

1. Äthylmercaptan. Stammlösung (Stlg.): 0.2 ccm frisch destilliertes Mercaptan in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. = deutlich rot. — 5 ccm Stlg. + 15 ccm Äther = deutlich rosa. — 5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = schwach rosa. — 5 ccm Stlg. + 70 ccm Äther = ganz schwach rötlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 40 ccm Äther + 5 ccm Äthylnitrit = ganz schwach rötlich.

2. Thio-phenol: Stammlösung: 0.2 ccm Thio-phenol in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = deutlich grün. — 5 ccm Stlg. + 95 ccm Äther = hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 145 ccm Äther = schwach grün. — 5 ccm Stlg. + 195 ccm Äther = grünlich. — 5 ccm Stlg. + 245 ccm Äther = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:25000).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 85 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = schwach hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 175 ccm Äther + 20 ccm Äthylnitrit = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

3. Triphenyl-thiocarbinol: Stammlösung: 0.1 g Thio-carbinol in 100 ccm Äther.

10 ccm Stlg. + 10 ccm Äther = deutlich grün. — 10 ccm Stlg. + 40 ccm Äther = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 65 ccm Äther = schwach grünlich; Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Aus konzentrierteren Lösungen krystallisiert das Triphenylmethyl-thionitrit aus.

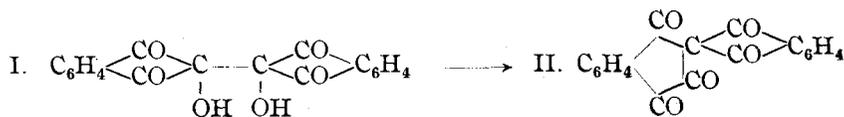
Lechers Reaktion: 10 ccm Stlg. + 35 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 57 ccm Äther + 8 ccm Äthylnitrit = schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

Bonn, 1. Dezember 1926.

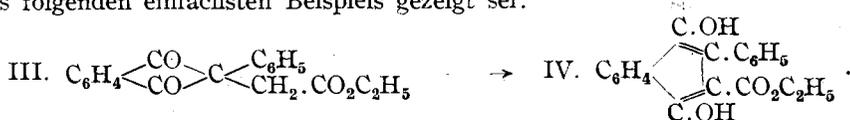
### 33. Dan Radulescu und Gh. Gheorghiu: Über glatt verlaufende Ring-Erweiterungen von Indandion- zu Dioxy- naphthalin-Derivaten. (Erste Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. November 1926.)

Die äußerst glatt verlaufende Ring-Erweiterung des Bis-diketohydrindens zu Iso-äthindiphthalid (Naphthacenchinon-hydrochinon)<sup>1)</sup>, und die Umwandlung des Dioxy-bis-diketohydrindens (I) in 1.3.4-Triketo-tetralin-indandion-2.2-spiran (II)<sup>2)</sup> stehen nicht vereinzelt da und sind nicht auf die



mit sog. „negativen“ Gruppen überladenen Verbindungen des Indandions beschränkt. Sie sind ebenso glatt und leicht bei manchen anderen einfacheren Abkömmlingen des 1.3-Indandions durchführbar, wie zuerst an der Hand des folgenden einfachsten Beispiels gezeigt sei:

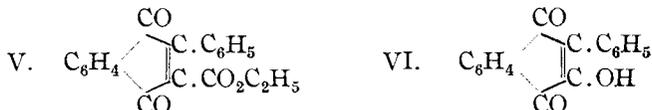


<sup>1)</sup> Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272; Gabriel und Colman, B. **33**, 446 [1900] und a. a. O.

<sup>2)</sup> Dan Radulescu, Bull. Soc. sc. Cluj **1**, 360 [1922]; C. **1923**, III 1081.

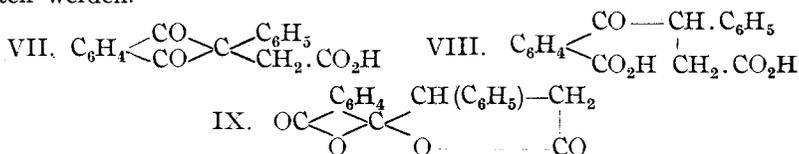
[2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigester (III) geht unter dem Einfluß verschiedenartiger Reagenzien (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Natriumäthylat usw.) glatt in 2-Phenyl-3-carbäthoxy-1.4-dioxy-naphthalin (IV) über. Äußerst leicht und mit fast quantitativer Ausbeute geschieht die Umwandlung unter der Einwirkung von Na-Äthylat bei Luft-Abschluß.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in die alkalische Lösung des entsprechenden Hydrochinons (IV) Luft ein, so geht es teilweise in das zugehörige Chinon (V), teilweise unter oxydativer Abspaltung von Carboxyl in 2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon (VI) über. Beim Kochen mit Alkali unter Luft-Zutritt geht auch V leicht und glatt in VI über. Das



