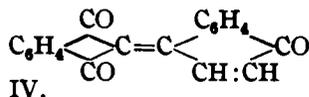
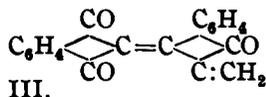
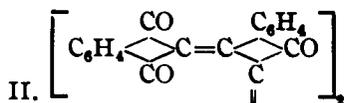
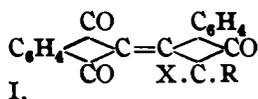


32. Gustav Wanag: Kondensation von Bindon mit α -Halogen-carbonsäure-estern.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1935.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich am Beispiele des Bindons (I, X = H, R = H) gezeigt, daß 1. die Alkylierung von Keto-Enolen mit Alkylhalogeniden in gewöhnlichem Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bessere Ausbeute gibt, als die übliche Methode mit Natriumalkoholat und 2. daß nach der Kaliumcarbonat-Methode die Alkylierung nicht nur mit leicht dissoziierbaren Alkylhalogeniden durchführbar ist, wie andere Autoren gefunden haben²⁾, sondern auch mit ihren höheren Homologen. Im Anschluß an diese Arbeit wurde versucht, nach derselben Methode auch Bindon mit einigen α -Halogen-carbonsäure-estern zu kondensieren. In der Tat entsteht aus Bindon und Chlor-essigsäure-äthylester in guter Ausbeute Bindonyl-essigsäure-äthylester (I, X = H, R = CH₂.COOC₂H₅); ebenso gut verläuft die Kondensation von Bindon mit α -Brom-propionsäure-äthylester und mit Phenyl-brom-essigsäure-äthylester. Dagegen erhält man mit Chlor-malonsäure-äthylester kein Kondensationsprodukt, sondern nur Oxydationsprodukte des Bindons -Bis-bindonylene (II)³⁾ — oder diesen sehr nahe stehende Produkte. Man konnte erwarten, daß hier das bewegliche Chloratom des Chlor-malonsäure-äthylesters dehydrierend auf Bindon wirkt, da auch in anderen Fällen, z. B. mit Chlor-indandion-carbon-



säure-äthylester und mit Pikrylchlorid, welche ebenfalls ein bewegliches Halogenatom besitzen, Bis-bindonylene entstehen. Doch scheint eine solche Annahme nicht richtig zu sein, da Bis-bindonylene auch beim Versuch, das Bindon mit Isopropyljodid und Äthylen-bromid zu kondensieren, entstehen und auch mit Methyljodid spurenweise beobachtet worden sind¹⁾; diese Verbindungen besitzen aber kein besonders bewegliches Halogenatom. Es scheint, daß hier die Oxydation des Bindons durch den Luft-Sauerstoff zustande kommt, und die Halogenide nur diese Reaktion fördern. Daß Bindon autoxydabel ist, ist schon früher gezeigt worden⁴⁾; gleichzeitig mit der näheren Durchforschung der Autoxydation des Bindons sollen auch diese Fälle genauer untersucht werden.

Die neu dargestellten Ester sind gelbe, krystallinische Substanzen, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Alkyl-bindonen sehr ähnlich

¹⁾ G. Wanag, B. 68, 408 [1935].

²⁾ vergl. z. B. A. Sonn, B. 65, 1865 [1932] und dort zitierte Literatur.

³⁾ G. Wanag, A. 494, 108 [1932]; 510, 280 [1934].

⁴⁾ G. Wanag, Latvijas Universitātes raksti. Acta Universitatis Latviensis, chem. Ser. 2, 186 [1931].

sind. So gibt z. B. der Bindonyl-essigsäure-äthylester, analog dem Methylbindon, mit Anilin in Eisessig eine grüne Färbung, während die höheren Homologen diese Reaktion nicht zeigen. Die Schmelzpunkte der neuen Ester sind niedriger als die des Bindons und auch niedriger, als die der entsprechenden Alkylbindone.

Das bewegliche Wasserstoffatom der neuen Ester ist, ebenso wie bei Alkylbindonen, leicht durch Halogene, Nitrogruppen usw. ersetzbar. Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen erwiesen sich auch besonders geeignet die leicht darstellbaren und gut kristallisierenden Nitroderivate.

