

## 137. Dan Radulescu: Über die Nomenklatur der Spirane.

(Eingegangen am 22. März 1911.)

Die von Baeyer<sup>1)</sup> für die homocyclischen Derivate vorgeschlagene elegante und klare Nomenklatur der Spirane versagt, wenn man sie auf etwas kompliziertere Systeme wie beispielsweise (II), (III), (IV) anwenden will und trägt den heterocyclischen Spiranen wie (I) nicht Rechnung. Diese letzteren verdienen, wegen der Zahl ihrer Vertreter und wegen ihrer theoretischen Wichtigkeit besondere Beachtung.

Ich habe mich deshalb im Verlauf meiner Untersuchungen an Hrn. Prof. v. Baeyer mit der Bitte gewandt, in diesem Sinne seine alte Nomenklatur umzuändern. Hr. Prof. v. Baeyer hatte die Güte, mir im Dezember 1909 die Grundlagen für ein einfaches und sehr allgemeines neues System zu übersenden, das ich hier wiedergeben zu müssen glaube, und für dessen Überlassung ich auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausspreche.

Man nennt Spirane oder Dispirane homo- oder heterocyclische Verbindungen, die im Molekül zwei Ringe mit einem gemeinsamen Kohlenstoffatom enthalten. Trispirane, Tetraspirane usw. sind analoge Substanzen, welche drei, vier und mehr Ringe enthalten. Stereochemisch kann man sich vorstellen, daß die beiden Ebenen der Ringe sich unter einem rechten Winkel schneiden.

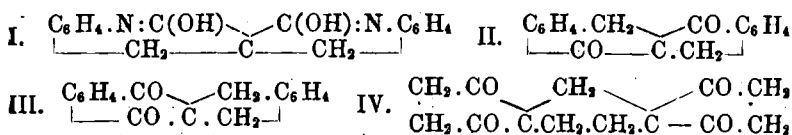
In dem Namen der Spirane muß man vier Angaben machen:

1. Die Bezeichnung des ersten Rings mit dem gemeinsamen Kohlenstoffatom.
2. Die Bezeichnung des zweiten Rings mit dem gemeinsamen Kohlenstoffatom.
3. und 4. Die Stellen, welche dieses Atom im ersten und zweiten Ring einnimmt.

Jeder Ring wird durch seinen gewöhnlichen Namen bezeichnet.

Für die Trispirane ist das Prinzip der Nomenklatur dasselbe, aber die Charakteristik enthält vier Angaben über die Stellung der zwei gemeinsamen Atome in den drei Ringen.

Aus den folgenden Beispielen wird der Gebrauch der Nomenklatur zu ersehen sein.



<sup>1)</sup> B. 33, 3771 [1900].

I. Bis-(2-oxy-dihydrochinolin)-[3.3]-spiran oder Bis-(dihydrocarbo-  
styril)-(3.3)-spiran.

II. Bishydrindon-[2.2]-spiran.

III. Indan-1.3-dion-indan-[2.2]-spiran<sup>1)</sup>.

IV. Cyclopentan-bis-(Cyclopentan-2.5-dion)-[1.1; 3.1]-trispiran<sup>2)</sup>.

Diese Nomenklatur ist ganz allgemein und ohne Schwierigkeiten anzuwenden.

### Experimenteller Teil.

Vor 24 Jahren erhielten Lellmann und Schleich<sup>3)</sup> bei dem Versuch, den Di-*o*-nitrobenzyl-malonester zu reduzieren anstelle des erwarteten Aminoesters ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Kondensationsprodukt, das nicht unzersetzt schmolz, und für welches sie die Formel I vorschlugen, obgleich die Kohlenstoffzahlen der Analyse nicht darauf stimmten. Die Verfasser kamen nicht mehr auf die Frage zurück.

Da diese Substanz unter den Heterospiranen am meisten Interesse bot, habe ich ihre Untersuchung wieder aufgenommen. Bei der Reduktion des Nitroesters mit Zinnchlorür wurde nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff ein sehr schwer zu reinigendes Produkt erhalten. Deshalb verwendete ich zur Reduktion Zink und Salzsäure in Alkohollösung. Das Reduktionsprodukt fällt in Form eines weißen, leichten, krystallinischen Pulvers in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, aus. Wenn eine filtrierte Probe der alkoholischen Lösung sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, filtriert man die siedende Lösung ab und erhält so das Bis-carbostyrilspiran in Gestalt seidenglänzender, leichter, schneeweißer Blättchen. Der Körper schmilzt erst oberhalb 400° unter geringer Zersetzung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit und sublimiert teilweise in Form schöner, farbloser und durchsichtiger Schuppen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Er löst sich etwas in konzentrierter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus. Es war vorausszusehen, daß die Substanz unter Annahme der Konstitution, die sich aus der Analyse ergibt, die Phenol-Eigenschaften des Carbostyrils haben müßte

<sup>1)</sup> Von Fecht dargestellt, B. 40, 3886 [1907].

<sup>2)</sup> Verbindungen dieser Art erhält man bei der Einwirkung von Natriumamid auf ein Gemisch von Bernsteinsäureester und Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) in Anisollösung. Die Reaktionsprodukte erleiden eine vollständige Verseifung unter gleichzeitigem Verlust von Kohlensäure. Es ist leider bis jetzt noch nicht möglich gewesen, die Substanzen in reinem Zustand zu isolieren.

