

### 369. Waldemar M. Fischer und Arved Cirulis: Über das Anhydro-bis-bindon und den Chemismus der Bildung des Tribenzoylen-benzols (Truxenchinons).

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Lettländisch. Universität Riga.]

(Eingegangen am 5. November 1932.)

Während wir über die Konstitution des von Gabriel und Michael<sup>1)</sup> erstmalig, aus Phthalyl-essigsäure, gewonnenen Tribenzoylen-benzols (Truxenchinons) vollständig unterrichtet sind, herrscht über den Chemismus seiner Bildung, auf dem heute leicht zugänglichen Wege aus Indandion-(1.3) oder besonders aus dessen Anhydro-derivat, dem Anhydro-bis-indandion oder Bindon (I), vollständige Meinungsverschiedenheit. Das Bindon geht nämlich beim Kochen mit wasser-entziehenden Mitteln, wie konz. Schwefelsäure, ferner beim Kochen mit Alkohol und Pyridin oder Piperidin teilweise in Truxenchinon über.

H. Stobbe und F. Zschoch<sup>2)</sup> nehmen in einer ausführlichen Arbeit, fußend auf der Beobachtung von D. Radulescu und V. Georgescu<sup>3)</sup>, welche das Tribenzoylen-benzol mit ähnlich guter Ausbeute (bis 50 %) aus Indandion-(1.3) und Bindon unter dem Einfluß von Pyridin erhalten haben, an, daß unter der Wirkung von Pyridin das Bindon in 2 Mol. Indandion-(1.3) gespalten wird, die sich dann zu Tribenzoylen-benzol trimerisieren, oder daß das abgespaltene Indandion, nach der Reaktion von Radulescu und Georgescu, in Truxenchinon übergeht.

M. Jonescu<sup>4)</sup> beanstandet diese Erklärungsweise der Bildung aus Bindon, da es bisher nie gelang nachzuweisen, daß dasselbe unter dem Einfluß von alkalischen Kondensationsmitteln, wie Pyridin, in 2 Mol. Indandion gespalten werden konnte. Umgekehrt geht das Indandion-(1.3) unter dem Einfluß von Pyridin oder Schwefelsäure leicht in Bindon über. Jonescu verwirft deshalb die von Stobbe und Zschoch gegebene Erklärung und gibt einen anderen komplizierteren Reaktionsverlauf an, den hier wiederzugeben sich erübrigt, da der Autor die angenommenen Zwischenprodukte weder isolieren, noch nachweisen konnte.

Bei der Darstellung des Iso-bindons<sup>5)</sup> aus Natrium-indandion-carbonsäure-ester und Essigsäure oder Schwefelsäure beobachtete der eine von uns, daß sich hier neben Bindon, Iso-bindon und Tribenzoylen-benzol in kleinen Mengen ein roter Stoff bildet, der durch alkalische Mittel, wie Pyridin oder Piperidin, sehr leicht und vollständig in Tribenzoylen-benzol übergeht. Die Nachprüfung der Literatur ergab, daß dieser Stoff bereits 3-mal beschrieben worden ist, und zwar von W. Wislicenus und F. Reitzenstein<sup>6)</sup>, St.v. Kostanecki und L. Laczkowski<sup>7)</sup>, sowie von F. Ephraim<sup>8)</sup>, die ihn jedoch für das Tribenzoylen-benzol oder ein Polymeres desselben ansahen.

Wird Bindon mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur kondensiert, so entsteht, wie wir fanden, der von Wislicenus und Reitzenstein beschriebene rote Körper als Hauptprodukt (65–70 %) neben Truxen-

<sup>1)</sup> B. 10, 1557 [1877], 11, 1007 [1878].

<sup>2)</sup> B. 60, 457 [1927].

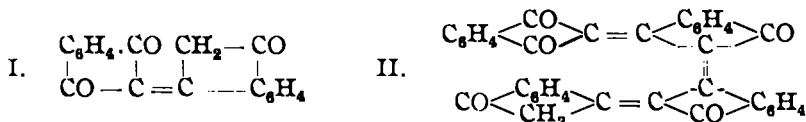
<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1187 [1925].

<sup>4)</sup> B. 60, 1228 [1927]; Bull. Soc. chim. France [4] 43, 447 [1928], 51, 190 [1932].

<sup>5)</sup> A. 489, 97 [1931]. <sup>6)</sup> A. 277, 372 [1893].

<sup>7)</sup> B. 31, 2138 [1897]. <sup>8)</sup> B. 32, 2089 [1898].

chinon und unverändertem Ausgangsmaterial. Als wir den roten Stoff von den genannten Beimengungen befreiten, zeigte er einen scharfen Schmp.  $392^{\circ}$ , uncorr. oder  $408^{\circ}$ , corr. Die vielfach ausgeführten Analysen stimmten nicht mit denjenigen von Wislicenus und Reitzenstein überein, sondern ergaben für den Kohlenstoff niedrigere Werte, welche auf die Formel  $C_{36}H_{18}O_5$  hinwiesen — also auf ein Kondensationsprodukt von 2 Mol. Bindon unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Der Stoff ist ein *cis*-Anhydro-bis-bindon (II).



