

O-[β , β' -Dichlor-*i*-propyl]-morphin.

Da im Benzolsulfosäure-[β , β' -dichlor *i*-propyl]-ester die Sulfosäure-ester-Bindung infolge der sterischen Hinderung der benachbarten beiden Chloratome ungemein schwer verseifbar ist, war von einem Versuch zur Darstellung von reinem [Dichlor-*i*-propyl]-morphin mittels dieses Esters nicht viel zu hoffen. Die diesbezüglichen Versuche blieben dann auch im wesentlichen erfolglos. Das erhaltene [Dichlor-*i*-propyl]-morphin-Chlorhydrat vom Schmp. 147° erwies sich trotz dreimaligem Umkrystallisieren und konstantem Schmp. als unrein. Auch die freie Base vom Schmelzpunkt 115° war nicht rein zu erhalten.

217. Karl Fleischer, Heinrich Hittel und Paul Wolff:
Über Malonylbromid und eine Synthese des *peri*-Acenaphthindandions.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. August 1920)

Mit Hilfe der von Freund und Fleischer¹⁾ aufgefundenen und mit einer Reihe von Mitarbeitern ausführlich studierten Indandion-Synthese ist eine große Zahl cyclischer Diketone dargestellt worden, die sich von den verschiedenartigsten, rein aromatischen und partiell hydrierten Ringsystemen herleiten. Alle bisher auf Grund dieser Methode gewonnenen Indandione sind jedoch am Kohlenstoffatom 2 des Hydrinden-Rings doppelt alkyliert, da zu ihrer Gewinnung Dialkylmalonsäurechloride (Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylmalonylchlorid) verwendet worden sind. Versuche, mit Hilfe derselben Synthese unter Anwendung von Malonylchlorid zu nicht-substituierten Indandionen, die die reaktionsfähige Atomgruppierung — CO.CH₂.CO — enthalten, zu gelangen, scheiterten an der Zeretzlichkeit dieses Säurechlorids²⁾.

Wie nun kürzlich Fleischer und Wolff³⁾ gezeigt haben, scheint das Oxalylbromid wegen der erhöhten Beweglichkeit seiner Ha-

¹⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. 373, 291 [1910]; 399, 182 [1913]; 492, 51 [1913]; 409, 268 [1915]; 411, 14 [1916]; 414, 1 [1918]; K. Fleischer und F. Siefert, B. 53, 1255 [1920]; v. Braun, Kirschbaum u. Schuhmann, B. 53, 1155 [1920].

²⁾ Nur das in dieser Hinsicht besonders reaktionsfähige Anthracen lieferte ein Anthracen-1,9-Indandion (Kardos, B. 46, 2090 [1913]; vergl. auch Liebermann und Zsuffa, B. 44, 2091 [1911]).

³⁾ B. 53, 929 [1920].

logenatome zu Ringschlüssen geeigneter zu sein wie das Oxalylchlorid. Diese Beobachtung führte dazu, die Brauchbarkeit des Malonylbromids zur Synthese von nicht-substituierten Indandionen zu untersuchen.

Zur Gewinnung des noch nicht beschriebenen Malonylbromids wurde das Verfahren angewendet, das Staudinger¹⁾ zur Darstellung des Oxalylbromids aus Oxalylchlorid angegeben hat.

In einem mit Tropftrichter versehenen Rundkolben, der 18 g roten Phosphor und 36 ccm Wasser enthielt, wurde durch allmähliches Zutropfenlassen von 180 g Brom ein gleichmäßiger Strom von Bromwasserstoff (das Vierfache der theoretischen Menge) entwickelt. Das Gas passierte zunächst zwei große U-Röhren, die mit feuchtem, rotem Phosphor beladene Asbestwolle enthielten, dann eine Waschflasche mit gekühlter, konz. Schwefelsäure. Der Bromwasserstoff gelangte dann in eine ebenfalls mit Eis gekühlte zweite Waschflasche, in der sich 40 g Malonylchlorid²⁾ befanden. Der entweichende Bromwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen.

Der Gasstrom wurde so geleitet, daß das Brom nach 4½ Stdn. verbraucht war. Die ursprünglich hellgelbe Farbe des Malonylchlorids ging während des Einleitens des Bromwasserstoffs allmählich in eine braunrote über. Nach beendeter Reaktion wurde noch sechs Stunden unter Kühlung stehen gelassen, dann zur Entfernung von Brom mit Quecksilber geschüttelt und im Vakuum davon abdestilliert. Hierauf wurde bei 15 mm Druck fraktioniert destilliert:

I. 50–60° (7.9 g), II. 60–63° (18.3 g), III. 63–85 (9.1 g).

Zwei durch Umsetzung im Becherglase ausgeführte Brombestimmungen der Fraktion II ergaben:

0.1380 g Sbst.: 0.2281 g AgBr. — 0.0749 g Sbst.: 0.1240 g AgBr.
 $C_3H_2O_2Br_2$. Ber. Br 69.54. Gef. Br 70.34, 70.45.

