

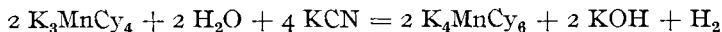
Sättigungs-Konzentration des einwertigen Salzes einen nicht bestimmten, geringen Gehalt des zweiwertigen Salzes auf. Drei nacheinander entnommene Proben der Lösung zeigten bei 18° an den beiden Elektroden folgende ε_h -Werte des Potentials in Volt:

Lösung Nr.:	I	II	III
Elektrode I:	—0.739	—0.731	—0.725
Elektrode II:	—0.728	—0.734	—0.738

Nach den Messungen waren die Meßelektroden mit feinen Wasserstoff-Bläschen bedeckt, ein Beweis dafür, daß das Kalium-mangan(I)-cyanid auch in hoch verdünnter Lösung das Wasser zersetzt. Daß das so sein muß, lehrt ein Vergleich der gemessenen Potentiale, die zwischen $\varepsilon_h = -0.725$ bis -0.739 Volt lagen, mit dem des Wasserstoffs in einer Kaliumcyanid-Lösung derselben Normalität. In einer frisch hergestellten 1.5-n. KCN-Lösung ergab die Messung des Potentials einer Wasserstoff-Elektrode den Wert $\varepsilon_h = -0.645$ Volt. Denkt man sich folgende Kette aufgebaut:

$\text{Pt}_{1/2}/\text{H}_2$ in 1.5-n. KCN/1.5-n. KCN ges. an $\text{K}_3\text{MnCy}_4/\text{Pt}_{\text{pt}}$,

so wäre in dieser Kette die Wasserstoff-Elektrode der positive Pol, und nach der Größe der Einzelpotentiale betrüge die EMK etwa 0.09 Volt. Die EMK der Kette kommt dadurch zustande, daß der negativen Elektrode durch das Kalium-mangan(I)-cyanid infolge der Reaktion:



ein höherer Wasserstoffdruck erteilt wird, als der durch den Wasserstoff von Atmosphärendruck betätigten Wasserstoff-Elektrode. Bezeichnet man die Wasserstoffdrucke an den beiden Elektroden mit p_1 und p_2 , so ist die EMK der Kette bei Zimmer-Temperatur gegeben durch den Ausdruck:

$$\text{EMK} = 0.029 \log \frac{p_1}{p_2}$$

d. h. einer EMK von ca. 0.09 Volt entspricht ein Wasserstoffdruck von etwa 1000 Atmosphären an der in die Kalium-mangan(I)-cyanid-Lösung tauchenden Platin-Elektrode. Es wird also auch durch die Potentialmessungen das Kalium-mangan(I)-cyanid als ein bei Gegenwart von Cyankalium und Wasser höchst zersetzliches Salz charakterisiert.

403. Fritz Mayer und Philipp Müller: Über eine Synthese von α -Indanonen¹⁾.

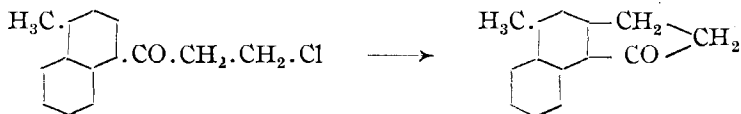
(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Intramolekulare Ringschlüsse fettaromatischer Verbindungen unter Austritt von Chlorwasserstoff sind vielfach beschrieben, so z. B. vom Chlorid der Hydro-zimtsäure zum α -Hydrindon oder vom Chlorid der γ -Phenyl-*n*-buttersäure zum α -Tetralon. Wahrscheinlich für den Verlauf dieser Reaktion²⁾

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. I. 27667 IV/12 o der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Frankfurt a. M.

