

nicht erheblich ist; dies möge aus der Tabelle hervorgehen, die einige der neu berechneten Ergebnisse neben den alten zeigt:

	neu	alt
Ionenprodukt der konz. Schwefelsäure	0.0004	0.00015
Dissoziationsgrad der reinen Schwefelsäure	0.094 %	0.065 %
Dissoziationsgrad der Schwefelsäure in Gegenwart von 0.05 <i>n</i> NaHSO <sub>4</sub>	0.037 %	0.015 %
Grenzleitfähigkeit der Schwefelsäure	556	900
Grenzleitfähigkeit von NaHSO <sub>4</sub>	186	213

Die Rechnungen für Wasser als gelösten Elektrolyten wurden nicht wiederholt, weil sie außerordentlich umfänglich sind und weil nach den obigen Ergebnissen schon abgeschätzt werden kann, daß auch hier keine erheblichen Korrekturen auftreten würden. Die Schlußfolgerungen nämlich hinsichtlich der erhöhten Beweglichkeit der lösungsmittleigenen Ionen auch in Schwefelsäure bleiben angesichts der korrigierten Werte in vollem Umfang bestehen.

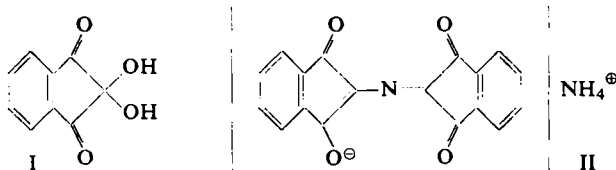
## RICHARD MEIER und HANS GEORG LOTTER ÜBER BENZO- UND NAPHTHOINDANTRIONE\*)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 30. November 1956)

Es wird über die Synthese der Ninhydrinhomologen 4.5- und 5.6-Benzindantrion-(1.2.3) sowie über die Naphthoindan-dione-(1.3) berichtet. Die Triketone geben mit Aminosäuren ähnliche Farbreaktionen wie Ninhydrin.

Die Reaktion von 1.2-Diketonen und 1.2.3-Triketonen mit Aminosäuren besteht in einem Streckerschen Abbau der Aminosäuren zum nächst niederen Aldehyd, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub><sup>1)</sup>. Die cyclische Verbindung Ninhydrin (I) unterscheidet sich von offenen Triketonen dadurch, daß hier der Aminosäurestickstoff in ein intensiv farbiges Kondensationsprodukt, das Ruhemannsche Violett (II)<sup>2)</sup>, eingebaut wird. Auf dieser Farbstoffbildung beruht die vielseitige Verwendung von Ninhydrin als Aminosäure-reagens.



Da beim Ruhemannschen Violett der Farbstoff vom Ninhydrinmolekül aufgebaut wird, war zu erwarten, daß die Anellierung von weiteren Benzolringen an das Ninhydrin zu größeren Farbtintensitäten und damit zu einer Empfindlichkeitssteigerung des Aminosäurenachweises führt. Möglicherweise hätte auch eine größere Selektivität

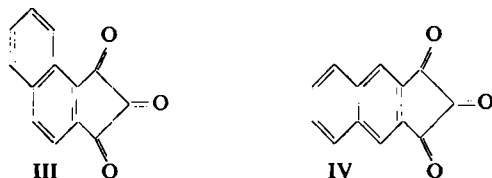
\*) Diplomarbeit H. G. LOTTER, Freiburg 1955.

1) Vgl. A. SCHÖNBERG und R. MOUBACHER, Chem. Reviews **50**, 261 [1952].

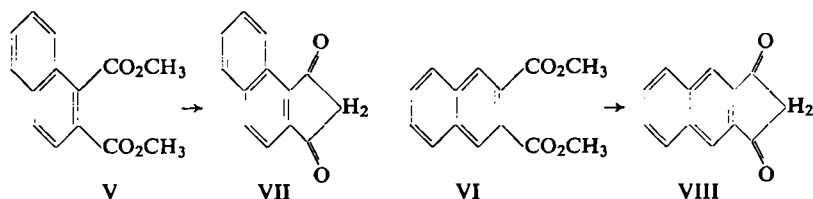
2) Vgl. D. A. MACFADYEN, J. biol. Chemistry **186**, 1 [1950].

gegenüber einzelnen Aminosäuren auftreten können, ähnlich der von Ninhydrin mit Prolin und Hydroxyprolin.

