

220. Über Derivate von 9,10-Methaniminomethano- 9,10-dihydroanthracen

von R. Blaser, P. Imfeld und O. Schindler

Forschungsinstitut Dr. A. WANDER AG, Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebenzigsten Geburtstag gewidmet

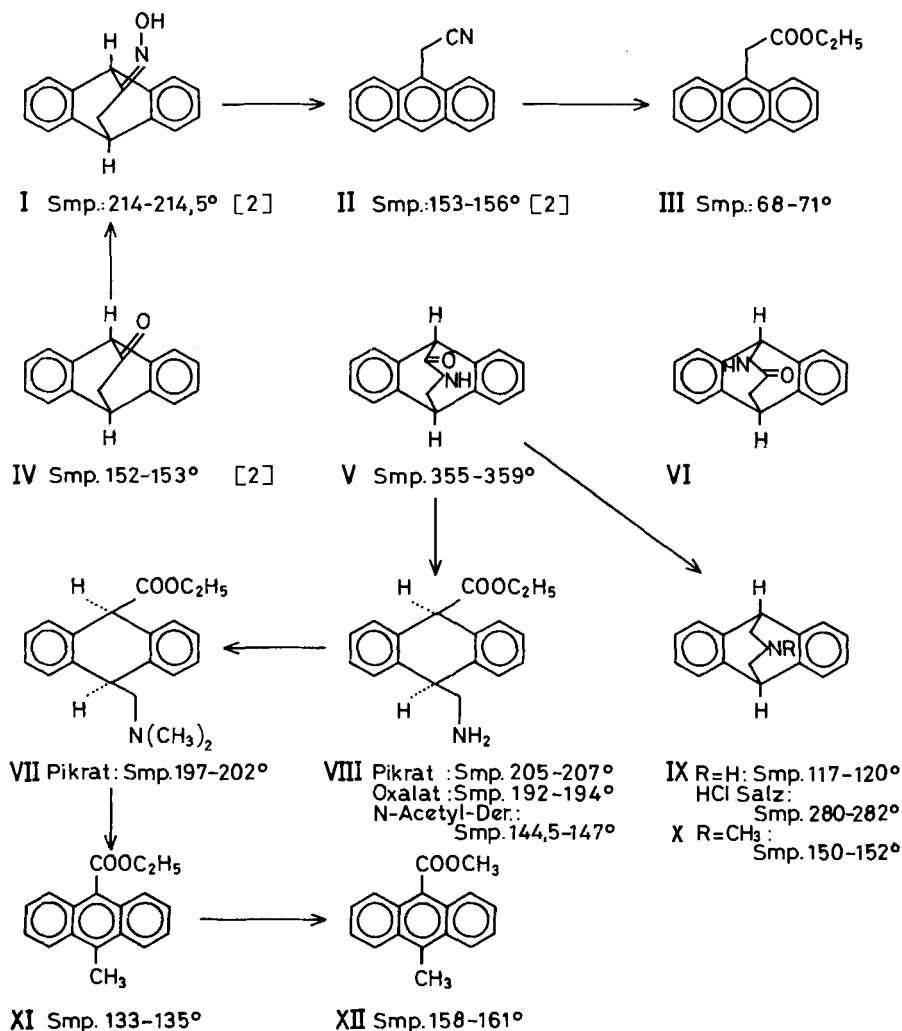
(29. VIII. 69)

Zusammenfassung. Im Unterschied zur BECKMANN-Umlagerung des Oximes I, welche zum Nitril II führt, resultiert aus dem SCHMIDT-Abbau des Ketones IV das tetracyclische Amid V. Dessen Konstitution ist gesichert durch die Überführung in XII. $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ -Reduktion von V liefert das tetracyclische Amin IX.

