterlauge isoliert werden. Die letztere Fraktion hatte einen ziemlich unscharfen Schmelzpunkt (55–62°), vermutlich war sie ein Gemisch des Carbinols mit dem entspr. ungesättigten Kohlenwasserstoff Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden (VI). Es konnte vollständig in das für die weitere Synthese notwendige Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden (VI) übergeführt werden (Gesamtausb. daher ca. 89% d. Th.).

Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden (VI): Zu einer Lösung von 7.4 g 1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V) in 150 ccm Pyridin wurde unter Kühlung 16 ccm Phosphoroxychlorid in kleinen Anteilen gegeben. Die entstandene hellbraune Lösung wurde unter gelegentlichem Umschütteln 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eis und Salzsäure zersetzt; dann wurde mit Äther extrahiert. Die vereinten Ätherlösungen wurden zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillation des Äthers erhielt man 6.2 g Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden vom Schmp. 85–86°.

$C_{14}H_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.15 H 6.81

UV-Spektrum (Äthanol): (s. Abbild. 3) λ_{\max} (log ϵ): 249 (4.61) und 258 m μ (4.65); 292 (3.60), 300 (3.66) und 313 m μ (3.60); 330 (3.04) und 346 m μ (2.83).

IR-Spektrum (fest in KBr): s. die Tafel.

In einem der Versuche, in dem ein großer Überschuß an Phosphoroxychlorid (20 ccm) gegenüber Pyridin (2 ccm) für 1.6 g 1-Oxy-1-methyl-4.5-benzindan (V) verwendet wurde, stellte sich das Endprodukt als eine dimere Verbindung des Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzindens (IX oder X) heraus. Schmp. nach Umlösen aus Cyclohexan 143°.

$C_{28}H_{24}$ (380.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.22 H 6.68 Mol.-Gew. (in Campher) 387

UV-Spektrum (Äthanol): (Abbild. 3) λ_{\max} (log ϵ): 228 (4.85), 256 (4.69), 265 (4.75), 293 (3.99), 305 (3.95) und (352) m μ (3.01).

IR-Spektrum (fest in KBr): s. die Tafel.

1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R = CH₃): Eine Lösung von 5 g Δ^1 -1-Methyl-4.5-benzinden (VI) in 300 ccm Methanol wurde in Gegenwart von 0.6 g vorhydriertem Palladiumoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. In 6–8 Std. war die Wasserstoffaufnahme mit rund 665 ccm Wasserstoff beendet. Nach Abtrennen des Katalysators und Abdestillation des Methanols erhielt man etwa 5 g eines Öles, das an einer Aluminiumoxyd-Säule (nach Brockmann) in Benzin-Lösung chromatographiert wurde. Ausb. 4.3 g (86% d. Th.) 1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R = CH₃) als farbloses Öl von naphthalinähnlichem Geruch (Sdp.₃ 176–178°; $n_D^{21.5}$ 1.612).

$C_{14}H_{14}$ (182.2) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 91.93 H 7.59

UV-Spektrum (Äthanol): (Abbild. 3) λ_{\max} (log ϵ): 230 m μ (4.82); 276 (3.69), 281 (3.70) und 310 m μ (3.05); 316 (2.94) und 324 m μ (3.17).

IR-Spektrum (kapillare Schicht): s. Abbild. 2 und die Tafel.

4.5-Benzindanon-(3) (VIII): 3 g α -Naphthyl-vinyl-keton (VII) wurden mit etwa 60 ccm reiner konz. Schwefelsäure versetzt, wie bei der Darstellung von 4.5-Benzindanon-(1) (s. o.) beschrieben. Man erhielt 2.1 g einer hellbraunen festen Substanz (Schmp. 90–94°), die nach zweimaligem Umlösen aus Cyclohexan 1.2 g (40% d. Th.) 4.5-Benzindanon-(3) (VIII) vom Schmp. 103–104°^{3,4,6,7}) ergab.

$C_{13}H_{10}O$ (182.2) Ber. C 85.70 H 5.50 Gef. C 85.50 H 5.43

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 232 m μ (4.40) und 305 m μ (3.97).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(CO)} = 5.94 \mu$ (1683 cm⁻¹).