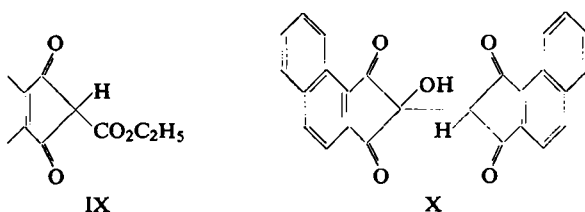
Zur Darstellung der nächsten Benzologen des Ninhydrins, der beiden isomeren Triketone III und IV



gingen wir von den entsprechenden Naphthalindicarbonsäure-dimethylestern V und VI aus, die mit Essigester und Natrium zu den Benzindan-dionen-(1.3) VII und VIII kondensiert wurden.



Auf diesem Weg ist das Diketon VII schon früher von F. NORO<sup>3)</sup> dargestellt worden. In beiden Fällen erhält man bei der Kondensation an Stelle der zu erwartenden 2-Carbäthoxy-1.3-diketone (IX) sogleich die freien Diketone, da die  $\beta$ -Ketoester offenbar schon während der Reaktion verseift und decarboxyliert werden. Versuche, die Triketone nach G. WANAG und A. LODE<sup>4)</sup> über die 2-Brom-2-nitro-Verbindung zu gewinnen, scheiterten daran, daß das Diketon VII sich nicht nitrieren ließ, sondern durch Salpetersäure zu einem Produkt oxydiert wurde, dem wir die Struktur eines Hydroxy-bis-benzindandions (X) zuschreiben.



In den durch Bromierung von VII und VIII leicht zugänglichen 2.2-Dibrom-benzindan-dionen-(1.3) läßt sich das Halogen durch Kaliumacetat-Eisessig nicht gegen Hydroxyl austauschen. Auch der Weg: VII  $\rightarrow$  2-Isonitrosoverbindung  $\rightarrow$  2-Aminoverbindung und Oxydation der letzteren mit verdünnter Salpetersäure, der beim Ninhydrin sehr gute Ausbeuten liefert<sup>5)</sup>, ließ sich nicht realisieren. Die Isonitroso-

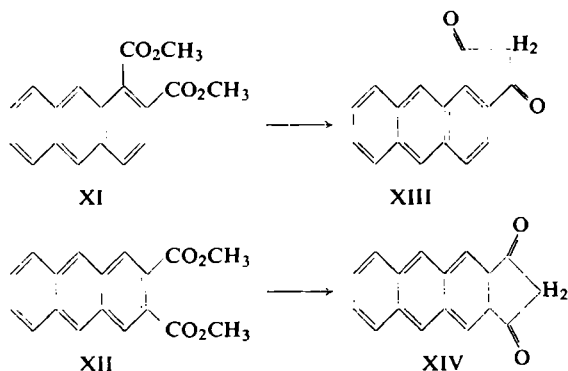
<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. **45** II, 126 [1915].

<sup>4)</sup> G. WANAG und A. LODE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1267 [1938]; G. HESSE und U. HOLT-SCHMIDT, Chemiker-Ztg. **74**, 110 [1950].

<sup>5)</sup> R. MEIER und R. HELD, unveröffentlicht.

verbindung, die man durch Nitrosierung des Diketons mit Isoamylnitrit erhält, liefert bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  keine definierten Produkte. Nur mit  $\text{SeO}_2$  in Nitrobenzol bei  $150^\circ$  gelang die Oxydation zu den Triketonen III und IV. In anderen Lösungsmitteln und bei tieferen Temperaturen wurde kein Triketon erhalten.

Auf gleiche Weise versuchten wir auch die entsprechenden Naphtho-indantrione darzustellen. Durch Kondensation der entsprechenden Anthracendicarbonsäuredimethylester XI und XII mit Essigester erhielten wir über die ungewöhnlich stabilen 2-Carbäthoxy-1.3-diketone die Naphthoindan-dione-(1.3) XIII und XIV.