Die BECKMANN-Umlagerung des Oximes I [1] führte mit verschiedenen Reagentien nicht zu einem tetracyclischen Amid (V oder VI), sondern lieferte durch eine BECKMANN-Reaktion zweiter Art das Nitril II oder das daraus durch Hydratisierung der Nitrilgruppe entstandene Säureamid [2]. Die vorliegende Arbeit hatte als Ziel, ausgehend von IV – dem Keton, das dem Oxim I zu Grunde liegt – zu den überbrückten Ringsystemen V oder VI zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde IV mit Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzt. Aus dieser SCHMIDT-Reaktion resultierte, ähnlich wie aus der BECKMANN-Reaktion des Oximes I, das Nitril II als Hauptprodukt. Daneben liess sich auf Grund der Schwerlöslichkeit eine Substanz abtrennen, die IR-spektroskopisch (Banden bei 1665 cm^{-1} und 3210 cm^{-1}) ein Säureamid war. Das UV-Spektrum zeigte zwei Absorptionsbanden bei 264 nm ($\epsilon = 875$) und 271 nm ($\epsilon = 897$); die Verbindung war somit kein Anthracen-Derivat. Zur Klärung der Frage, welche Richtung die SCHMIDT-Reaktion genommen hat, wurde das Säureamid zunächst durch Alkoholyse in den Amino-ester VIII übergeführt, der mit Formaldehyd-Ameisensäure das tertiäre Amin VII lieferte. Permethylierung und HOFMANN-Abbau führten zu einem Stickstoff-freien Ester XI, der im Unterschied zu den Vorstufen VII und VIII im UV-Spektrum die Absorptionen von Anthracen-Derivaten zeigte. Dieser Äthylester war verschieden vom isomeren, aus dem Nitril II zugänglichen Ester III. Zur Sicherung seiner Konstitution wurde XI alkalisch hydrolysiert und die Carbonsäure mit Diazomethan in den Methylester XII übergeführt, der im Schmelzpunkt mit den Angaben der Literatur [3] übereinstimmte. XI ist beweisend dafür, dass die SCHMIDT-Reaktion zu V und nicht zu VI geführt hat.

Durch Reduktion seiner Säureamidgruppierung mit $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ -Gemisch [4] liess sich V in das sekundäre Amin IX, $\text{pK}_{\text{a}^*\text{MCS}} = 7,43$, überführen, welches als tertiäres Amin X charakterisiert wurde.

Experimentelles. – *Allgemeines.* Die Smp. wurden bis zu Temperaturen von 300° auf dem KOFLER-Block, über 330° in einer Kapillare im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden erhalten durch Registrierung von $2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ und $4 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Lösungen in Alko-



hol auf einem PERKIN-ELMER-Gerät 137 UV; die Absorptionsmaxima wurden auf einem ZEISS-Gerät PM QII ausgemessen. Die IR-Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma) aufgenommen.

Abkürzungen. Ae = Äther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Aceton; Bc = Benzol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Hn = Hexan; W = Wasser.

9,10-(11-Oxo) methaniminomethano-9,10-dihydroanthracen (V) aus IV: In einem 3-Halskolben, mit Rührer, Thermometer und verschlossen mit einem CaCl₂-Rohr wurden 20 g Trichloressigsäure und 4,4 g des Ketons IV vorgelegt. Unter Rühren bei 60° Innentemperatur setzte man innerhalb 15 Min. portionenweise 1,3 g Na-azid zu und rührte dann bei der gleichen Temperatur noch 4 Std. Nach Zusatz von 50 g Eis stellte man die braunrot gefärbte Lösung mit 50-proz. KOH alkalisch und extrahierte 4mal mit je 100 ml Chf-Alk-(4:1). Die je 2mal mit je 15 ml 2N NaOH, 2N HCl und W neutral gewaschenen Lösungen lieferten 4,9 g Rückstand. Beim Aufnehmen in warmem Chf blieben 390 mg, Smp. > 300° (V) ungelöst. Der Mutterlaugenrückstand lieferte aus Me 1,6 g des Nitriles II, Smp. 153–156°. 390 mg der Kristalle vom Smp. > 300° wurden in 50 ml Chf-Alk-(2:1)

aufgekocht, die Lösung filtriert und die nach dem Einengen ausfallenden Kristalle abgenutscht: Farblose, kleine Prismen von V, Smp. 355–359° (Zers.); IR.-Spektrum vgl. theoretischer Teil; UV.-Spektrum in Alk: 264 (875); 271 (897) nm (ϵ).

$C_{16}H_{13}NO$ (235,3) Ber. C 81,7 H 5,6 N 6,0% Gef. C 81,8 H 5,6 N 5,9%

Äthanolyse von V: 100 mg Lactam V kochte man während 48 Std. in 30 ml 15-proz. alkoholischer Salzsäure. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde in 30 ml Chf-Ae aufgenommen und je 6mal mit je 4 ml 2N HCl, 2N Na_2CO_3 und W gewaschen. Die wässrigen Lösungen wurden mit 30 ml Chf-Ae nachextrahiert. (Der neutrale Rückstand der Chf-Ae-Lösungen, 15 mg, wurde nicht untersucht.) Die salzsauren Lösungen lieferten nach dem Alkalisichstellen und Ausschütteln mit Chf 88 mg Basen (VIII).