Die neuen Ester kann man zu freien Säuren verseifen. Diese sind gelbe, krystallinische Substanzen mit hohen Schmelzpunkten, ziemlich schwer löslich in verschiedenen Lösungsmitteln. In Alkalien lösen sie sich leicht mit derselben braunroten Farbe, wie die entsprechenden Ester. Die Bindonyl-essigsäure gibt mit Anilin in Eisessig eine grüne Färbung, ebenso wie ihr Ester; die anderen Säuren geben diese Färbung nicht.

Bei Versuchen, den Brombindonyl-essigsäure-äthylester (I, $X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) zur freien Säure zu verseifen, entsteht ein Produkt, welches weder Brom, noch eine Carboxylgruppe enthält. Es ist denkbar, daß die freie Säure gleichzeitig Bromwasserstoff und Kohlensäure verliert und in Methylenbindon (III) übergeht. Eine Verbindung mit der Formel des Methylenbindons ist bereits zweimal in der Literatur beschrieben^{5) 6)}, wenn auch von ein und demselben Autor, doch jedesmal mit anderen Eigenschaften, wobei der Verfasser keine Stellung zur Frage nimmt, welche von diesen Verbindungen das wahre Methylenbindon ist. Das von mir dargestellte Produkt weicht in seinen Eigenschaften von diesen beiden Verbindungen ab. Es scheint, daß bei der Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure gleichzeitig eine Isomerisation stattfindet, wobei der 5-gliedrige Ring zu einem 6-gliedrigen erweitert wird und ein Derivat des α -Naphthochinons (IV) entsteht. Die Ring-Erweiterung von Indandion- zu Naphthalin-Derivaten ist eine ziemlich verbreitete Erscheinung⁷⁾, die Ring-Erweiterung von Bindon-(Anhydro-bis-indandion)-Derivaten ist meines Wissens aber noch niemals beobachtet worden, deshalb scheint es interessant, diese Fälle näher zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

Bindonyl-essigsäure-äthylester (I, $X = \text{H}$, $R = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

20 g Bindon, 15 g Chlor-essigsäure-äthylester, 20 g Kaliumcarbonat und 200 ccm Äthylalkohol kocht man unter Rückfluß, bis die Reaktion auf Bindon verschwunden ist (etwa 0.5 ccm Reaktionsflüssigkeit vermischt man mit 3—5 ccm Eisessig, gibt ein Tröpfchen Anilin zu und erwärmt; bei Gegenwart von Bindon färbt sich die Flüssigkeit blau). Dauer der Reaktion etwa 8 Stdn. Dann saugt man ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Am anderen Tage wird nochmals filtriert, um einen geringen braunen, harzigen Niederschlag zu beseitigen, und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert. Man läßt einige Zeit unter Schütteln stehen und saugt dann ab.

⁵⁾ M. Jonescu, B. **60**, 1234 [1927].

⁶⁾ M. Jonescu u. H. Slusanschi, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 1554 [1932].

⁷⁾ Z. B. D. Radulescu u. Gh. Gheorgiu, B. **60**, 186 [1927]; A. Hantzsch u. E. Czapp, B. **63**, 566 [1930]; G. Gheorghiu, C. **1934** I, 2926 u. a.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man ein bräunliches Pulver, das bei nochmaligem Umlösen aus demselben Mittel sich in gelben, feinen Nadeln ausscheidet. Schmp. 109°. Ausbeute etwa 15 g. Besitzt der Bindonyl-essigsäure-äthylester nicht den richtigen Schmelzpunkt, oder ist er grünlich gefärbt, so kann man ihn durch Lösen in Kaliumcarbonat, genau wie Methylbindon¹), reinigen.

4.92 mg Sbst.: 13.16 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₅ (360.1). Ber. C 73.31, H 4.48. Gef. C 72.95, H 4.64.

Brom-bindonyl-essigsäure-äthylester (I, X = Br, R = CH₂.COOC₂H₅).

5 g Bindonyl-essigsäure-äthylester löst man in 35 ccm Chloroform, fügt 1.5 ccm Brom zu und kocht unter Rückfluß, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff beendet ist (etwa 2 Stdn.). Dann destilliert man alles Chloroform auf dem Wasserbade ab und krystallisiert die zurückbleibende, sehr zähe Masse zuerst aus Alkohol und dann aus Eisessig um. Orangegelbe, schmale, lange Täfelchen, Schmp. 153°. Ausbeute 4.5 g.