Für weitere Umsetzungen war dieses Material genügend rein. Um ganz reines Material zu gewinnen, wurde mehrfach unter vermindertem Druck fraktioniert.

Eine bei 55–57° und 11 mm Druck aufgefangene Fraktion wurde nochmals analysiert.

0.1814 g Sbst.: 0.2981 g AgBr. — 0.1540 g Sbst.: 0.2524 g AgBr.
 $C_3H_2O_2Br_2$. Ber. Br 69.54. Gef. Br 69.93, 69.75.

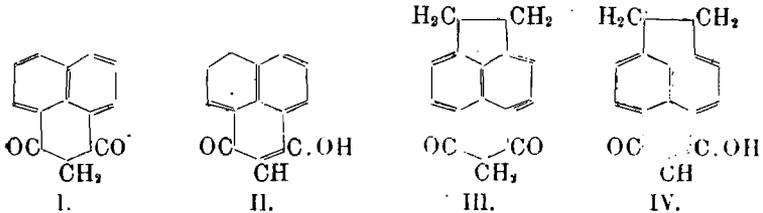
Das Malonylbromid stellte eine hellgelbe, schwere Flüssigkeit von deutlicher grüner Fluorescenz dar, die an der Luft starke Nebel bildete und sich beim Stehen allmählich braun färbte³⁾.

¹⁾ B. 46, 1431 [1913].

²⁾ B. 41, 4463 [1908].

³⁾ Weitere Versuche mit Malonylbromid behalten wir uns vor.

Zur Prüfung, ob sich das Malonylbromid zur Synthese von Indandionen besser eigne als das Malonylchlorid, schien eine Umsetzung mit Acenaphthen¹⁾ geeignet, das in beiden *peri*-Stellungen besonders bewegliche Wasserstoffatome enthält²⁾. In der Tat lieferte die Einwirkung von Malonylbromid auf Acenaphthen eine gelbe, gut krystallisierende Verbindung, deren Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_2$ auf das Vorliegen des *peri*-Acenaphth-indandions (III.) hinwies. In ihrem äußeren Habitus und ihrem chemischen Verhalten gleicht die Verbindung dem von Errera³⁾ durch Kondensation von Naph-



thalsäure-anhydrid mit Malonester bei Gegenwart von Chlorzink gewonnenen *peri*-Naphth-indandion⁴⁾ (I). Beide Verbindungen sind in Alkalien leicht löslich, eine Eigenschaft, der die beiden Enolformeln II. und IV. Rechnung tragen.

In eine Lösung von 15.4 g Acenaphthen (0.1 Mol.) in 75 ccm Schwefelkohlenstoff, die mit 30 g feinpulvrigem Aluminiumchlorid versetzt war, wurden 25 g Malonylbromid unter beständigem Schütteln des Kolbens zutropfen gelassen. Die Reaktion, die schon in der Kälte einsetzte, wurde zeitweilig dadurch unterstützt, daß der Kolben in warmes Wasser eingetaucht wurde. Unter Dunkelgrünfärbung der Reaktionsflüssigkeit bildete sich ein fester, dunkler

¹⁾ Aus meiner letzten Veröffentlichung (B. 53, 925 [1920]) geht hervor, daß Hr. Prof. F. Mayer und ich unabhängig voneinander das Acenaphthen bearbeitet haben. Da wir, von verschiedenen Überlegungen ausgehend, auf dasselbe Gebiet gelangt sind, haben wir uns über die Abgrenzung verständigt. F.

²⁾ Vergl. Fleischer und Wolff, B. 53, 925 [1920]; Freund und Fleischer, A. 399, 190 [1913]; 402, 59 [1913].

³⁾ G. 41, I 190; C. 1911, I 1633.

⁴⁾ Die Reaktion von Errera habe ich schon 1912 auf das Acenaphthalsäure-anhydrid (A. 399, 222) übertragen. Diese ziemlich schwer zugängliche Substanz lieferte, mit Malonsäure-diäthylester bei Gegenwart von Chlorzink kondensiert, eine geringe Menge einer in Eisessig schwer löslichen Substanz, die daraus in hellbraunen Nadelchen krystallisierte, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz lösten. Die Substanz war in verd. Alkali leicht löslich und dürfte vermutlich mit dem hier in größerer Menge erhaltenen *peri*-Acenaphth-indandion identisch gewesen sein. F.