²⁾ vergl. hierzu H. Wieland, B. 55, 2246 [1922].

ist, daß unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid schließlich aromatisch gebundener Wasserstoff mit Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten wird. Bei den von Fritz Mayer, van Zütphen und H. Philipps³⁾ angegebenen Synthesen von Hydro-carbostyryl und seinen Derivaten aus Aryliden der β -Chlor-propionsäure war dieser Reaktionsverlauf ebenfalls glaubhaft gemacht worden. Der eine von uns hatte nun in Gemeinschaft mit L. van Zütphen⁴⁾ vor längerer Zeit beobachtet, daß das 1-Methyl-4-[β -chlor-propionyl]-naphthalin beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in ein Indanon, das Methyl-8-[benzo-4.5-indanon-3]:



übergeht⁵⁾. Solche Indanone sind nun als Küpenfarbstoff-Komponenten verwendbar⁶⁾. Es schien daher von Interesse, festzustellen, ob die Reaktion eine allgemein anwendbare ist und, welchen Verlauf sie nimmt.

α -Methyl-naphthalin kann nach unseren Versuchen durch Naphthalin, α -Chlor- und α -Brom-naphthalin, sowie 1.6-Dimethyl-naphthalin ersetzt werden. An Stelle von β -Chlor-propionylchlorid kann β -Chlor-*n*-butyrylchlorid treten. Die durch Umsetzung der Naphthalin-Derivate mit den Säurechloriden erhaltenen Ketone sind leicht zersetzliche Verbindungen, bei denen schon geringe Erwärmung Veränderung bedingt. Sie wurden bis auf wenige Ausnahmen in festem Zustande erhalten. Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure führte fast immer zu den entsprechenden Indanonen; ohne Erfolg blieben Ringschluß-Versuche bei den Ketonen aus 1-Methoxynaphthalin, Acenaphthen, Tetralin und dem 1-Methyl-4-chloracetyl-naphthalin (aus Chlor-acetylchlorid und 1-Methyl-naphthalin).

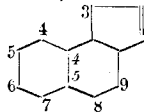
In der Benzolreihe gelingt der Ringschluß der Ketone erst bei Vorhandensein zweier Substituenten im Benzolkern⁷⁾. Es wurden so die Ketone aus *o*-, *m*- und *p*-Chlor-toluol, sowie *p*-Xylol mit β -Chlor-propionylchlorid dargestellt und durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Indanone übergeführt. Dagegen ließ sich aus den entsprechenden Ketonen aus β -Chlor-*n*-butyrylchlorid kein Indanon gewinnen; es entstanden hier ungesättigte Verbindungen, so aus 1-Methyl-2-[β -chlor-*n*-butyryl]-5-chlor-benzol das 1-Methyl-2-crotonyl-5-chlor-benzol und aus 1.4-Dimethyl-2-[β -chlor-*n*-butyryl]-benzol das 1.4-Dimethyl-2-crotonyl-benzol. Auch beim Verbacken mit Aluminiumchlorid entstanden keine Indanone.

³⁾ B. 60, 858 [1927].

⁴⁾ Dissertat. Frankfurt a. M. 1923.

⁵⁾ Die Stammverbindung ist das Benzo-4.5-indanon-3 von nebenstehender Formel.

(Nur bei diesen Indanonen ist in der vorliegenden Arbeit die Bezifferung hinter den Substituenten gesetzt, bei den einfacheren Verbindungen nicht.)

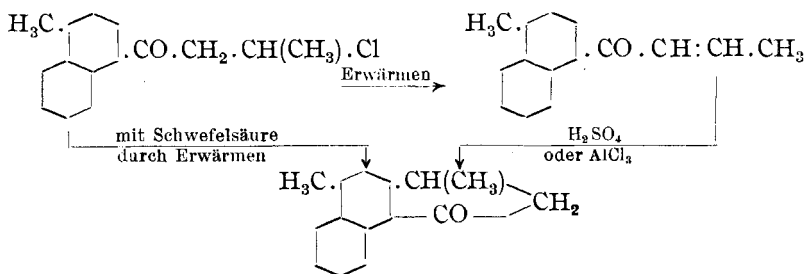


⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 285 864, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 12, 279 und Dtsch. Reichs-Pat. 227 862, 232 369; a. a. O. S. 547/48.

