

Zur Kenntnis sterischer Einflüsse auf Ringschlußreaktionen.

Von

G. Lock* und **G. Gergely.**

(*Ein gelangt am 8. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.*)

Über den Einfluß der räumlichen Lage auf die Reaktionsfähigkeit *cis-trans*-isomerer Verbindungen liegen zahlreiche Angaben vor, von denen die bekannteste das Verhalten der α,β -Äthylen-dicarbonsäuren bei der Wasserabspaltung betrifft; die *cis*-Form Maleinsäure kann ein Anhydrid bilden, die *trans*-Form Fumarsäure hingegen nicht.¹ Eine ähnliche Wasserabspaltung kann auch zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe in der *o*-Oxy-zimtsäure eintreten; die *cis*-Form Cumarinsäure spaltet so leicht Wasser ab, daß sie in freier Form gar nicht bekannt ist, schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in ihre Salzlösungen kann nur ihr Lacton Cumarin nachgewiesen werden. Die *trans*-Form Cumarinsäure ist hingegen sehr beständig und neigt nicht zur Wasserabspaltung.²

Ein weiteres Beispiel liefert das Verhalten von *o*-Amino-stilben, das in der *cis*-Form im Gegensatz zur *trans*-Form die Fähigkeit besitzt, beim Diazotieren und nachfolgender Einwirkung von Kupferpulver in Phenanthren überzugehen.³ Die Ursache, warum sich bei der *Pschorr*-schen Phenanthrensynthese dieses kondensierte Ringsystem bildet,⁴ liegt nach *P. Ruggli* und *A. Staub*³ darin, daß sich bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyden mit Phenylsäuren unter dem Einfluß der Carboxylgruppe die *cis*-Form des Kondensationsproduktes bildet, die die Ringschlußreaktion ermöglicht.

Den Beispielen über den Einfluß der räumlichen Lage von funktionellen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit *cis-trans*-isomerer Verbindungen

* Derzeitige Anschrift: Unterach a. A., Oberösterreich.

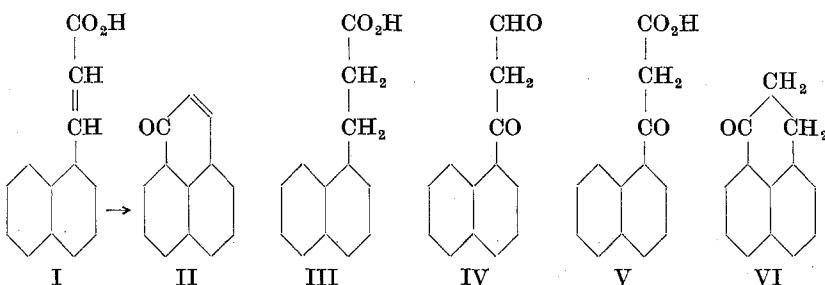
¹ *E. Pelouze*, Liebigs Ann. Chem. **11**, 263 (1834). — *W. Wislicenus*, Liebigs Ann. Chem. **246**, 93 (1888).

² *W. H. Perkin*, J. chem. Soc. London **22**, 192 (1869); **31**, 413, 418 (1877). — *A. Williamson*, J. chem. Soc. London **28**, 851 (1875). — *R. Fittig* und *G. Ebert*, Liebigs Ann. Chem. **216**, 140 (1883).

³ *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. chim. Acta **19**, 1288 (1936); **20**, 37 (1937).

⁴ *R. Pschorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 496 (1896).

wird in dieser Arbeit ein weiteres hinzugefügt, das die Cyclisierung von β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) zu Perinaphthindenon-(1) (II) betrifft. Es ist auffallend, daß das tricyclische Ringsystem des Perinaphthindens, das durch Ringschlußreaktionen von β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III),^{5,6,7,8} von 1-Naphthoyl-acetaldehyd (IV)⁹ und von 1-Naphthoylessigsäure (V)¹⁰ hergestellt werden kann, aus der leicht zugänglichen β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) bisher nicht durchgeführt worden ist.¹¹