Kuchen. Nach Beendigung der 35 Minuten in Anspruch nehmenden Operation wurde 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Eis und Salzsäure zersetzt und 1 Stde. Dampf durchgeblasen. Der körnige, schwarze Destillationsrückstand wurde abgesaugt, zerkleinert, getrocknet (22 g). Er erwies sich als stark aschehaltig, durch mäßiges Erwärmen mit 500 ccm verd. Natronlauge wurden die sauren Anteile aus dem Reaktionsprodukt ausgezogen. Das dunkelrote Filtrat schied auf Zusatz verd. Schwefelsäure eine gelbe, flockige Substanz aus, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde (4 g). Aus Eisessig krystallisierte das *peri*-Acenaphth-indandion in gelbbraunen, rechteckigen, gedrungenen Säulchen, die bei 300° nur etwas verfärbt, aber nicht geschmolzen waren. Bei sehr langsamer Krystallisation wurden zu Sternchen vereinigte Nadelchen beobachtet. Ausbeute an reinstem Material 1 g.

0.1106 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.0811 g Sbst.: 0.2401 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 81.10, H 4.54.
Gef. » 80.95, 80.77, » 4.71, 4.61.

In konz. Schwefelsäure löste sich die Substanz mit hellgelber Farbe und schöner, blauer Fluorescenz auf¹⁾.

Eine in gleicher Weise, wie soeben beschrieben, angesetzte und aufgearbeitete Kondensation von Malonylchlorid und Acenaphthen lieferte beim Ansäuern des alkalischen Auszugs mit Schwefelsäure eine geringe Menge Material (1.4 g), aus dem trotz vielfacher Bemühungen eine krystallisierende Substanz nicht gewonnen werden konnte. Die Anwendung von Malonylbromid ist also zur Erzielung eines günstigen Versuchsergebnisses als wesentlich anzusehen.

Die Konstitution des *peri*-Acenaphth-indandions ließ sich durch Abbau, bei dem neben Mellophanensäure eine Naphthalintetracarbonsäure gefaßt wurde, exakt beweisen.

1 g *peri*-Acenaphth-indandion wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) und 1.5 ccm Wasser 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt und von einer gelblichen Krystallabscheidung (A) filtriert. Die Lösung schied nach dem Einengen weiße Krystalle ab, deren Abscheidung durch Hinzufügen von rauchender Salpetersäure vervollständigt wurde (0.2 g). Die Substanz schmolz, dreimal aus Salpetersäure umkrystallisiert, bei 239—241° und wurde als Mellophanensäure identifiziert²⁾.

¹⁾ Über eine analoge Reaktion der Acenaphthalsäure vergl. Freund und Fleischer, A. 399, 223 [1913].

²⁾ Freund und Fleischer, A. 411, 24 [1915]; M. Praetorius, Dissert., Frankfurt [1915], S. 25.

0.1084 g Sbst.: 0.1091 g CO₂, 0.0261 g H₂O.

C₁₀H₆O₈. Ber. C 47.25, H 2.38.

Gef. » 47.84, » 2.69.

Die oben erwähnte Krystallabscheidung A (0.15 g) löste sich in kaltem, verd. Alkali leicht auf und krystallisierte auf Säurezusatz in weißen Nadelchen. Nach zweimaligem Umfällen war die Substanz beim Erhitzen auf 300° noch nicht geschmolzen.

0.0957 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0246 g H₂O.

C₁₄H₈O₈. Ber. C 55.24, H 2.67.

Gef. » 55.33, » 2.88.