Hierfür sprechen, außer der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung in  $\text{CHCl}_3$ , sein sonstiges Verhalten. Der Stoff enthält ebenso wie Indandion eine aktive Methylengruppe und löst sich in verd. Alkoholat-Lösungen mit gelbbrauner Farbe unter Salzbildung, wobei das gelbbraune Natriumsalz isoliert werden konnte. Beim Ansäuern der Alkoholat-Lösung fällt die relativ stabile Enolform als gelber Niederschlag aus, der aus kaltem Chloroform umkrystallisiert werden kann. Wir haben hier den seltenen Fall, daß die Ketoform eine tiefere Farbe aufweist als die Enolform. Die Umwandlung in die rote Ketoform erfolgt auch beim Kochen der Chloroform- oder Eisessig-Lösung und selbst beim Annähern eines heißen Gegenstandes.

In der Kälte werden 6 Bromatome addiert und beim Erhitzen oder beim Kochen mit Alkalien leicht wieder abgespalten. Außergewöhnlich leicht und vollständig quantitativ erfolgt die Umwandlung in Tribenzoylen-benzol beim Kochen z. B. mit Alkohol und etwas Pyridin. Eisessig und Pyridin, mit Natriumäthylat oder beim Umkrystallisieren aus heißem Pyridin, selbst beim Kochen mit reinem Alkohol. Hierbei wird genau 1 Mol. Indandion-(1.3) abgespalten, das als solches nachgewiesen werden konnte, und der Sechsring des Tribenzoylen-benzols wird geschlossen. Diese außergewöhnlich leichte Schließung des Sechsringes zwingt zu der Annahme, daß hier die *cis*-Form des Anhydro-bis-bindons vorliegt.

Die Bildung des Tribenzoylen-benzols aus Indandion-(1.3) (einer  $\text{C}_9$ -Verbindung) erfolgt also nicht, wie Stobbe und Zschoch annehmen, zuerst unter Dimerisierung zu einer  $\text{C}_{18}$ -Verbindung, die dann wiederum gespalten (depolymerisiert) wird zu einer neuen  $\text{C}_9$ -Verbindung, welche unter Trimerisierung die  $\text{C}_{27}$ -Verbindung liefert, sondern die  $\text{C}_{18}$ -Verbindung gibt eine  $\text{C}_{36}$ -Verbindung, die unter Indandion-Abspaltung in die stabile  $\text{C}_{27}$ -Verbindung übergeht.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *cis*-Anhydro-bis-bindons (II).

20 g Bindon werden in 200 ccn 96-proz. Schwefelsäure gelöst und 2 Tage stehen gelassen. Die fast fest gewordene Mischung wird langsam in viel Wasser gegossen und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion ausgewaschen, worauf nach dem Trocknen das unveränderte Bindon mit heißem Eisessig entzogen wird. Der rote Rückstand ist eine Mischung von II und Tribenzoylen-benzol und wird jetzt mit 2–3-proz. Natrium-

methylat-Lösung kalt ausgelaugt, in welchem sich II mit gelbbrauner Farbe löst, das Tribenzoylen-benzol aber nicht, das als gelber, aus verfilzten, feinen Nadeln bestehender Rest zurückbleibt.

Ist das verwendete Bindon nicht rein gewesen, sondern war es Iso-bindon-haltig, so geht dieses letztere beim Behandeln mit der Methylat-Lösung zuerst mit grüner Farbe in Lösung, welche gesondert aufgefangen wird. Aus der gelbbraunen Methylat-Lösung erhält man beim Ansäuern mit Essigsäure einen gelben, sehr rasch rot werdenden, feinkrystallinischen Niederschlag (kleine Würfel) des Anhydro-bis-bindons (II), welches, so hergestellt, genügend rein ist, aber durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform vollständig rein, in Form feiner, roter Nadelchen, erhalten werden kann. Schmp.  $392^{\circ}$ , unkor. oder  $408^{\circ}$ , kor., wenig löslich in Chloroform. In hochsiedenden Lösungsmitteln (Toluol, Xylol usw.) ist es gleichfalls etwas löslich, jedoch spaltet es sich hierbei in Indandion-(I.3) und Tribenzoylen-benzol.

Die Analysen wurden mehrfach sowohl makro- wie mikro-chemisch ausgeführt und ergaben übereinstimmende Werte.

0.3337, 5.1 mg Sbst.: 0.9980, 15.18 mg  $\text{CO}_2$ , 0.0970, 1.66 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Ber. C 81.50, H 3.39. Gef. C 81.56, 81.18, H 3.25, 3.66.

Mol.-Gew.-Bestimmungen nach der Siedemethode in Chloroform ergaben Werte, die zwischen 510—525 schwankten, statt ber. 530.