<sup>3)</sup> B. 20, 437 [1887].

und sich in alkoholischem Kali auflösen würde. Dies ist in der Tat der Fall: der Körper löst sich beim Versetzen mit alkoholischem Kali und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. Durch Waschen des Niederschlags mit Salzsäure und Wasser kann man die Substanz ganz rein in Form eines mikrokristallinen Pulvers erhalten und hat so eine sehr bequeme Reinigungsmethode.

0.1228 g Sbst.: 0.8279 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 752 mm). — 0.0846 g Sbst.: 0.2268 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.37, H 5.04, N 10.08.  
Gef. » 72.83, 73.11, » 5.13, 5.09, » 10.10.

Die Substanz verbrennt sehr schwer, und Resultate, wie bei der zweiten C-H-Bestimmung konnten nur nach dem Verfahren von Roland-Scholl<sup>1)</sup> erhalten werden.

Es war von Interesse, die Reduktion des Produktes zu versuchen, um das entsprechende Chinolinspiran zu erhalten. Da aber die Substanz in allen Lösungsmitteln, selbst in siedendem Amylalkohol unlöslich ist, führten die gewöhnlichen Methoden nicht zum Ziele.

Es ist mir aber trotzdem gelungen, eine teilweise Reduktion zu erzielen, indem ich die Substanz zuerst in das Chlorid überführte und dieses mit Jodwasserstoffsäure reduzierte. Hierzu wurde der Körper zunächst mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid, die in 10 Teilen Oxychlorid gelöst waren, versetzt und bis zur vollkommenen Lösung im Sieden erhalten. Er löst sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer gelben Lösung. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum nimmt man mit trockenem Benzol auf und fällt mit Petroläther. Man erhält auf diese Weise das Chlorderivat in Form eines Niederschlags krystallinischer Flocken, die an der Luft sehr leicht veränderlich sind und sich unter Verlust von Chlorwasserstoff wieder in das Oxyderivat verwandeln. Schneller findet dieselbe Zersetzung statt, wenn man das Produkt mit siedendem Wasser behandelt. Nach seinem ganzen Verhalten ist der Körper ebenso unbeständig wie ein Säurechlorid.

0.1299 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 22.54. Gef. Cl 22.25.

Beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die Substanz teilweise reduziert, und es entsteht eine Base, welche nach der Absecheidung mit Ammoniak ein grünlichgelbes Krystallpulver darstellt, das man durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak reinigen kann. Der Körper hat in diesem Zustand eine gelbliche Farbe und ist nach der Analyse das 2-Oxy-dihydrochinolin-dihydrochinolin-(3.3)-spiran.

<sup>1)</sup> B. 43, 342 [1910].

0.1142 g Subst.: 0.3245 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 77.86, H 5.35.

Gef. » 77.49, » 5.32.

Diese Substanz konnte nicht weiter reduziert werden, da die bis jetzt mir zur Verfügung stehende Menge zu klein ist. Ich behalte mir jedoch vor, die Versuche später fortzusetzen.

Um die Verwendung des *o*-Nitrobenzylchlorids zu umgehen, habe ich versucht, den Dibenzyl-malonester zu nitrieren. Gleichzeitig habe ich den Versuch von Thomas<sup>1)</sup>, die Dibenzyl-malonsäure zu nitrieren, wiederholt. Ohne weiter auf die Details dieser Versuche einzugehen, will ich hier nur die Resultate erwähnen.

Beim Lösen des Esters in rauchender Salpetersäure erhält man im wesentlichen die *p*-Nitrobenzylverbindung (Schmp. 171°) und ein Dinitroprodukt, das bei 143—144° schmilzt. Es entsteht keine Spur des Di-*ortho*-nitroderivats, denn bei der Reduktion ist nicht die geringste Menge Carbostyrylspiran nachzuweisen. Bei der Nitrierung der Dibenzyl-malonsäure nach Thomas ergibt sich dasselbe Resultat. Das Gemenge von Nitrosäuren, von welchem dieser Forscher annimmt, daß es aus dem Di-*ortho*- und dem Di-*para*-derivat besteht, ist aus wenig Di-*para*-derivat und anderen nitrierten Produkten zusammengesetzt. Unter den Reduktionsprodukten findet meine keine Spur des unlöslichen Spirans.

#### Bis-1-hydrindon-(2.2)-spiran.

Das Produkt (II) wurde in einer auf Veranlassung von Hrn. Dr. H. Leuchs und mit ihm gemeinsam ausgeführten Untersuchung durch Kondensation des Dibenzyl-malonylchlorids (weiße Nadeln, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Schmp. 69°, Sdp. 225—227° bei 13 mm Druck; Cl ber. 21.95, gef. 22.13) erhalten. Das innere Kondensationsprodukt, das Bis-1-hydrindon-(2.2)-spiran schmilzt bei 173° und krystallisiert entweder aus Benzol in farblosen, kurzen, gut ausgebildeten Prismen oder aus Amylalkohol in länglichen Nadeln. Es destilliert unter vermindertem Druck oberhalb 250°.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.26, H 4.84.

Gef. » 82.11, » 4.54.

Aus äußeren Gründen konnte diese gemeinsame Arbeit bis jetzt nicht publiziert werden, und wird erst später erscheinen. Hrn. Dr. H. Leuchs spreche ich für seine Ratschläge, welche zum Gelingen meiner neuen Untersuchungen beigetragen haben, meinen besten Dank aus.

Chemisches Institut der Universität Berlin, 7. März 1911.

<sup>1)</sup> Thomas, R. 6, 88.