

1,4-Diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octanon-(2) (IV): 1 g *Pinakon II* wurde mit 15 ccm 80-proz. Schwefelsäure übergossen und 14 Stdn. stehengelassen. Es schied sich ein schwarzes Öl ab, das abdekantiert und mit wenig verd. Schwefelsäure gewaschen wurde. Das Öl wurde mit wenig Methanol in der Hitze in Lösung gebracht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der tiefgrünen Lösung schieden sich 0.4 g grüngelbe Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus sehr wenig Methanol farblos wurden und bei 95–96° schmolzen.

$C_{20}H_{20}O$ (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 86.85 H 7.21

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IV bildet gelbe Nadeln aus Essigester/Äthanol; Schmp. 208°.

$C_{26}H_{24}O_4N_4$ (456.5) Ber. N 12.27 Gef. N 12.23

ROLF HUISGEN und ULRICH RIETZ¹⁾

Mittlere Ringe, XIV²⁾

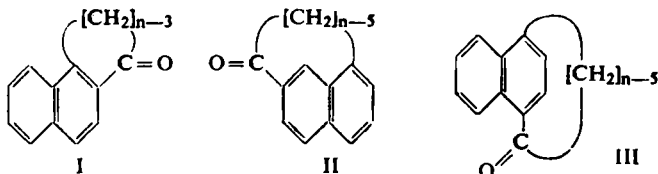
DARSTELLUNG UND CYCLISIERUNG DER ω -[NAPHTHYL-(2)]-FETTSÄUREN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. September 1957)

Die genannten Carbonsäuren schließen bis zur ω -[β -Naphthyl]-heptylsäure bei der intramolekularen Acylierung in hoher Verdünnung den Ring zu Naphtho-[2'.1':1.2]-cyclen-(1)-onen-(3) (V). Die Acylierung der höheren homologen Säuren erfolgt vorzugsweise heteronuclear in Position 8 zu 1'-Oxo-1.7-poly-methylen-naphthalinen (VI), daneben in Stellung 6 zu 1'-Oxo-2.6-polymethylen-naphthalinen (VIII). Die sterische Mesomeriehemmung in diesen neuen Ringketonen wird an Hand von UV-Spektren und polarographischen Halbwellenpotentialen diskutiert.

Vor kurzem²⁾ beschrieben wir die Darstellung der ω -[Naphthyl-(1)]-fettsäuren und deren intramolekulare Acylierung zu Ringketonen der Typen I–III. Von einer ge-



wissen Länge der Carbonsäurekette an wurde die *o*-Acylierung von anderen Anellierungen abgelöst, von denen die heteronucleare zu II in den Vordergrund trat. Zwei

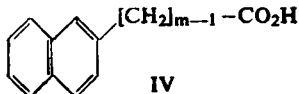
¹⁾ Diplomarb. U. RIETZ, Universität Tübingen 1953; Dissertat. Universität München 1955.
²⁾ XIII. Mittell.: R. HUISGEN und U. RIETZ, Tetrahedron, im Druck.

Gründe schienen uns eine Einbeziehung der isomeren ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren zu rechtfertigen. In den 1,2-Naphtho-cyclenonen V mit der Carbonylgruppe an der Position 1 sollte die gleichsinnige Wirkung von *Mittlerer-Ring-Torsion*³⁾ und *sterischer Wechselwirkung mit der Naphthalin-peri-Position* zu sehr starker Entkoppelung des konjugierten Systems führen. Zum anderen bot die Ermittlung des bevorzugten Acylierungsorts langkettiger ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren am Naphthalinskelett Interesse.

A. SYNTHESE DER ω -[NAPHTHYL-(2)]-FETTSÄUREN

Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Naphthalins mit Dicarbonsäure-esterchloriden und nachfolgende Reduktion der Ketosäuren bieten eine Zweistufenfolge zur gewünschten Verbindungsklasse. Das Verhältnis von 1- und 2-Acylierung des Naphthalinkerns hängt von Lösungsmittel, Temperatur, Katalysator und stöchiometrischen Proportionen ab⁴⁾. Bei der Reaktion mit den Esterchloriden und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan trat das β -Naphthyl-Isomere bevorzugt auf; seine geringere Löslichkeit in Eisessig gestattete eine einfache Befreiung vom α -Isomeren. Beim Übergang vom Bernsteinsäure-esterchlorid zum Derivat der Sebacinsäure sank die Ergiebigkeit der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung merklich. Die bei der Synthese der isomeren 1-Säuren bewährte Umsetzung der Esterchloride mit Naphthyl-cadmium²⁾ bot hier keinen rationelleren Weg, da reines 2-Brom-naphthalin nicht bequem zugänglich ist.

Kettenverlängerungen erleichterten den Zugang zu den höheren Gliedern der homologen Reihe IV. Für die Angliederung eines Kohlenstoffatoms bewährte sich der KOLBESCHE Weg, wobei die Reduktion des Esters zum Carbinol mit Lithiumaluminiumhydrid vorgenommen wurde. Wie schon in der Reihe der ω -Phenyl-fettsäuren⁵⁾ vollzog sich die Reaktion der ω -[Naphthyl-(2)]-alkyl-cadmium-Verbindungen mit Dicarbonsäure-esterchloriden⁶⁾ mit guter Ausbeute; u. E. liegt hier das variationsfähigste und wertvollste Prinzip der Verlängerung der Carbonsäurekette vor.



Ließ sich die δ -[Naphthoyl-(2)]-valeriansäure noch befriedigend nach CLEMMENSEN zu IV, $m = 6$ reduzieren, so erwies sich bei den höheren Ketosäuren die WOLFF-KISHNER-Reduktion in Diglykol als Solvens⁷⁾ weit überlegen.

In Tab. 1 sind die auf den skizzierten Wegen bereiteten ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren, von denen nur IV, $m = 3$ und 4, beschrieben sind, zusammengestellt; nur der Schritt der C-C-Verknüpfung ist in der dritten Spalte angedeutet.

³⁾ Vgl. die Zusammenfassung bei R. HUISGEN, Angew. Chem. 69, 341 [1957].

⁴⁾ E. CAILLE, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 153, 393 [1911]; M. CHOPIN, Bull. Soc. chim. France 35, 610 [1924]; A. ST. PFAU und A. OFNER, Helv. chim. Acta 9, 669 [1926]; S. M. RIVKIN, J. gen. Chem. (USSR) 5, 277 [1935]; G. LOCK, Mh. Chem. 74, 77 [1942]; G. BADDELEY, J. chem. Soc. [London] 1949, S 99; P. H. GORE, Chem. Reviews 55, 241 [1955].

⁵⁾ R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und I. GLOGGER, Liebigs Ann. Chem. 586, 52 [1954].

⁶⁾ J. CASON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2078 [1946]; Org. Syntheses Coll. Vol. 3, 601 [1955]; Chem. Reviews 40, 15 [1947].

⁷⁾ HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

Tab. 1. Darstellung und Schmelzpunkte der ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren (IV)

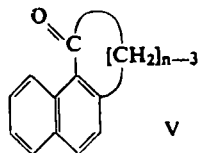
IV, m	Schmp. °C	Synthese
3 ⁸⁾	133 – 134	Naphthyl-(2)-methylbromid + Malonester
4 ^{9, 12)}	96.5 – 97.5	Naphthalin + Bernsteinsäure-esterchlorid
5	79.0 – 80.1	4-[Naphthyl-(2)]-butylbromid + KCN
6	94.5 – 95.3	Naphthalin + Adipin-esterchlorid
7	90.2 – 90.9	6-[Naphthyl-(2)]-hexylbromid + KCN
9	70.2 – 70.7	Naphthalin + Azelain-esterchlorid
10	75.0 – 75.5	Naphthalin + Sebacin-esterchlorid
11	77.5 – 78.1	7-[Naphthyl-(2)]-heptyl-Cd + Bernstein-esterchlorid
12	86.7 – 87.3	8-[Naphthyl-(2)]-octyl-Cd + Bernstein-esterchlorid
14	92.2 – 92.8	10-[Naphthyl-(2)]-deeryl-Cd + Bernstein-esterchlorid

B. DIE INTRAMOLEKULARE ACYLIERUNG ZU NAPHTHO-CYCLENONEN

Die innermolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion der Chloride der Säuren IV, m = 3–7, liefert die Naphtho-[2':1':1.2]-cyclen-(1)-one-(3) (V), im folgenden kurz als 1.2(α)-Ketone bezeichnet¹⁰⁾. Nur die Ketone mit 5- und 6-gliedrigem Ring fanden sich in der Literatur¹¹⁾. Der leichte Ringschluß läßt sich hier mit den verschiedensten elektrophilen Katalysatoren erzielen; schon die Thermolyse des γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäurechlorids gibt V, n = 6, in befriedigender Ausbeute¹²⁾.