Aus der Mutterlauge wurden rund 0.1 g eines weiteren Ketons isoliert, Schmp. 83–84°. Vermutlich handelt es sich um das entsprechende *peri*-Keton, nämlich Perinaphthanon-(7)¹³).

$C_{13}H_{10}O$ (182.2) Ber. C 85.70 H 5.50 Gef. C 85.78 H 5.61

1-Methyl-4.5-benzindanon-(3): Zu 24 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, das mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff bedeckt war, gab man in kleinen Anteilen eine Lösung von 16.7 g (0.16 Mol) Crotonsäurechlorid³³) und 19.2 g (0.15 Mol) Naphthalin in 25 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach 3stdg. Rühren bei 20° wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand zur Cyclisierung mit 150 ccm konz. Schwefelsäure 45 Min. auf 90° erhitzt. Die Aufarbeitung (Aufgießen auf Eis und Extrahieren mit Äther und Benzol) führte zu einer zähen braunen, nicht kristallisierenden Masse. Diese wurde an einer Säule von Aluminiumoxyd (nach Brockmann) in Benzol-Benzol-Lösung chromatographiert, dabei wurde ca. 1 g 1-Methyl-4.5-benzindanon-(3) erhalten, das nach Umlösen aus Petroläther bei 75–76°¹²) schmolz.

$C_{14}H_{12}O$ (196.2) Ber. C 85.71 H 6.12 Gef. C 85.39 H 6.28

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 237.5 m μ (4.37) und 307.5 m μ (3.96).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(CO)} = 5.94 \mu$ (1683 cm⁻¹).

Oxim: 50 mg des Ketons wurden mit einer Lösung von Hydroxylamin-acetat (aus 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 140 mg wasserfreiem Natriumacetat) in absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Lösung kristallisierte das Oxim des 1-Methyl-4.5-benzindanons-(3) in Nadeln vom Schmp. 114 bis 115° (Umlösen aus Äthanol).

$C_{14}H_{17}ON$ (211.2) Ber. C 79.59 H 6.20 Gef. C 79.52 H 6.42

1-Methyl-4.5-benzindan (IV, R = CH₃): Clemmensen-Reduktion des 1-Methyl-4.5-benzindanons-(3)⁵) ergab 1-Methyl-4.5-benzindan, dessen IR-Spektrum mit dem aus 4.5-Benzindanon-(1) erhaltenen Produkt identisch war (Ausb. ca. 82% d. Th.).

Umsetzung von Acenaphthen mit β -Chlor-propionsäurechlorid: Die Umsetzung von 25 g Acenaphthen und 27.5 g β -Chlor-propionsäurechlorid in 100 ccm Nitrobenzol durch Zusatz einer Lösung von 31 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 90 ccm Nitrobenzol erfolgte analog der Umsetzung von Naphthalin (s. o.). Nach der Aufarbeitung wurden 36.5 g eines dunklen Öles erhalten, das mit Benzin ausgekocht wurde. Aus dieser Lösung kristallisierten 4.3 g eines Stoffgemisches. Durch weiteres Auskochen mit Benzin oder auch mit Cyclohexan konnten weitere Kristallisate erhalten werden, die aber nicht weiterverarbeitet wurden. Die 4.3 g Kristallisat konnten in eine in Benzin leicht lösliche und in eine darin schwer lösliche Fraktion getrennt werden. Die in Benzin leicht lösliche Fraktion lieferte nach mehrfachem Umlösen aus Benzin 5-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton (XI) in Nadeln vom Schmp. 79–81°.

$C_{15}H_{13}OCl$ (244.7) Ber. Cl 14.49 Gef. Cl 14.51

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 250 m μ (4.36); 334 m μ (3.90).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(CO)} = 6.02 \mu$ (1661 cm⁻¹) (s. a. die Tafel).

Die in Benzin schwer lösliche Fraktion ergab nach mehrfachem Umlösen aus Cyclohexan 3-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton in feinen Nadeln vom Schmp. 135–136°.

