

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 7

S. 1451—1696

BERND EISTERT, GUSTAV BOCK, EHRENFRIED KOSCH
und FRITZ SPALINK*)Die Redox-Disproportionierung von *vic.*-PolycarbonylverbindungenAus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
und der Universität des Saarlandes**)

(Eingegangen am 14. Januar 1960)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclische *vic.*-Polycarbonylverbindungen erleiden beim trockenen Erhitzen ihrer Hydrate oder beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Säuren eine Disproportionierung, wobei als Reduktionsprodukte die entsprechenden *aci*-Reduktone entstehen; als Oxydationsprodukt kann man stets CO₂, häufig auch Ringverengungsprodukte fassen oder nachweisen. Der vermutliche Chemismus dieser Redox-Disproportionierung wird diskutiert. Für eines der untersuchten cycl.-*vic.* Triketonhydrate, das *5.5-spiro-Pentamethylen-1.2.3-triketo-cyclohexanhydrat*, wird die Synthese beschrieben, die über die entspr. 2-Diazoverbindung, deren kupfer-katalysierte saure „Verkochung“ zum *aci*-Redukton und dessen Dehydrierung verläuft. — Aus 1.2.3.4-Tetraketo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin wurden Isonaphthazarin, CO₂ und Ninhydrin in guten Ausbeuten erhalten.

Wenn man eine wäßrige Lösung von Dehydroascorbinsäure, die durch Dehydrieren von Ascorbinsäure mit *p*-Benzochinon hergestellt wurde und keine reduzierenden Eigenschaften mehr zeigt, unter reinem Stickstoff mehrere Tage stehen läßt und dann kurz im siedenden Wasserbad erwärmt, so nimmt sie wieder reduzierende Wirkung an, und man kann in ihr papierchromatographisch die Anwesenheit von Ascorbinsäure nachweisen¹⁾.

Ähnliche Fälle, in denen eine *vic.*-Tri- oder Polycarbonylverbindung beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung oder Suspension in ein Hydrierungsprodukt umge-

*) Aus den Dissertationen G. BOCK, Techn. Hochschule Darmstadt 1958, und E. KOSCH, Techn. Hochschule Darmstadt 1958, sowie der Diplomarb. F. SPALINK, Univ. Saarbrücken 1959.

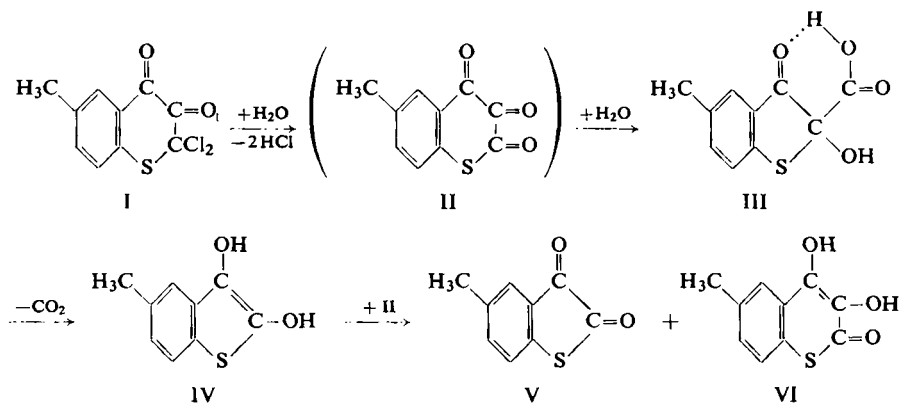
**) Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, Saarbrücken.

1) H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 7, 123 [1954].

wandelt wird, sind an verstreuten Stellen in der Literatur erwähnt²⁾, ohne daß begründete Vorstellungen über den Chemismus mitgeteilt wurden.

Ein Schlüssel zum Verständnis derartiger Vorgänge, die man als „Redox-Disproportionierung“ der *vic.*-Polycarbonylverbindungen bezeichnen kann, schien sich in einer ca. 30 Jahre zurückliegenden Beobachtung von F. ARNDT und Mitarbb.³⁾ zu bieten. Es wurde damals gefunden, daß beim Kochen von 2,2-Dichlor-6-methylthiochromandion-(3.4) (I) mit Wasser nicht die erwartete *vic.*-Tricarbonylverbindung II entsteht; man erhielt vielmehr das um eine CO-Gruppe ärmere 5-Methyl-thionaphthenchinon (V) sowie eine farblose Verbindung vom Charakter eines *aci*-Reduktons, die sich als das Dihydro-Derivat von II, nämlich als 6-Methyl-thiocumarindiol VI erwies; außerdem entwickelte sich CO₂. Die drei Reaktionsprodukte V, VI und CO₂ entstanden ungefähr im Mol.-Verhältnis 1:1:1. Die Hälfte der erwarteten Menge II wurde also zum *aci*-Redukton VI reduziert, während die andere Hälfte zu V und CO₂ oxydiert wurde.

Für den Chemismus dieser Redox-Disproportionierung bestehen u. a. folgende Möglichkeiten:



Danach würde I zunächst zur Tricarbonylverbindung II hydrolysiert, die dann unter weiterer Wasseraufnahme eine Art Benzilsäure-Umlagerung erleidet, indem entweder die Bindung zwischen den beiden CO-Gruppen in 3.4 gelöst, eine neue Bindung zwischen den C-Atomen 2 und 4 hergestellt, und die bisher 3-ständige CO- zur Carboxylgruppe wird (Fall IIIa); oder die Thiolactongruppe hydrolysiert und eine neue Bindung zwischen S und dem bisher 3-ständigen C-Atom hergestellt wird, wobei die ursprünglich 2-ständige CO- zur Carboxylgruppe wird (Fall IIIb). Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten soll durch Indizierung mit ¹⁴C versucht werden. Es ist auch denkbar, daß aus I unmittelbar in nucleophiler Substitution eines

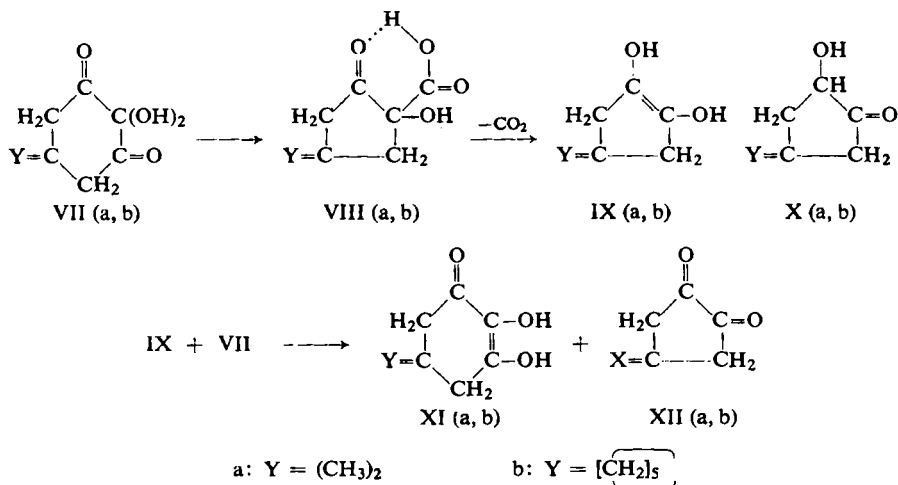
²⁾ Außer den in dieser Arbeit ausführlich besprochenen Fällen sei die Umwandlung von Alloxan in Alloxantin, CO₂ und Parabansäure (F. WÖHLER und J. LIEBIG, Ann. Pharmaz. **38**, 357 [1841]) und die von *peri*-Naphthindantrion-hydrat in sein Dihydro-Derivat (G. ERRERA, Gazz. chim. ital. **43** I, 588 [1913]) erwähnt.

³⁾ a) B. EISTERT, Dissertat. Univ. Breslau 1927; b) F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 36 [1929]; **68**, 1572 [1935]. Über den analogen Verlauf in der methylfreien Reihe s. F. ARNDT, L. LÖWE und E. AYÇA, Chem. Ber. **84**, 329 [1951].

Cl-Anions durch die 4-ständige CO-Gruppe und anschließende Hydrolyse des zweiten Cl-Atoms III entsteht.