⁷⁾ vergl. hierzu die abweichende Angabe von Kohler, Amer. chem. Journ. 43, 376 [1910], welcher aus β -Chlor-propiophenon — allerdings mit Aluminiumchlorid — α -Hydrindon erhalten haben will. Dem einen von uns (Mayer) ist die Darstellung auf diesem Wege nicht gelungen (Versuche siehe Dissertat. F. Brunträger, Frankfurt a. M.).

Wie oben bemerkt, sind die erhaltenen Ketone leicht zersetzlich: sie ertragen weder Wasserdampf-Destillation, noch die Destillation unter vermindertem Druck. Bei Verwendung von β -Chlor-*n*-butyrylchlorid ließen sich die Zersetzungsprodukte isolieren. Sie entstehen durch Chlorwasserstoff-Abspaltung und erwiesen sich als Propenyl-ketone. Dies konnte festgestellt werden durch Nachweis einer aliphatischen Doppelbindung mittels Brom-Anlagerung oder auch durch katalytische Hydrierung. Nach gewonnener Erkenntnis ließen sich auch in der Reihe der β -Chlor-propionsäure (wo offenbar nach der Zersetzung Polymerisation der entstandenen Produkte eintritt), die Brom-Additionsprodukte erhalten. Die ungesättigten Ketone zeigen in konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösungsfarbe, die sich bei gelindem Erwärmen zu einem Gelbbraun aufhellt. In der Flüssigkeit sind dann die Indanone vorhanden. Auch durch Behandeln mit Aluminiumchlorid lassen sich die ungesättigten Ketone in Indanone umlagern.

Damit liegt der Reaktionsverlauf klar zutage. Primär findet die Abspaltung von Chlorwasserstoff in der aliphatischen Kette statt, und die Indanon-Bildung ist eine Umlagerung des zuerst entstehenden ungesättigten Ketons:



Mit dieser Auffassung steht auch im Einklang, daß Indanone aus Crotonylchlorid und einem Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid unmittelbar entstehen. Der analoge Versuch mit Acrylchlorid ist schon früher von Moureu⁸⁾ und Kohler⁹⁾ ausgeführt worden. Die Erklärung von Kohler, daß der bei der Einwirkung des Säurechlorides auf den Kohlenwasserstoff entstehende Chlorwasserstoff sich an das entstehende ungesättigte Keton unter Bildung eines in β -Stellung gechlorten Ketones anlagert, und daß dieses den Ringschluß eingeht, erscheint nach unseren Versuchen nicht zutreffend. Es wird ferner klar, warum α -Ketone aus Chlor-acetylchlorid und Naphthalin-Derivaten nicht in Acenaphthenon-Derivate übergehen können, nämlich, weil die Möglichkeit der Chlorwasserstoff-Abspaltung in der aliphatischen Kette nicht gegeben ist.

Aus den erhaltenen Indanonen wurden eine Anzahl Küpenfarbstoffe dargestellt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sind wir für Überlassung von Präparaten zu Dank verpflichtet.

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 572 [1893]; Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 203 [1894].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 376 [1910].

Tabelle I.

