

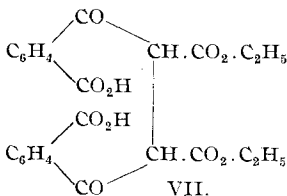
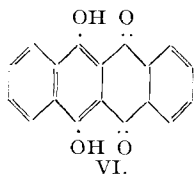
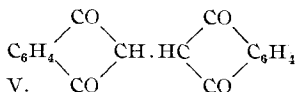
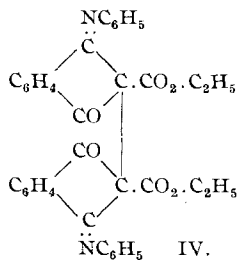
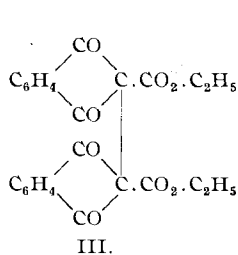
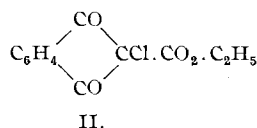
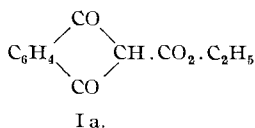
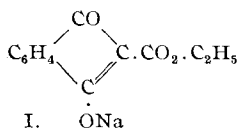
165. Gustav Wanag: Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester].

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Lettlands in Riga.]

(Eingegangen am 1. April 1939.)

Bekanntlich stößt die Verknüpfung zweier tertiärer Kohlenstoffatome auf Schwierigkeiten; so ist bisher die Verknüpfung zweier Indandion-carbonsäure-äthylester-Reste, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auch nicht gelungen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Natrium-indandion-carbonsäure-äthylester (I) erhielt L. Flatow¹⁾ Chlor- bzw. Brom-indandion-carbonsäure-äthylester (II), bei Einwirkung von Jod bekamen C. Liebermann und L. Flatow²⁾, je nach den Reaktionsbedingungen, Dijodindandion oder Trisindandion und eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung des Anhydro-bis-indandions, aber von unbekannter Struktur. Auch bei der Einwirkung von Chlor-indandion-carbonsäure-äthylester (II) auf Natrium-indandion-carbonsäure-äthylester (I) konnte ich kein dimeres Produkt erhalten. Durch Oxydation des Indandion-carbonsäure-äthylesters mit Bleidioxid in Eisessig kommt man jedoch in guter Ausbeute zum Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] (III).

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] ist eine farblose, bei 211° schmelzende, gut krystallisierbare, sehr beständige Substanz. Eine Probe des erstmals im Jahre 1926 dargestellten Produktes hat sich bis jetzt ohne merkliche

¹⁾ B. **34**, 2145 [1901].²⁾ B. **33**, 2433 [1900].

Veränderung aufbewahren lassen. Die Farblosigkeit weist daraufhin, daß die Verbindung nicht von der Enolform (gelb) des Indandion-carbonsäure-äthylesters abgeleitet ist, sondern von der in reiner Form unbekannten Ketoform (Ia).

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] reagiert leicht mit Phenylhydrazin, aber es konnte kein krystallinisches Produkt erhalten werden. Es entstehen nur amorphe graue oder gelbbraune Substanzen mit wechselndem Stickstoffgehalt, abhängig von den Einwirkungsbedingungen. Das ist aber nichts besonderes, da man weiß, daß manche Fünfering-Ketone anomale Phenylhydrazone geben. Dagegen konnten durch Kondensation des Esters mit Anilin und *p*-Toluidin in Eisessig gut krystallisierbare, intensiv farbige Verbindungen isoliert werden, in welchen eine Carbonylgruppe jedes Fünferinges mit Anilin (IV) oder Toluidin reagiert hat. Mit mehr Anilin entsteht dieselbe Verbindung; es ist also nur eine Carbonylgruppe in jedem Fünfering kondensationsfähig. Bei größerem Überschuß an Anilin und längerem Kochen erfolgt aber z. Tl. Spaltung; man konnte nämlich etwas Phthalanil isolieren. Mit Methylanilin und Dimethylanilin findet keine Kondensation statt.