#### Enolform des Anhydro-bis-bindons.

Wird die Lösung von II in 1—2-proz. Natriummethylat-Lösung mit verd. Essigsäure angesäuert, dann mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und bei höchstens  $50^{\circ}$  getrocknet, so erhält man die Enolform als gelben oder gelbbraunen Niederschlag. Sie ist im Gegensatz zur roten Ketoform in kaltem Eisessig mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen fällt die rote Ketoform aus. Durch Erhitzen in trockenem Zustande geht sie gleichfalls in die rote Ketoform über, so daß die Schmelzpunkte beider Formen übereinstimmen. Schon beim Annähern eines heißen Gegenstandes erfolgt die Umwandlung. Der Übergang der Keto- in die Enolform vollzieht sich auch beim Verdunsten einer Chloroform-Lösung der Ketoform an der Luft.

3.88 mg Sbst.: 11.56 mg  $\text{CO}_2$ , 1.28 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Ber. C 81.50, H 3.39. Gef. C 81.26, H 3.69.

Natriumsalz des Anhydro-bis-bindons: II löst sich leicht in 1—2-proz. Natriummethylat-Lösungen. Wird die Lösung heiß hergestellt, so krystallisiert beim Abkühlen das Natriumsalz in gelbbraunen, feinen Krystallen, desgleichen beim Hinzufügen einer konz. NaCl-Lösung zu der kalten Methylat-Lösung.

0.3717 g Sbst.: 0.0470 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Na}$ . Ber. Na 4.34. Gef. Na 4.1.

Bromierung des Anhydro-bis-bindons: Die rote Ketoform lagert in der Kälte glatt 3 Mol. Brom an unter Bildung eines Hexabromproduktes. 3 g von II werden in 25 ccm Chloroform aufgeschlämmt, bei  $0^{\circ}$  mit 2 ccm Brom versetzt und bei dieser Temperatur 2 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Die rote Farbe ist dann vollständig verschwunden. Eine HBr-Entwicklung wurde nicht beobachtet. Nach dem Auswaschen mit Chloroform ist das gelbe Produkt genügend rein (4 g). Beim Erhitzen in trockenem Zustande, sowie beim Kochen mit hochsiedenden

Lösungsmitteln werden die Bromatome leicht abgespalten unter Rückbildung der roten Ketoform II. Infolgedessen ist der Schmelzpunkt nicht scharf (382–385°).

Nach Carius wird die Substanz außerordentlich schwer zersetzt, selbst bei 3-tägigem Erhitzen auf 300°. Die Analyse wurde deshalb durch Zersetzen mit alkohol. Natronlauge, Ansäuern mit Salpetersäure und Füllen des Broms ausgeführt.

$C_{36}H_{18}O_5Br_6$ . Ber. Br 47.6. Gef. Br 49.2.

Quantitative Aufspaltung des Anhydro-bis-bindons: Wie bereits angedeutet, geht II unter den mannigfaltigsten Bedingungen unter Abspaltung von 1 Mol. Indandion-(1.3) in Tribenzoylen-benzol über. Diese Umwandlung vollzieht sich quantitativ und ist infolge der Unlöslichkeit des Truxenchinons in allen Solvenzien leicht zu kontrollieren. Schon bei 1-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Pyridin vollzieht sich die Umwandlung, doch wird hier das abgespaltene Indandion sofort zu Bindon und dieses teilweise zu Tribenzoylen-benzol kondensiert, so daß der Nachweis des Indandions auf diesem Wege nur ein indirekter sein würde.

Wir verfolgten die Umwandlung deshalb in saurer oder neutraler Lösung, wo das Indandion stabiler ist: 0.5540 g der roten Ketoform haben wir mit 100 ccm Eisessig und 2 ccm Pyridin bis zum Verschwinden der roten Teilchen des Anhydroproduktes gekocht, wozu annähernd 5 Stdn. erforderlich waren. Nach dem Erkalten wurde das unlösliche Truxenchinon durch einen gewogenen Glasfiliertiegel filtriert, mit heißem Eisessig; dann mit Wasser und Methylalkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Erhalten 0.4034 g Truxenchinon (72.8%), während nach der Reaktion  $C_{36}H_{18}O_5 - C_9H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3$  0.4014 g (72.4 %) entstehen müßten. Das Filtrat vom Triketon wurde in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Beim Behandeln desselben mit verd. Natronlauge geht zuerst mit gelber Farbe das Indandion-(1.3) in Lösung und dann, mit violetter, das Bindon, in welches das Indandion teilweise übergegangen ist.

Auf diesem Wege gelang es wohl, die quantitative Bildung des Tribenzoylen-benzols nachzuweisen, doch mußte man noch einwandfrei feststellen, daß das zweite Spaltungsprodukt ausschließlich das Indandion-(1.3) ist. Dies gelang, als wir 3 g von II mit 150 ccm absol. Alkohol in einem Quarzkolben mit Quarz-Rückflußkühler zur Vermeidung der Umwandlung des Diketons in Bindon durch das Alkali 6 Stdn. kochten. Nach dieser Zeit wurde abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Aus dem Rückstand krystallisierten weiße Nadeln vom Schmp. 126° des Indandions-(1.3) aus, die sich in Natronlauge mit rein gelber Farbe lösten.

Riga, den 3. November 1932.