Es findet sich im Schrifttum nur eine Angabe von *F. Sachs* und *P. Brigl*,¹² daß β -[2-Chlor-naphthyl-(1)]-acrylsäure unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid oder Acetanhydrid nicht unter Wasserabspaltung zum Ringschluß gebracht werden kann. Hingegen geht das Dihydroprodukt der β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) mit Fluorwasserstoff unter Ringschluß in Perinaphthindanon-(1) (VI) über,⁷ dasselbe Ergebnis wird auch bei der Umsetzung von β -[Naphthyl-(1)]-propionylchlorid mit Aluminiumchlorid beobachtet.⁵

Die letztgenannte Umsetzung führt, wenn sie in Nitrobenzollösung auf dem Wasserbade durchgeführt wird, zu einem Reaktionsprodukt, das zum

⁵ *F. Mayer* und *A. Sieglitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1844 (1922).

⁶ *J. v. Braun*, *G. Manz* und *E. Reinsch*, Liebigs Ann. Chem. **468**, 301 (1928).

⁷ *G. Darzens* und *A. Levy*, C. R. Acad. Sci. Paris, **201**, 906 (1936); Chem. Zbl. **1936 I**, 1421.

⁸ *L. F. Fieser* und *M. D. Gates*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2355 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 889.

⁹ *A. Lüttringhaus* und *F. Kacer*, D. R. P. 489 571 und 490 358; Chem. Zbl. **1930 II**, 468.

¹⁰ *G. Wojack*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1102 (1938).

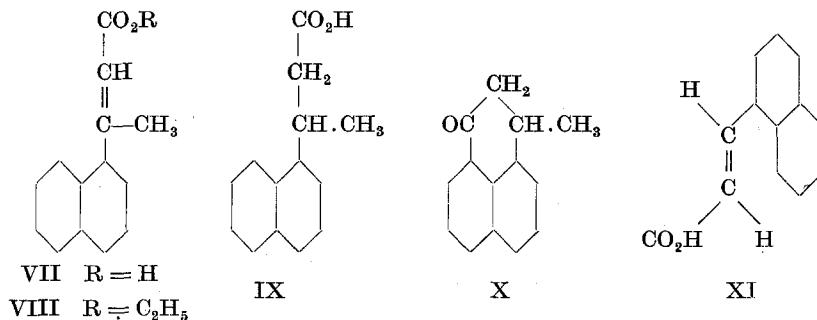
¹¹ Auch die Cyclisierung von Abkömmlingen der Zimtsäure zu Indenonen ist bisher nur bei substituierten Derivaten gelungen. Auch hier scheint eine manchmal auftretende Reaktionslosigkeit auf ungünstige räumliche Lagerung der Atome zurückzuführen zu sein. Vgl. *W. Roser*, Liebigs Ann. Chem. **247**, 129 (1888) und *A. Banchetti*, Gazz. chim. ital. **69**, 398, 809 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 47, 2151.

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2101 (1911).

Teil aus Perinaphthindenon-(1) (II) zu bestehen scheint,⁶ da es bei der Hydrierung in Perinaphthindanon-(1) (VI) übergeht. Bei 0° hingegen unterbleibt diese Dehydrierung,¹³ es bildet sich glatt Perinaphthindanon-(1).⁷

Da also unter den genannten Bedingungen die Carbonsäure mit gesättigter Seitenkette Ringschluß eingehen kann, die mit ungesättigter Seitenkette aber anscheinend nicht, ist es naheliegend anzunehmen, daß die Gegenwart der Doppelbindung die genannte Umsetzung verhindert.

Nach unseren Versuchen geht β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) vom Schmp. 212° mit den üblichen Mitteln keine Ringschlußreaktion ein. Ein Methylhomologes dieser Carbonsäure β -[Naphthyl-(1)]- β -methyl-acrylsäure (VII) verhält sich ebenso. Zur Synthese dieser Carbonsäure VII wird folgender Weg eingeschlagen: 1-Acetyl-naphthalin wird mit Bromessigester und Zink in Benzollösung kondensiert und das Reaktionsprodukt mit Phosphoroxychlorid behandelt, wobei nach vollständiger Wasserabspaltung aus der zum Teil gebildeten Oxsäure β -[Naphthyl-(1)]- β -methyl-acrylsäure-äthylester (VIII) entsteht, der bei der Hydrolyse in β -[Naphthyl-(1)]- β -methyl-acrylsäure (VII) übergeht. Durch Hydrierung des Esters (VIII) mit 1 Mol Wasserstoff in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Platinoxyd und folgender Hydrolyse wurde die bereits auf anderem Wege hergestellte β -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (IX) vom Schmp. 109°¹⁴ erhalten. Mit Fluorwasserstoff wandelt sie sich in das noch nicht beschriebene 3-Methyl-perinaphth-indanon-(1) (X) vom Schmp. 62° um, dessen Konstitution aus der Oxydation mit Chromtrioxyd zu Naphthalsäure folgt.

