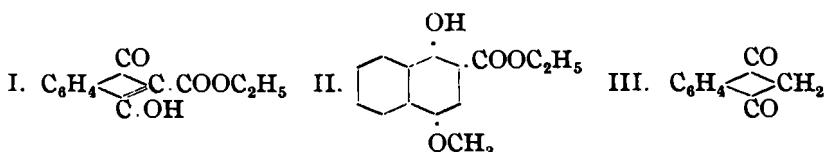


80. A. Hantzsch und E. Czapp: Umwandlung des Oxindon-carbonsäure-esters in einen Naphthalin-carbonsäure-ester.

(Eingegangen am 20. Januar 1930.)

Wie im Anschluß an die optisch-chemischen Untersuchungen über die Keto-Enol-Isomerie der Indandion- und Oxindon-Derivate¹⁾ demnächst in der „Ztschr. physikal. Chem.“ veröffentlicht werden wird, entsteht der hierfür wichtige *O*-Methyläther des Phenyl-oxindons aus einem Lösungs-Gleichgewicht von Phenyl-indandion \rightleftharpoons Phenyl-oxindon glatt durch Einwirkung von Diazo-methan. Es war daher zu erwarten, daß auch aus dem gelben Oxindon-carbonsäure-ester (I) dessen *O*-Methyläther, der aus seinen Salzen durch Jodmethyl wegen seiner Zersetzung nicht rein erhalten werden konnte, mit Hilfe von Diazo-methan dargestellt werden könnte. Hierbei entsteht zwar zuerst auch der gelbe Methyläther, aber durch überschüssiges Diazo-methan ein farbloses Produkt von der empirischen Formel $C_{14}H_{14}O_4$, das sich nach der Gleichung: $C_{12}H_{10}O_4 + 2CH_2N_2 \rightarrow 2N_2 + C_{14}H_{14}O_4$ durch Reaktion mit 2 Mol. Diazo-methan bildet. Es ist erwiesen worden als 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-äthylester (II).



Wurde Oxindon-carbonsäure-ester in methylalkoholischer Lösung mit der ätherischen Lösung von 1 Mol. Diazo-methan versetzt, so ergab die auch nach beendetem Stickstoff-Entwicklung gelb gebliebene Lösung, die den Methyläther enthielt, beim Abdunsten nicht den aus dem Silbersalz- und Jodmethyl erhaltenen unreinen Äther, sondern nur farbloses Indandion (III). Der Äther verseift sich also mit dem Methylalkohol auch unter diesen Bedingungen unter Abspaltung der Carboxylgruppe und des eingeführten Methyls als Methylalkohol.

Wird dagegen in die methylalkoholische Lösung des Esters Diazo-methan in großem Überschuß eingeleitet, so scheiden sich beim Eindunsten als Hauptprodukt schöne, rhomboeder-ähnliche Krystalle vom Schmp. 87–88° ab, während in der Mutterlauge nur sehr wenig Indandion verbleibt. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung führten zur Formel $C_{14}H_{14}O_4$.

Mikro-analyse: 0.004572 g Sbst.: 0.011400 g CO_2 , 0.002310 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.00, H 5.65.

Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode: Lösungsmittel Campher, mol. Erhöhung 40°.

Lösungsmittel (Schmp. 177°) g	Sbst. g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für $C_{14}H_{14}O_4$
0.000915	0.000211	38.0°	242	
0.002945	0.000357	20.5°	236	246
0.003034	0.000366	20.5°	236	

¹⁾ A. Hantzsch und F. Gajewski, A. 392, 306 [1912].

Wurde der Ester in Natronlauge unter Erwärmung gelöst, so entstand beim Ansäuern die schon von F. Russig²⁾ dargestellte 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäure.

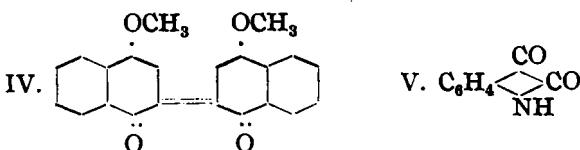
Mikro-analyse: 0.004805 g Sbst.: 0.011620 g CO₂, 0.004710 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₄. Ber. C 66.05, H 4.64. Gef. C 65.98, H 4.71.

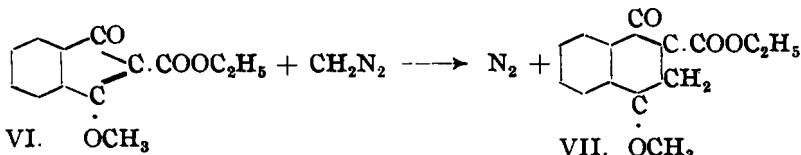
Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunktsmethode: Lösungsmittel: Campher, mol. Erhöhung 40°.

Lösungsmittel (Schmp. 177°) g	Sbst. g	Δ °	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₄
0.002016	0.000131	12°	217	
0.004072	0.000434	19.5°	218	218
0.004771	0.000676	26°	218	

Die Säure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 180° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und lieferte hierbei den 1,4-Dioxy-naphthalin-monomethyläther vom Schmp. 130°. Letzterer bildet sich langsam auch schon in der alkalischen Lösung der Säure. Bei längerem Kochen geht er durch den Luft-Sauerstoff in eine intensiv blaue Verbindung über, die mit Äther extrahiert werden kann, und zwar in den auch schon von F. Russig durch Oxydation des Monomethyläthers mit Eisenchlorid erhaltenen blauen orthochinoiden Farbstoff IV.



Der aus 1 Mol. Oxindon-carbonsäure-ester und 2 Mol. Diazo-methan gebildete Naphthalin-carbonsäure-ester entsteht hiernach folgendermaßen: In dem durch 1 Mol. Diazo-methan primär erzeugten, sehr instabilen O-Methyläther (VI) wird die Doppelbindung durch das zweite Molekül Diazo-methan gesprengt, wobei aus dem Fünfring des Oxindons ein Sechsring (VII) entsteht:



Dieser instabile Ring verwandelt sich spontan, durch Wanderung eines Wasserstoffatoms an die Ketongruppe und Bildung einer Hydroxylgruppe, in den stabilen Naphthalinring und erzeugt so den 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-äthylester (II).

Eine ähnliche Ring-Erweiterung ist von G. Heller³⁾ beim Isatin (V) beobachtet worden, da es durch Diazo-methan in ein Gemisch von 2,3-Dioxy-chinolin und 3,4-Dioxy-isochinolin übergeht, indem sich je eine Methylengruppe an eine der beiden Stellen einschiebt, an denen der Fünfring mit dem Benzolring verbunden ist.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 62, 34 [1900].

³⁾ B. 52, 741 [1919], 59, 704 [1926].