Die Hydroxycarbonsäure III verliert dann CO_2 , wobei, begünstigt durch die angedeutete Chelatisierung, das 5-Methyl-thionaphthen-hydrochinon IV gebildet wird. Dieses ist, wie eigene Versuche zeigten^{3a)}, ein starkes Reduktionsmittel, so daß es 1 Mol. noch vorhandenen Triketons II (oder unmittelbar I) zum *aci*-Reduktion VI reduziert und dabei seinerseits zu V dehydriert wird.

Wir fanden und studierten nun weitere Beispiele solcher Redox-Disproportionierungen zunächst in der Reihe der *vic.*-Triketo-cyclohexane VII. In Analogie zum obigen Schema nahmen wir den folgenden Reaktionsverlauf an:



2-Hydroxy-dimedon (XIa) wurde in der kürzlich⁴⁾ beschriebenen Weise synthetisiert und unmittelbar in seiner wäßr. Lösung mit *p*-Benzochinon zu VIIa dehydriert. Als wir diese, von allen Nebenprodukten befreite, nicht mehr reduzierende Lösung einige Zeit auf 90° erwärmten, entwickelte sich CO_2 , worauf die Lösung wieder Tillmans-Reagenz reduzierte. Man konnte aus ihr das entstandene *aci*-Redukton XIa als Kupferkomplex isolieren⁴⁾. Aus dem Filtrat gelang es, kleine Mengen des durch Ringverengung entstandenen α -Diketons XIIa in Form seines bekannten⁵⁾ Bis-Phenylhydrazons auszufällen.

Die gefundene Menge CO_2 war geringer als nach dem obigen Schema erwartet wurde; die Titration der Reaktionslösung mit Jod dagegen ergab einen höheren Verbrauch an letzterem.

Da die quantitative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wegen der hohen Wasserlöslichkeit und der geringen Beständigkeit der Disproportionierungsprodukte XIa und XIIa unverhältnismäßige Schwierigkeiten bereitet hätte, benützten wir für die weiteren Versuche als Ausgangsmaterial ein Triketon-hydrat VIIb, das in Stellung 5

⁴⁾ B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **92**, 130 [1959].

⁵⁾ L. BLANC und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **99**, 2012 [1911]; Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 1071 [1911].

anstelle der beiden CH_3 -Gruppen eine *spiro*-Pentamethylengruppe trägt und damit weniger hydrophile Reaktionsprodukte zu liefern versprach; von dieser Möglichkeit, die Hydrophilie von „*trans*-fixierten“ Carbonylverbindungen zu vermindern, war ja bereits früher⁶⁾ mit gutem Erfolg Gebrauch gemacht worden.

Das 5.5-*spiro*-Pentamethylen-cyclohexantrion-(1.2.3)-hydrat (VIIb) wurde in Anlehnung an das für die Herstellung von VIIa benützte Verfahren⁴⁾ synthetisiert: 5.5-*spiro*-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)⁶⁾ wurde nitriert, das erhaltene „2-Nitro-spirandion“ katalytisch zur Aminoverbindung reduziert, die sich als ein Enaminol erwies, und diese mit Nitrit in das „2-Diazo-spirandion“ umgewandelt. Noch bequemer ließ sich letzteres gewinnen, indem man auf das 5.5-*spiro*-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) zunächst Benzoldiazoniumchlorid einwirken ließ, den erhaltenen Azofarbstoff (der in Wirklichkeit das 2-Phenylhydrazon des Triketons VIIb sein dürfte) in salzsaurem Medium katalytisch hydrierte und das Reduktionsgemisch, ohne das Aminospirandion zu isolieren, mit Nitrit behandelte. Dabei fiel das Diazospirandion sofort in sehr reiner Form aus, während das gleichzeitig entstandene Benzoldiazoniumchlorid gelöst blieb.

Das Diazospirandion, das durch WOLFFsche Umlagerung mit siedendem Anilin das 4.4-*spiro*-Pentamethylen-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid ergab, lieferte bei der kupfer-katalysierten „Verkochung“ in verd. Schwefelsäure⁴⁾ unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen sehr gute Ausbeuten an „2-Hydroxy-spirandion“ XIb. Dieses neue *aci*-Redukton brauchte, im Gegensatz zum Hydroxydimedon XIa, nicht über seine Kupferkomplexverbindung isoliert zu werden, sondern kristallisierte unmittelbar aus seinen wäßrigen Lösungen aus. Es zeigt im übrigen alle für *aci*-Reduktone charakteristischen Eigenschaften: Mit methanol. FeCl_3 -Lösung gibt es eine kräftige, rasch verblassende Blaufärbung, mit Kupfer(II)-acetatlösung eine unlösliche Kupferkomplexverbindung; Tillmans-Reagenz und Jod werden sofort in der für Formel XIb berechneten Menge verbraucht; mit Diazomethan erhält man einen kristallinen Monomethyläther, dessen (ebenfalls blaue) FeCl_3 -Farbreaktion längere Zeit beständig ist, und der deshalb als der 3-Methyläther von XIb anzusprechen ist. — Das 2-Acetylderivat von XIb wurde durch Erhitzen des Diazospirandions in Eisessig unter Zusatz von Kupferpulver gewonnen.

Aus dem *aci*-Redukton XIb wurde das Triketon-hydrat VIIb sehr einfach durch Dehydrierung mittels *p*-Benzochinons in wasser-gesättigtem Äther gewonnen. Dabei fiel VIIb sofort in sehr reiner Form aus. VIIb lieferte mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin-Derivat, mit Phenylhydrazin ein Bis-Phenylhydrazon, vermutlich an den CO-Gruppen 1 und 3, das auch aus dem *aci*-Redukton XIb mit überschüss. Phenylhydrazin entstand.

Die neuen Verbindungen der *spiro*-Reihe verhalten sich also, wie erwartet, als Analoga zu den früher⁴⁾ beschriebenen Verbindungen der Dimedonreihe, besitzen aber den Vorteil größerer Beständigkeit.

Als wir nun das Triketon-hydrat VIIb in luftfreiem Wasser zum Sieden erhitzen, wurden 72% der nach dem obigen Disproportionierungs-Schema erwarteten Menge CO_2 entwickelt; die verbleibende Lösung reduzierte Tillmans-Reagenz und verbrauchte

⁶⁾ B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. 87, 105 [1954].

ca. 90% der berechneten Menge Jod; in einem weiteren Versuch ließ sich das entstandene *aci*-Redukton XIb isolieren, dagegen gelang es meistens nicht, das Ringverengerungsprodukt XIIb als solches oder in Form von Derivaten zu fassen.

In Abwesenheit von Wasser, nach Erhitzen des trockenen Triketon-hydrates VIIb auf ca. 145° bis zur Beendigung der CO₂-Abspaltung konnten wir aus dem öligen Reaktionsgemisch sowohl das *aci*-Redukton XIb, wie auch das durch Ringverengerung gebildete 4,4-*spiro*-Pentamethylen-cyclopentandion-(1.2) (XIIb) in Form seines bekannten⁷⁾ Bis-Semicarbazons isolieren. Die drei Produkte CO₂, XIb und Bis-Semicarbazon von XIIb entstanden in annähernd äquimolekularen Mengen, jedoch betrug die Ausbeute an jedem nur ca. 70% der nach dem obigen Schema berechneten Menge.

Es wurde noch nachgewiesen, daß das als Zwischenprodukt angenommene Endiol IXb tatsächlich reduzierend auf das Triketon-hydrat VIIb wirkt. Das Kaliumsalz von IXb erhielten wir durch Acyloin-Kondensation von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-dimethylester⁸⁾ mit Kalium-Pulver in Xylol⁹⁾; es wird, wie andere Endiolate, durch Luft zum α -Diketon (XIIb) oxydiert. Säuert man die Lösung des Endiolats an, so sollte sich zunächst wenigstens teilweise das freie Endiol IXb bilden, das sich allerdings, wie andere, nicht durch Chelatisierung oder sterische Einflüsse stabilisierte Endiole¹⁰⁾, rasch zu Xb ketolisiert.