Eine Oxydation zu den entsprechenden Triketonen konnte nicht erreicht werden. Die Nitrierung erfolgt nicht unterhalb von  $50^\circ$ ; bei höherer Temperatur entstehen uneinheitliche Produkte, vermutlich infolge bevorzugten Angriffs des Anthracenkerns<sup>6)</sup>. Auch die  $\text{SeO}_2$ -Oxydation verläuft undurchsichtig. Die Oxydationsempfindlichkeit des Anthracenkerns ist durch den ankondensierten Diketocyclopentanring offensichtlich so groß, daß eine selektive Oxydation der Methylengruppe im 5-Ring nicht mehr möglich ist. Ein Versuch, durch energische Oxydation zum Anthrachinontriketone zu gelangen, gab nur dunkelbraune Kondensationsprodukte.

Die Trione III und IV zeigen mit Aminosäuren ähnliche, intensive Farbreaktionen wie Ninhydrin. Die neben dem mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin leicht nachzuweisenden Aldehyd und  $\text{CO}_2$  entstehenden Farbstoffe enthalten den Aminosäurestickstoff und besitzen wahrscheinlich eine dem Ruhemannschen Violett entsprechende Struktur. III gibt mit den meisten Aminosäuren in neutraler Lösung violette, IV dagegen mehr blaugüne Färbungen. Wie mit Ninhydrin gibt Prolin auch mit III und IV nur schwach gelbe Färbungen. Beide Triketone sprechen auf einzelne Aminosäuren nicht spezifischer an als Ninhydrin. Auf Papier sind mit III und IV noch  $0.2 \gamma$  Leucin nachweisbar, womit die Empfindlichkeit des Ninhydrins ( $0.1 \gamma$ ) nicht ganz erreicht wird.

Die UV-Absorption der Triketone III und IV zeigt im Vergleich zu Ninhydrin<sup>7)</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ m}\mu$ ) neben einem neuen kleineren Maximum bei  $310\text{--}320 \text{ m}\mu$  eine Verschiebung des Hauptmaximums um rund  $40 \text{ m}\mu$  nach längeren Wellen. Dies entspricht annähernd der Differenz der  $\beta$ -Banden von Naphthalin und Phenanthren bzw. Anthracen<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> J. MEISENHEIMER und E. CONNERADE, Liebigs Ann. Chem. 330, 133 [1904].

<sup>7)</sup> D. A. MACFADYEN, l. c.<sup>2)</sup>

<sup>8)</sup> E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. (Springer Verlag, Berlin 1952).

Dieser bathochrome Effekt wirkt sich jedoch nicht auf die langwelligen Maxima der mit Aminosäuren entstehenden Farbstoffe aus. Das Reaktionsprodukt von III absorbiert in alkoholischer Lösung einmal an derselben Stelle wie Ruhemannsches Violett ( $\lambda_{\max} = 410$ , 580 m $\mu$ ), während sein anderes Maximum sogar nach kürzeren Wellen verschoben ist.

Herrn Prof. O. WESTPHAL, Freiburg, verdanken wir die Ausführung der Analysen und aminosäureanalytischen Untersuchungen durch das Dr. A. WANDER-FORSCHUNGSINSTITUT, Säckingen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte der 1.3-Diketone wurden in Kapillaren aus Jenaer Glas bestimmt, da sich besonders XIII und XIV in gewöhnlichem Glas allmählich zersetzen, ohne scharf zu schmelzen.

*Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (V)*: 14 g *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid*<sup>9)</sup> werden mit 120 ccm kalt mit HCl gesättigtem Methanol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 13.9 g farblose Prismen vom Schmp. 84–85° aus (Lit.: 80°<sup>3)</sup>, 85°<sup>10)</sup>). Die Mutterlauge ergibt, nach Umkristallisieren aus Methanol, weitere 1.5 g reinen Ester V; Ausb. 89% d. Th.

*Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (VI)*: 20 g *Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*<sup>11)</sup> werden mit 200 ccm HCl-gesättigtem Methanol 12–15 Stdn. unter Rückfluß gekocht, i. Vak. auf 70–80 ccm eingeeengt, in 1/2 l kaltes Wasser gegossen und 5 mal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols bleibt ein braungelbes Öl, das allmählich zu kristallisieren beginnt. Destillation bei 141–145°/1 Torr (Bad 190°) ergibt 17.9 g (79% d. Th.) Ester VI, der alsbald zu fast farblosen Kristallen vom Schmp. 48–50° erstarrt (Lit.: 49°<sup>12)</sup>).