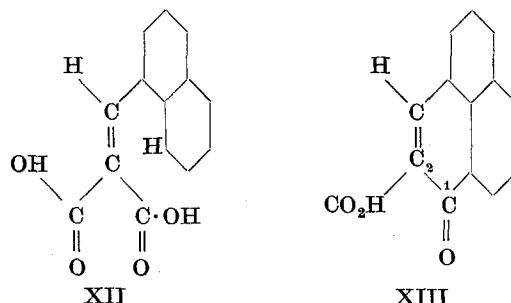


¹³ Zum selben Ergebnis führt nach *J. W. Cook* und *L. W. Hewett*, J. chem. Soc. London **1934**, 365; Chem. Zbl. **1934** II, 1465, die Einwirkung von Zinn(IV)chlorid auf β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure bei 120°. Eine ähnliche Umsetzung beobachteten *C. F. Koelsch* und *J. A. Anthes*, J. org. Chemistry **5**, 558 (1941); Chem. Zbl. **1941** II, 3062, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 1-Cinnamal-naphthalin, wobei sich ebenfalls Perinaphthindenon-(1) bildet.

¹⁴ C. B. Radcliffe, J. R. Sherwood und W. F. Short, J. chem. Soc. London 1931, 2293; Chem. Zbl. 1932 I, 63. — L. F. Fieser, L. M. Josel und A. M.

Es findet sich also auch bei diesem Methylhomologen das merkwürdige Verhalten, daß die ungesättigte Carbonsäure im Gegensatz zur gesättigten Carbonsäure keinen Ringschluß eingeht. Man kann auch hier annehmen, daß die Reaktionsverhinderung sterische Ursachen hat, das heißt in der räumlichen Lage der betreffenden Atomgruppen begründet ist. Falls die bekannte β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° trans-Konfiguration XI besäße, wäre es leicht verständlich, daß diese infolge der ungünstigen Lage der Carboxylgruppe keinen Ringschluß eingehen könnte.

Wenn die Ringschlußmöglichkeit der β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure von ihrer Konfiguration abhängt, dann muß die leicht erhältliche 1-Naphthal-malonsäure (XII), von der ja nur eine Konfiguration möglich ist, da sie gleichartige Substituenten an einem der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden enthält, eine Ringschlußreaktion eingehen können. Das ist tatsächlich der Fall, 1-Naphthal-malonsäure (XII) wandelt sich unter dem Einfluß von Fluorwasserstoff in eine gelbgrüne Oxo-carbonsäure um, die keinen scharfen Schmp. besitzt, sondern beim Erwärmen sich je nach der Anheizzeit bei 250 bis 285° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung zersetzt. Ihr kommt die Konstitution einer Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) (XIII) zu.



Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) kann nach dem D. R. P. 614940 aus 2,3-Oxy-naphthoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure hergestellt werden, ihr Schmp. wird mit 237 bis 238° angegeben,¹⁵ in neuerer Zeit mit 284,5 bis 285° unter Gasentwicklung, nach vorherigem Sintern bei 275°.¹⁶ Die voneinander abweichenden Angaben dürften auf verschiedenen Anheizzeiten beruhen; bei raschem Erhitzen können Zersetzungspunkte bis über 280° beobachtet werden, während bei langsamem Erhitzen die Zersetzung schon bei 240 bis 260° eintritt.

Seligman, J. Amer. chem. Soc. 61, 2134 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2820. — W. E. Bachmann und R. O. Edgerton, J. Amer. chem. Soc. 62, 2219 (1941); Chem. Zbl. 1941 I, 3221.