Wir ließen also eine Lösung des Ketols Xb in Natronlauge, die das Endiolat (Na-Salz von IXb) enthielt, zur Suspension des Triketon-hydrats VIIb in überschüssiger verd. Schwefelsäure fließen und fanden dann bei der Titration des Gemisches mit Jodlösung tatsächlich einen Jodverbrauch, der ca. 25% der Menge *aci*-Redukton XIb entsprach, die bei vollständiger Reduktion von VIIb hätte entstehen können. Ein Blindversuch, bei dem die (stark reduzierende) Endiolat-Lösung ohne Zusatz von VIIb in verd. Schwefelsäure eingerührt wurde, ergab bei der sofortigen Titration keinen Jodverbrauch. Das „nascierende“ Endiol IXb hatte also beim ersten Versuch teilweise reduzierend auf VIIb gewirkt, bevor es sich zum (nicht reduzierenden) Ketol Xb isomerisiert hatte.

Der Befund, daß man nur beim trockenen Erhitzen des Triketon-hydrats VIIb nennenswerte Ausbeuten an Ringverengerungsprodukt XIIb (als Bis-Semicarbazon) isolieren konnte, in heißem Wasser aber höchstens Spuren davon, läßt daran denken, daß in Gegenwart von viel Wasser entweder der Cyclohexantrion-Ring geöffnet wird, wobei offenkettige, aber gleichfalls reduzierend auf noch vorhandenes Triketon-hydrat wirkende Stoffe bisher nicht aufgeklärter Konstitution entstehen müßten, die nach Verlust von CO₂ nicht mehr Ringschluß zu XIIb eingehen können, oder daß das oben angenommene Zwischenprodukt VIIIb durch heißes Wasser anderweitig zersetzt wird. Eine Entscheidung hierüber steht noch aus. Fertiges α -Diketon XIIb ist gegen heißes Wasser recht beständig.

Als weiteres Beispiel für eine Reaktion, bei der wir eine Redox-Disproportionierung vermuteten, untersuchten wir das von TH. ZINCKE und A. OSSENBECK¹¹⁾ erstmals

⁷⁾ R. KON, J. chem. Soc. [London] **121**, 518 [1922].

⁸⁾ F. B. THOLE und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **99**, 443 [1911].

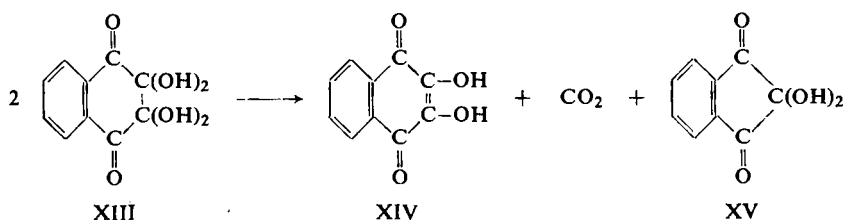
⁹⁾ R. KON (l. c.⁷⁾) verwandte zur Kondensation den Diäthylester; der Dimethylester reagiert weniger lebhaft.

¹⁰⁾ S. hierzu B. EISTERT, H. SCHNEIDER und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **92**, 2061 [1959], und die dort zit. Lit.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **307**, 19 [1899]; **311**, 280 [1900].

beschriebene Verhalten des 1.2.3.4-Tetraketo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dihydrats (XIII) beim Erhitzen mit bzw. ohne Wasser. Die genannten Autoren fanden, daß es dabei teilweise in Isonaphthazarin (XIV) umgewandelt wird. Sie nahmen an, daß dabei Wasserstoffperoxyd abgespalten würde, konnten dieses jedoch nicht nachweisen. Das entwickelte Gas sprachen sie ohne Nachprüfung als O_2 an.

Nach unserer Ansicht mußte es sich um eine Redox-Disproportionierung von XIII handeln, die nach folgendem Schema vor sich gehen sollte:



Tatsächlich erwies sich bei der Nacharbeitung das aus XIII bei $150-160^\circ$ entwickelte Gas als CO_2 ; aus dem Rückstand konnten wir nicht nur XIV, sondern auch Ninhydrin (XV) isolieren. Die drei Reaktionsprodukte bildeten sich im erwarteten Mol.-Verhältnis 1:1:1 in je ca. 90-proz. Ausb.

Beim Kochen von XIII mit Wasser erhielten wir zwar ebenfalls als Gas nur CO_2 sowie das Reduktionsprodukt XIV in ca. 90% der erwarteten Menge, das Ringverengerungsprodukt XV jedoch war nur in kleiner Menge durch die bekannte¹²⁾ Farbreaktion mit α -Aminosäuren nachweisbar.

In diesem Falle war zur Erklärung des weitgehenden Fehlens von XV unter den „Verkochungs“-Produkten daran zu denken, daß das Ninhydrin ja selbst das Hydrat einer vic.-Tricarbonylverbindung ist und als solches ebenfalls die konstitutionelle Voraussetzung für eine Redox-Disproportionierung besitzt. Wir haben diese Möglichkeit vorerst noch nicht untersucht¹³⁾.

Unsere nunmehr experimentell gestützten Vorstellungen über die Redox-Disproportionierung von vic.-Polycarbonylverbindungen veranlaßten uns, auch das Verhalten von *Trichinoyl*-octahydrat (XVI) beim Erhitzen mit und ohne Lösungsmittel, über das in der Literatur¹⁴⁾ sich teilweise widersprechende Angaben zu finden sind, erneut zu untersuchen. In Analogie zu den obigen Befunden stellten wir als Arbeitshypothese das nächstseitige summarische Schema auf.

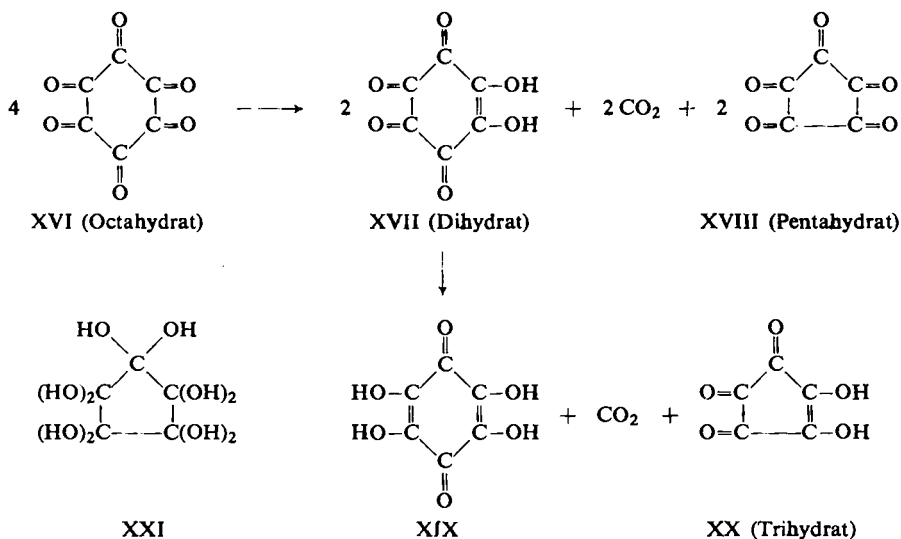
Danach sollte sich XVI zunächst unter Bildung von je $1/2$ Mol. Rhodizonsäure (XVII), Leukonsäure (XVIII) und CO_2 disproportionieren; da XVII und XVIII ebenfalls vic.-Polycarbonylverbindungen sind, sollte sich XVII weiter zu je $1/2$ Mol. Tetrahydroxychinon (XIX), Krokonsäure (XX) und CO_2 zersetzen, und aus XVIII

¹²⁾ E. ABDERHALDEN und H. SCHMIDT, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **72**, 37 [1911]; **85**, 143 [1913].

¹³⁾ Die wenig befriedigenden C,H-Analysenwerte, die R. MEIER und H. G. LOTTER, Chem. Ber. **90**, 224 [1957], für die von ihnen dargestellten Benzo- und Naphtho-indantrione fanden, könnten u. E. durch teilweise Redox-Disproportionierung ihrer Präparate bedingt sein.

¹⁴⁾ a) R. NIETZKI und TH. BENCKISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1837 [1883]; b) F. HENLE, Liebigs Ann. Chem. **350**, 331 [1906]; c) F. BERGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 490 [1929].

konnten — neben Zersetzungsprodukten — weitere Mengen seines Dihydroderivates XX entstehen, das seinerseits wieder weitere Umwandlungen erwarten ließ.