*4.5-Benzindan-dion-(1.3) (VII)*: 12 g Ester V, 25 g (28 ccm) absol. Essigester und 4 g Natrium werden im wesentlichen nach NOTO<sup>3)</sup> umgesetzt, aber unter Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. von 30 ccm absol. Xylol. Ausb. 7.0 g (73% d. Th.) rohes Diketon VII vom Schmp. 172–174° (Zers.), das ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann.

Aus Alkohol erhält man unter ziemlichen Verlusten lange gelbe Nadeln vom Schmp. 174–175° (Zers.). (Lit.: 174–175°<sup>13)</sup>, 177–178°<sup>14)</sup> und 180°<sup>3)</sup>).

*5.6-Benzindan-dion-(1.3) (VIII)*: 6 g Ester VI werden in 12.5 g (14 ccm) warmem absol. Essigester gelöst. Nach Erkalten gibt man 2 g feingeschnittenes Natrium zu und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Die nach 15 Min. dunkelrot gewordene Flüssigkeit scheidet nach weiteren 30 Min. unter Schäumen das erste Kondensationsprodukt ab. Man schüttelt häufig, um alles Natrium zur Reaktion zu bringen. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm absol. Äther digeriert, über Nacht belassen, das gelbe Natriumsalz des Diketons VIII abgesaugt, gründlich mit 100 ccm Äther gewaschen und in 800 ccm siedendem Wasser gelöst (evtl. Natriumreste!). Aus der heiß von wenig Rückstand abfiltrierten Lösung wird das Diketon VIII bei ca. 70° mit verd. Schwefelsäure ausgefällt: 3.8 g (79% d. Th.) braungelbes

<sup>9)</sup> L. F. FIESER und E. B. HERSHBURG, *Org. Syntheses* **18**, 59 [1938].

<sup>10)</sup> O. KRUBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65**, 1388 [1932].

<sup>11)</sup> H. WALDMANN, *J. prakt. Chem.* [2] **128**, 151 [1930]; H. WALDMANN und H. MATHIOWETZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **64**, 1716 [1931].

<sup>12)</sup> E. F. BRADBROOK und R. P. LINSTED, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 1744.

<sup>13)</sup> L. F. FIESER, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 951 [1929].

<sup>14)</sup> G. WOJACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 1102 [1938].

Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Benzol im Heiextraktor goldgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 223—225° (Zers.) bildet.

$C_{13}H_8O_2$  (196.2) Ber. C 79.58 H 4.11 Gef. C 79.95 H 4.22

*4.5-Benzindan-trion-(1.2.3) (III)*: Zur heiß bereiteten Lösung von 5 g *Diketon VII* in 50 ccm Nitrobenzol fügt man nach Erkalten 2.8 g *Selendioxyd*, erhitzt 6 Stdn. im Ölbad auf 150°, filtriert heiß von 1.9 g schwarzem Selen (79 % d. Th.) unter Waschen mit heißem Nitrobenzol, vertreibt dieses mit Wasserdampf, bringt den Rückstand mit 150 ccm Eisessig und weiterem Wasser auf 1 l und kocht einige Zeit. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisieren 3.1 g (53 % d. Th.) *Hydrat des Triketons III* in langen gelblichen Nadeln, die bei 150—160° unter Orangerotfrbung ihr Hydratwasser verlieren und bei 244—246° (Zers.) schmelzen.

$C_{13}H_6O_3 \cdot H_2O$  (228.2) Ber. C 68.42 H 3.53 Gef. C 68.32 H 3.79

Beim Auskochen des Destillationsrückstands hinterbleiben 1.2 g eines braungelben Rückstands, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton gelbe Kriställchen bildet, die bei ca. 240° sich violett färben, bei ca. 250° sintern und bei 265—266° unter Zers. schmelzen.