¹⁵ *M. A. Kunz und G. Kochendoerfer, Chem. Zbl. 1935 II, 3832.*

¹⁶ *L. F. Fieser und L. W. Newton, J. Amer. chem. Soc. 64, 917 (1941); Chem. Zbl. 1943 II, 23.*

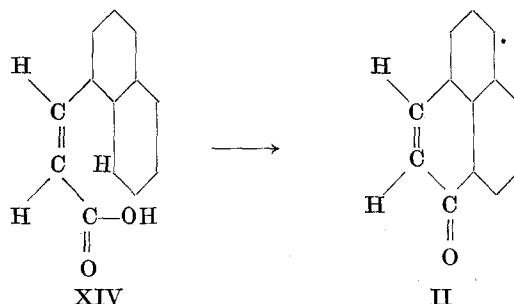
Eine Zerlegung der durch Cyclisierung von 1-Naphthal-malonsäure erhaltenen Carbonsäure XIII in isomere Bestandteile durch Kristallisation oder durch chromatographische Adsorption gelingt nicht. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Überführbarkeit in das bereits beschriebene Perinaphthindenon-(1)-carbonsäurechlorid-(2) vom Schmp. 211¹⁶ und der glatten Umwandlung in Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. 155° durch Erhitzen in Chinolinlösung in Gegenwart von Kupferpulver.

Die Angabe von *L. F. Fieser* und *L. W. Newton*,¹⁶ daß die Carbonsäure XIII durch direktes Erwärmen im Vakuum von 3 bis 5 mm in ein Keton übergeht, das durch Kristallisation reines Perinaphthindenon-(1) (II) gibt, können wir nicht bestätigen. Verschiedene Fraktionen der Carbonsäure XIII geben beim Erwärmen im Vakuum von 1 bis 11 mm stets etwa 60% eines Ketongemisches vom Schmp. 125 bis 130°, das weder durch Kristallisation noch durch Destillation gereinigt werden kann, erst durch wiederholte chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd kann eine vollständige Trennung der Bestandteile erzielt werden.

Das Ketongemisch besteht aus ungefähr gleichen Teilen Perinaphthindenon-(1) (II) und Perinaphthindanon-(1) (VI). Es tritt also bei der Decarboxylierung der Carbonsäure XIII teilweise Hydrierung der Doppelbindung ein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die früher erwähnte Cyclisierung β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) in Nitrobenzollösung mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade, die zu einem Ketongemisch vom Schmp. 140 bis 143° führt,⁶ ebenfalls ein Gemisch von II und VI liefert.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann man annehmen, daß die Ringschlußreaktion von β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) nur darum versagt, weil die ungesättigte Carbonsäure in der trans-Form (XI) vorliegt, in der wegen der großen räumlichen Entfernung der betreffenden Atome bzw. Atomgruppen keine Wasserabspaltung in diesem Sinne eintreten kann. Wir haben zur Bestätigung dieser Annahme daher die stereoisomere cis- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) hergestellt und bezüglich einer Ringschlußreaktion untersucht. Zur Herstellung dieser Carbonsäure ist die teilweise Hydrierung von 1-Naphthyl-propiolsäure und die Bestrahlung der trans-Säure mit ultraviolettem Licht versucht worden. Die partielle Hydrierung der 1-Naphthyl-propiolsäure in Methanolösung bei Gegenwart von Platinoxyd mit 1 Mol Wasserstoff liefert hauptsächlich β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III), während ein Teil des Ausgangsproduktes unverändert bleibt. Ebensowenig führt die Bestrahlung der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der trans- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° im Quarzgefäß selbst nach wochenlanger Bestrahlung zu einem befriedigenden Erfolg. Hingegen liefert die Bestrahlung der Benzollösung dieser Säure bei 60 bis 70° nach 20 Stdn. etwa

28% der stereoisomeren Säure. *Cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) ist, wie die meisten *cis*-Säuren, wesentlich leichter löslich als die *trans*-Form und zeigt einen tieferen Schmp. Sie bildet farblose Kristalle vom Schmp. 145°, die sehr beständig sind und erst bei mehrfacher Destillation, insbesondere bei Gegenwart geringer Mengen *Jod* sich in die *trans*-Form (XI) umlagern. Die Carbonsäure XIV gibt bei der Brom-anlagerung die auf gleiche Weise auch aus der *trans*-Form erhältliche β -[Naphthyl-(1)]- α, β -dibrom-propionsäure. Beim Auflösen in Fluorwasserstoff wandelt sich *cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) glatt in Perinaphthindenon-(1) (II) um:



Diese neue Perinaphthindenon-Synthese aus Naphthalin ist ein Beweis für die Konfiguration der *cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure, denn nur die *cis*-Form besitzt die für einen Ringschluß günstige Atomanordnung.