Wir untersuchten zunächst das Verhalten von *Leukonsäure*-pentahydrat (XVIII) beim Erhitzen. Es blieb beim Kochen mit $2n$ HCl oder Eisessig praktisch unverändert, so daß man es besser als *Decahydroxy-cyclopentan* (XXI) formuliert, womit auch seine Farblosigkeit verständlich wird. Erst beim trockenen Erhitzen auf $150-160^\circ$ zersetzt sich XVIII unter Abspaltung von CO_2 und Wasser; aus dem kohligen Rückstand konnten kleine Mengen Krokonsäure (XX) als Bariumsalz isoliert werden.

Auch das von uns¹⁵⁾ erstmals in reiner, kristalliner Form hergestellte Dihydrat der *Rhodizonsäure* (XVII) ergab beim trockenen Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter CO_2 -Entwicklung kohlige Massen, aus denen keine definierten Produkte isoliert werden konnten; unter vermindertem Druck wird es bei ca. 140° ohne wesentliche Zersetzung dehydratisiert, wobei gelbe wasserfreie XVII sublimiert¹⁵⁾. Als wir jedoch XVII mit $2n$ HCl kochten, erhielten wir ca. 85% der nach obigem Schema erwarteten Menge Tetrahydroxychinon (XIX), aber nur je ca. 10% der erwarteten Menge Krokonsäure (XX) und CO_2 neben Zersetzungsprodukten.

Nach diesen Vorversuchen wandten wir uns dem *Trichinoyl*-octahydrat (XVI) zu. Beim trockenen Erhitzen erfolgte bereits bei ca. 100° lebhaftere Zersetzung unter Bildung von ca. 1.5 Moll. CO_2 ; aus den harzigen Rückständen ließen sich lediglich kleine Mengen Tetrahydroxychinon (XIX), jedoch weder *Leukonsäure* (XVIII) noch Krokonsäure (XX) isolieren.

Auch beim Erhitzen von XVI in Wasser, Dioxan, Eisessig oder $2n$ Salzsäure auf ca. 100° erfolgte zunächst stürmische Entwicklung von ca. 0.25 Moll. CO_2 . Unterbrach man nun das Erhitzen, so ließen sich aus der Lösung ca. 0.3 Moll. Tetrahydroxychinon (XIX) isolieren. Weder hierbei noch bei längerem Erhitzen, wobei schließlich

¹⁵⁾ B. EISTERT und G. BOCK, Angew. Chem. 70, 595 [1958].

insgesamt ca. 1.5 Moll. CO_2 entstanden und die Ausbeute an XIX nahezu unverändert blieb, ließen sich weitere definierte Produkte gewinnen.

In kochendem *Äthanol* jedoch erhielten wir aus je 2 Moll. XVI nahezu 1 Mol. *Rhodizonsäure*-dihydrat (XVII) und 2 Moll. CO_2 . Hier war also die Redox-Disproportionierung, wenigstens bezüglich der „Reduktions-Seite“, auf der nach obigem Schema erwarteten 1. Stufe stehen geblieben. Leukonsäure (XVIII) konnte aber auch bei dieser Arbeitsweise nicht nachgewiesen werden. Da sie, nach den obigen Vorversuchen, unter den Reaktionsbedingungen stabil sein müßte, ist es unwahrscheinlich, daß sie entstanden ist. Man muß vielmehr annehmen, daß XVI, welches ja überschüssiges Wasser enthält (2 Moll. H_2O mehr als einem analog XXI formulierbaren Dodecahydroxy-cyclohexan entspräche!), durch dieses Wasser zunächst Hydrolyse zu offenkettigen Produkten erleidet, die zwar reduzierend auf noch vorhandenes XVI wirken, aber dann und nach Verlust von mehr als 1 Mol. CO_2 keinen Ringschluß unter Bildung von XVIII eingehen.

Es gelang bisher nicht, derartige offenkettige Produkte zu isolieren. Um störende Einflüsse der Reduktionsprodukte XVII und XIX auszuschalten, oxydierten wir diese bei einem weiteren Versuch, bei dem XVI mit 90-proz. Essigsäure auf 100° erhitzt wurde, nach dem Abkühlen jeweils durch Zugabe der eben entfärbten Menge Brom und wiederholten das Erhitzen und die Bromzugabe, bis bei weiterem Erhitzen keine CO_2 -Entwicklung mehr eintrat und beim Abkühlen kein XIX mehr ausfiel. Aus der Lösung konnten dann kleine Mengen *Krokonsäure* (als Bariumsalz) und *Mesoxalsäure* (als Phenylhydrazon) isoliert werden. Dieser Befund besagt natürlich nicht, daß letztere ein direktes Endprodukt der Redox-Disproportionierung von XVI ist; sie kann aus den oben angenommenen offenkettigen Produkten durch die Einwirkung des Broms entstanden sein. Er spricht aber u. E. dafür, daß offenkettige Produkte bei der Redox-Disproportionierung eine Rolle spielen.

Auch bei der eingangs erwähnten Redox-Disproportionierung der *Dehydroascorbinsäure* müssen, wie an anderer Stelle diskutiert wurde¹⁶⁾, offenkettige Zwischenprodukte auftreten, deren Konstitution allerdings ebenfalls noch der Aufklärung harrt.

Aus den hier besprochenen Versuchen ergibt sich jedenfalls, daß man bei allen *vic*.-Polycarbonylverbindungen grundsätzlich mit der Möglichkeit einer Redox-Disproportionierung rechnen muß. Sie gibt u. a. eine Erklärung für manche Beobachtung, daß wäßrige Lösungen, die man durch *Oxydation* irgendwelcher Ausgangsstoffe erhalten hat, nach einiger Zeit *reduzierende* Anteile enthalten¹⁷⁾. Dies ist, wie das Beispiel der Dehydroascorbinsäure zeigt, auch bei der quantitativen Bestimmung von *aci*-Reduktonen in biologischen Medien zu beachten, weil beim Stehenlassen der „austitrierten“ Lösungen Selbst-Regenerierung der *aci*-Reduktone eintreten kann, die eine Neubildung vortäuschen könnte¹⁸⁾.

¹⁶⁾ H. v. EULER und B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1957, S. 225 ff.

¹⁷⁾ So erklärt sich u. E. auch der Befund von R. GREWE und J.-P. JESCHKE, *Chem. Ber.* **89**, 2080 [1956], die bei der Aufarbeitung eines durch *Oxydation* von Chinasäure mit HNO_3 neben 5-Dehydrochinasäure ein *aci*-Redukton isolierten.

¹⁸⁾ Hierauf wurde von dem Einen von uns (B. E.) in einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie anlässlich ihrer Tagung in Saarbrücken am 2. 8. 1958 erstmals hingewiesen.

Es sind allerdings auch Fälle möglich, in denen eine *vic.*-Polycarbonylverbindung zwar unter CO_2 -Abspaltung Kettenverkürzung bzw. Ringverengerung erleidet (wobei also die „Oxydations-Seite“ der Redox-Disproportionierung realisiert ist), jedoch nicht das der *vic.*-Polycarbonylverbindung entsprechende *aci*-Reduktion entsteht. Dies ist u. a. dann möglich, wenn letzteres unbeständig ist (so isomerisiert sich z. B. das dem Diphenyltriketon entsprechende „Diphenylreduktion“ zum Dibenzoylcarbinol, das sich seinerseits rasch weiter verändert¹⁹⁾), oder wenn das primäre Zwischenprodukt, das (wie oben IV oder IX) reduzierend auf die *vic.*-Polycarbonylverbindung wirken sollte, anderweitige Veränderungen (z. B. Wasserabspaltung) erleidet, bevor es jene reduzierende Wirkung ausübt. Solche Fälle wurden von H. DAHN und Mitarbb.²⁰⁾ entdeckt und diskutiert.