Erfahrungsgemäß genießt die 1-Acylierung der ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren einen erheblichen Vorzug vor der in Stellung 3; erst bei sterischer Behinderung des normalen Ablaufs durch Substitution in 8 kommt es zu einer 2.3-Angliederung des Ketonringes¹³⁾.

Die schon früher beschriebene *Hochverdünnungs-Cyclisierung*¹⁴⁾ der Säurechloride mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff eröffnete den Zugang zu den Ketonen V höherer Ringgröße. Die bei V, n = 7 und 8, recht befriedigende Ausbeute sank bei n = 9 erheblich ab (Tab. 2). Die Oxydation von n = 8 mit 40-proz. Salpetersäure zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) beweist die Ringangliederung gemäß V.



Die Reihe V, n = 5–9, zeigt *abnehmende Carbonylreaktivität*. Lange Kochzeiten gestatteten bei V, n = 7, noch die Überführung in Oxim und Semicarbazon. Bei V, n = 8, gelang nur noch die Umsetzung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin unter energischen Bedingungen sowie die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Von V, n = 7 und 8, wurden übrigens

⁸⁾ F. MAYER und A. SIEGLITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1835 [1922].

⁹⁾ D. PAPA, E. SCHWENK und H. HANKIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3018 [1947].

¹⁰⁾ Das Präfix α bzw. β kennzeichnet die Bindung des Carbonyls an α - bzw. β -Position des Naphthalinkerns. Zur Nomenklatur vgl. I. c.²⁾.

¹¹⁾ Siehe die Zusammenfassung von W. S. JOHNSON, Org. Reactions **2**, 114 [1944].

¹²⁾ G. SCHROETER, H. MÜLLER und J. Y. S. HUANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 645 [1929].

¹³⁾ R. D. HAWORTH und G. SHELDRICK, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1950; L. F. FIESER und E. B. HERSHBURG, J. Amer. chem. Soc. **62**, 49 [1940]. Vgl. dagegen die Cyclisierung der γ -[Naphthyl-(2)]-propyl-alkylketone mit Polyphosphorsäure: H. BENDAS und C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2474 [1956]; C. DJERASSI und G. R. PETTIT, J. org. Chemistry **22**, 393 [1957].

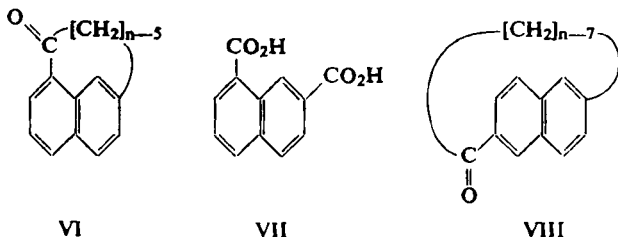
¹⁴⁾ R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. **85**, 826 [1952]; R. HUISGEN und V. VOSSIUS, Mh. Chem. **88**, 517 [1957]; s. a. I. c.⁵⁾.

Paare geometrisch-isomerer Dinitrophenylhydrazone erhalten, ein Phänomen, das uns bei konjugationsgehinderten Aryl-alkyl-ketonen mehrfach begegnete¹⁵⁾. Bei V, $n=9$, schließlich nimmt der Orthoeffekt ein derartiges Ausmaß an, daß hier eine Derivatbildung der Carbonylgruppe nicht mehr zu erzielen war.

Tab. 2. Die Cyclisierung der ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren

Säurechlorid von IV, $m=$	Eintropfgeschwindigkeit in mMol/Stde.	Rohausb. in % d. Th.	Konstitution des Ringketons
3 } ohne Verdünnung		11)	V, $n=5$
4 }			V, $n=6$
5	3.5	77	V, $n=7$
6	1.54	50	V, $n=8$
7	0.64	5	V, $n=9(?)$
11	0.70	38	VI, $n=15$
12	0.66	48	VI, $n=16$ und VIII, $n=18$
14	0.77	58	VI, $n=18$ und VIII, $n=20(?)$

Die höheren ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäurechloride lieferten bei der Verdünnungs-Acylierung Gemische von Ringketonen, die zuweilen auch nach chromatographischer Adsorption aus Petroläther an Aluminiumoxyd keine kristallinen Reinstoffe ergaben. Wie in der isomeren α -Naphthyl-Reihe²⁾ überwiegt auch hier die *heteronucleare Acylierung*, belegt mit dem Auftreten der Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) bei der Salpetersäureoxydation des Ketongemischs. Wenngleich durch lange Reaktionszeiten und schlechte Ausbeuten schwerfällig, erwies sich die Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III)¹⁶⁾ als geeignete Methode zum Nachweis der Anellierung des Ketonrings; die Naphthalin-dicarbonsäuren lassen sich über ihre kristallinen Dimethylester gut charakterisieren.



Das Auftreten der 1.7 (= 2.8)-Dicarbonsäure (VII) bei der genannten Oxydation zeigte, daß die Acylierung in überwiegendem Maß in der Position 8 stattfindet und die Ketone VI ergibt. VI, $n=15$, wurde kristallin erhalten, während wir VI, $n=16$ und 18, aus Analyse, Oxydationsverlauf und UV-Spektrum chromatographisch weitgehend einheitlicher Fraktionen erschlossen. Alle 3 Ketone VI waren in krist. 2.4-Dinitro-

¹⁵⁾ R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 1 [1954]; s. a. R. HUISGEN und V. VOSSIUS, Mh. Chem. **88**, 517 [1957].

¹⁶⁾ R. WEISSGERBER und O. KRUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 346 [1919]; L. RUZICKA und E. A. RUDOLPH, Helv. chim. Acta **10**, 915 [1927]; M. F. ANSELL, J. chem. Soc. [London] **1954**, 575.

phenylhydrazone überführbar. Die Umsetzung mit Carbonylreagenzien vollzog sich bei VI, $n=15$, deutlich rascher als bei $n=18$; neben der Naphthalin-1-Position ist offensichtlich die Polymethylenkette am Zustandekommen des Orthoeffekts beteiligt.

Eine noch nicht einheitliche Fraktion der Chromatographie des Ringketons aus IV, $m=12$, lieferte bei der Oxydation mit Cyanoferrat(III) neben der Naphthalin-1.7-auch die -2.6-dicarbonsäure. Damit wird das Vorhandensein von VIII, $n=18$, nahegelegt; in diesem Keton umspannt die Polymethylenkette henkelartig die *amphi-Positionen* des Naphthalinkerns. Die Kristallisation von VIII, $n=18$ und 20, gelang jedoch nicht.