$C_{15}H_{13}OCl$ (244.7) Ber. Cl 14.49 Gef. Cl 14.63

³³) H. Staudinger, J. Becker u. H. Hirzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1991 [1916].

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): (247.5) und 255 m μ (4.66 bzw. 4.80); (285), 294 und (305) m μ (3.78, 3.84 bzw. 3.65); (345) und 357 m μ (3.62 bzw. 3.66).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})} = 6.00 \mu$ (1667 cm⁻¹) (s. a. die Tafel).

3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII)

a) 200 mg 5-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton (XI) wurden in 5 ccm 60-proz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Mischung auf Eis gegossen. Das feste Reaktionsprodukt wurde abgetrennt, getrocknet und mehrfach aus Cyclohexan umgelöst. Ausb. 57.2 mg (34% d. Th.) 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) vom Schmp. 162° (Lit.²⁴), Schmp. 161°).

C₁₅H₁₂O (208.3) Ber. C 86.50 H 5.81 Gef. C 86.41 H 5.98

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ): 244 und 251 m μ (4.41 bzw. 4.41); 316 und 337.5 m μ (3.95 bzw. 3.98).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{CO})} = 5.97 \mu$ (1675 cm⁻¹) (s. a. die Tafel).

b) 252 mg 5-Acenaphthyl- β -chloräthyl-keton (XI) wurden mit 15 ccm techn. Kollidin 1 Stde. am Rückflußkühler im Ölbad zum Sieden erhitzt, wobei Kollidinhydrochlorid ausfiel. Nach dem Erkalten wurde in verd. Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten äther. Lösung (197 mg Öl) wurde wie unter a) mit 5 ccm 60-proz. Schwefelsäure behandelt; Ausbeute an 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) vom Schmp. 162° nach Umlösen aus Cyclohexan 61 mg (27% d. Th.).

4.5-Cyclopenteno-acenaphthen: 31.7 mg 3'-Oxo-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XII) wurden in einer Mischung von 3.3 ccm Äthanol, 1.75 ccm Wasser und 4 ccm konz. Salzsäure mit 5 g amalgiertem Zink durch 8stdg. Kochen reduziert, wobei in Abständen von 2 Stdn. jeweils 1 ccm konz. Salzsäure zugefügt wurde. Ausäthern der erkalteten Reaktionsmischung lieferte 23 mg 4.5-Cyclopenteno-acenaphthen, das nach Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Benzin-Lösung und Umlösen aus verd. Äthanol bei 72–74° schmolz; der Misch-Schmelzpunkt mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat vom gleichen Schmp.²⁵) war nicht erniedrigt.

200. Hans Herloff Inhoffen, Klaus Brückner, Götz Friedrich Domagk und Hans-Martin Erdmann: Studien in der Vitamin D-Reihe, XI¹⁾: Synthese eines Vitamin D-Modelltrien

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 11. Juni 1955)

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion wird ein Modelltrien mit der charakteristischen Methylengruppe der Vitamine D dargestellt, dem auf Grund der UV-Absorption „trans“-Konfiguration an der 5.6-Doppelbindung (Steroidnomenklatur) zuerteilt wird. Mehrere andere Versuche führen zu struktur-isomeren Trienen. Bei der Wittig-Reaktion mit 1-Methylen-cyclohexanon-(2) wird 1.4-Addition beobachtet.

Im Rahmen unserer synthetischen Arbeiten auf dem Gebiet der antirachitischen Vitamine interessierten uns Möglichkeiten zur Darstellung des 1-Cyclohexyliden-2-[2-methylen-cyclohexyliden]-äthans (I), eines einfachen Modells dem Triensystem der Vitamine D. Je nach den sterischen Verhältnissen an der mittleren Doppelbindung kann dieses Trien in den Formen Ia oder Ib vor-

¹⁾ X. Mitteil.: H. H. Inhoffen, K. Weissermel, G. Quinkert u. K. Irmscher, Chem. Ber. 88, 1321 [1955].