Pikrat von VIII: 16 mg der Basen wurden in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure umgesetzt; aus Me-Ae gelbe Platten, Smp. 205–207°.

$C_{24}H_{22}N_4O_9$ Ber. C 56,5 H 4,3 N 11,0 OC_2H_5 8,8%
(510,4) Gef. „ 56,4 „ 4,4 „ 10,9 „ 8,8%

Oxalat von VIII: Aus Me-Ae farblose Platten, Smp. 192–194°; UV.-Spektrum 257 (460); 262 nm (542) nm (ϵ).

$C_{20}H_{21}NO_6$ (371,4) Ber. C 64,7 H 5,7 N 3,8% Gef. C 64,9 H 6,0 N 3,7%

N-Acetyl-Derivat von VIII: Aus Ae farblose Prismen, Smp. 144,5–147°.

$C_{20}H_{21}NO_3$ (323,4) Ber. C 74,3 H 6,6 N 4,3% Gef. C 73,9 H 6,5 N 4,4%

Methylierung von VIII zu VII: 200 mg ölige Base VIII wurden in 0,07 ml Ameisensäure und 0,08 ml 35-proz. Formalin-Lösung 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 5 ml W stellte man mit Ammoniak alkalisch und extrahierte 3mal mit je 25 ml Ae. Die Ae-Lösungen wurden je 2mal mit je 3 ml W und Sole gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; 199 mg ölige Base VII.

Pikrat von VII: Aus Me-Ae gelbe Platten, Smp. 197–202°.

$C_{26}H_{26}NO_9$ (538,5) Ber. C 58,0 H 4,9 N 10,4% Gef. C 57,6 H 4,9 N 10,8%

HOFMANNSCHER Abbau von VII zu XI: 231 mg VII wurden in 4 ml Be und 4 ml CH_3J 5 Std. unter Rückfluss mit $CaCl_2$ -Verschluss gekocht; nach dem Eindampfen resultierten 338 mg Rückstand. Dessen Lösung in 10 ml Me wurde mit dem frisch aus 254 mg $AgNO_3$ bereiteten Silberhydroxid 8 Std. auf der Maschine geschüttelt. Die durch eine Schicht Hyflo-Supercel filtrierte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen 232 mg Rückstand, den man 1 Std. im Ölbad auf 100° erhitze. Dann wurde in Chf-Ae (1:4)-Gemisch aufgenommen und mit 2N HCl (4mal), W (2mal) neutral gewaschen: Neutrales Rohprodukt 180 mg. Durch Chromatographie an 3,4 g basischem Al-Oxid wurden aus den mit Be-Hn (1:1) abgelösten Fraktionen 46 mg, aus Ae-Hn 25 mg XI in gelben Prismen vom Smp. 133–135° erhalten; UV.-Spektrum in Alk: 257 (175000); 352 (6100); 370 (9380); 391 (8700) nm (ϵ).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264,3) Ber. C 81,8 H 6,1 O 12,1% Gef. C 81,6 H 6,1 O 12,2%

19 mg Äthylester XI in 3 ml Alk gelöst, wurden mit 0,5 ml 50-proz. KOH 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Verdünnen mit W wurde der Alk im Vakuum abdestilliert und aus der wässrigen Lösung die Säuren wie üblich isoliert, 12 mg, Smp. 220–226°. Nach dem Methylieren mit Diazomethan kristallisierte der Methylester XI in hellgelben Klötzen Smp. 158–161°.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250,3) Ber. C 81,6 H 5,6% Gef. C 81,8 H 5,8%

(9-Anthryl)-essigsäure-äthylester (III): Eine Lösung von 0,8 g Nitril II, Smp. 148–151°, in 40 ml 15-proz. alkoholischer Salzsäure wurde 60 Std. unter Rückfluss gekocht, im Vakuum eingedampft, mit 20 ml W versetzt und 3mal mit je 120 ml Ae extrahiert. Die Ae-Lösungen wurden 3mal mit 2N Na_2CO_3 je 2mal mit W und Sole gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; der Rückstand (0,6 g) lieferte aus Ae-Hn nach 3maligem Umkristallisieren 180 mg III in gelben Nadeln, Smp. 68–71°; UV.-Spektrum: 256 (185000); 317 (11800); 347 (6050); 365 (9330) nm (ϵ).