Für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, und der RESEARCH CORPORATION, New York, verbindlichst. Besonderer Dank gilt auch den IG-Nachfolgwerken für Chemikalien-Spenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Redox-Disproportionierung des 5.5-Dimethyl-1.2.3-triketo-cyclohexan-hydrats (VIIa) (E. KOSCH): Die für die Versuche benützten wäbr. Lösungen von VIIa wurden in der früher beschriebenen Weise⁴⁾ durch kupfer-katalysierte „Verkochung“ von 2-Diazo-dimedon mit verd. Schwefelsäure und Dehydrieren des dabei erhaltenen *aci*-Redukts XIa mit Benzo-chinon hergestellt:

1 g feingepulvertes 2-Diazo-dimedon wurde in 50 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 mit 0.2 g Kupferpulver $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 60° erwärmt, bis kein N_2 mehr abgespalten wurde. Nachdem in der filtrierten Lösung der Gehalt an XIa (durch Jod-Titration einer Probe) festgestellt war, wurden etwas mehr als 2 Moll. *p*-Benzochinon zugesetzt. Man saugte das ausgefallene Chinhydran ab und befreite das Filtrat, in welchem nun VIIa gelöst war, durch Ausäthern von überschüss. Chinon und anderen Nebenprodukten. Dann wurde die so erhaltene Lösung von VIIa im schwachen N_2 -Strom in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90° erwärmt. Die Gase passierten, mit konz. Schwefelsäure getrocknet, ein CO_2 -Absorptionsröhrchen. In der erhaltenen wäbr. Lösung wurde erneut durch Titration einer Probe mit Jod der Gehalt an XIa bestimmt. Man gab dann die darnach berechnete Menge Kupfer(II)-acetatlösung hinzu, saugte den entstandenen mausgrauen Niederschlag des XIa-Kupferkomplexes ab und gab zum Filtrat eine Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in wenig Eisessig. Nach kurzem Erwärmen fielen meistens kleine Mengen gelber Kriställchen vom Schmp. $165-167^\circ$ aus; Misch-Schmp. mit authent.⁵⁾ *Bis-Phenylhydrazon* des 4.4-Dimethyl-cyclopentandions-(1.2) 167° .

Die Ergebnisse von vier so ausgeführten Versuchen enthält folgende Tabelle:

¹⁹⁾ L. A. BIGELOW, H. G. RULE und A. BLATT, J. chem. Soc. London 1935, 83; P. KARRER und Mitarbb., Helv. chim. Acta 33, 1711 [1950]; 34, 1014 [1951]; und eigene Versuche von B. EISTERT und Mitarbb., bei denen Dibenzoyldiazomethan (sowie Diacetyl- und Acetylbenzoyl-diazomethan) der kupferkatalysierten sauren „Verkochung“ unterworfen wurden; dabei entstanden zwar reduzierende, also die betr. 1.3-substituierten Reduktone enthaltende Lösungen, doch zersetzten sich diese so rasch, daß man sie nicht isolieren konnte (s. Diplomarb. K. KOCH, Techn. Hochschule Darmstadt 1956, und Dissertat. E. KOSCH, Techn. Hochschule Darmstadt 1958, S. 11, 13, 68 und 69).

²⁰⁾ H. DAHN und H. HAUTH, Helv. chim. Acta 40, 2261 [1957]; Chimia 10, 263 [1956].

Durch Jod-Titration bestimmter Gehalt an *aci*-Reduktion XIa
in % d. Th.

In der Verkochungslösung des 2-Diazo-dimendons vor der Dehydrierung	Nach der Redox- Disproportionierung		CO ₂ -Ausb. in mg	
	gef.	ber.	gef.	ber.
58	31.5	26.0	38.7	68.6
72	34.0	32.5	49.3	85.5
78.5	37.6	35.4	—	93.5
79.2	40.8	35.6	58.1	94.0

*2-Nitro-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)*²¹⁾: Einer Suspension von 20 g fein zerriebenen *5.5-spiro-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)* („Spirandion“) in 100 ccm peroxydfreiem Äther ließ man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz-Gemisch allmählich 11 ccm rauchende *Salpetersäure* (*d* 1.5) zutropfen, rührte ohne Kühlung bis zum Verschwinden der braunen Farbe weiter und fügte dann, wieder kühlend, nochmals 5 ccm der gleichen *Salpetersäure* hinzu. Dabei ging das gesamte Spirandion in Lösung, und es begann die Ausscheidung von Kristallen der Nitroverbindung. Nach dem Absaugen (13.9 g vom Rohschmp. 96°) wurde die äther. Mutterlauge mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt und mit 30-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, wobei das Natriumsalz des Nitrospirandions ausfiel. Es wurde abgesaugt und in Wasser gelöst. Durch vorsichtiges Ansäuern der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure erhielt man weitere 6 g Nitrospirandion (Schmp. 102°). Ferner ergab auch Ansäuern der wäßr.-alkalischen Schicht noch 2.7 g weniger reines Produkt (Schmp. ca. 93°). Die niedriger schmelzenden Anteile wurden vereinigt und durch erneutes Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern gereinigt. Gesamtausb. 22.6 g (90% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Wasser umkristallisiert. Blaßgelbe Würfel vom Schmp. 102°, die sich in OH-gruppenhaltigen Solvenzien mit der gelben Farbe des Anions, in Kohlenwasserstoffen und Äthern farblos lösen. pK_s (in Wasser) 2.24 ± 0.04 ²²⁾.

$C_{11}H_{15}NO_4$ (225.2) Ber. C 58.67 H 6.71 N 6.23 Gef. C 58.44 H 6.41 N 6.53

2-Benzolazo-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) (F. SPALINK): 4 g *Spirandion* wurden in überschüss. verd. Natronlauge gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat auf Carbonat-Alkalität gebracht. Bei 0° ließ man unter Rühren die aus 2 g Anilin hergestellte *Diazoniumchloridlösung* zutropfen, wobei sich nach vorübergehender Rotfärbung ein feinkristalliner gelber Niederschlag ausschied. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man aus Äthanol 5.9 g (94% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 160°.

$C_{17}H_{20}N_2O_2$ (284.4) Ber. N 9.85 Gef. N 10.00

Kuppelt man ohne Pufferung direkt in natronalkalischer Lösung, so erhält man eine rote Modifikation, die sich für die nachfolgende Reduktion weniger gut eignet.

*2-Amino-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)*²¹⁾: Eine Suspension von 19.4 g *Nitrospirandion* in einem Gemisch aus 250 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure wurde nach Zugabe von Platin(IV)-oxyd (nach ADAMS) bei Raumtemp. hydriert, wobei allmählich Lösung eintrat. Als nach ca. 10 Stdn. kein H_2 mehr aufgenommen wurde, brachte man die filtrierte Lösung unter N_2 bei vermindertem Druck zur Trockne, löste den farblosen Rückstand in Methanol und fällte mit Äther 14.2 g Aminospirandion-hydrochlorid. Es zersetzte sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Seine wäßr. Lösung reduzierte sofort Tillmans-Reagenz; die methanol. Lösung gab mit $FeCl_3$ eine Rosafärbung.

²¹⁾ 2-Nitro-, 2-Amino- und 2-Hydroxy-spirandion-(1.3) wurden erstmals von F. GEISS hergestellt; Dissertat. Univ. Saarbrücken 1958, S. 50 und 97–99.

²²⁾ Bestimmt nach der „Halbwertsformel“ durch Titration mittels eines p_H -Meters der Fa. METROHM AG, Herisau (F. GEISS, Dissertat. Univ. Saarbrücken 1958, S. 100).

Die wäbr. Lösung des Hydrochlorids schied infolge Hydrolyse alsbald das freie *Aminospirandion* aus; Natriumacetat vervollständigte die Ausscheidung. Farblose Kriställchen ohne definierten Schmp., die sich an der Luft rasch rosa färbten und in Methanol mit FeCl_3 eine rotbraune Farbreaktion gaben.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (195.3) Ber. H 8.77 N 7.17 Gef. H 8.66 N 6.97

Das Aminospirandion ließ sich auch durch Hydrieren des Nitrospirandions in Methanol ohne HCl-Zusatz direkt in ca. 74-proz. Ausbeute gewinnen.