1.  $C_{26}H_{14}O_6$  (422.4) Ber. C 73.93 H 3.34

2.  $C_{26}H_{14}O_4$  (390.4) Ber. C 79.99 H 3.62 Gef. C 78.49 H 3.55

Die Analyse stimmt mit den für ein Bis-benzindandion berechneten Werten (2.) besser über-ein als mit denen eines Hydrindantin-Benzologen (1.)

*Reaktion des Triketons III mit Alanin*: Die Lösung von 0.5 g (2.2 mMol) *III-Hydrat* in 200 ccm Wasser wird nach Zugabe von 0.5 g (5.5 mMol) *Alanin* 20 Min. im  $CO_2$ -Strom sehr langsam destilliert. In der eisgekühlten, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (1 n HCl, gesättigt) beschickten Vorlage scheiden sich 0.25 g (1.1 mMol) *Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 146—152° aus. Aus Alkohol Schmp. 159—161°. Mischprobe ohne Depression.

Aus dem Reaktionsgemisch sind 0.4 g eines rotvioletten Niederschlags ausgefallen. Schmp. gegen 200° (Zers.). Durch Heißextraktion mit Isopropylalkohol wird das Produkt annähernd rein erhalten. Dunkelrotviolette Substanz, die sich ab 330° zersetzt, ohne bis 350° zu schmelzen.

$C_{26}H_{13}O_4N$  (403.4) Ber. N 3.47<sup>15)</sup> Gef. N 4.00

*5.6-Benzindan-trion-(1.2.3) (IV)*: 5.7 g *Diketon VIII* in 100 ccm Nitrobenzol werden mit 3.3 g *Selendioxyd* 15 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Die heiße Flüssigkeit wird abgesaugt, der Kolben mit 20 ccm Nitrobenzol ausgespült und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm Benzol gewaschen. Rückstand: 2.3 g (ber. Menge) schwarzes Selen. Er enthält manchmal zusätzlich bis zu 500 mg unlösliche organische Substanz und schimmert dann violett.

Nach Wasserdampfdestillation des Filtrats wird der dunkle, harzige Rückstand mit 700 ccm Wasser ausgekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisieren 1.5 g (23 % d. Th.) *Hydrat des Triketons IV* in langen fast farblosen Nadeln, die bei 145—150° unter Grünfärbung ihr Wasser verlieren, und bei 279—282° (Zers.) schmelzen.

$C_{13}H_6O_3 \cdot H_2O$  (228.2) Ber. C 68.42 H 3.53 Gef. C 68.24 H 3.56

*Reaktion des Triketons IV mit Alanin*: Bei der in gleicher Weise wie oben durchgeführten Umsetzung von 0.5 g (2.2 mMol) *IV-Hydrat* mit 0.5 g (5.5 mMol) *Alanin* werden ebenfalls 0.25 g (1.1 mMol) *Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* isoliert.

Aus dem zunächst grünen Reaktionsgemisch scheiden sich 0.35 g Farbstoff als fast schwarzer Niederschlag ab. Schmp. ab 255°. Aus dem mit Xylol ausgekochten Rohprodukt läßt

<sup>15)</sup> Die Analyse ist für das dem Ruhemannschen Violett (II) entsprechende Azin berechnet (aber nicht als Ammoniumsalz).

sich durch Heißextraktion mit Alkohol oder Isopropylalkohol der Farbstoff nahezu rein isolieren. Schwarzbraune Substanz, die sich ab 325° zersetzt, ohne bis 350° zu schmelzen.

$C_{26}H_{13}O_4N$  (403.4) Ber. N 3.47<sup>15)</sup> Gef. N 3.50

*Umsetzung des Diketons VII mit Salpetersäure:* Die Lösung von 2 g *Diketon VII* in 80 ccm Eisessig wird mit 2 ccm rauchender *Salpetersäure* 20 Min. auf 58–60° gehalten, 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann in 200 ccm Wasser gegossen: 1.4 g gelbe Substanz, deren Lösung in siedendem Aceton i. Vak. auf ¼ eingeengt wird: Gelbe, stickstofffreie Kriställchen vom Schmp. 207–210° (Zers.).

$C_{26}H_{14}O_5$  (406.4) Ber. C 76.84 H 3.47 Gef. C 76.37 H 3.68

Die Analyse stimmt mit den für ein *Hydroxy-bis-benzindandion (X)* berechneten Werten überein.