Die Richtigkeit der Formel III wäre bewiesen, wenn es möglich wäre, den Ester zur Säure zu verseifen und diese unter Decarboxylierung, was erwartungsgemäß sehr leicht stattfinden müßte, in Bis-indandion (V) zu verwandeln. Gegen saure Verseifungsmittel erwies sich Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] aber sehr beständig. Nach mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure konnte man wohl einige Veränderungen beobachten: der Niederschlag färbte sich rotbraun. Bei weiterer Verarbeitung konnte man aus dem Niederschlag Dioxy-naphthacenchinon (VI) isolieren; der größte Teil des Bis-[indandion-carbonsäure-äthylesters] blieb aber unverändert. In konz. Schwefelsäure löste sich Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] anfangs farblos, die Lösung färbte sich aber rasch rosa, dann rot und begann zu fluorescieren. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde mit Wasser verdünnt und nach Aufarbeitung des Niederschlages konnte man neben viel unverändertem Ester auch hier Dioxy-naphthacenchinon isolieren.

Die Tatsache, daß statt Bis-indandion (IV) Dioxy-naphthacenchinon (V) entsteht, ist nicht verwunderlich. Es ist bekannt, daß bei der Darstellung von Bis-indandion immer auch Dioxy-naphthacenchinon entsteht³⁾. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß sich auch fertiges Bis-indandion in Dioxy-naphthacenchinon umwandeln kann⁴⁾, wenn ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform des Bis-indandions entsteht. Nach Verlust des Kohlendioxyds kann sich der zurückbleibende Wasserstoff auch hier zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff befinden, so daß eine Isomerisierung des Bis-indandions in Dioxy-naphthacenchinon nach früher gegebenem Schema verständlich ist. Auch beim Erhitzen des Bis-[indandion-carbonsäure-äthylesters] mit wasserfreiem Aluminiumchlorid entsteht Dioxy-naphthacenchinon neben anderen in wäßriger Lösung fluorescierenden, nicht näher untersuchten Produkten.

Laugen, selbst Ammoniak, wirken auf Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] ein, wobei braunrote Lösungen entstehen. Besonders leicht löst

³⁾ S. Gabriel u. E. Leupold, B. **31**, 1272 [1898].

⁴⁾ G. Wanag, B. **70**, 274 [1937].

sich der Ester in Natriummethylat. Nach Verdünnung mit Wasser entsteht eine klare Lösung, und nach Ansäuern fällt ein gelbliches Öl oder eine halb-feste Masse aus. Es scheint, daß hier eine Öffnung der Fünfferringe stattgefunden hat unter Bildung der Verbindung VII, über deren Verhalten und weiteren Abbau aber später berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester], Diphthalyl-bernstein-säure-diäthylester (III).

26 g Natrium-indandion-carbonsäure-äthylester (0.1 Mol) löst man in 120 ccm Eisessig ohne Erwärmung⁵⁾, fügt 24 g (0.1 Mol) Bleidioxyd (nach Gattermann „Praxis“ dargestellt; gewöhnliches käufliches Bleidioxyd wirkt viel schlechter) zu und schüttelt eine halbe Stunde. Da Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] in kaltem Eisessig so gut wie unlöslich ist, so findet er sich gemeinsam mit überschüss. Bleidioxyd im Niederschlag, dem er durch Ausschütteln, erst mit 75 ccm, dann nochmals mit 25 ccm Chloroform, entzogen wird. Nach Abdestillieren des Chloroforms krystallisiert man den Rückstand aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle um. Farblose Krystalle vom Schmp. 211°, Ausb. 14 g (64% d. Th.).

0.2070 g Sbst.: 0.5006 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.0302 g Sbst. in 0.1713 g Campher: $\Delta = 16^\circ$ (nach Rast).
C₂₄H₁₈O₈. Ber. C 66.34, H 4.18, Mol.-Gew. 434. Gef. C 65.96, H 4.17, Mol.-Gew. 441.

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Nitrobenzol, heißem Eisessig und Alkohol, in heißem Essigester, Isoamylalkohol und Aceton, wenig in Benzol und Toluol, in Äther und Petroläther ist er so gut wie unlöslich. Nach mehrstündigem Kochen in Methanol krystallisiert unveränderter Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] aus, es findet also hier keine Umesterung statt, wie es, z. B. F. Adickes und Mitarbb.⁶⁾ bei einigen Indandion-carbonsäureester-Derivaten beobachtet haben. Es ist interessant, daß die Lösungen des Esters in Methanol immer etwas gelblich sind, in Äthylalkohol dagegen völlig farblos. Fügt man zur Lösung des Bis-[indandion-carbonsäure-äthylesters] in Eisessig einige Tropfen Dimethylanilin zu und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit grün, dann violett, bei längerem Stehenlassen braun. Anilin und Monomethylanilin geben nur gelbe Lösungen. Erhitzt man den Ester mit konz. Schwefelsäure und Resorcin, gießt dann in Wasser und fügt Ammoniak zu, so entsteht eine rosafarbene Lösung.