Experimenteller Teil.

β -Methyl- β -[naphthyl-(1)]acrylsäure-äthylester (VIII). 17 g 1-Acetyl-naphthalin¹⁷ wurden mit 20 g Bromessigsäureäthylester, 8 g Zink und 80 ccm Benzol auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, bis unter Dunkelfärbung und Selbsterwärmung eine heftige Reaktion eintrat. Drei derartige Ansätze wurden vereinigt und 12 Stdn. weiter erhitzt. Nach Abgießen von unverbrauchtem Zink wurde mehrmals mit verd. Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, die Benzollösung getrocknet und im Vak. destilliert. Das Destillat (60 g) wurde mit 20 ccm Phosphoroxychlorid und 250 ccm Benzol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das Produkt mit Wasser gewaschen, die Benzolschicht durch Papier filtriert und im Vak. destilliert: 44 g vom Sdp._{12 mm}: 180 bis 205°. Nach sorgfältiger Rektifikation wurden drei Fraktionen erhalten; die erste vom Sdp._{13 mm}: 175 bis 180° (6,8 g) und die zweite vom Sdp._{13 mm}: 190 bis 195° (13,5 g) enthielten 36 bzw. 26% 1-Acetyl-naphthalin (als Pikrat bestimmt¹⁷), von dem sie nicht vollständig zu trennen waren. Die dritte

¹⁷ A. St. Pfau und A. Ofner, Helv. chim. Acta 9, 669 (1926). — G. Lock, Mh. Chem. 74, 77 (1942).

Fraktion, 21,3 g vom Sdp._{18 mm}: 195 bis 200°, war β -Methyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester (VIII). Er bildet eine rötlich gefärbte, ölige Flüssigkeit.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240,1). Ber. C 80,0, H 6,67. Gef. C 80,26, 79,99, H 6,84, 6,57.

β -Methyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylsäure (VII). 4,4 g des Esters VIII wurden mit 500 ccm 25%iger methylalkohol. Kalilauge 24 Stdn. gekocht, mit Wasser verdünnt und mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Salzsäure versetzt. Nach Verdampfen des Alkohols und Entfernung von Schmieren durch Ausschütteln mit Äther wurde die wäßrige Lösung angesäuert und ausgeäthert. Als Ätherrückstand verblieben 3,4 g β -Methyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylsäure (VII) vom Schmp. 185° (aus Äther-Petroläther), das sind 88% d. Th.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212). Ber. C 79,25, H 5,66. Gef. C 79,11, H 5,78.

β -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (IX). 5,3 g β -Methyl- β -[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester (VIII) wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit 0,1 g Platinoxyd versetzt und bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Filtrat mit 25%iger alkohol. Kalilauge gekocht, angesäuert, der Alkohol abdestilliert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (2,9 g) wurde aus heißem Wasser umkristallisiert: 1,1 g β -[Naphthyl-(1)]-buttersäure vom Schmp. 109°.¹⁴

3-Methyl-perinaphthindanon-(1) (X). 0,8 g β -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (IX) wurden mit 20 g Fluorwasserstoff versetzt und 1 Stde. bei 10° einwirken gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde durch Vakuumdestillation ein hellgelbes Öl erhalten, das beim Reiben mit einem Glasstäbe erstarrte. Ausbeute: 0,63 g, das sind 86% d. Th. Der Rohschmp. von 57 bis 59° konnte durch Kristallisation aus Äther-Petroläther auf 62° erhöht werden. Hellgelbe Nadeln, leichtlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

$C_{14}H_{12}O$ (196,2). Ber. C 85,68, H 6,17. Gef. C 85,44, H 6,37.