Elektronenliefernde Substituenten in der Stellung 2 des Naphthalins — auch IV entspricht diesem Typus — dirigieren die elektrophile Substitution zunächst nach 1 und dann nach 6 oder 8, wobei 6 meist bevorzugt ist¹⁷⁾. Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des 2-Methyl-naphthalins bietet ein wenig übersichtliches Bild. Die Acetylierung findet in Schwefelkohlenstoff nebeneinander in 6 und 8 statt; in Nitrobenzol überwiegt die 6-Acetylierung¹⁸⁾, desgleichen in Äthylenchlorid als Solvens nach eigener Beobachtung. Dagegen wurde mit Benzoyl-, Naphthoyl- und Oxalyl-chlorid sowie Phthalanhydrid in Schwefelkohlenstoff nur 1-Acylierung erzielt¹⁹⁾, während in Nitrobenzol wieder der Vorzug der Stellung 6 auftritt²⁰⁾. Die Uneinheitlichkeit hat möglicherweise ihre Ursache in der Reversibilität der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, die neben dem kinetischen auch einen mehr oder minder ausgeprägten *thermodynamischen Reaktionsabschluß* zuläßt. Während eine 1-Acylierung bei den langkettigen ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäurechloriden zweifellos sterisch beeinträchtigt ist, war der Vorzug der Substitution in 8 gegenüber der in 6 nicht vorauszusehen. Zumindest VIII, $n=18$ und 20, sind frei von BAEYER-Spannung.

C. STERISCHE MESOMERIEHINDERUNG IN DEN NAPHTHO-CYCLENONEN V UND VI

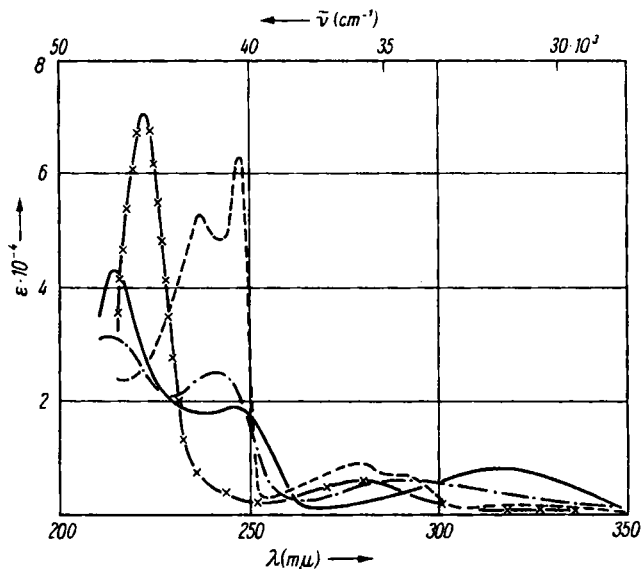
Die sterische Mesomeriehinderung ist in der Reihe der Naphthalin-ketone nicht auf die Verbindungen mit mittlerem Ring beschränkt. Der als Dublett ausgebildeten UV-Absorptionsbande des 2-Acetyl-naphthalins mit Maximum bei 247 $m\mu$ ($N \rightarrow V_1$ -Übergang) entspricht beim 1-Acetyl-naphthalin eine solche bei 242 $m\mu$ mit wesentlich niedrigerer Extinktion (Abbild. 1). Schon die Acetylgruppe in 1 muß der Überschneidung der Wirkungsradien mit dem *peri-Wasserstoffatom* durch eine Torsion ausweichen. Im 1-Acetyl-2-methyl-naphthalin, das wir aus 1-Brom-2-methyl-naphthalin durch Umsetzung der cadmiumorganischen Verbindung mit Acetylchlorid bereiteten, hat die sterische Behinderung der koplanaren Einstellung der Carbonylgruppe ein solches Ausmaß erreicht, daß es zum *Erlöschen der Konjugation* kommt; sein Absorptionsspektrum (Abbild. 1) läßt die oben erwähnte Bande vermissen und ist mit seiner steilen Bande bei 223 $m\mu$ dem des 2-Methyl-naphthalins (Abbild. 2) sehr ähnlich.

17) Vgl. die Tabelle bei F. SEEL, Angew. Chem. **61**, 89 [1949].

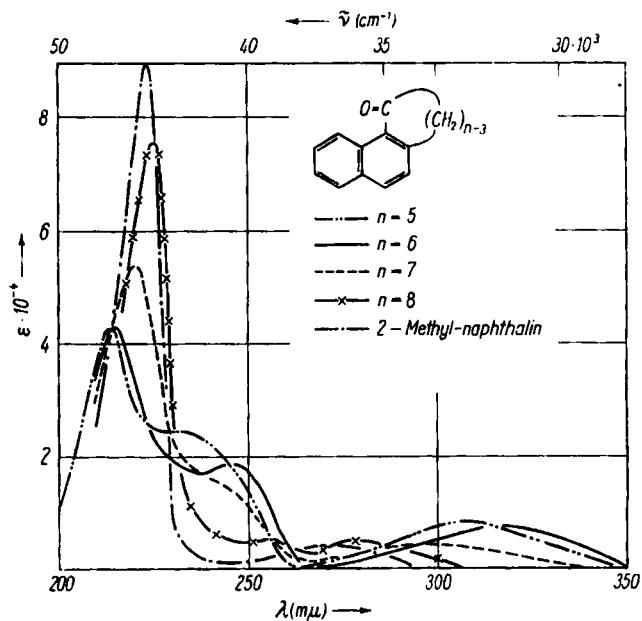
18) G. A. R. KON und W. T. WELLER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 792.

19) R. SCHOLL und W. TRITSCH, Mh. Chem. **32**, 997 [1911]; F. MAYER und A. SIEGLITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1835, 1852 [1922]; R. LESSER und G. GAD, ebenda **60**, 242 [1927]; E. CLAR, ebenda **62**, 350 [1929].

20) R. D. HAWORTH und F. M. BOLAM, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2248.

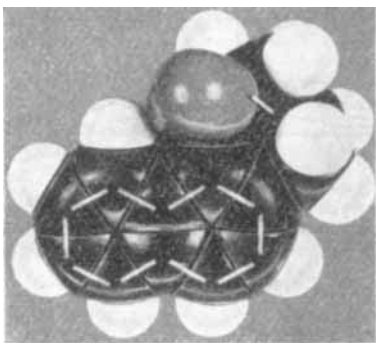


Abbild. 1. UV-Absorption einiger Naphthyl-ketone in Äthanol; --- 2-Acetyl-naphthalin, - · - · 1-Acetyl-naphthalin, — Keton V, $n = 6$, - x - 1-Acetyl-2-methyl-naphthalin



Abbild. 2. UV-Absorption der 1.2(α)-Naphtho-cyclenone (V) verschiedener Ringgröße und des 2-Methyl-naphthalins in Äthanol

Bei der Betrachtung der UV-Absorption der 1.2(α)-Naphtho-cyclenone (V) in Abbild. 2²¹⁾ fällt zunächst auf, daß auch in V, $n=5$, die typische Bande des konjugierten aromatischen Ketons keine höhere Extinktion aufweist als im 1-Acetyl-naphthalin selbst. Auch der mit drei sp^2 -Zentren relativ starre Fünfring vermag die Koplanarität hier nicht zu erzwingen. Bei V, $n=7$, ist die $N \rightarrow V_1$ -Bande nur noch als Buckel im langwelligen Abfall zu erkennen, während sie bei V, $n=8$, ganz fehlt. Die bei kürzeren Wellen mit zunehmender Ringgröße emporsteigende Absorptionsbande stimmt mit der des 2-Methyl-naphthalins bei 223 m μ überein. Mit dem Hinzutreten der *Mittleren-Ring-Torsion* geht das aromatische Keton somit mehr und mehr in den spektralen Typ des 2-Alkyl-naphthalins über. Auch aus dem Molekülmodell von V, $n=7$, in Abbild. 3 geht das *gleichsinnige Wirken* von Mittlerer-Ring-Torsion und Kollision mit dem Wasserstoff der Naphthalin-8-Position klar hervor.