2-Diazo-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3): a) 19.4 g *Nitrospirandion* wurden, wie oben beschrieben, in Methanol unter HCl-Zusatz oder auch in wäbr. 2 n salzsaurer Suspension bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme hydriert. Das Filtrat wurde im N_2 -Strom bei vermindertem Druck auf ca. 100 ccm eingengt, ausgefallene kleine Mengen Aminospirandion durch HCl-Zusatz in Lösung gebracht und dann tropfenweise unter gutem Kühlen eine wäbr. Lösung von 5.5 g *Natriumnitrit* zugesetzt. Der zunächst amorphe, rote Niederschlag erstarrte beim Anreiben. Man löste warm in 25-proz. wäbr. Äthanol, filtrierte von obenauf schwimmendem Harz und erhielt beim Kühlen gelbliche Kristalle; sie wurden bei vorsichtigem Umkristallisieren aus Wasser farblos, wenn man die Operation im Dunklen ausführte. Schmp. 91–94° (Zers.). Am Licht allmähliche Gelbfärbung und Zersetzung.

b) 5 g **2-Benzolazo-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)** und 0.2 g Platin(IV)-oxyd (nach ADAMS) wurden in Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 3.1 ccm konz. Salzsäure wurde bei 9–10° in einer mit Kühlschlange versehenen Hydrierbirne hydriert, wobei bereits nach ca. 1 Stde. die berechnete Menge H_2 (ca. 970 ccm) aufgenommen worden war. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde die rosafarbene Lösung, die außer dem *Aminospirandion* auch das gleichzeitig entstandene *Anilin* (jeweils als Hydrochlorid) enthielt, nach Zugabe von 1.5 ccm konz. Salzsäure bei 0° mit der wäbr. Lösung von 2.4 g *Natriumnitrit* tropfenweise versetzt, bis Kaliumjodid/Stärke-Papier gebläut wurde. Dabei fiel das *Diazoverbindungs* unmittelbar fast farblos aus. Ausb. 3.3 g (91% d. Th.). Zur Reinigung wurde die Diazoverbindung in Methanol bei höchstens 55° unter Lichtausschluß gelöst und durch Kühlen wieder ausgeschieden. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt 91–94° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (206.2) Ber. C 64.07 H 6.84 N 13.60 Gef. C 63.90 H 6.82 N 13.44

Zur Charakterisierung wurde das Diazospirandion der WOLFFSchen Umlagerung unterworfen: 1 g *Diazoverbindung* wurde portionsweise in 5 ccm siedendes *Anilin* eingetragen. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung trug man die abgekühlte, mit Methanol verdünnte Schmelze unter Rühren in überschüss. verd. Salzsäure ein, wobei sich 1.15 g fast farblose Kristalle von **4.4-spiro-Pentamethylen-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid** ausschieden. Aus Äthanol Schmp. 134°.

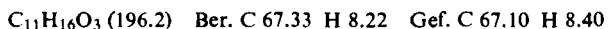
$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (271.4) Ber. C 75.24 H 7.80 N 5.16 Gef. C 75.75 H 7.91 N 5.57

2-Acetylverbindung von XIb: Durch Erwärmen von 1 g *Diazospirandion* in Eisessig unter Zusatz von 0.1 g Kupferpulver (2 Stdn., 85°), Abfiltrieren des Kupfers, Eindunsten i. Vak. über KOH, Verreiben des bläulichen Rückstandes mit Methanol und verd. Natronlauge, erneutes Filtrieren (vom ausgeschiedenen Kupfer(II)-hydroxyd) und vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung wurde das **2-Acetoxy-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)** erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 155° (aus Wasser); Ausb. ca. 0.5 g.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3) Ber. C 65.52 H 7.61 Gef. C 65.80 H 7.72

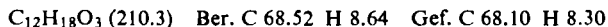
2-Hydroxy-5.5-spiro-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) (XIb): Nach einer Reihe von Vorversuchen²¹⁾ erwies sich die folgende Arbeitsweise als vorteilhaft:

Als Reaktionsgefäß dient ein 1000-ccm-Erlenmeyer-Kolben, der in einer als Wasserbad dienenden Glasschale aufgehängt ist. Das Wasserbad wird durch eine mit Magnetrührer kombinierte Heizplatte auf 78–80° erwärmt (Konstanthaltung durch ein Kontaktthermometer). Man beschickt den Kolben unter Durchleiten von reinem, über Kupfer von Spuren O_2 befreitem Stickstoff mit 300 ccm luftfreier 0.1 *n* H_2SO_4 , gibt vorsichtig den Rührmagnet (ca. 4 cm lang) und 1 g Kupferpulver hinzu und trägt, sobald der Kolbeninhalt die Temperatur des Wasserbades erreicht hat, im schwachen N_2 -Strom portionsweise 10 g 2-Diazospirandion ein. Man hält unter dauerndem Rühren 3 Stdn. auf der genannten Temperatur, kühlt dann auf 0° ab, saugt den gesamten Niederschlag ab und kocht ihn mit luftfreiem Wasser aus. Nach Abfiltrieren des Kupfers scheiden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen 6.6–8.9 g reines, farbloses 2-Hydroxy-spirandion (XIb) vom Schmp. 146° aus. Das neue *aci*-Redukton bildet farblose Nadeln und Prismen, leicht lösl. in Natriumhydrogencarbonat-Lösung und daraus mit verd. Salz- oder Schwefelsäure wieder ausfällbar; löslich auch in Äther, Alkoholen, heißem Wasser und Cyclohexan. Mit Kupfer(II)-acetatlösung bildet sich eine graue Komplexverbindung; mit $FeCl_3$ kräftige, aber rasch verblassende Blaufärbung.

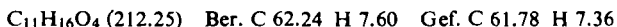


Wird die kupfer-katalysierte saure Hydrolyse des Diazospirandions bei tieferer Temperatur (z. B. 65°) ausgeführt, so entsteht neben XIb eine zweite, ebenfalls farblose und in saurem Medium reduzierend wirkende Verbindung vom Schmp. 129° (Gef. C 65.80, H 7.91), deren Konstitution und Bildungsweise noch nicht aufgeklärt wurde.

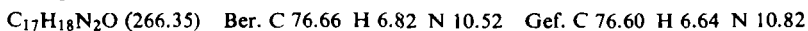
Methyläther: Mit Diazomethan (in äther. Lösung) liefert das als *aci*-Redukton (3-Keto-1,2-endiol) vorliegende Hydroxyspirandion XIb in rascher Umsetzung seinen 3-Methyläther, also das 2-Hydroxy-3-methoxy-5,5-spiro-pentamethylen-cyclohexen-(2)-on-(1); farblose, unter Luftausschluß i. Vak. einige Zeit haltbare Kristalle vom Schmp. 73° (aus Cyclohexan), die in methanol. Lösung mit $FeCl_3$ eine himmelblaue, längere Zeit beständige Farbreaktion geben.



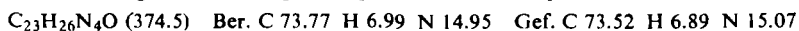
5,5-spiro-Pentamethylen-cyclohexantrion-(1,2,3)-hydrat (VIIb): Zur Lösung von 2 g Hydroxyspirandion XIb in mit Wasser gesättigtem Äther gibt man eine Lösung von 0.7 g *p*-Benzochinon im gleichen Lösungsmittel. Es fallen sofort farblose Kristalle des gewünschten Hydrats aus, deren Menge durch Einengen des Filtrats und Stehenlassen im Eisschrank erhöht wird. Nach Waschen mit wenig eiskaltem Äther betrug die Ausb. 1.1 g (51% d. Th.). Schmp. 146° (Zers.). Fast unlösl. in Wasser und in Cyclohexan.



Chinoxalin-Derivat: Durch kurzes Aufkochen der Lösung von 0.5 g des Hydrats und 0.2 g *o*-Phenylendiamin in 25 ccm Methanol erhielt man 0.4 g eines Chinoxalin-Derivats; gelbe Kristalle vom Schmp. 183° (nach Sublimation i. Hochvak. bei 170° und Umkristallisieren aus Äthanol).



Bis-Phenylhydrazon: Durch Zugabe einer Lösung von 0.1 g Phenylhydrazin in wenig Eisessig zu einer äthanol. Suspension von 0.1 g Hydrat erhielt man nach kurzem Erwärmen leuchtend rote Kriställchen von 5,5-spiro-Pentamethylen-cyclohexantrion-(1,2,3)-bis-phenylhydrazon-(1,3)²³, Schmp. 143° (aus Äthanol). Das gleiche Produkt bildete sich auch, als man die Lösung von 0.26 g Phenylhydrazin in 2 ccm Eisessig zur äthanol. Lösung von 0.15 g Hydroxyspirandion XIb gab. Ausb. 0.2 g. Schmp. und Misch-Schmp. 143°.