Oxim. 0,05 g 3-Methyl-perinaphthindanon-(1) wurden durch mehrstündigiges Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßrig-alkohol. Lösung hergestellt. Aus Alkohol oder Äther-Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 130° (korrig., u. Zers.).

$C_{14}H_{13}ON$ (211,2). Ber. N 6,63. Gef. N 6,44.

Oxydation. 0,1 g 3-Methyl-perinaphthindanon-(1) wurde mit überschüssigem Chromtrioxyd in Essigsäure oxydiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden durch Vakuumdestillation rotgelbe Kristalle erhalten, die nach Waschen mit Äther und Sublimation im Vak. farblos wurden. Sie erwiesen sich als Naphthalsäureanhydrid, Schmp. 270° (korrig., bei 260 bis 265° trat rasche Sublimation ein).

Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) (XIII). 20 g 1-Naphthalmalon-säure (XII) wurden mit 100 g Fluorwasserstoff bei 0°, später bei Raum-

temperatur in einem Kupferkolben stehen gelassen. Nach Abdampfen des Fluorwasserstoffes wurde der Rückstand in heißer Sodalösung aufgenommen, filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der gelbgrüne Niederschlag wurde aus 2 l Essigsäure unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 16 g Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) (XIII) (87% d. Th.). Durch vielfach wiederholte Kristallisation aus Essigsäure, Dioxan oder Chlorbenzol konnten die Zersetzungspunkte von 240 bis 260°, bei raschem Erhitzen bis über 280° nicht wesentlich geändert werden. Eine nach dem D. R. P. 614940¹⁵ hergestellte Carbonsäure XIII verhielt sich ähnlich, ihre Zersetzungspunkte lagen bei 240 bis 250°. Schmp. und Mischschmp. des Chlorides der Carbonsäure XIII lagen bei 211°.¹⁶

Thermische Zersetzung der Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2). 10 g Carbonsäure XIII wurden in einem waagrecht liegenden Kjehldal-Kolben entweder bei 2 bis 3 mm oder bei 11 mm Vak. auf 250 bis 300° (im Bade) erhitzt, wobei ein erstarrendes gelbes Öl überdestillierte (5,5 g vom Schmp. 125 bis 130°). Dieses wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung gewaschen und abgedampft. Durch Vakuumdestillation des Ätherrückstandes konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden, auch Kristallisation aus Methanol lieferte nur ein Ketongemisch vom Schmp. 130 bis 140°. Dieses wurde daher in Benzol gelöst und nach Zugabe von Benzin auf Aluminiumoxyd (nach Brockmann) aufgezogen. Durch vorsichtige Elution mit methanolhaltigem Äther wurde ein farbloses Eluat erhalten, aus dem nach Verdampfen des Lösungsmittels 0,9 g farblose Kristalle (Schmp. 65 bis 67°) erhalten wurden, die nach Kristallisation aus Äther-Petroläther und folgender Hochvakuumdestillation den Schmp. 82 bis 83° von Perinaphthindanon-(1) (VI) zeigten. Ein Mischschmp. mit einem aus β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) und Fluorwasserstoff erhaltenen Keton VI⁸ zeigte keine Erniedrigung. Sein Oxim hatte den Schmp. und Mischschmp. 125 bis 126°.⁸ Durch vollständige Elution des Aluminiumoxydes mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol konnte 1 g Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 154° erhalten werden.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der beiden Ketone aus einer nach L. F. Fieser und L. W. Newton¹⁸ hergestellten Carbonsäure XIII wurde eine chromatographische Adsorptionsanalyse durchgeführt. 1 g Ketongemisch wurde in 10 ccm Benzol gelöst, mit 50 ccm Benzin (Sdp. 60 bis 80°) versetzt, auf eine 20 cm hohe Säule von standardisiertem Aluminiumoxyd aufgezogen und mit Benzin entwickelt. Da durch nachfolgende vorsichtige fraktionierte Elution mit methanolhaltigem Benzin nur eine teilweise Trennung zu erzielen war, mußten die erhaltenen Eluate nach Entfernung des Alkoholes durch Waschen mit Wasser oder Eindampfen abermals der chromatographischen Adsorptionsanalyse unterworfen werden. Diese Operationen wurden bis zur Schmp.-Konstanz durchgeführt.