Die Bromierung von 1.4 g des rohen Oxydationsprodukts in 150 ccm Eisessig mit 0.3 ccm Brom auf dem Wasserbad lieferte 1.2 g gelbe Kristalle vom Schmp. 230–234° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Chloroform war der Schmp. 244–245° (Zers.). Die Mischprobe mit der nachfolgend beschriebenen Dibromverbindung ergab keine Depression.

*2.2-Dibrom-4.5-benzindan-dion-(1.3):* 1 g *Diketon VII* in 30 ccm Chloroform wird mit 0.6 ccm Brom auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit erfolgt plötzliches Aufsieden und lebhaftes HBr-Entwicklung. Die augenblicklich fast entfärbte Lösung wird noch einige Minuten gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 1.4 g gelbe Nadeln vom Schmp. 243–245° (Zers.) aus. Die Mutterlauge ergibt weitere 100 mg; Ausb. 83% d. Th.

$C_{13}H_6O_2Br_2$  (354.0) Ber. C 44.10 H 1.71 Br 45.15 Gef. C 44.09 H 1.77 Br 45.23

*2.2-Dibrom-5.6-benzindan-dion-(1.3):* Aus 0.5 g *Diketon VIII* werden mit 0.3 ccm Brom in 20 ccm Chloroform durch 10 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad 0.8 g (89% d. Th.) kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 272–273° (Zers.) erhalten.

$C_{13}H_6O_2Br_2$  (354.0) Ber. C 44.10 H 1.71 Br 45.15 Gef. C 44.22 H 2.00 Br 44.90

*2-Isonitroso-4.5-benzindan-dion-(1.3):* Zu einer Lösung von 0.12 g Natrium und 20 ccm absol. Alkohol fügt man unter Eiskühlung 0.6 g *Isoamylnitrit* und unter Schütteln portionsweise 1 g feingepulvertes *Diketon VII*. Das blutrote Reaktionsgemisch bleibt 4–5 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen stehen. Das ausgeschiedene ziegelrote Natriumsalz der Isonitrosoverb. wird abgesaugt, gründlich mit Äther gewaschen und unter mechanischem Rühren in 500 ccm kaltem Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit 0.25 g Eisessig versetzt, kurz erwärmt und nach Erkalten abgesaugt: 0.7 g (61% d. Th.) gelbe Isonitrosoverbindung, die aus Methanol oder Aceton gelbe glitzernde Kriställchen vom Schmp. 221–223° (Zers.) bildet.

$C_{13}H_7O_3N$  (225.2) Ber. C 69.33 H 3.13 N 6.22 Gef. C 69.08 H 3.40 N 6.12

*Anthracen-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XI):* Von der aus 6-[2-Carboxy-benzoyl]-tetralin über 1.2-Tetramethylen-anthrachinon<sup>16)</sup>, Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)<sup>17)</sup> dargestellten *Anthracen-dicarbonsäure-(1.2)*<sup>18)</sup> werden 21 g durch 1 stdg. Kochen unter Rückfluß in 200 ccm HCl-gesättigtem *Methanol* gelöst. Nach 3tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird noch 3 Stdn. gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 9.9 g *Ester XI*.

<sup>16)</sup> G. SCHROETER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2246 [1921]; L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2335 [1931].

<sup>17)</sup> Tetralin GmbH., G. SCHROETER, Dtsch. Reichs-Pat. 408 117; Frdl. **14**, 845.

<sup>18)</sup> O. BENNDORF, Mh. Chem. **69**, 420 [1936].

Die Mutterlauge ergibt nach Eindampfen i. Vak., Lösen des Rückstands in 200 ccm absol. Essigester, Chromatographie an Aluminiumoxyd und Waschen der Säule mit Essigester weitere 5.2 g *XI*; Ausb. 65% d. Th.; der Ester bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol fast farblose Blättchen vom Schmp. 114–115°.

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 OCH<sub>3</sub> 21.1 Gef. C 73.96 H 5.22 OCH<sub>3</sub> 19.7

*Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (XII)*: 18 g der, analog wie oben beschrieben<sup>16,17,19</sup>, dargestellten *Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)* werden mit 200 ccm HCl-gesättigtem *Methanol* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten kristallisieren 16.4 g *Ester XII*, die Mutterlauge liefert weitere 0.9 g; Ausb. 87% d. Th. Aus Methanol oder Benzol grünlich schimmernde Blättchen vom Schmp. 117–118°.