Abbild. 3. Molekülmodell des
1.2(α)-Naphtho-cycloheptenons
(V, $n=7$)
in STUART-BRIEGLER-Kalotten

Mit der Aufhebung der Konjugation zwischen Carbonyl und aromatischem π -System sollte die Additionsbereitschaft der Ketonfunktion zunehmen. Wie jedoch schon eine vorausgehende Studie über die Semicarbazon-Bildungsgeschwindigkeit der 1.2-Benzo-cyclenone-(3) ergeben hat¹⁵⁾, wird dieser Effekt bei den Ketonen mit mittlerem Ring von der *räumlichen Erschwerung der Annäherung des Reaktionspartners* überkompensiert; nur so ist die Reaktionsträgheit von V, $n=8, 9$, bei der Umsetzung mit Carbonylreagenzien verständlich.

Daß dennoch die Carbonylgruppe in V mit steigender Ringgröße „aliphatischer“ wird, zeigen die *polarographischen Halbwellenpotentiale*. Mit abnehmender Mesomeriestabilisierung des intermediären Radikals sollte die Neigung zur Elektronenaufnahme zurückgehen. Tatsächlich verrät Tab. 3 beim Übergang vom 5- zum 8-gliedrigen Ring einen *Anstieg des Halbwellenpotentials* um 0.14 V; dieser Effekt ist größer als der bei den 1.2-Benzo-cyclenonen-(3) gefundene¹⁵⁾. Der nicht beeinträchtigte negative induktive Effekt des aromatischen Kerns²²⁾ verhindert ein Ansteigen bis zum Potentialwert der Dialkylketone.

²¹⁾ Die UV-Spektren von V, $n=5, 6$, wurden bereits von P. RAMART-LUCAS und M. J. HOCH, Bull. Soc. chim. France **1952**, 422, gemessen; unsere Aufnahmen stimmen überein.

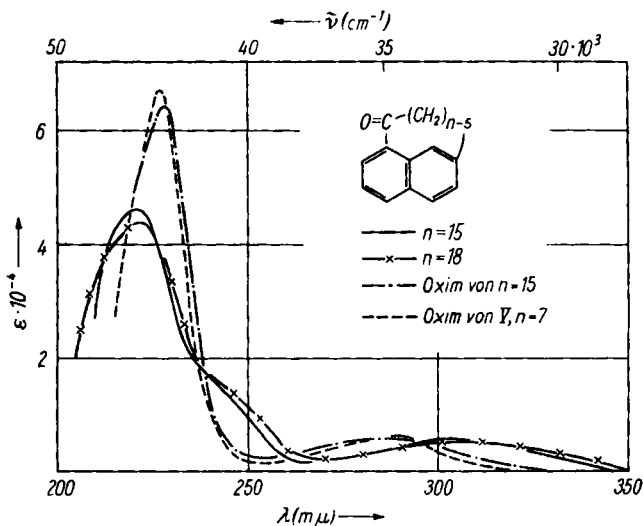
²²⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4500 [1950]; B. M. WEPSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 1171 [1952]; S. M. H. VAN DER KROGT und B. M. WEPSTER, ebenda **74**, 161 [1955]; S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER und J. CORSE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1113 [1952].

Die 2.8(α)-Ketone der Formel VI zeigen in ihrer Lichtabsorption, ganz im Gegensatz zu den Ketonen II mit vertauschter Position des Carbonyls²⁾, nur *geringe Konju-*

Tab. 3. Polarographie der 1.2(α)-Naphtho-cyclenone-(3) (V)
(80-proz. Isopropylalkohol, 0.1 *m* an Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd)

Keton V, n=	Halbwellen- potential (Volt)	Diffusions- stromkonstante	α ¹⁵⁾
5	1.71	2.82	0.41
6	1.72	2.85	0.51
7	1.81	2.72	0.52
8	1.85	2.24	0.65

gation zwischen Ketogruppe und aromatischem System (Abbild. 4). VI, *n*=15 und 18, sind spektral nahezu gleich. Die Bande bei 221 *m* μ ist wieder mit der des 2-Alkyl-naphthalins in Beziehung zu setzen. Die geringere Kurvensteigung bei 240–260 *m* μ deutet den Rest der *N* \rightarrow *V*₁-Bande an und spricht für einen Torsionswinkel, der zwischen dem der Ketone V, *n*=7 und *n*=8, liegt. Der geringere Widerstand der

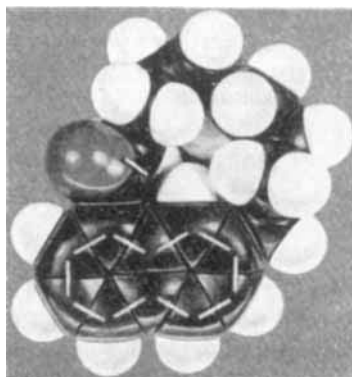


Abbild. 4. UV-Absorption der 2.8(α)-Naphtho-cyclenone (VI) und des Oxims von VI, *n*=15, in Äthanol

aromatischen Ketoxime gegen die Aufhebung der Koplanarität¹⁵⁾ wirkt sich beim Oxim von VI, *n*=15, in vollständiger Entkoppelung aus; die 2-Alkyl-naphthalin-Bande tritt hier mit höherer Extinktion auf (Abbild. 4).

Wiederum bietet das *Molekülmodell* die Klärung: Abbild. 5 läßt für VI, *n*=15, eine Kollision der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe mit dem 1-Wasserstoff erkennen, was ein beachtliches Herausdrehen der Carbonylgruppe aus der Kernebene zur Folge hat.

Für die S. 2772 beschriebenen 2,6(β)-Ketone VIII, $n=18$ und 20, läßt das Modell keine sterische Mesomeriehinderung voraussehen. Tatsächlich tritt in der UV-Absorption der hellgrün fluoreszierenden Zonen der Chromatogramme, die die *amphi*-



Abbild. 5. Molekülmodell des 1'-Oxo-1,7-undecamethylnaphthalins (VI, $n = 15$) in STUART-BRIEGLER-Kalotten

Ketone VIII, $n = 18$ und 20, angereichert enthalten, wieder eine Bande bei 258 $m\mu$ auf, die dem $N \rightarrow V_1$ -Übergang zugeschrieben wird.

Tab. 4. 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Naphtho-cyclenone V und VI

Zugrundelieg. Keton	Schmp. °C	Kristallfarbe	UV-Bande A λ $\epsilon \cdot 10^{-3}$		UV-Bande B λ $\epsilon \cdot 10^{-3}$	
V, $n = 5$	282 — 283	rot	221	37.9	395	28.8
$n = 6$	263 — 264	hellscharlach	234	35.9	390	26.1
$n = 7$ I	215.5 — 216.5	rotorange	223	53.0	370	26.9
$n = 7$ II	212.5 — 213.5	orange	230	61.5	370	24.1
$n = 8$	153.5 — 155	gelb	225	88.5	362	25.1
VI, $n = 15$ I	199.5 — 200.7	gold-orange	227	64.4	367	24.0
$n = 15$ II	155.5 — 156	gelb	228	79.7	365	24.7
$n = 16$	162.8 — 164	gelb	229	86.1	363	25.5
$n = 18$	123 — 124	gelb	229	89.2	362	25.3

Wie bei den Oximen pfl egt sich auch bei den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen die Mesomeriehinderung stärker auszuwirken als bei den Ketonen selbst^{5,14,15}. Immerhin zeigen die Derivate der Ketone V, $n=5$ und 6, in der roten Kristallfarbe und der Absorptionsbande B noch eine beachtliche Koppelung; beim Übergang zum mittleren Ring geht diese erwartungsgemäß verloren (Tab. 4). Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von VI entsprechen in λ_B dem mesomeriegehinderten Typ; bei den geometrischen Isomeren des Derivats von VI, $n=15$, ist die Entkoppelung unterschiedlich stark ausgeprägt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Unterstützung der Arbeit mit Sachbeihilfen bestens gedankt. Für die Ausführung der Spektralmessungen schulden wir Herrn Dr. H. WALZ und Frau W. JIRA, für die polarographischen Bestimmungen Herrn Dr. I. UGI Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäuren *β -[Naphthyl-(2)]-propionsäure (IV, $m = 3$)*

Naphthyl-(2)-methylbromid: Bromierung der Seitenkette des 2-Methyl-naphthalins am Licht²³⁾.