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester-anil] (IV).

Die Kondensation des Esters mit Anilin ohne Lösungsmittel führt zu Harzen; in Alkohol findet sie nicht statt, in Eisessig aber verläuft sie glatt.

1) 4.4 g Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] (0.01 Mol) löst man in 40 ccm Eisessig, gibt 2 g Anilin (etwas mehr als 0.02 Mol) zu und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Die Flüssigkeit färbt sich braunrot. Nach dem Erkalten saugt man die ausgeschiedenen braunen Krystalle ab und löst

⁵⁾ weil dann Zersetzung stattfindet, vergl. W. M. Fischer u. G. Wanag, A. **489**, 103 [1931].

⁶⁾ F. Adickes, F. Plessmann u. P. Schmidt, B. **70**, 2119 [1937].

aus Alkohol (rote Krystalle) oder Aceton (rotgelbe Krystalle) um. Schmp. 221—222°.

5.440 mg Sbst.: 0.236 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{36}H_{28}O_6N_2$ (584.2). Ber. N 4.80. Gef. N 5.04.

Das Anil ist löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Essigester. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, in Natriummethylat mit roter. Bei 2-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure konnten keine Veränderungen festgestellt werden.

2) 4.4 g Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] (0.01 Mol), 40 ccm Eisessig und 4.7 g Anilin (0.05 Mol) kocht man 2 Stdn. und arbeitet wie unter 1) weiter. Rote Krystalle mit allen Eigenschaften des Anils. Schmp. 222°. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser und krystallisiert den entstandenen grauen Niederschlag 2-mal aus Alkohol um. Weiße Nadeln, Schmp. und Mischschmelzpunkt mit Phthalanil 207°.

5.500 mg Sbst.: 0.294 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_9O_2N$ (223.1). Ber. N 6.21. Gef. N 6.27.

Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester-*p*-tolylimid].

4.4 g Bis-[indandion-carbonsäure-äthylester] (0.01 Mol), 40 ccm Eisessig und 2.2 g *p*-Toluidin (0.02 Mol) kocht man 3 Stdn., die Flüssigkeit färbt sich rot, dann dunkelbraun. Nach Erkalten scheiden sich braune Krystalle aus. Nach Umkrystallisieren aus Essigester rote Krystalle, Schmp. 256°. Bei Anwendung der doppelten Menge *p*-Toluidin erhält man die gleiche Verbindung.

5.510 mg Sbst. (aus viel Alkohol): 0.228 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{38}H_{32}O_6N_2$ (612.3). Ber. N 4.57. Gef. N 4.84.

Das Tolyimid ist wenig löslich in Alkohol und Aceton, besser in Chloroform und Essigester. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe.

Verseifung des Bis-[indandion-carbonsäure-äthylesters].

1) Mit Salzsäure: Man kocht 7 Stdn. mit konz. Salzsäure unter Rückfluß. Der Ester färbt sich allmählich rot. Dann verdünnt man mit Wasser, saugt ab, kocht mit Alkohol aus und krystallisiert das zurückbleibende Dioxy-naphthacenchinon aus Äthylbenzoat um. Schmp. 349°. In alkohol. Natronlauge löst es sich mit violetter Farbe, in Eisessig etwas mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; nach Zugabe von Borsäure tritt starke Fluoreszenz auf. Diese Eigenschaften sind für Dioxy-naphthacenchinon charakteristisch.

2) Mit Schwefelsäure: Man löst den Ester in konz. Schwefelsäure und verdünnt nach 3 Tagen mit Wasser. Den abgesaugten Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Schmp. 350°. Rotbraune Substanz mit allen Eigenschaften des Dioxy-naphthacenchinons.

5.420, 4.140 mg Sbst.: 14.740, 11.312 mg CO_2 , 1.420, 1.200 mg H_2O .

$C_{18}H_{10}O_4$ (290.08). Ber. C 74.46, H 3.48. Gef. C 74.17, 74.52, H 2.93, 3.24.

Hrn. M. Reviés, der bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich war, sei bestens gedankt.