Es wurden erhalten: 0,54 g Perinaphthindenon-(1) (II) von Schmp. 155° und 0,44 g Perinaphthindanon (VI) vom Schmp. 83°. Damit in Über-

einstimmung stehen die Schmp. von Gemischen von reinen, auf anderem Wege hergestellten Ketone II und VI, die kein Eutektikum erkennen lassen.

Prozentgehalt des Gemisches

an Perinaphthindenon-(1)...	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmelzpunkt (° C)	83	91	99	105	112	120	128	134	141	147	155

Decarboxylierung der Carbonsäure XIII in Chinolin. 1 g Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) wurde in 100 cem Chinolin gelöst, mit 0,1 g Kupferpulver versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Aufnahme des Reaktionsproduktes in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Schwefelsäure und mit Sodalösung wurde abgedampft. Der gelbe kristalline Rückstand wurde im Vak. destilliert, wobei 0,51 g Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 155° erhalten wurden.

Trans-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XI).

Der Schmelzpunkt der β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure liegt nach mehreren Angaben bei 205 bis 212°, hingegen gaben H. Willstättd und G. Scheiber,¹⁸ die die Carbonsäure durch Decarboxylierung von 1-Naphthal-malonsäure (XII) erhielten, den Schmp. 129 bis 130° an. Wiederholtes Nacharbeiten der Angaben dieser Autoren führten aber immer zu einer Carbonsäure vom Schmp. 212° (korrig.). — Die Herstellung dieser Carbonsäure erfolgt am zweckmäßigsten durch Kondensation von 1-Naphthaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin, wobei gleichzeitig Decarboxylierung eintritt.

20 g 1-Naphthaldehyd, 13 g Malonsäure und 1 ccm Piperidin wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade und schließlich kurze Zeit auf 140 bis 150° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Durch Kristallisation aus Essigsäure oder Methanol wurden 26 g β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 212° (korrig.) erhalten, das sind 92% d. Th.

β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° bleibt bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff unverändert. Konz. Schwefelsäure greift bei Raumtemperatur ebenfalls nicht an, bei erhöhter Temperatur erfolgt Sulfurierung zu wasserlöslichen Produkten.

Cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV). Eine Lösung von 10 g trans- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (Schmp. 212°) in 1,3 l Benzol wurden in einer Quarzflasche 20 Stdn. bei etwa 60 bis 70° mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Benzollösung wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung wurde auf 100 cem eingeeengt und mit 100 cem Petroläther versetzt, wobei unverändertes Ausgangsmaterial ausfiel. Durch Abdampfen des Filtrates wurden 2,9 g cis- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) vom Schmp. 143 bis 145° erhalten, das sind 29% d. Th.

$C_9H_8O_2$ (198,2). Ber. C 78,77, H 5,05. Gef. C 78,30, H 5,31.

¹⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 466 (1934).

Umlagerung: 0,1 g *cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurde mit einem Körnchen Jod geschmolzen und abdestilliert; es bildeten sich 0,098 g *trans*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 210°. Dieselbe Umlagerung konnte auch ohne Zugabe von Jod durch mehrmalige Vakuumdestillation erreicht werden.

Bromierung: 0,198 g *cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurden in 5 ccm Äther aufgenommen und im Sonnenlicht mit einer Lösung von 1,62 g Brom in 100 ccm Äther versetzt. Nach Zugabe von Petroläther wurde eingeeengt, wobei 0,337 g β -[Naphthyl-(1)]- α , β -dibrom-propionsäure vom Schmp. und Mischschmp. 186° (u. Zers.)¹⁹ erhalten wurden, das sind 93,5% d. Th.

Perinaphthindenon(I) (II). 0,5 g *cis*- β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurden in 10 ccm Fluorwasserstoff eingetragen und 1 Stde. stehen gelassen. Nach Abdampfen des Fluorwasserstoffes wurde mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und abgedampft. Durch Vakuumdestillation des Ätherrückstandes wurden 0,372 g Perinaphthindenon-(I) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 155° erhalten, das sind 82% d. Th. Das Oxim zeigte den Schmp. und Mischschmp. 165° (Lit.: 167°).¹⁶

¹⁹ E. Brandis, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2148 (1889).