0.1969, 0.1600 g Sbst.: 0.0840, 0.0678 g AgBr.

C₁₁H₁₅O₅Br (439). Ber. Br 18.21. Gef. Br 18.15, 18.03.

Der Brom-bindonyl-essigsäure-äthylester ist gegen Natriumhydroxyd in der Kälte beständig, beim Erwärmen färbt sich die Lösung allmählich rot. In Pyridin löst er sich mit intensiv roter Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare, rote Lösung.

Nitro-bindonyl-essigsäure-äthylester (I, X = NO₂, R = CH₂.COOC₂H₅).

2 g Bindonyl-essigsäure-äthylester löst man in 10 ccm Eisessig und gibt zur siedenden Lösung auf einmal eine Mischung von 2 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Eisessig hinzu. Es entweichen kleine Mengen von Stickstoffoxyden. Nach dem Erkalten und Stehen scheidet sich allmählich ein gelber Niederschlag ab (1.2 g). Nach Umkrystallisieren aus Äthylalkohol feine, gelbe, glänzende Nadeln, Schmp. 154—155°. Ausbeute 0.9 g. Durch Verdünnen des Eisessig-Filtrats mit Wasser kann man den Rest des Nitro-bindonyl-essigsäure-äthylesters ausscheiden (0.8 g) und ihn nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol auch rein erhalten (0.5 g). Schmp. 153—154°.

5.32 mg Sbst.: 0.159 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₁H₁₅O₅N (405.1). Ber. N 3.46. Gef. N 3.46.

In Pyridin löst sich Bindonyl-essigsäure-äthylester mit gelber Farbe, in Natronlauge beim Erwärmen allmählich mit braunroter Farbe; in Natriumalkoholat rasch mit derselben Farbe.

Bindonyl-essigsäure (I, X = H, R = CH₂.COOH).

a) Verseifung in saurer Lösung: 2 g Bindonyl-essigsäure-äthylester löst man in 30 ccm Eisessig, gibt 6 ccm konz. Salzsäure zu und erwärmt unter Rückfluß. Nach etwa 12 Stdn. läßt man erkalten, saugt das ausgeschiedene Krystallpulver ab und löst es aus Eisessig um. Gelbe sechsseitige Tafeln. Schmp. 242—244°. Ausbeute 1.4 g.

5.08 mg Sbst.: 13.42 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₅ (332.1). Ber. C 72.27, H 3.64. Gef. C 72.05, H 3.75.

b) Verseifung in alkalischer Lösung. 2 g Bindonyl-essigsäure-äthylester löst man in 20 ccm Methylalkohol, gibt eine Lösung von 2—3 g

Natriumhydroxyd in 15 ccm Methylalkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbade unter Rückfluß 18—20 Stdn. Dann fügt man konz. Salzsäure im Überschuß zu und krystallisiert den ausgeschiedenen gelben Niederschlag aus Eisessig um. Schmp. 242—244°. Ausbeute 1.4 g.

4.98 mg Sbst.: 13.16 mg CO₂, 1.50 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₅ (332.1). Ber. C 72.27, H 3.64. Gef. C 72.07, H 3.37.

Die Versuche, Bindonyl-essigsäure direkt aus Bindon und Chlor-essigsäure in Äthylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu erhalten, waren erfolglos.

Indandionylen- α -naphthochinon (IV) (?).

Die Verseifung des Brom-bindonyl-essigsäure-äthylesters führt man aus mit konz. Salzsäure in Eisessig, ebenso wie beim Bindonyl-essigsäure-äthylester. Nach etwa 8-stdg. Kochen läßt man erkalten, saugt ab und krystallisiert aus viel Eisessig oder wenig Pyridin um. Gelbe Stäbchen, Schmp. 310—312°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit kirschroter Farbe, in Pyridin mit gelber; unlöslich in Natriumalkoholat. Reduziert man eine Lösung des Indandionylen- α -naphthochinons in Eisessig mit Zinkstaub und gießt etwas von dem Filtrat in konz. Schwefelsäure, so färbt sich die letztere violettblau. An echten Bindon-Derivaten ist diese Erscheinung bisher noch nicht beobachtet worden, während z. B. Truxenchinon (Tribenzoylebenzol), welches durch Auto-kondensation des Bindons entsteht⁶⁾, wobei sich ein neuer Benzolring bildet, dieselbe Reaktion zu zeigen scheint.

