

Einwirkung von Cyan-essigsäure auf Diphenyl- α -naphthyl-carbinol.

31 g Diphenyl- α -naphthyl-carbinol¹³⁾ wurden mit 17 g Cyan-essigsäure 2 Stdn. im Ölbad auf 140–160° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Essigester angerieben. Durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisieren des gewonnenen Produktes aus Eisessig und Acetessigester wurden farblose, stickstoff-freie Nadeln erhalten, die nach Schmp. (195°) und Eigenschaften 9-Phenyl-1.2-benzofluoren¹⁰⁾ waren. Dieser Kohlenwasserstoff, in guter Ausbeute erhalten, war das einzige krystallisierte Produkt der Reaktion.

175. F. Arndt: Umwandlung des Oxindon-carbonsäure-esters in einen Naphthalin-carbonsäure-ester.

(Eingegangen am 5. April 1930.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ beschreiben Hantzsch und Czapp den Übergang von Oxindon-carbonsäure-ester durch Diazo-methan in Gegenwart von Methanol in 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-ester. Sie formulieren die Reaktion so, daß das Diazo-methan zuerst das Hydroxyl methyliert und dann die Ring-Doppelbindung sprengt, an deren Stelle ein CH₂ in den Ring „eingeschoben“ würde; dabei nehmen sie Bezug auf die Untersuchungen von Heller²⁾ über die Einwirkung von Diazo-methan auf Isatin, wobei ebenfalls ein CH₂ z. T. zwischen Benzolring und Carbonyl „eingeschoben“ würde unter Bildung von 2.3-Dioxy-chinolin, z. T. zwischen Benzolring und Stickstoff unter Bildung von Dioxy-isochinolin.

Die Autoren haben nun übersehen, daß die Reaktion zwischen Diazo-methan und Isatin inzwischen von meinen Mitarbeitern und mir³⁾ im Rahmen unserer allgemeinen Untersuchung über Diazo-methan und Carbonylverbindungen noch einmal durchgeführt wurde und dabei die Angaben von Heller z. T. bestätigt, z. T. ergänzt und berichtigt wurden. Das Diazo-methan greift ausschließlich am Keto-Carbonyl des Isatins an, wobei sich z. T. direkt das entsprechende Äthylenoxyd, z. T. unter Phenyl-Wanderung das 2.3-Dioxy-chinolin und weiterhin dessen 3-Methyläther bildet. Ein Iso-chinolin, das sich vom Keto-Carbonyl aus natürlich nicht bilden kann, entsteht nicht.

Dementsprechend ergibt sich für die Umwandlung des Oxindon-carbonsäure-esters folgende Formulierung, der sich auch Hr. Hantzsch, nach freundlicher Privatmitteilung, anschließt: Das Diazo-methan greift weder am Hydroxyl, noch an der Ring-Doppelbindung an, sondern, unter dem Einfluß des Methanols, am Carbonyl: dieses lagert

CH₂ an zu der „Zwischenstufe“ $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, dann wandert das benachbarte Ring-Kohlenstoffatom an das Methylen, das entstandene cyclische CO.CH₂ enolisiert sich, und erst dieses neue Hydroxyl wird vom Diazo-methan methyliert. Vielleicht würde sich auch das ohne Radikal-Wanderung entstehende Äthylenoxyd unter den Reaktionsprodukten auffinden lassen.

¹³⁾ Acree, B. 37, 627, 2756 [1904].

¹⁾ A. Hantzsch u. E. Czapp, B. 63, 566 [März 1930].

²⁾ G. Heller, B. 52, 741 [1919], 59, 704 [1926].

³⁾ Arndt, Eistert, Ender, B. 62, 44 [1929].