2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon ist längst bekannt<sup>3)</sup>; es wurde von Zincke und Volhard auf verschiedenen Wegen hergestellt und gründlich untersucht, so daß über seine Konstitution kein Zweifel mehr besteht. Alle Eigenschaften unserer Verbindung (VI) stimmen vollkommen mit den Angaben Zinckes und Volhards überein. Die Identität wurde weiter bewiesen durch die Herstellung und die Eigenschaften der Acetyl- und der Methoxyverbindungen, sowie des prächtigen, ziegelroten Monophenylhydrazons; außerdem wurde durch acetylierende Reduktion das bisher unbekannte Triacetylderivat des 1.3.4-Trioxo-2-phenyl-naphthalins erhalten.

Daß unter dem Einfluß dieser großen Neigung zur Atomverschiebung die alkalische Verseifung bzw. Ring-Sprengung des Phenyl-indandionyl-essigesters (III) nicht glatt zu den Säuren VII und VIII, sondern zu Gemischen dieser mit Phenyl-naphthalin-Derivaten führen würde, war nach Obigem wohl zu erwarten. Die [2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure (VII) läßt sich aber durch saure Verseifung ziemlich leicht rein darstellen. Starke heiße Alkalilauge spaltet dann in der Hitze den Indandion-Ring glatt auf und führt zu der zweibasischen Säure VIII, die ihrerseits große Neigung aufweist, in das Keto-lacton-spiran (IX) überzugehen. Derartige Ring-Erweiterungen lassen sich ebenso glatt auch bei verhältnismäßig vielen anderen Abkömmlingen des Indandions durchführen, worüber wir bald berichten werden.



### Beschreibung der Versuche.

I. [2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure-methyl- und -äthylester (III).

Der Äthylester wurde nach Nathanson<sup>4)</sup> dargestellt, jedoch mit der Abweichung, daß, statt Chlor-essigester, der besseren Ausbeute wegen

<sup>3)</sup> Zincke, Breuer, A. **226**, 32; Volhard, A. **296**, 18.

<sup>4)</sup> F. Nathanson, B. **26**, 2579 [1893].

Brom-essigester verwendet wurde. Auch die Reaktionsdauer ist viel kürzer. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Ester bei 105—106°. Kleine Mengen 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin entstanden unter der Einwirkung des geringen Alkali-Überschusses, verunreinigten das Rohprodukt und färbten die Krystallisations-Rückstände kirsch- bis blutrot.

Der bisher unbekannte, auf dieselbe Weise dargestellte Methylester schmilzt bei 110—112°.

0.1020 g Sbst.: 0.2743 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.1277 g Sbst.: 0.3436 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294). Ber. C 73.46, H 4.76. Gef. C 73.34, 73.38, H 5.41, 4.35.

### 2. 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin (IV).

Zu einer unter Luft-Abschluß gehaltenen Auflösung von 5 g Na in 30—40 ccm absol. Alkohol (99.9-proz.) werden 40 g Phenyl-indandionyl-essigester zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei blutrot. Unter ständigem Zuleiten von Wasserstoff wird dann am Rückflußkühler 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, hiernach der größte Teil des Alkohols an der Luftpumpe verjagt, mit 300—400 ccm ausgekochtem, schwach saurem Wasser versetzt und tüchtig ausgeschüttelt. Der gelbliche, käsige Niederschlag wird 1- oder 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln, die bei 153—154° schmelzen.

0.1003 g Sbst.: 0.2701 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1103 g Sbst.: 0.2986 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (308). Ber. C 74.02, H 5.19. Gef. C 73.44, 73.83, H 5.40, 5.39.

Die reine Substanz ist in Alkali mit gelber Farbe löslich, die, wie bereits erwähnt, bei Luft-Zutritt schnell blutrot wird.

Diäcetylderivat: 1 g Sbst. wird mit 1.5 g entwässertem Natriumacetat innig verrieben, mit 20—25 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Reinigung und dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 134° schmelzen. Ausbeute quantitativ.

0.1171 g Sbst.: 0.3003 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 0.2645 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (392). Ber. C 70.40, H 5.10. Gef. C 69.94, 70.03, H 5.24, 5.43.