5.127 mg Sbst.: 14.972 mg CO₂, 1.400 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 79.69, H 3.52. Gef. H 79.65, H 3.07.

α -Bindonyl-propionsäure-äthylester (I, X=H, R=CH(CH₃)).COOC₂H₅).

Dargestellt genau wie der Bindonyl-essigsäure-äthylester aus 10 g Bindon, 10 g α -Brom-propionsäure-äthylester, 5 g Kaliumcarbonat und 150 ccm Äthylalkohol. Dauer der Reaktion etwa 23 Stdn. Schmp., nach 2-maligem Krystallisieren aus Äthylalkohol, 126—127°. Gelbes, feinkrystallinisches Pulver. Ausbeute 8 g.

5.36 mg Sbst.: 14.50 mg CO₂, 2.34 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₄ (374.1). Ber. C 73.77, H 4.85. Gef. C 73.78, H 4.89.

α -[Nitro-bindonyl]-propionsäure-äthylester (I, (X = NO₂, R = CH(CH₃)).COOC₂H₅).

Zu der siedenden Lösung von 0.8 g α -Bindonyl-propionsäure-äthylester in 3 ccm Eisessig gibt man auf einmal eine Mischung von 1 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Eisessig hinzu. Am nächsten Tage verdünnt man mit Wasser und krystallisiert den ausgeschiedenen Niederschlag aus Äthylalkohol um. Gelbe Schuppen, Schmp. 154—155°. Ausbeute 0.5 g. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung dem Nitro-bindonyl-essigsäure-äthylester.

5.32 mg Sbst.: 0.159 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₃H₁₇O₇N (419.2). Ber. N 3.34. Gef. N 3.39.

⁶⁾ vergl. W. M. Fischer u. A. Cirulis, B. 65, 1852 [1932].

α -Bindonyl-propionsäure (I, X = H, R = CH(CH₃).COOH).

Dargestellt durch Verseifung des Esters mit konz. Salzsäure in Eisessig genau wie die Bindonyl-essigsäure. Reinigung durch Umlösen aus Eisessig. Gelbes Pulver, Schmp. 230°.

5.917 mg Subst.: 15.880 mg CO₂, 2.159 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₃ (346.1). Ber. C 72.81, H 4.08. Gef. C 73.19, H 4.08.

Bindonyl-phenyl-essigsäure-äthylester (I, X = H,
R = CH(C₆H₅).COOC₂H₅).

Dargestellt genau wie Bindonyl-essigsäure-äthylester aus 6 g Bindon, 6 g Phenyl-brom-essigsäure-äthylester, 4 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Äthylalkohol. Dauer der Reaktion etwa 15 Stdn. Gelbes, kristallinisches Pulver (aus Eisessig). Schmp. 153°. Ausbeute 4 g.

5.44 mg Subst.: 15.40 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₃ (436.16). Ber. C 77.04, H 4.62. Gef. C 77.38, H 4.53.

[Nitro-bindonyl]-phenyl-essigsäure-äthylester (I, X = NO₂,
R = CH(C₆H₅).COOC₂H₅).

Dargestellt wie der α -[Nitro-bindonyl]-essigsäure-äthylester. Reinigung durch Umlösen aus Äthylalkohol. Gelbe, quadratische oder rhombische Tafeln. Schmp. 158—159°.

5.46 mg Subst.: 0.147 ccm N (20°, 755 mm).

C₂₀H₁₉O₃N (481.2). Ber. N 2.91. Gef. N 3.12.

Bindonyl-phenyl-essigsäure (I, X = H, R = CH(C₆H₅).COOH).

Dargestellt durch Verseifung des Esters mit konz. Salzsäure in Eisessig, genau wie die Bindonyl-essigsäure. Reinigung durch Umlösen aus Eisessig, Nitro-benzol oder Benzylacetat. Gelbe, quadratische Täfelchen. Schmp. 234°.

5.36 mg Subst. (aus Eisessig): 14.98 mg CO₂, 1.80 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₃ (408.1). Ber. C 76.45, H 3.94. Gef. C 76.22, H 3.76.

Bindon und Chlor-malonsäure-äthylester.