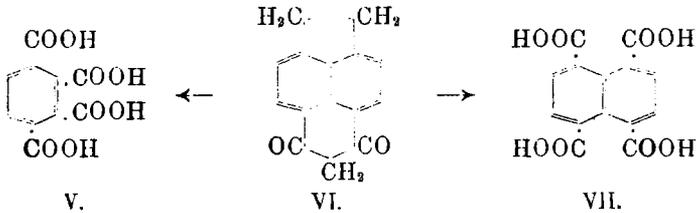
Die Analyse sowie das ganze Verhalten wiesen auf die Naphthalin-tetracarbonsäure hin, die Freund und Fleischer¹⁾ durch Oxydation von Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure und Acenaphthalsäure erhalten hatten. Der direkte Vergleich der beiden Materialien ergab ihre Identität. Das Abbauprodukt der eben genannten Acenaphthenderivate war aber seinerzeit²⁾ auch identisch gefunden worden mit der Naphthalin-tetracarbonsäure, die Bamberger und Philipp³⁾ beim Abbau des Pyrens isoliert haben. Die beiden Forscher hatten für diese Säure die Formel einer 1.4.5.8-Naphthalin-tetracarbonsäure ins Auge gefaßt, ohne einen exakten Beweis dafür erbringen zu können. Es gelang ihnen zwar, die Stellung zweier Carboxylgruppen in dieser Säure dadurch festzulegen, daß sie das Pyren über einige Zwischenprodukte zu Naphthalsäure abbauten. Daß auch die beiden anderen Carboxylgruppen in *peri*-Stellung des Naphthalinkerns stehen, schlossen Bamberger und Philipp daraus, daß sich die beiden Paare von Carboxylgruppen bei verschiedenen Umsetzungen gleichartig verhielten⁴⁾. Einen exakten Beweis für die Stellung des zweiten Carboxylpaares haben aber die genannten Forscher in diesem Verhalten offenbar nicht erblickt, denn sie waren bestrebt, die Naphthalin-tetracarbonsäure zu einer Benzol-polycarbonsäure abzubauen⁵⁾, was ihnen aber nicht gelungen ist.

Daraus aber, daß in der vorliegenden Untersuchung neben der Naphthalin-tetracarbonsäure auch noch Mellophansäure (V.) isoliert wurde, geht mit Sicherheit hervor, daß die Anfügung des Indandion-Ringes bei der Einwirkung von Malonylbromid auf Acenaphthen in den beiden *peri*-Stellungen des Kohlenwasserstoffs erfolgte (VI.).

1) A. 399, 225 [1913]; 402, 74 [1913]. 2) a. a. O.

3) B. 19, 1995, 3036 [1886]; A. 240, 155 [1887].

4) B. 20, 367 [1887]. 5) B. 19, 3039 [1886].



Demgemäß kann auch der Tetracarbonsäure nur die Formel einer 1.4.5.8-Naphthalin-tetracarbonsäure (VII.) zugewiesen werden¹⁾. Damit ist aber auch ein direkter Beweis dafür erbracht, daß das Pyren als dipericyclisches Derivat des Naphthalins anzusehen ist²⁾.

218. Fr. Boedecker: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren.

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der J. D. Riedel A.-G.]

(Eingegangen am 10. August 1920.)

Die in der Rindergalle bisher aufgefundenen einfachen Gallensäuren haben gesättigten Charakter Cholsäure und Desoxy-cholsäure vermögen weder Brom zu addieren, noch Permanganat (nach Baeyer) zu entfärben. Auch gegen Wasserstoff sind sie bei Gegenwart von Katalysatoren selbst bei höheren Temperaturen und Drucken beständig. Die Ansicht Langhelds³⁾, der aus der Bildung eines Ozonids auf eine versteckte Doppelbindung in der Cholsäure schließt, ist zweifellos unrichtig, da die Ozonidbildung nicht unbedingt eine doppelte Bindung voraussetzt. Das mit den Gallensäuren verwandte Cholesterin vermag z. B., wie der gleiche Autor festgestellt hat, mindestens 2 Mol. Ozon zu addieren³⁾, trotzdem es nur eine Äthylen-Bindung enthält. Ungesättigte Gallensäuren haben neuerdings erstmalig H. Wieland und Weil⁴⁾ sowie H. Wieland und Sorge⁵⁾ dargestellt und näher charakterisiert. Durch trockne Destillation der Cholsäure im Vakuum gelangten sie zu der krystallisierten Cholatrien-carbonsäure, C₂₄H₃₄O₂, während die Desoxy-cholsäure bei der gleichen Behandlung Choladien-carbonsäure, C₂₄H₃₆O₂ liefert. Unter diesen Bedingungen

¹⁾ Mit dieser Feststellung ist auch die Konstitution der von Freund und Fleischer beschriebenen *peri*-Acenaphth-dialkyl-indandione und deren Derivate exakt bewiesen (A. 373, 190 [1913]; 402, 59 [1913]).

²⁾ Vergl. zu dieser Frage auch Weitzenböck, M. 34, 193 [1913]; Freund und Fleischer, A. 402, 77 [1913].

³⁾ B. 41, 1024 [1908]. ⁴⁾ H. 80, 296 [1912]. ⁵⁾ H. 98, 59 [1916].