4,4-spiro-Pentamethylen-cyclopentanol-(1)-on-(2) (Xb): 7 g Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)-dimethylester (hergestellt aus Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)⁸) durch Umsetzen mit Diazo-

²³) Zur Konstitution vgl. l. c.⁴), S. 135.

methan, Sdp.₁₁ 140°) wurden in wasserfreiem Xylol gelöst und in einer Atmosphäre von O₂-freiem Stickstoff tropfenweise der Suspension von 4.8 g Kaliumpulver in Xylol zugesetzt. Man erwärmte unter kräftigem Rühren allmählich bis 135°, bis die Umsetzung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Endiolat mit überschüssiger konz. Salzsäure zersetzt, aus der Xylolschicht das Solvens abdestilliert und der ölige Rückstand i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.01} 130–135°; Ausb. 3.1 g.

4.4-spiro-Pentamethylen-cyclopentandion-(1.2)-bis-semicarbazon: 0.5 g *Ketol Xb* wurden in 2 *n* NaOH gelöst. Durch diese Endiolatlösung leitete man 3 Stdn. lang bei Raumtemp. einen lebhaften O₂-Strom. Dann wurde die alkalische Lösung durch Ausschütteln mit Äther von Nebenprodukten befreit; die wäßr. Schicht säuerte man mit HCl an, extrahierte mit Äther und versetzte den nach Verjagen des Äthers hinterbleibenden öligen Rückstand (XIIb) mit methanol. *Semicarbazid-Lösung* (aus dem Hydrochlorid und Natriumacetat). Der entstandene Niederschlag wurde aus Eisessig/Wasser umkristallisiert; Schmp. 241° (Zers.).

Redox-Disproportionierung des 5.5-spiro-Pentamethylen-cyclohexantrion-(1.2.3)-hydrats (VIIb) (F. SPALINK)

a) *durch trockenes Erhitzen:* 0.4 g Hydrat wurden in einem 7 cm langen Reagenzglas, durch das ein schwacher Strom O₂-freien Stickstoffs geleitet wurde, in einem Ölbad auf ca. 145° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden zur Absorption von Wasserdampf durch ein Magnesiumperchlorat-Röhrchen und dann durch ein gewogenes Natronkalk-Röhrchen geleitet. Nach ca. 15 Min. war die Gasentwicklung beendet. Die Gewichtszunahme des Natronkalk-Röhrchens betrug 28.6 mg, entspr. 69% der bei quantitativem Verlauf erwarteten Menge.

Der ölige Rückstand wurde mit Äther verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Bei deren Ansäuern fielen 126 mg Kristalle, aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. mit *XIb* 146°. Sie gaben auch die anderen, oben beschriebenen Reaktionen dieses *aci-Reduktons*.

Die äther. Schicht hinterließ ein Öl, das mit Semicarbazid-Lösung (wie oben hergestellt) nach kurzem Erwärmen 161 mg feine Kristalle lieferte, die nach Umkristallisieren aus Eisessig/Wasser (3:1) bei 241° (Zers.) schmolzen. Misch-Schmp. mit auf anderem Wege (s. oben) hergestelltem *Bis-Semicarbazon* des 4.4-spiro-Pentamethylen-cyclopentandions-(1.2) (XIIb) 241° (Zers.).

C₁₂H₂₀N₆O₂ (280.3) Ber. C 51.42 H 7.19 N 29.99 Gef. C 51.60 H 7.40 N 30.00

b) *durch Erhitzen mit Wasser:* 0.2 g *VIIb-Hydrat* wurden in ausgekochtem Wasser im luftfreien N₂-Strom unter Rückfluß gekocht; die entweichenden Gase passierten, wie oben, zunächst ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes und dann ein gewogenes Natronkalk-Röhrchen. Nach 3 Stdn. nahm das Gewicht des letzteren nicht mehr zu. Gesamtzunahme 14.9 mg (72% d. Th.).

Die im Kolben verbliebene wäßr. Lösung verbrauchte 8.4 ccm 0.1 *n* J₂ (90% d. Th., wenn man die auf S. 1453 formulierte Disproportionierung zugrunde legt).

In einem zweiten Versuch wurde der nach der CO₂-Abspaltung verbleibende Kolbeninhalt mit NaHCO₃ versetzt, um das entstandene *aci-Redukton XIb* in der wäßr. Lösung zu halten, und dann ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein Öl, das mit Semicarbazid keinen Niederschlag gab.

Reduktion von VIIb mit „nascierendem“ 4.4-spiro-Pentamethylen-cyclopenten-(1)-diol-(1.2) (IXb): Eine Lösung von 100 mg *Xb* in 1.3 ccm *n* NaOH, die im luftfreien N₂-Strom hergestellt war und das stark reduzierend wirkende Endiolat (Natriumsalz der tautomeren Endiolform IXb) enthält, ließ man unter gutem Rühren und Durchleiten von N₂ der Suspension von 126 mg *VIIb-Hydrat* in 150 ccm 0.1 *n* H₂SO₄ zutropfen. 15 Min. nach Beendigung des Zutropfens wurde das saure Gemisch mit $n/20$ J₂ titriert. Es wurden 5.8 ccm davon verbraucht, d. h., es hatten sich 0.15 mMol *aci-Redukton XIb* gebildet, entsprechend ca. 25%

der Menge, die hätte entstehen müssen, wenn das Endiolat ohne Ketolisierung in das Endiol IXb übergegangen wäre und dieses das Triketon-hydrat VIIb quantitativ reduziert hätte.

Ein Blindversuch, bei dem die Endiolat-Lösung in Schwefelsäure eingerührt wurde, die kein VIIb enthielt, ergab keinen Jodverbrauch.

Redox-Disproportionierung des 1.2.3.4-Tetraketo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dihydrats (XIII) (G. BOCK)

a) 1.8 g XIII¹¹⁾ wurden bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 50 Min.) in einem kleinen Rundkölbchen im schwachen N₂-Strom auf 150–160° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden wie oben getrocknet und durch ein CO₂-Absorptionsröhrchen geleitet; sie enthielten 0.153 g CO₂. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgeköcht. Man saugte heiß ab und wusch mit etwas heißem Wasser nach. Als Rückstand verblieben 0.7 g Isonaphthazarin (XIV) von den bekannten²⁴⁾ Eigenschaften. Das Filtrat ergab beim Eindunsten i. Vak. bei Raumtemp. 0.75 g nahezu farbloser Kristalle; aus Wasser ganz farblos, Schmp. 135–137° unter Rotfärbung, bei weiterem Erhitzen wieder fest, dann Zers. bei 235–240° unter Bildung eines roten Sublimats. Sie gaben auch andere bekannte Reaktionen des Ninhydrins (XV), u. a. die Farbreaktion mit α -Aminosäuren; mit Phenylhydrazin entstand das bekannte²⁵⁾ Bis-Phenylhydrazon des 1.2.3-Triketo-indans, Schmp. und Misch-Schmp. 207°.

Die Ausbeuten betrugen, bezogen auf das Schema auf S. 1456, 87% CO₂, 92% XIV und 95% XV.

b) 2.25 g XIII wurden mit 8 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß und Durchleiten eines schwachen N₂-Stromes gekocht. Man erhielt 0.199 g CO₂ (90% d. Th.) und 0.8 g XIV (84% d. Th.). Beim Eindunsten des Filtrats hinterblieb ein Öl, das nicht kristallisierte. Es gab mit α -Aminosäuren die Ninhydrinreaktion.

Versuche mit Krokonsäure (XX) (G. BOCK): Zur Synthese von XX benützten wir als Ausgangsstoff anstelle des von R. NIETZKI und TH. BENCKISER²⁶⁾ verwendeten 1.4-Diamino-2.3.5.6-tetrahydroxy-benzol-dihydrochlorids das jetzt bequem zugängliche¹⁵⁾ Tetrahydroxy-p-benzochinon (XIX), das wir in Anlehnung an die Vorschrift der genannten Autoren der Benzolsäure-Umlagerung in alkalischem Medium unter oxydierenden Bedingungen unterwarfen:

10 g XIX wurden in 600 ccm Wasser mit 40 g Kaliumcarbonat und 30 g frisch gefälltem Mangandioxyd ca. 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man saugte heiß ab, wusch mit heißem Wasser nach, solange das Filtrat noch gelb war, säuerte es dann mit HCl an und fällte durch Zugabe eines kleinen Überschusses von BaCl₂ das goldgelbe Bariumkrokonat (C₅H₅Ba · 3 H₂O) aus. Ausb. ca. 20 g. Es wurde in Methanol aufgeschlämmt, mit einem kleinen Überschuß konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Verschwinden der gelben Farbe unter Rückfluß erwärmt. Man saugte vom Bariumsulfat ab, wusch dieses mit Methanol nach und engte die vereinigten Filtrate i. Vak. unterhalb von 35° möglichst weitgehend ein. Die Kristalle von Krokonsäure wurden nach Zugabe einiger ccm Aceton/Äther-Gemisch (1:1) abgesaugt und mit eiskaltem Aceton, dann Äther, gewaschen. Hellgelbe Kristalle, die sich bei ca. 310° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Ausb. 8–9 g; aus der Mutterlauge weitere 1–2 g. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert. Es war wasserfreie XX entstanden; sie nimmt an der Luft Wasser auf.