Nr.	Name des Ketons	Krystallisations-Mittel	Schmp. ($^{\circ}$)	Ausbeute %
I.	1-[β -Chlor-propionyl]-naphthalin	Öl	nicht krystallisierbar	
II.	1-[β -Chlor- <i>n</i> -butyryl]-naphthalin	"	"	69
III.	1-Methyl-4-[β -chlor-propionyl]-naphthalin ¹⁰⁾	Methanol, farbl. Nadeln	60	70
IV.	1-Methyl-4-[β -chlor- <i>n</i> -butyryl]-naphthalin	"	48—49	61
V.	1-[β -Chlor-propionyl]-4-chlor-naphthalin	"	47	
VI.	1-[β -Chlor- <i>n</i> -butyryl]-4-chlor-naphthalin	Öl	nicht krystallisierbar	70
VII.	1-[β -Chlor-propionyl]-4-brom-naphthalin	Öl	63	
VIII.	1-[β -Chlor- <i>n</i> -butyryl]-4-brom-naphthalin	Petroläther, farbl. Nadeln	nicht krystallisierbar	
IX.	1,6-Dimethyl-4-[β -chlor-propionyl]-naphthalin	Öl	58	82
X.	1-[β -Chlor-propionyl]-4-methoxy-naphthalin	Methanol, farbl. Nadeln	77—78	63
XI.	<i>p</i> -[β -Chlor-propionyl]-diphenyl	Eisessig, farbl. Nadeln	120	92
XII.	5-[β -Chlor-propionyl]-biphenylenoxyd	Methanol, farbl. Nadeln	158	85
XIII.	1-Methyl-4-[chlor-acetyl]-naphthalin	Eisessig, gelbe Prismen	Sdp. ₁₅ 182—184	78
XIV.	5-[β -Chlor-propionyl]-acenaphthen	Öl	81	73
XV.	<i>p</i> -Methyl- β -brom-propionphenon	Alkohol, farbl. Nadeln	90	80
XVI.	1-Methyl-3-[β -chlor-propionyl]-6-chlor-benzol	Methanol	46	68
XVII.	1-Methyl-2-[β -chlor-propionyl]-5-chlor-benzol	farbl. Schuppen	nicht krystallisierbar	87
XVIII.	1-Methyl-2-[β -chlor- <i>n</i> -butyryl]-5-chlor-benzol	Benzol, farbl. Prismen	"	83
XIX.	1-Methyl-3-[β -chlor-propionyl]-4-chlor-benzol	Öl	"	87
XX.	1,4-Dimethyl-2-[β -chlor-propionyl]-benzol	"	"	80
XXI.	1,4-Dimethyl-2-[β -chlor- <i>n</i> -butyryl]-benzol	"	"	81

¹⁰⁾ Bereits von L. van Zütphen dargestellt: Dissertat. Frankfurt a. M. 1923.

Bemerkungen zu Tabelle 1: Keton I (1 g) wurde in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 1.0 g Phenyl-hydrazin 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das 1-Phenyl-3- α -naphthyl-pyrazolin-4,5¹¹⁾ aus Alkohol umkrystallisiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 167—168 $^{\circ}$.

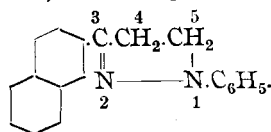
Aus Keton XVII entsteht auf gleiche Weise das 1-Phenyl-3-[2'-methyl-4-chlor-phenyl]-pyrazolin-4,5; gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 121 $^{\circ}$.

Aus Keton XIX das 1-Phenyl-3-[3'-methyl-6'-chlor-phenyl]-pyrazolin-4,5; gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 123 $^{\circ}$.

Aus Keton XX das 1-Phenyl-3-[2',5'-dimethyl-phenyl]-pyrazolin-4,5; gelbe Nadeln, Schmp. 117 $^{\circ}$.

Keton XVI wird mit gleichen Teilen Wasser und Salpetersäure ($d = 1.4$) auf dem Wasserbade zu 3-Methyl-4-chlor-benzoesäure vom Schmp. 208 $^{\circ}$ abgebaut (Konstitutionsbeweis). Keton XVII, auf die gleiche Weise behandelt, gibt 2-Methyl-4-chlor-benzoesäure vom Schmp. 169 $^{\circ}$ (Literatur-Angabe 170—172 $^{\circ}$). Keton XXI gibt 3-Methyl-6-chlor-benzoesäure vom Schmp. 167 $^{\circ}$, aus Keton XX entsteht 2,5-Dimethyl-benzoesäure vom Schmp. 132 $^{\circ}$.