*Malonestersynthese*⁸⁾: Ein großer Überschuß an Malonester erwies sich als vorteilhaft. Die Reaktion von 186 mMol 2-Brommethyl-naphthalin mit der Lösung von 0.48 g-Atom Natrium und 0.78 Mol Malonester in 280 ccm absol. Äthanol gab 113 mMol (61 % d. Th.) [Naphthyl-(2)-methyl]-malonsäure-diäthylester als blaßgelbes Öl vom Sdp.₂ 170–174°. Nach Verseifung und Decarboxylierung wurde die β -[Naphthyl-(2)]-propionsäure aus 90-proz. Essigsäure umgelöst.

β -[Naphthyl-(2)]-propionsäurechlorid, mit Thionylchlorid bereitet, schmolz nach Umkristallisieren aus Ligroin (70–85°) bei 64.5–66.5° (54°⁸⁾).

 γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäure (IV, $m = 4$)

β -[Naphthyl-(2)]-propionsäure⁹⁾: Die Trennung des Isomerengemischs erfolgte vorteilhaft durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig²⁴⁾, wobei sich das 2-Isomere rein in den Spitzenfraktionen sammelte.

CLEMMENSEN-Reduktion²⁵⁾: Schmp. 96.5–97.5° (94–95°¹²⁾; 94–96°²⁵⁾).

 δ -[Naphthyl-(2)]-valeriansäure (IV, $m = 5$)

γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäure-methylester: Sdp._{0,1} 143–146°.

4-[Naphthyl-(2)]-butanol: 83 g Ester (363 mMol) in 250 ccm absol. Äther ließen wir innerhalb von 45 Min. unter Rühren in die Lösung von 190 mMol Lithiumaluminiumhydrid (akt. Geh.) einfließen. Nach Hydrolyse und Vertreiben des Lösungsmittels gingen 70.5 g Carbinol bei 152–154°/0.2 Torr farblos über (97 % d. Th.). Schmp. 37.5–39°.

4-[Naphthyl-(2)]-butylbromid: Veresterung des Carbinols mit 120 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor. Farbloses Öl vom Sdp._{0,2} 150 bis 153°. Ausb. 92 % d. Th.

δ -[Naphthyl-(2)]-valeronitril: 59 g Bromid wurden mit 30 g gepulv. Kaliumcyanid, 4 g Natriumjodid und 0.4 g Kupfersulfat in 320 ccm 90-proz. Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Eingießen der abdekantierten Lösung in Wasser schied sich das Nitril ab. Nach einmaligem Umlösen aus Ligroin (60–80°) wurden 41 g farbloses Nitril (87 % d. Th.) vom Schmp. 66.7–67.2° erhalten.

C₁₅H₁₅N (209.3) Ber. N 6.69 Gef. N 6.62

Verseifung: 40 g Nitril wurden 1 Stde. mit der Mischung von je 50 ccm Eisessig, Wasser und konz. Schwefelsäure gekocht. Das Rohprodukt wurde in verd. Natronlauge gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und nach Trocknen aus Ligroin (60–80°) umkristallisiert: 39 g δ -[Naphthyl-(2)]-valeriansäure (89 % d. Th.) vom Schmp. 77–78.7°. Die glänzenden Blättchen der analysenreinen Säure schmolzen bei 79.0–80.1°.

C₁₅H₁₆O₂ (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.87 H 7.01

²³⁾ W. WISLICENUS und H. ELVERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2820 [1916].

²⁴⁾ R. D. HAWORTH, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1125.

²⁵⁾ E. L. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1438 [1936].

δ -[*Naphthyl*-(2)]-valeriansäurechlorid: Das mit reinstem Thionylchlorid bereitete Säurechlorid ging bei 145°/0.01 Torr als farbloses Öl über.

ϵ -[*Naphthyl*-(2)]-capronsäure (IV, $m = 6$)

δ -[*Naphthoyl*-(2)]-valeriansäure: Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Naphthalins mit Adipin-esterchlorid in Nitrobenzol wurde bereits kurz beschrieben, wobei das Isomeren-gemisch durch Umlösen aus Methanol getrennt und die 2-Verbindung in nichtangegebener Ausbeute erhalten wurde²⁶⁾.

In die Lösung von 96 g (0.5 Mol) *Adipinsäure-äthylester-chlorid* in 200 ccm wasserfreiem Tetrachloräthan wurden unter Rühren und Kühlen 133 g Aluminiumchlorid (1 Mol) eingetragen. Innerhalb von 20 Min. ließen wir 64 g *Naphthalin* (0.5 Mol) in 200 ccm Tetrachlor-äthan portionsweise zufließen, wobei die Temperatur im Bereich von -10° gehalten wurde. Nach 6stdg. Rühren bei gleicher Temperatur blieb die Lösung 10 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, und anschließend wurde bis zum Abschluß der HCl-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abtreiben des Solvens und nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf wurde mit methanol. Kalilauge verseift, filtriert, mit Wasser versetzt und angesäuert. Das gewaschene und scharf abgesaugte Gemisch der Ketosäuren wurde aus 250 ccm Eisessig umgelöst, wobei sich 56 g rohe δ -[*Naphthoyl*-(2)]-valeriansäure (44 % d. Th.) vom Schmp. 140–143.5° ausschieden. Beim zweiten Umlösen aus Eisessig stieg der Schmp. auf 144.5 bis 145.5° (145–146°²⁶⁾).

Die CLEMMENSEN-MARTIN-Reduktion ergab nach 60 Stdn. Reaktionszeit 82 % d. Th. mit Rohschmp. 88–91°. Die ϵ -[*Naphthyl*-(2)]-capronsäure kam aus Lignoïn (60–80°) in farblosen Spießen, die nach mehrfachem Umlösen bei 94.5–95.3° schmolzen.

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.3) Ber. C 79.30 H 7.49 Gef. C 79.09 H 7.21

Säurechlorid: Farbloses Öl vom Sdp._{0.005} 150°.

ζ -[*Naphthyl*-(2)]-n-heptylsäure (IV, $m = 7$)

δ -[*Naphthyl*-(2)]-n-hexanol: Der bei 148–151°/0.03 Torr übergehende ϵ -[*Naphthyl*-(2)]-capronsäure-methylester wurde wie oben mit $LiAlH_4$ reduziert. Ausb. 92 % d. Th.; Sdp._{0.03} 143–146°.

δ -[*Naphthyl*-(2)]-n-hexylbromid: Die Reaktion mit Bromwasserstoff lieferte wie oben das farblose ölige Bromid vom Sdp._{0.5} 150–152°. Ausb. 82 % d. Th.

δ -[*Naphthyl*-(2)]-n-hexylcyanid: Die Umsetzung mit Kaliumcyanid (vgl. oben) gab in 90 % Ausb. ein bei 39.5–40.5° schmelzendes Rohprodukt. Nach Umlösen aus Petroläther (45–60°) Schmp. 40.3–40.8°. Ein frisch destilliertes Präparat wurde analysiert.

$C_{17}H_{19}N$ (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 Gef. C 85.76 H 8.06

Die saure Verseifung des Nitrils führte zur ζ -[*Naphthyl*-(2)]-heptylsäure: 84 % d. Th. vom Schmp. 87.5–90°. Aus Leichtbenzin kristallisierte die Säure in Stäbchen vom Schmp. 90.2 bis 90.9°.