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 OCH<sub>3</sub> 21.1 Gef. C 74.23 H 5.16 OCH<sub>3</sub> 19.8

*Naphtho-[2'.3':4.5]-indandion-(1.3) (XIII)*: 3.5 g *Ester XI* werden unter Erwärmen in 7 ccm absol. *Essigester* und 10 ccm absol. Benzol gelöst. Nach Erkalten wird 1 g feingeschnittenes Natrium zugegeben und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Ölbad 110–120°), wobei gegen Ende häufig umgeschüttelt werden muß, um alles Natrium zur Reaktion zu bringen. Das gebildete Natriumsalz des 2-Carbäthoxy-1.3-diketons wird nach Erkalten mit 100 ccm absol. Äther digeriert, tags darauf gründlich mit Äther gewaschen, fein gepulvert und mit 100 ccm konz. Salzsäure (evtl. Natriumreste!) unter kräftigem mechanischem Rühren auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Hat die anfangs sehr heftige CO<sub>2</sub>-Entwicklung nachgelassen, wird noch 5 Stdn. auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, nach Erkalten abgesaugt und der gründlich mit Wasser gewaschene Rückstand i. Vak. bei 100° getrocknet: 2.5 g olivbraune Substanz, die, bei 140–150°/1 Torr sublimiert, 1.4 g (48% d. Th.) *Diketon XIII* in orangegelben Kristallen ergibt. Aus Methyläthylketon oder Benzol gelbe glitzernde Blättchen vom Schmp. 246–247° (Zers.).

$C_{17}H_{10}O_2$  (246.3) Ber. C 82.91 H 4.09 Gef. C 84.53 H 5.14

Die Selendioxyd-Oxydation des Diketons XIII in siedendem Dioxan bzw. in Nitrobenzol bei Temperaturen bis 190° führte zu dunklen, inhomogenen Reaktionsprodukten, aus denen keine definierte Substanz isoliert werden konnte.

*Naphtho-[2'.3':5.6]-indandion-(1.3) (XIV)*: Aus 7 g *Ester XII*, 14 ccm absol. *Essigester*, 20 ccm Benzol und 2 g Natrium werden in der beim Isomeren XIII beschriebenen Weise 4.6 g olivgrünes Rohprodukt erhalten. Sublimation bei 170–180°/1 Torr ergibt 2.1 g (35% d. Th.) gelbes *Diketon XIV*, das aus Methyläthylketon gelbe Kristalle vom Schmp. 249–251° (Zers.) bildet.

$C_{17}H_{10}O_2$  (246.3) Ber. C 82.91 H 4.09 Gef. C 85.83, 87.71 H 5.05, 4.84<sup>20)</sup>

Die Selendioxyd-Oxydation von XIV verlief ebensowenig befriedigend wie die von XIII. Lediglich bei einer 8 stdg. Oxydation von 0.5 g mit 0.25 g *Selendioxyd* in 50 ccm siedendem Dioxan gelang es, aus dem durch Xylol-Extraktion von leichter löslichen Bestandteilen befreiten Reaktionsprodukt durch fraktionierte Sublimation wenige mg hellorangefarbene Kristalle vom Schmp. 343–346° (Zers.) zu isolieren.

$C_{17}H_8O_3$  (260.2) Ber. C 78.46 H 3.10 Gef. C 75.34 H 3.29

Mit den für ein Triketon berechneten Werten ist die Analyse nur schlecht zu vereinbaren.

<sup>19)</sup> K. ELBS, J. prakt. Chem. [2] 41, 11 [1890]; A. FAIRBOURNE, J. chem. Soc. [London] 119, 1581 [1921].

<sup>20)</sup> Die unbefriedigenden Analysenwerte ergaben sich hier und bei XIII trotz peinlichster Reinigung der Diketone. Da jedoch hier die von ein und derselben Probe erhaltenen Werte um mehr als den zulässigen Fehler differieren, scheinen die Abweichungen durch Komplikationen bei der Verbrennung bedingt zu sein.