$C_{18}H_{16}O_2$ Ber. C 81,8 H 6,1 O 12,1 OC_2H_5 17,0%
(264,3) Gef. „ 81,6 „ 6,3 „ 11,9 „ 16,7%

9,10-Methaniminomethano-9,10-dihydro-anthracen (IX): 95 mg $LiAlH_4$ und 330 mg $AlCl_3$ (je 1,1 Mol pro Mol V) wurden unter Rühren in 120 ml abs. Ae suspendiert. In das zum Sieden erhitzte

Gemisch wurden in kleinen Portionen 500 mg Amid V Smp. 355–358° eingetragen, anschliessend wurde 48 Std. unter Rühren und Rückfluss gekocht. Dann wurde eine Lösung von 10 ml konz. HCl in 50 ml W unter gleichzeitigem Abdestillieren des Ae zugetropft. Die klare wässrige Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gestellt und vom ausgeschiedenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schlamm durch ein Filterbett aus Hyflo-Supercel abgenutscht. Die erschöpfende Extraktion des Filtrates mit Chf lieferte 380 mg Rückstand; aus Ae-Hn 265 mg farblose, unregelmässige Plättchen, Smp. 117–120°; aus Ae-Hn umkristallisiert, Smp. 118–120°. UV.-Spektrum: 256 (1070); 267 (1650); 275 (1160) nm (ϵ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221,3) Ber. C 86,8 H 6,8 N 6,3% Gef. C 86,9 H 7,0 N 5,7%

HCl-Salz von IX: Aus Me-Ac farblose hexagonale Plättchen, zwischen 190–220° Umwandlung zu dicken Platten, Smp. 280–282°. (Braunfärbung, Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}$ Ber. C 74,6 H 6,3 Cl 13,8 N 5,4%
(257,8) Gef. „ 75,2 „ 6,8 „ 13,0 „ 5,3 O 1,5%

9,10-Methanmethylinomethano-9,10-dihydro-anthracen (X) aus IX: Eine Lösung von 300 mg IX, Smp. 117–120°, in 0,18 ml 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 0,14 ml Ameisensäure erhitzte man 2 Std. auf 100°. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser versetzt, mit Ammoniak alkalisch gestellt und mit Ae extrahiert: 260 mg Rückstand; aus An-Ae-Hn X in farblosen Stäbchen vom Smp. 150–152°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$ (235,3) Ber. C 86,8 H 7,3 N 6,0% Gef. C 86,7 H 7,2 N 6,1%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. WAWZONEK & J. V. HALLUM; J. org. Chemistry 18, 288 (1953).
- [2] J. V. HALLUM, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. Nr. 4065 [Chem. Abstr. 47, 8059 h (1953)]; S. WAWZONEK & J. V. HALLUM, J. org. Chemistry 24, 364 (1959).
- [3] R. O. C. NORMAN & P. D. RALPH, J. chem. Soc. 1961, 2221; C. F. WILCOX & A. C. CRAIG, J. org. Chemistry 26, 2491 (1961).
- [4] M. N. RERICK, «The Mixed Hydrides», Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass. 1959; E. L. ELIEL, Record chem. Progr. 22, 129 (1961).

221. Cyclopentadienyl-Metallverbindungen.

1. Zusammenhang zwischen Stabilität und Dissoziationsenergien von Metall-Kohlenstoffbindungen in $\text{M}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Komplexen

von Kurt W. Egger

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebenzigsten Geburtstag gewidmet

(6. IX. 69)

Summary. The existence and thermal stability of $(\text{CH}_3)_x\text{M}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ compounds has been viewed in terms of the bond dissociation energies involved, which predict the two-center covalent two-electron metal- $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ bond to be ~ 30 kcal/mole less stable than the parent metal- CH_3 bond. The available experimental data are shown to be consistent with this prediction. Electron donating ligands can lead to stable two-center diene-type covalent metal- C_5H_5 bonds, even where the two-electron σ -bond would not be stable. With the exception of group II B, transition metals are not capable of forming stable metal- $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ complexes.

Einleitung. – Seit der ersten Herstellung von $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ durch KEALY & PAUSON [1] im Jahre 1951 haben die wissenschaftlichen Beiträge auf dem Gebiete der Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe ein Ausmass erreicht (für zusammenfassende