$C_{17}H_{20}O_2$ (256.3) Ber. C 79.65 H 7.86 Gef. C 79.35, 79.52 H 7.63, 8.24

Das Säurechlorid wurde hier wie bei den Säuren mit größerer Kettenlänge nicht isoliert, sondern unmittelbar nach der Reaktion mit reinstem Thionylchlorid oder mit PCl_5 in Methylenchlorid und nach Entfernung des überschüssigen Reagens i. Vak. in Schwefelkohlenstoff aufgenommen.

²⁶⁾ L. F. FISER und J. SMUSZKOWICZ, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3352 [1948].

9-[Naphthyl-(2)]-*n*-nonylsäure (IV, *m* = 9)

9-[Naphthoyl-(2)]-octylsäure: Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Naphthalins mit Azelainsäure-monomethylester-chlorid wurde wie die mit Adipin-esterchlorid beschriebene ausgeführt. Aus Eisessig kamen 26 % d. Th. an rohem β -Naphthoyl-Isomeren vom Schmp. 116 bis 119°. Nach mehrfachem Umlösen aus dem gleichen Solvens Schmp. 120–122°. Auf die Isolierung der isomeren α -Naphthoysäure wurde verzichtet.

Da die CLEMMENSEN-Reduktion versagte, wurde nach WOLFF-KISHNER reduziert. Aus Petroläther (40–60°) kristallisierte die *9*-[Naphthyl-(2)]-nonylsäure in farblosen, glänzenden Tafeln vom Schmp. 70.2–70.7°.

$C_{19}H_{24}O_2$ (284.4) Ber. C 80.24 H 8.51 Gef. C 80.22 H 8.20

10-[Naphthyl-(2)]-*n*-decylsäure (IV, *m* = 10)

9-[Naphthoyl-(2)]-*n*-nonylsäure: Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des Naphthalins mit Sebacinsäure-monomethylester-chlorid (wie S. 2778) erbrachte das β -Naphthyl-Isomere in einer Rohausbeute von 25 % d. Th. mit Schmp. 103.5–105°. Umlösen aus Ligroin (65–85°) führte zur reinen, bei 106.5–107° schmelzenden und in Blättchen kristallisierenden Keto-säure.

$C_{20}H_{24}O_3$ (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74 Gef. C 76.73 H 7.53

Die CLEMMENSEN-Reduktion führte zwar zum Erfolg, ist aber nicht mehr rationell, wie die nur 39 % d. Th. betragende Ausbeute zeigt. Aus Benzin (70–80°) farblose Spieße vom Schmp. 75.0–75.5°. Ein frisch i. Hochvak. destilliertes Präparat wurde analysiert.

$C_{20}H_{26}O_2$ (298.4) Ber. C 80.49 H 8.78 Gef. C 80.14 H 8.52

11-[Naphthyl-(2)]-*n*-undecylsäure (IV, *m* = 11)

10-[Naphthyl-(2)]- ζ -oxo-undecylsäure: 65.7 g 4-[Naphthyl-(2)]-butylbromid (S. 2777) und 6.08 g Magnesiumspäne wurden in 250 ccm absol. Äther in die Grignard-Verbindung und mit 25.0 g Cadmiumchlorid in das unlösliche Bis-[4-naphthyl-(2)-butyl]-cadmium übergeführt. Wie früher für das System Di-[α -naphthyl]-cadmium + Adipin-esterchlorid beschrieben²⁾, wurde mit einer Lösung von 43 g Pimelinsäure-monomethylester-chlorid (Sdp.₁₁ 128–129°) umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung mit verd. Schwefelsäure und Äther wurden 55 g Ketoester (72 % d. Th.) mit Sdp._{0.005} 202–210° und Schmp. 21–25° erhalten. Die alkalische Verseifung gab 47 g der rohen Ketosäure, die nach mehrfachem Umlösen aus Methanol in Spießen vom Schmp. 89.7–90.1° anfiel.

$C_{21}H_{26}O_3$ (326.4) Ber. C 77.27 H 8.03 Gef. C 77.41 H 8.12

WOLFF-KISHNER-Reduktion: 46.5 g Ketosäure wurden in 240 ccm Diäthylenglykol mit 35 ccm 99-proz. Hydrazinhydrat und 46 g KOH in der üblichen Weise²⁾ umgesetzt: 79 % d. Th. an roher, bei 70–73.5° schmelzender Säure. Die reine Naphthyl-undecylsäure kam aus Ligroin (60–75°) in glänzenden Blättchen vom Schmp. 77.5–78.1°; zur Analyse wurde eine Probe bei 195° (Badtemp.)/0.2 Torr aus dem Mikrokölbchen destilliert.

$C_{21}H_{28}O_2$ (312.4) Ber. C 80.73 H 9.04 Gef. C 80.66 H 8.94

12-[Naphthyl-(2)]-*n*-dodecylsäure (IV, *m* = 12)

10-[Naphthyl-(2)]- δ -oxo-*n*-dodecylsäure: Die wie üblich durchgeführte Umsetzung des Bis-[4-naphthyl-(2)-butyl]-cadmiums mit Korksäure-monomethylester-chlorid lieferte nach Fraktionierung 67 % d. Th. an Ketoester vom Sdp._{0.005} 207–215°. Die freie Ketosäure kam aus Cyclohexan in feinen Nadeln vom Schmp. 77.2–77.8°.

$C_{22}H_{28}O_3$ (340.4) Ber. C 77.61 H 8.29 Gef. C 77.75 H 8.29

Die WOLFF-KISHNER-Reduktion vollzog sich mit 84 % d. Th. Die Säure kristallisierte aus Petroläther (40–60°) in farblosen Blättchen vom Schmp. 86.7–87.3°.

$C_{22}H_{30}O_2$ (326.5) Ber. C 80.94 H 9.26 Gef. C 81.03 H 9.00

ω -[Naphthyl-(2)]-*n*-tetradecylsäure (IV, $m = 14$)

13-[Naphthyl-(2)]-9-oxo-tridecan-carbonsäure-(1): Die Cadmiumverbindung aus 79 g 4-[Naphthyl-(2)]-butylbromid (0.30 Mol) wurde mit 63 g Sebacinsäure-monomethylesterchlorid (0.27 Mol) zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des bis 205°/0.001 Torr übergehenden Vorlaufs wurde der Rückstand mit methanol. Kalilauge verseift. Aus Methanol kristallisierten 65 g Ketosäure vom Schmp. 79.5–83.0° (66 % d. Th.).

Die Reduktion mit 45 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 65 g KOH in Diglykol erbrachte 55.7 g einer bei 86–89° schmelzenden Rohsäure. Aus Ligroin (60–80°) glänzende Nadeln mit Schmp. 92.2–92.8°.

$C_{24}H_{34}O_2$ (354.5) Ber. C 81.30 H 9.66 Gef. C 81.24 H 9.48

Intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung in hoher Verdünnung

Über Ansatz, apparative Ausführung und Aufarbeitung der Hochverdünnungscyclisierung wurde alles Nötige beschrieben^{2,5)}. Tab. 5 gibt die Daten der Ansätze.

Tab. 5. Intramolekulare Acylierung der ω -[Naphthyl-(2)]-fettsäurechloride in hoher Verdünnung

Säurechlorid von IV, $m =$	mMol	in Liter CS ₂	zugetropft zu Mol AlCl ₃	in Liter CS ₂	innerhalb von Stdn.	Rohketon in % d. Th.
5	63	0.35	0.49	1	18	77
6	148	2.6	1.13	5	96	50
7	62	1.7	0.6 + 2·0.4	3	98	5
11	90	2.0	0.8 + 3·0.4	4	130	38
12	66	2.0	1.6 + 2·0.4	5	100	48
14	116	2.5	1.1 + 3·0.4	3.5	150	58

Naphtho-[2'.1':1.2]-cyclen-(1)-one-(3) (V) und Abkömmlinge

6.7-Benzo-indanon-(1) (V, $n = 5$)

Eintropfen des Säurechlorids von IV, $m = 3$, in die gerührte Suspension von AlCl₃ in CS₂ innerhalb von 45 Min. gab 86 % d. Th. an Ringketon; Schmp. 102.3–103.8° (103°⁸⁾) nach Umlösen aus 40-proz. Methanol.