C₅H₂O₅ (142.1) Ber. C 42.29 H 1.41 Gef. C 42.00 H 1.42

XX oder sein aus Wasser erhaltenes Trihydrat blieben auch bei längerem Kochen mit 2 n HCl unverändert.

Versuche mit Leukonsäure (XVIII bzw. XXI) (G. BOCK): Das Pentahydrat XXI wurde hergestellt, indem man XX in Eisessig mit der ber. Menge Brom versetzte und dann etwas Wasser hinzufügte. Ausb. nahezu quantitativ. Schmp. 160° (Zers.).

²⁴⁾ E. BAMBERGER und M. KITSCHLT, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 134 [1892].

²⁵⁾ S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] 97, 1448 [1910].

²⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1619 [1887].

Beim Erhitzen auf 165–170° entstanden kohleartige Produkte; aus ihnen gewann man durch Auskochen mit Wasser kleine Mengen *Krokonsäure* (als Ba-Salz, s. o.).

Beim Kochen von XXI mit Wasser, Eisessig oder 2 *n* HCl trat keine merkliche Veränderung ein.

Versuche mit Rhodizonsäure (XVII) (G. Bock): Beim Erhitzen von reinem, krist. XVII-Dihydrat¹⁵⁾ auf ca. 130° unter normalem Druck erfolgte Verkohlung; unter stark vermindertem Druck sublimierten gelbe Kristalle von wasserfr. XVII¹⁵⁾, die bei weiterem Erhitzen im geschlossenen Rohr ebenfalls verkohlten.

Beim Kochen des Dihydrats mit Eisessig wurde die Lösung gelb (offenbar unter Bildung wasserfreier XVII), ohne CO₂ zu entwickeln. Wenig Wasser fällte unverändertes Dihydrat aus.

Beim Kochen mit 2 *n* HCl entwickelte sich CO₂, das in der oben beschriebenen Weise absorbiert und ausgewogen wurde; die Lösung schied beim Abkühlen *Tetrahydroxy-p-benzochinon* (XIX) ab, das man absaugte, trocknete und auswg. Aus dem Filtrat wurde mit BaCl₂-Lösung gelbes Barium-krokonat (s. o.) ausgefällt.

Einwaage XVII-Dihydrat in g	CO ₂	Auswaage in g XIX	Ba-Krokonat
1.2511	0.0295	0.41	0.35
0.8760	0.0121	0.25	0.15
0.5791	0.0076	0.20	0.07

Aus 1 Mol. XVII waren demnach im Mittel 0.4 Moll. XIX, 0.1 Mol. CO₂ und 0.1 Mol. XX entstanden. Beim Einengen der von überschüss. Ba-Ionen befreiten Mutterlaugen i. Vak. hinterblieben kleine Mengen eines Öls, das weder kristallisierte noch mit Carbonyl-Reagenzien kristalline Produkte lieferte.

Versuche mit Trichinoyl (XVI) (G. Bock): Beim trockenen Erhitzen von XVI-Octahydrat¹⁵⁾ auf 100° entstanden bis zu 1.5 Moll. CO₂¹⁴⁾; aus den harzigen Rückständen ließen sich durch Auskochen mit Wasser kleine Mengen XIX isolieren. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse, die dabei und beim Kochen mit verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden:

Solvens	Einwaage XVI-Octahydrat		Auswaage CO ₂		Auswaage XIX	
	g	mMol	g	mMol	g	mMol
trocken, 100°	1.9064	6.12	0.3899	8.9	geringe Mengen	
Wasser	1.3803	4.42	0.0744	1.69	0.22	1.28
2 <i>n</i> HCl (bis zur Beendigung der CO ₂ -Entwicklung gekocht)	1.6001	5.13	0.3484	7.9	0.26	1.51
2 <i>n</i> HCl (nur bis zum Ab- klingen der stürmi- schen CO ₂ -Ent- wicklung erwärmt)	0.7669	2.46	0.0306	0.7	0.1	0.58
	2.2736	7.28	0.0873	1.98	0.37	2.14
	3.0357	9.75	0.1053	2.39	0.6	3.5
Dioxan	3.6843	11.8	0.3877	8.82	0.5	2.9
	2.1644	6.93	0.5417	12.3	0.4	2.3
Eisessig	1.6398	5.26	0.0510	1.16	0.31	1.8
	2.9362	9.4	0.0853	1.94	0.59	3.43
	2.5279	8.12	0.0965	2.19	0.45	2.62
Äthanol					Ausbeute an XVII (durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt)	
	2.511	8.0	0.267	0.61	0.815	0.39
	2.620	8.4	0.316	0.72	0.861	0.41

Isolierung der bei der Redox-Disproportionierung von XVI-Octahydrat in Äthanol entstehenden Rhodizonsäure: 10 g XVI-Octahydrat wurden in 50 ccm Äthanol auf dem Wasserbad bis zur Lösung vorsichtig rückfließend gekocht, dann i. Vak. bei Raumtemp. auf ca. 5–7 ccm eingeengt. Nach einiger Zeit, gegebenenfalls nach Zugabe einiger Tropfen Wasser, kristallisierten 3.6 g reines XVII-Dihydrat aus. Aus dem bei erneutem Einengen des Filtrats hinterbleibenden Sirup schieden sich nach längerer Zeit noch weitere kleine Mengen davon ab. Der Rest ergab mit Carbonyl-Reagenzien keine kristallinen Produkte.

Nachweis von Mesoxalsäure (neben Krokonsäure) bei der Redox-Disproportionierung von XVI-Octahydrat in wasserhaltiger Essigsäure bei wiederholter Dehydrierung der entstandenen aci-Reduktone XIX und XVII: 5 g XVI-Octahydrat wurden in 50 ccm 90-proz. Essigsäure bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung gekocht. Dann kühlte man ab (wobei XIX ausfiel) und gab in der Kälte so viel Brom hinzu wie verbraucht wurde, wobei alles wieder in Lösung gehen mußte. Nun wurde erneut bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung gekocht, wieder gekühlt und mit Brom versetzt, solange es entfärbt wurde, und dies 2 mal wiederholt, bis weder CO₂ mehr entwickelt wurde noch weiteres XIX ausfiel. Man erhielt 0.2 g XX (als Ba-Salz). Aus dem Filtrat fielen nach Entfernen der überschüss. Ba-Ionen und weiterem Einengen beim Versetzen mit Phenylhydrazin Kristalle von *Mesoxalsäure-phenylhydrazon* (entspr. 0.1 g Mesoxalsäure) aus; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat 166° (Zers.).

ALEXANDER SCHÖNBERG und GÜNTHER SCHÜTZ

Über die Dehydrierung der Chromanone mit Triphenylmethyl-perchlorat

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. F. Arndt, dem erfolgreichen Bearbeiter
der Chromonchemie, zum 75. Geburtstag gewidmet*

Bei der Einwirkung von Triphenylmethyl-perchlorat auf Chromanone (1-Thiochromanone) in Eisessig bilden sich die entspr. Benzopyryliumperchlorate, die mit Natriumhydrogencarbonatlösung die Chromone liefern.

Im Zusammenhang mit Arbeiten des einen von uns über das Chromonderivat Khellin¹⁾ und verwandte Naturstoffe erwies es sich als notwendig, eine neue Methode zur Überführung von Chromanonen (Flavanonen) in die entsprechenden Chromone (Flavone) auszuarbeiten.

W. BONTHRONE und D. H. REID²⁾ beschrieben die dehydrierende Wirkung von Triphenylmethyl-perchlorat auf Perinaphthenon, Xanthen und andere heterocyclische

¹⁾ A. SCHÖNBERG und A. SINA, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1611, 3396 [1950]; A. SCHÖNBERG und N. BADRAN, ebenda **73**, 2960 [1951].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1959**, 2773.