Der Kondensations-Versuch der beiden obengenannten Verbindungen wurde genau wie bei der Darstellung des Bindonyl-essigsäure-äthylesters ausgeführt. Dauer der Reaktion etwa 12 Stdn. Nach Ansäuern erhielt man eine braune, harzige Masse; sie löst sich in wenig Eisessig auf, bald aber scheidet sich ein braungelber Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen schwärzt, ohne zu schmelzen. In Eisessig löst sich der erhaltene Niederschlag nicht merklich, beim Kochen färbt sich aber die Flüssigkeit blauviolett, und beim Erkalten scheiden sich die charakteristischen rhombischen Krystalle des *trans*-Bis-bindonylens aus. Der braungelbe Niederschlag scheint ein ziemlich unbeständiges Hydrat des Bis-bindonylens zu sein, das schon früher beobachtet worden ist⁹⁾. Zur Charakterisierung wird dieser Niederschlag mit

⁹⁾ G. Wanag, Latvijas Universitātes raksti. Acta Universitatis Latviensis, chem. Ser. 2, 213 [1931].

Benzylacetat gekocht, bis die Lösung rein blauviolett geworden ist, und filtriert; das ausgeschiedene *trans*-Bis-bindonylen (II) wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen¹⁰⁾.

5.100 mg Sbst.: 14.834 mg CO₂, 1.451 mg H₂O.

C₃₆H₁₆O₆. Ber. C 79.39, H 2.96. Gef. C 79.33, H 3.21.

Hrn. Arnold Lode, der bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich war, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

33. Roland Scholl und Sigfrid Hass: Über 6.7-Benzoylen- β , β' -benzofurane aus 1.5-Diaroyl-anthrachinonen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1935.)

Unsere Kenntnis der 6.7-Benzoylen- β , β' -benzofurane (IV) ist auf Vertreter beschränkt, in denen R' = Aryl, R'' = H oder CH₃ und R''' = H darstellen, Vertreter, die aus 1-Aroyl- und 2-Methyl-1-royl-anthrachinonen über deren Dihydroverbindungen vom Typus II durch Abspaltung von Wasser entstehen¹⁾. Für die Weiterführung dieser Untersuchungen erschien es reizvoll, festzustellen, welchen Verlauf die Reaktion bei 1.5-Diaroyl-anthrachinonen nimmt, ob sie durch die Nachbarschaft des in Stellung 5 befindlichen Aroyls zum Carbonyl in 10 in andere Bahnen gelenkt wird oder zur Bildung eines zweiten Furankernes führt. Wir können keine dieser Fragen bejahen, haben vielmehr festgestellt, daß das Aroyl in 5 unter normalen Bedingungen ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, müssen aber hinzufügen, daß wir bei unseren Versuchen aus äußeren Gründen nicht allen Möglichkeiten nachgegangen sind.

Behandelt man das den Ausgangspunkt unserer Versuche bildende, weil leicht zugängliche, blaßgelbe 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Kupfer- oder Aluminium-Pulver, so entsteht, wie bei den 1-Aroyl- und 2-Methyl-1-royl-anthrachinonen¹⁾ durch Anhydrierung und Cyclisierung des primär gebildeten Oxanthrone II eine satt grüne Lösung, aus der Wasser das dunkel violettblaue 6.7-Benzoylenbenzofuren IV ausscheidet. Dieser direkte Weg führt aber zu keinem reinen Produkt. Um ein solches zu erhalten, muß man auch hier das Oxantron in reiner Form absondern, was durch Kochen des 1.5-Di-xyloyl-anthrachinons in mäßig verdünntem Alkohol mit Na₂S₂O₄ geschieht. Das Oxantron ist eine gelbe, recht luft-beständige Verbindung. Es setzt sich im Schmelzfluß und in organischen Mitteln, nach dem Farbenumschlag zu urteilen rasch, ins Gleichgewicht mit dem roten, luft-empfindlichen Anthrahydrochinon I. Auf Ton gibt es einen roten, luft-empfindlichen Strich. Es entsteht also anscheinend durch Druck eine feste Lösung der beiden Desmotropen. Durch heiße 5-proz. Lauge wird das Oxantron zum Anthrahydrochinon isomerisiert, das ein braunrotes, wahrscheinlich primäres, und ein grünes, wahrscheinlich sekundäres (vielleicht innerkomplexes), Natriumsalz bildet (kalte rote und

¹⁰⁾ vergl. I. c., S. 223 oder A. 510, 284 [1934].

¹⁾ B. 66, 516 [1933], 67, 1920 [1934].