Oxim: Aus Methanol sternchenförmig gruppierte Nadeln, die bei 175–176° schmelzen.

Semicarbazon: Aus Äthanol Polyeder vom Schmp. 207–208° (Zers.).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Das in Alkohol sehr schwer lösliche Derivat kristallisierte aus viel Benzol in dunkelroten Prismen vom Zers.-P. 282–283°.

4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (V, $n = 6$)

Aus der Säure IV, $m = 4$, mit konz. Schwefelsäure²⁴⁾. Schmp. 67.8–68.1° (aus Benzin).

Oxydationsversuche: 150 mg wurden mit 4 ccm 40-proz. Salpetersäure 12 Stdn. im Rohr auf 170° erhitzt. Abdampfen der Säure und Umkristallisieren des Rückstandes aus konz. Salpetersäure gab 32 mg Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) vom Schmp. 212–220°. 15 mg wurden mit Diazomethan verestert und lieferten nach Umlösen aus Cyclohexan 13 mg des Tetramethylesters vom Schmp. 125–126.5°, ohne Depression mit einem authent. Präparat.

In die Lösung von 0.50 g Keton in 100 ccm 50-proz. Pyridin wurden bei 60° 2.8 g Kaliumpermanganat in 80 ccm 50-proz. Pyridin innerhalb von 3 Stdn. eingerührt. Die übliche Aufarbeitung mit anschließender Sublimation bei 170°/0.2 Torr und Isolierung als Kaliumsalz erbrachte 80 mg *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)* vom Schmp. 171–172° unter Anhydrierung. Der mit Diazomethan bereitete *Dimethylester* kristallisierte aus Methanol und schmolz bei 85–86° (Lit.²⁷⁾: 80°).

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 68.81 H 5.02

Oxim: Rhomben aus Methanol mit Schmp. 174–175° (172–173°¹²).

Semicarbazon: Glänzende, bei 223–225° schmelzende Blättchen aus Alkohol (225–228°¹²).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Das Derivat kam aus Benzol in hellscharlach gefärbten Blättchen vom Zers.-P. 263°.

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ (376.4) Ber. C 63.82 H 4.29 Gef. C 64.03 H 4.27

1.2(α)-Naphtho-cycloheptenon-(3) (V, n = 7)

15.4 g Säurechlorid von IV, m = 5, ergaben bei der Verdünnungscyclisierung 10.1 g blaßgelbes Öl, das nach Fraktionierung bei 139–141°/0.04 Torr übergang. Keine Kristallisationsneigung.

$C_{15}H_{14}O$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.51 H 6.63

Oxim: Es bedurfte 10stdg. Kochens mit 15 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 20 g Natriumacetat in Alkohol, um aus 1.0 g Keton 0.89 g Oxim zu erhalten. Aus Methanol Polyeder vom Schmp. 160–162°.

$C_{15}H_{15}ON$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.54 H 6.79

Semicarbazon: Geringe Bildungsgeschwindigkeit. Schmp. 244° (Zers.) (aus Alkohol).

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Nach der Einwirkung des alkoholisch-schwefelsauren Reagenz in der Wärme wurde noch heiß vom schwerer löslichen Isomeren abdekantiert. Aus Benzol-Alkohol rotorangefarbene Nadeln, die bei 215.5–216.5° schmelzen.

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390.4) Ber. C 64.60 H 4.65 Gef. C 64.59 H 4.69

Beim Erkalten schied sich aus der Reaktionslösung das *Isomere II* aus, das nach Umlösen in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 212.5–213.5° anfiel. Die Mischung mit dem Isomeren I schmolz bei 190–203°.

Gef. C 64.56 H 4.69

1.2(α)-Naphtho-cyclooctenon-(3) (V, n = 8)

Das rohe Ringketon ging nach Waschen in Benzol-Lösung mit Natronlauge und Wasser bei 125–128°/0.02 Torr als hellbraunes Öl über. An einer kurzen Al_2O_3 -Säule wurde Entfärbung erzielt.

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.67 H 7.19 Gef. C 85.12 H 7.14

Oxydation: Aus 200 mg Keton mit Salpetersäure (S. 2780) 39 mg Polycarbonsäure vom Schmp. 217–225°. Nach Veresterung in Schmp. und Misch-Schmp. 126–127.5° mit *Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester* identisch.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Während die Umsetzung mit Hydroxylamin und Semicarbazid nicht mehr gelang, konnte nach mehrtägigem Kochen mit großem Reagenzüberschuß eine bescheidene Ausbeute an bei 70–90° schmelzendem Gemisch der 2.4-Dinitrophe-

²⁷⁾ F. Noto, Gazz. chim. ital. **45** II, 126 [1915].

nylhydrazone erhalten werden. Nur ein gelbes Hydrazon vom Schmp. 153.5–155° ließ sich aus Methanol rein gewinnen.

$C_{22}H_{20}O_4N_4$ (404.4) Ber. C 65.33 H 4.99 Gef. C 65.40 H 5.08

Die Reduktion des Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther gelang ohne Schwierigkeit. Bei 140°/0.03 Torr gingen 83 % d. Th. an Carbinol als farbloses Öl über. Die Acylierung in Pyridin ergab den 3.5-Dinitrobenzoesäureester des 1.2(α)-Naphtho-cyclooctenols-(3). Aus Alkohol blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 191.5–192.2°.

$C_{23}H_{20}O_6N_2$ (420.4) Ber. C 65.70 H 4.80 Gef. C 65.59 H 4.87

1.2(α)-Naphtho-cyclononenon-(3) ($V, n = 9$)

Das in magerer Ausbeute anfallende Cyclisierungsprodukt ging bei 95–100°/0.001 Torr aus dem Mikrokölbchen als gelbes Öl über, das beim Erkalten glasig erstarrte und sich beim Stehenlassen an der Luft dunkel färbte. Wenngleich das IR-Spektrum die Carbonylfrequenz zeigt, hatte die Umsetzung mit Carbonylreagenzien keinen Erfolg. Das Keton konnte nicht analysenrein erhalten werden.

$C_{17}H_{18}O$ (238.3) Ber. C 85.68 H 7.61 Gef. C 84.16 H 7.17

Cyclisierung der ω-[Naphthyl-(2)]-undecylsäure (IV, $m = 11$)

1'-Oxo-1.7-undekamethylen-naphthalin (VI, $n = 15$)

Das destillierte Rohprodukt wurde in Benzol mit Natronlauge von sauren Verunreinigungen befreit. Das auch nach der Destillation bei 176–183°/0.005 Torr noch gefärbte Öl (10.2 g) kristallisierte beim Anreiben mit Petroläther (40–60°): 3.50 g farblose Spieße, die nach wiederholtem Umlösen Schmp. 68.0–68.6° und Sdp._{0.001} 170° aufweisen.

$C_{21}H_{26}O$ (294.4) Ber. C 85.66 H 8.90 Gef. C 85.36 H 9.05

Die Chromatographie des öligen Anteils aus Petroläther an Aluminiumoxyd gestattete die Isolierung weiterer Fraktionen des gleichen Ketons. Die Analyse eines bei 107.7–108.3° schmelzenden Nebenprodukts (Spieße aus Benzin) wies mit C 77.45, H 7.73 auf $C_{21}H_{24}O_3$. Auch die Mutterlaugenanteile ergaben bei der Oxydation immer nur die Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7), auf die gleichartige 2.8-Angliederung des Ketonrings hinweisend. Es seien daher nur die Versuche mit dem krist. Keton angeführt.