¹¹⁾ Bezifferung:



Beschreibung der Versuche¹²⁾.

Darstellungsvorschrift für die Ketone:

Ein Gemisch von $\frac{1}{10}$ Mol. β -Chlor-propionylchlorid bzw. β -Chlor-*n*-butyrylchlorid und $\frac{1}{10}$ Mol. des Kohlenwasserstoffes oder des entsprechenden Derivates wird bei Zimmer-Temperatur unter kräftigem Rühren im Laufe einer Stunde zu einer Aufschlammung von 30 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff bei Chlorcalcium-Verschluß eintropfen gelassen. Nach 4 Stdn. weiterem Rühren wird mit verd. Salzsäure und Eis zersetzt, die neue Verbindung, welche sich im Schwefelkohlenstoff (nötigenfalls unter Zusatz von Äther) gelöst befindet, mit Chlorcalcium getrocknet und die Lösung mit Tierkohle geschüttelt. Nach dem vorsichtigen Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Keton als Öl, das meist erstarrt und dann durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann.

Darstellungsvorschrift der ungesättigten Ketone und Brom-Additionsprodukte aus den Ketonen der Tabelle I.

Werden die Ketone der Tabelle I, mit Ausnahme des Ketons XIII, unter vermindertem Druck destilliert, so tritt unter heftigem Aufschäumen Salzsäure-Abspaltung ein. Wiederholte Destillation führt in der Buttersäure-Reihe zu reinen Produkten. Die ungesättigten Ketone der Propionsäure-Reihe sind nur als Brom-Additionsprodukte rein darstellbar. (Bromierung in Chloroform-Lösung in der Kälte.)

Tabelle II.

Aus Keton	Name	Siedepunkt (°)	Ausbeute %
IV.	1-Methyl-4-crotonyl-naphthalin	Sdp. ₁₄ 205—206	63
(Brom-Additionsprodukt: 1-Methyl-4-[α , β -dibrom- <i>n</i> -butyryl]-naphthalin, farbl. Prismen aus Benzol + Ligroin, Schmp. 109°)			
III.	1-Methyl-4-acrylyl-naphthalin	Sdp. ₁₄ 180—190	18*)
(Brom-Additionsprodukt: 1-Methyl-4-[α , β -dibrom-propionyl]-naphthalin, gelbe Prismen aus Ligroin, Schmp. 89°)			
V.	1-Acrylyl-4-chlor-naphthalin	Sdp. ₁₂ 180—192	14*)
(Brom-Additionsprodukt: 1-[α , β -Dibrom-propionyl]-4-chlor-naphthalin, Prismen aus Benzol + Ligroin, Schmp. 89°)			
VI.	1-Crotonyl-4-chlor-naphthalin	Sdp. ₁₄ 105—206	70
(Brom-Additionsprodukt: 1-[α , β -Dibrom- <i>n</i> -butyryl]-4-chlor-naphthalin, farbl. Prismen aus Ligroin, Schmp. 135°)			
VII.	1-Acrylyl-4-brom-naphthalin	Sdp. ₁₅ 210—215	34*)
(Brom-Additionsprodukt: 1-[α , β -Dibrom-propionyl]-4-brom-naphthalin, farbl. Prismen aus Ligroin + Benzol, Schmp. 106°)			
VIII.	1-Crotonyl-4-brom-naphthalin	Sdp. ₁₄ 210—212	71
(Brom-Additionsprodukt: 1-[α , β -Dibrom- <i>n</i> -butyryl]-4-brom-naphthalin, farbl. Nadeln aus Benzol + Ligroin, Schmp. 137°)			
II.	1-Crotonyl-naphthalin	Sdp. ₁₄ 194—196	73
(Brom-Additionsprodukt: 1-[α , β -Dibrom- <i>n</i> -butyryl]-naphthalin, farbl. Nadeln aus Benzol + Ligroin, Schmp. 99°)			
XVIII.	1-Methyl-2-crotonyl-5-chlor-benzol	Sdp. ₂₂ 151—153	75
XXI.	1.4-Dimethyl-2-crotonyl-benzol	Sdp. ₂₂ 152—153	78

*) vergl. Darstellungsvorschrift.