### 3. 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-naphthochinon (V).

Leitet man während 24 Stdn. einen Luft-Strom durch die alkalische Lösung des 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalins, so wird die Lösung blutrot, und an der Oberfläche scheidet sich das Chinon als schmutzig gelbe Haut ab, die sich nach und nach zu Klumpen zusammenballt. In der roten alkalischen Lösung findet sich 3-Oxy-2-phenyl-1.4-naphthochinon (VI) (s. unter 4.). Das in Alkali unlösliche 3-Carbäthoxyl-2-phenyl-naphthochinon wird abfiltriert und 2—3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Citronengelbe, körnige Krystalle, die bei 112° schmelzen und 1/2 Mol. Wasser enthalten, das bei 100° noch nicht entweicht.

Analysen der Präparate von 4 verschiedenen Darstellungen:

I. 0.1125 g Sbst.: 0.2989 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1164 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1097 g Sbst.: 0.2923 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1006 g Sbst.: 0.2665 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O (315). Ber. C 72.38, H 4.76.

Gef. C I. 72.45, II. 72.93, III. 72.65, IV. 72.24, H I. 4.63, II. 4.73, III. 4.85, IV. 4.84.

Molekulargewicht: I. 0.1634 g Subst. in 22.45 g Eisessig ( $K = 59$ ):  $\Delta = 0.1^\circ$ .  
 — II. 0.1644 g Subst. in 22.45 g Eisessig:  $\Delta = 0.095^\circ$ .

$C_{19}H_{14}O_4$ . Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 283, 304.

Die Substanz ist unlöslich in Alkalien. Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig geht sie quantitativ in 2-Phenyl-3-carbäthoxy-1.4-dioxy-naphthalin über, das durch Schmelzpunkt (Mischprobe) und sonstige Eigenschaften, sowie durch die Analyse identifiziert wurde.

0.1060 g Subst.: 0.2848 g  $CO_2$ , 0.0517 g  $H_2O$ . — 0.1036 g Subst.: 0.2791 g  $CO_2$ , 0.0488 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_4$  (308). Ber. C 74.02, H 5.19. Gef. C 73.28, 73.47, H 5.41, 5.23.

Bei acetylierender Reduktion gibt das Chinon das oben unter 2. beschriebene, bei  $134^\circ$  schmelzende Diacetylderivat des Dioxykörpers.

Beim Kochen mit Alkali im Luft-Strom bildet sich;

#### 4. 2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon (VI).

Die blutrote alkalische Mutterlauge, die bei der Luft-Oxydation des 1.3-Dioxy-3-carboxäthyl-2-phenyl-naphthalins entsteht, und das Produkt der alkalischen Verseifung des obigen Chinon-esters werden weitere 24 Stdn. unter Einleiten eines kräftigen Luft-Stromes oxydiert; dann wird mit Essigsäure ausgefällt und der rote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert: Kanariengelbe, atlasglänzende Nadeln, die bei  $145-146^\circ$  schmelzen (Zincke und Breuer geben  $143-144.5^\circ$  an, Volhard fand  $146-147^\circ$ ).

0.1030 g Subst.: 0.2900 g  $CO_2$ , 0.0403 g  $H_2O$ . — 0.1062 g Subst.: 0.2972 g  $CO_2$ , 0.0420 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}O_3$  (250). Ber. C 76.80, H 4.00. Gef. C 76.78, 76.33, H 4.34, 4.39.

Molekulargewicht in Nitro-benzol (21.8 g;  $K = 7000$ ): 0.1454 g Subst.:  $\Delta = 0.1729^\circ$ . — 0.1578 g Subst.:  $\Delta = 0.2203^\circ$ .

Ber. Mol.-Gew. 250. Gef. Mol.-Gew. 267, 230, im Mittel 248.

Die Substanz ist in Alkali mit blutroter Farbe löslich. Ein Überschuß von Alkali fällt das K-Salz als granatroten körnigen Niederschlag. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol wird von Zinkstaub sofort entfärbt. An der Luft färbt sich die Lösung schnell wieder rot.

Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entstand das schon bekannte Methylderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei  $122-123^\circ$  schmolz, wie auch Volhard (l. c.) angegeben hat.

0.1101 g Subst.: 0.3111 g  $CO_2$ , 0.0451 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{12}O_3$  (264). Ber. C 77.27, H 4.54. Gef. C 77.06, H 4.55.