Oxydation mit 40-proz. Salpetersäure: Aus 320 mg Keton 197 mg farblose Säure, die nach wiederholtem Umlösen aus konz. Salpetersäure bei 226–231° schmolz. Eine Probe wurde nach kurzem Erhitzen auf 250° bei 200°/0.2 Torr destilliert; der Schmp. 165–166.5° stimmt mit dem des Trimellitsäure-anhydrids überein. Die Mischprobe mit einem aus 2-Acetyltetralin erhaltenen authent. Präparat zeigte keine Depression. Der Trimethylester der freien 1.2.4-Tricarbonsäure war ölig.

Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III): 370 mg Keton wurden in einer Lösung von 100 g rotem Blutlaugensalz und 20 g KOH in 400 ccm Wasser 90 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und 10 Stdn. mit Äther perforiert; nach Sublimation aus dem Mikrokölbchen erhielten wir 64 mg einer Säure vom Schmp. 285–293°. Der mit Diazomethan gewonnene Ester zeigte nach Umlösen aus Ligroin Schmp. 86.0–88.5° und erwies sich im Vergleich mit Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)-dimethylester identisch.

Oxim: Aus Alkohol farblose Rhomben vom Schmp. 169–171.4°.

$C_{21}H_{27}ON$ (309.4) Ber. C 81.51 H 8.80 Gef. C 81.69 H 8.84

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Nach der Trennung wie S. 2781 kristallisierte das schwerer lösliche *Isomere I* aus Benzol-Alkohol in goldorangefarbenen, glänzenden Blättchen mit Schmp. 199.5–200.7°.

$C_{27}H_{30}O_4N_4$ (474.5) Ber. C 68.33 H 6.37 Gef. C 68.10 H 6.30

Das in vergleichbarer Quantität auftretende *Isomere II* kam aus Methanol in zu Rosetten vereinigten, gelben Nadeln vom Schmp. 155.5–156.0°.

Gef. C 68.73 H 6.63

Die geometrischen Isomeren gaben eine starke Schmp.-Depression.

Cyclisierung der ω -[Naphthyl-(2)]-dodecylsäure (IV, $m = 12$)

Das Rohketon fiel als zähes, rotbraunes Öl vom Sdp._{0.01} 200–210° an, das auch nach Entfärbung an Aluminiumoxyd keine richtigen Analysenwerte (Gef. C 83.44, H 8.62) gab.

4.15 g Keton wurden daher aus Petroläther (40–80°) an einer mit Aluminiumoxyd (Merck, stand.) beschickten Säule (90 × 3 cm) aufgezogen und mit dem gleichen Solvens entwickelt; die UV-Fluoreszenz der Naphthylketone machte den Trenneffekt sichtbar. Die beiden ersten Fraktionen wurden aus der Säule herausgewaschen, die anderen, nicht immer scharf getrennten, nach Zerschneiden der Säule mit Chloroform eluiert. Die Analysenwerte einiger Fraktionen der folgenden Tab. lassen auf Autoxydationsreaktionen schließen.

Fraktion	Gewicht	UV-Fluoreszenz	Gef. C	H
1	0.31 g	dunkelblau	89.66	8.71
2	0.15 g	blau	81.72	8.75
3	3.14 g	grün	85.35	9.33
4	0.15 g	hellgrün	80.36	8.32
5	0.11 g	blaugrün	—	—

Fraktion 1 gab mit Kaliumhexacyanoferrat(III) kein definiertes Oxydationsprodukt. Die Fraktion 3 enthielt die Hauptmenge des *l'-Oxo-1.7-dodekamethylen-naphthalins* (VI, $n = 16$).

$C_{22}H_{28}O$ (308.4) Ber. C 85.67 H 9.15

Nahezu farbloses, zähes Öl vom Sdp._{0.2} 215–220°. Zunächst seien die Reaktionen dieser Fraktion, die nicht kristallisierte, aufgeführt.

Oxydation: 0.48 g lieferten bei der Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) 24 mg eines bei 275–286° schmelzenden Sublimats. Nach der Veresterung Identifikation mit *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)-dimethylester*; damit war die 2.8-Verknüpfung sichergestellt.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Das zunächst ölige Derivat wurde aus Benzin (80–110°) an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Hauptzone wurde mit Methanol eluiert; nach längerem Stehenlassen schieden sich gelbe Nadeln mit Schmp. 162.8–164.0° aus.

$C_{28}H_{32}O_4N_4$ (488.6) Ber. C 68.83 H 6.60 Gef. C 68.91 H 6.61

Die Fraktion 4 wurde trotz der starken, aus den Analysenwerten zu entnehmenden Verunreinigungen wie üblich mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oxydiert. Das bei 200–230°/0.2 Torr übergehende Sublimat (5 mg) gab einen bei 83–85.2° schmelzenden Methylester; die Mischprobe wies auf *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)*. Ein zweiter, 3 mg betragender Anteil des Oxydationsproduktes wurde bei 230–280°/0.2 Torr übergetrieben; Schmp. >340°. Der mit Diazomethan bereitete Ester schmolz bei 181–183.5° und erfuhr keine Erniedrigung beim Zusatz von authent. *Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-dimethylester*. Damit war das Auf-

treten des *1'-Oxo-2.6-dodekamethylen-naphthalins* (VIII, $n = 18$) nahegelegt, wenngleich es mengenmäßig stark hinter VI, $n = 16$, zurücktritt.

Zur Bereitung des Vergleichspräparats der *Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)* wurde zunächst die Oxydation des 2.6-Dimethyl-naphthalins mit Hexacyanoferrat(III) versucht; der Kohlenwasserstoff entzog sich durch seine Wasserdampflichkeit, verbunden mit Wasserunlöslichkeit, dem Angriff. Die Oxydation des 2-Methyl-6-acetyl-naphthalins¹⁸⁾ war zwar erfolgreich; aus 90 mg Keton wurden nach 100 Stdn. Reaktionsdauer aber nur 6 mg der Dicarbonsäure erhalten. Schmp. des reinen Dimethylesters 186–188°.

Cyclisierung der ω -[Naphthyl-(2)]-tetradecylsäure (IV, $m = 14$)

Auch hier zeigte das bei 183–188°/0.005 Torr übergehende Rohketon keine Kristallisationsneigung.

$C_{24}H_{32}O$ (336.5) Ber. C 85.66 H 9.59 Gef. C 84.89 H 9.56

Die Oxydation des Rohketons mit Kaliumpermanganat in wäßrigem Pyridin führte zu *Trimellitsäure*, diejenige mit rotem Blutlaugensalz zur *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)*. Das evtl. vorhandene Ergebnis der 2.6-Verknüpfung sollte sich zu einem Derivat des α -Naphthochinons aufoxydieren lassen; mit Chromsäure in Eisessig wurde jedoch kein definiertes Produkt erhalten.

Nach der wie oben ausgeführten Chromatographie von 3.0 g Rohketon fanden sich 2.0 g in der dritten, blaugrau fluoreszierenden Zone. Die völlige Übereinstimmung im UV-Spektrum mit VI, $n = 15$, wies auf *1'-Oxo-1.7-tetradekamethylen-naphthalin* (VI, $n = 18$).

$C_{24}H_{32}O$ (336.5) Ber. C 85.66 H 9.59 Gef. C 85.26 H 9.56

Die Oxydation mit Hexacyanoferrat(III) lieferte erwartungsgemäß die Dicarbonsäure VII mit Schmp. 288–296° (23 mg aus 405 mg Keton). Identifikation über den Dimethylester.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Nach Reinigung des Rohprodukts an Aluminiumoxyd kristallisierte das Derivat aus Methanol in gelborangefarbenen Drusen vom Schmp. 123.0 bis 124.3°.

$C_{30}H_{36}O_4N_4$ (516.6) Ber. C 69.74 H 7.02 Gef. C 70.12 H 7.19

Nur in der hellgrün fluoreszierenden Fraktion 5 der Keton-Chromatographie zeigte die UV-Absorption das Auftreten einer konjugierten Carbonylgruppe. Man darf hier das *1'-Oxo-2.6-tetradekamethylen-naphthalin* (VIII, $n = 20$) vermuten.