¹²⁾ Einzelheiten, Analysen usw. vergl. Dissertat. von Ph. Müller, Frankfurt a. M. 1927.

Darstellungsvorschrift für die Indanone:

10 Gew.-Tle. eines Ketons der Tabelle I (Ausnahmen: s. theoret. Teil) werden in 80 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbt sich die anfangs gelbrote Lösung erst dunkelbraun und dann grünlich; es entweicht Chlorwasserstoff. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Reaktion beendet, und die Lösung wird unter Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei das Indanon ausfällt. Gleicherweise können die Indanone aus den ungesättigten Ketonen der Tabelle II durch entsprechende Behandlung mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gewonnen werden. Auch können die ungesättigten Ketone in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der 3-fachen Menge Aluminiumchlorid gelinde erwärmt werden; danach wird, wie üblich, aufgearbeitet, die Ausbeute ist aber schlechter, und es erweist sich meist Vakuum-Destillation als notwendig.

Tabelle III.

Nr.	Name ¹³⁾	Aus Keton	Krystallisationsmittel	Schmp. (°)	Ausbeute %
I.	Dimethyl-1,8-[benzo-4,5-indanon-3] ¹⁴⁾ .	IV.	Isopropylalkohol	70	71
II.	Methyl-8-[benzo-4,5-indanon-3]	III.	Methanol	133	88
III.	Chlor-8-[benzo-4,5-indanon-3]	V.	Isopropylalkohol	143	80
IV.	Methyl-1-chlor-8-[benzo-4,5-indanon-3]	VI.	„	81	78
V.	Brom-8-[benzo-4,5-indanon-3]	VII.	„	138	68
VI.	Methyl-1-brom-8-[benzo-4,5-indanon-3]	VIII.	„	94	73
VII.	[Benzo-4,5-indanon-3]	I.	Methanol	103	63
VIII.	Methyl-1-[benzo-4,5-indanon-3]	II.	Tetrachlorkohlenstoff	99	68
IX.	Dimethyl-5,8-[benzo-4,5-indanon-3] ...	IX.	Isopropylalkohol	91	58
X.	Methyl-5 (7)-chlor-6-[indanon-3]	XVI.	Sdp. ¹⁴ 188° bis 190°	74—75	
XI.	Methyl-4-chlor-6-[indanon-3]	XVII.	Methanol	71	
XII.	Methyl-7-chlor-4-[indanon-3]	XIX.	„	128	72
XIII.	Dimethyl-4,7-[indanon-3] ¹⁵⁾	XX.	„	78	93

Bemerkungen: Die Indanone I und II ließen sich durch 6-stdg. Erhitzen von 1 g mit 2 ccm Wasser und 3 ccm roter rauchender Salpetersäure in der Bombe auf 160° bis 170° zur Benzol-pentacarbonsäure (Rizocholsäure) abbauen. Das Indanon VII ist identisch mit dem von F. Mayer und A. Sieglitz ¹⁶⁾ aus der β -[Naphthyl-2]-propionsäure erhaltenen Indanon.

Frankfurt a. M., Oktober 1927.

¹³⁾ Bezifferung siehe theoretischer Teil.

¹⁴⁾ Man kann auch 14,2 g α -Methyl-naphthalin mit 10,5 g Crotonylchlorid und einer Aufschlammung von 30 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff erwärmen, dann nochmals 40 g Aluminiumchlorid zugeben und aufarbeiten.

¹⁵⁾ Mouren und Kohler, a. a. O.

¹⁶⁾ B. 55, 1835 [1922].