Bei 10 Min. langem Kochen von 0.5 g des Oxy-chinons mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen  $H_2SO_4$  trat quantitative Umwandlung in das Monoacetyl-derivat ein, das, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, bei  $112-113^\circ$  schmelzende Nadeln darstellte (Volhard: Schmp.  $112-113^\circ$ , Zincke: Schmp.  $110-111^\circ$ ).

0.1099 g Subst.: 0.2968 g  $CO_2$ , 0.0444 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{12}O_4$  (292). Ber. C 73.97, H 4.10. Gef. C 73.65, H 4.48.

Bei 4-stdg. Kochen des Oxy-chinons mit Phenyl-hydrazin-Acetat in Alkohol-Essigsäure entsteht in fast quantitativer Ausbeute das schon während des Kochens auskrystallisierende, rubinrote Mono-phenylhydrazon, das aus viel Alkohol in prächtigen, ziegelroten Platten krystallisiert, die bei  $199-200^\circ$  unt. Zers. schmelzen (Volhard:  $200^\circ$ ).

0.1002 g Subst.: 0.2847 g  $CO_2$ , 0.0458 g  $H_2O$ . — 0.1238 g Subst.: 9.1 ccm N ( $16^\circ$ , 733 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$  (340). Ber. C 77.64, H 4.70, N 8.23. Gef. C 77.49, H 5.07, N 8.38.

Die Substanz löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

## 5. 1.3.4-Trioxo-2-phenyl-naphthalin-triacetat.

1 g 2-Phenyl-3-oxy-naphthochinon wird, mit 3 g entwässertem Na-Acetat und 3 g Zinkstaub innig verrieben, mit 20 ccm Acetanhydrid 15 Min. zum Sieden erhitzt, worauf Entfärbung eintritt; dann wird kochend heiß filtriert, das Zink mit 25 ccm kochendem Eisessig nachgewaschen, das Filtrat mit 200 ccm Wasser versetzt und der Niederschlag wie üblich gereinigt. Schnee-weiße, bei 166—168° schmelzende Krystalle. Ausbeute fast quantitativ.

0.1045 g Sbst.: 0.2667 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1022 g Sbst.: 0.2610 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (378). Ber. C 69.84, H 4.76. Gef. C 69.60, 69.64, H 5.07, 4.87.

## 5. [2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure (VII).

3 g Äthylester, 10 ccm Eisessig, 4 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 22 ccm Wasser werden 2 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt (höhere Temperatur ist zu vermeiden). Die rohe, grobblättrig krystallinische Säure wird 2-mal aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 214—215° schmelzen.

0.1064 g Sbst.: 0.2843 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (280). Ber. C 72.85, H 4.28. Gef. C 72.87, H 4.31.

0.273 g Säure verlangten zur Neutralisation 9.6 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH, ber. 9.72 ccm.

Barium- und Natriumsalz sind farblos und normal konstituiert. Ersteres läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. An der Luft getrocknet, gab es:

0.1440 g Salz: 0.0481 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2448 g Salz: 0.0817 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>Ba. Ber. Ba 19.75. Gef. Ba 19.66, 19.47.

Das mittels Thionylchlorids in üblicher Weise dargestellte Säurechlorid ist fest und krystallinisch; es schmilzt bei 198—200°. Das daraus mit wäßrigem Ammoniak dargestellte Amid schmilzt nach einigem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 255—256°.

0.0930 g Sbst.: 0.2491 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.2837 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 726 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (279). Ber. C 73.11, H 4.65, N 5.01. Gef. C 73.05, H 4.76, N 4.80.

## 6. β-Phthaloyl-β-phenyl-propionsäure (VIII) und deren Spirolacton (IX).

Die Aufspaltung der Phenyl-indandionyl-essigsäure oder ihrer Ester mit starker Kalilauge in der Hitze führt zu einer rasch veränderlichen, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Säure, die bei 169—171° unscharf und unter Wasser-Abspaltung schmilzt.

0.1062 g Sbst.: 0.2664 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (298). Ber. C 68.45, H 5.69. Gef. C 68.41, H 5.59.

Beim Schmelzen oder bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig geht die Säure in ein Gemenge stereoisomerer Spiran-lactone über, von welchen das am wenigsten lösliche bei 175—176° schmilzt und unlöslich in Wasser, schwacher Lauge und verd. Ammoniak ist.

0.1874 g Sbst.: 0.4989 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (280). Ber. C 72.85, H 4.28. Gef. C 72.65, H 4.72.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. d. Universität Cluj (Rumänien), 28. Oktober 1926.