

C₃ (19.2 g Basen) wurde gleichfalls in reichlich Äther gelöst und durch fraktionierte Ausschüttelung mit gesättigter NaCl-Lösung, welche jeweils mit einer bestimmten Menge HCl versetzt war, in Fraktionen zerlegt. Die letzte dieser Fraktionen, C₃X, lieferte 0.85 g eines bei 167—168° schmelzenden Pikrates, das im Gemisch mit dem Pikrat des 2.3'-Dipyridyls, das wir aus *l*-Anabasin (aus technischem Anabasinsulfat durch fraktionierte Destillation) gewannen, keine Depression ergab. Zur Sicherung der damit wahrscheinlich gemachten Identität unserer Tabakbase mit dem 2.3'-Dipyridyl haben wir aus beiden Verbindungen die Trinitro-*m*-kresolate dargestellt, welche bei 190—191° schmolzen. Auch ihr Gemisch schmolz bei der gleichen Temperatur.

444. Jerzy Suszko und Ludwik Wójcinski: Über einige Umwandlungen des Phthalyl-malonsäure-esters.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Poznań, Polen.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1936.)

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß Naphthalyl-malonsäure-ester unter dem Einfluß von kalter konz. Schwefelsäure mit sehr guter Ausbeute in *peri*-Naphthindandion-carbonsäure-ester übergeht¹). Da uns diese Umwandlung zunächst etwas befremdend erschien, glaubten wir auch das Verhalten des einfacher gebauten Phthalyl-malonsäure-esters gegenüber Schwefelsäure untersuchen zu müssen. Irgend welche Angaben hierüber, auch nur andeutungsweise, waren in der Literatur nicht aufzufinden.

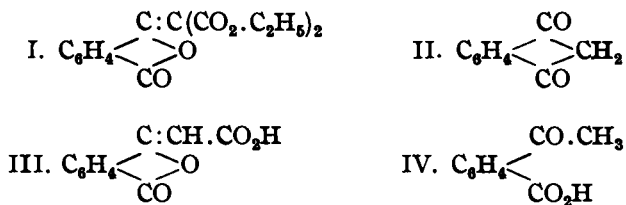
Ein Vorversuch lehrte, daß entgegen unseren Erwartungen der Phthalyl-malonester gegen konz. Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen (12—15°) ziemlich resistent ist. Wenigstens konnte nach 12-stdg. Einwirkung außer unverändertem Ester kein Umwandlungsprodukt in nennenswerter Menge isoliert werden. Als aber die Lösung des Phthalyl-malonesters (I) in konz. Schwefelsäure bei 80° gehalten wurde, erfolgte unter Gasentwicklung allmählich eine Umwandlung zum 1.3-Diketo-hydrinden (Indandion-(1.3)) (II). Daneben fanden wir im Reaktionsgemisch auch Anhydro-bis-indandion (Bindon) und Truxenchinon. Die Entstehung des Chinons ist auf Sekundärreaktionen zurückzuführen, da bekanntlich Indandion durch konz. Schwefelsäure unter sukzessiver Wasser-Abspaltung²) leicht di- bzw. trimerisiert wird.

Um diese weitergehenden Umwandlungen hintanzuhalten, haben wir konz. Schwefelsäure auf Phthalyl-malonester bei niedrigeren Temperaturen einwirken lassen. Tatsächlich ließ sich die Reaktion so leiten, daß nach Umsetzung des gesamten Ausgangsmaterials das gebildete Indandion unverändert blieb. Daneben erschien aber wieder ein neues Reaktionsprodukt, und zwar die Phthalyl-essigsäure (III). Die Ausbeute an dieser Säure wuchs mit fallender Temperatur, wogegen diejenige an Indandion sukzessive abnahm.

Aus diesen Beobachtungen schlossen wir, daß der Übergang des Phthalyl-malonsäure-esters in das Indandion über die Phthalyl-essigsäure erfolgt. Diese Auffassung erschien uns umso einleuchtender, als bereits S. Gabriel

¹) J. Suszko u. M. Wdowicki, Bull. Acad. Polon. 1936, 293.

²) W. Wislicenus u. A. Kötze, A. 252, 72 [1889]; W. Wislicenus u. F. Reitzenstein, A. 277, 362 [1893].



und A. Michael³⁾ durch Einwirkung großer Mengen konz. Schwefelsäure auf Phthalyl-essigsäure zum Truxenchinon gelangten. In Übereinstimmung damit konnten wir auch feststellen, daß es bei 80° gleichgültig ist, ob man zur Reaktion mit konz. Schwefelsäure Phthalyl-malonsäure-ester oder Phthalyl-essigsäure verwendet. In beiden Fällen entstehen nach gleicher Versuchsdauer Indandion, Bindon und Truxenchinon in nahezu quantitativ gleichem Verhältnis nebeneinander.

Als aber dieselbe Reaktion mit Phthalyl-essigsäure bei niedrigerer Temperatur ausgeführt wurde, blieb die Ausbeute an Indandion hinter der aus dem Parallelversuch mit Phthalyl-malonsäure-ester weit zurück. Der größte Teil der Phthalyl-essigsäure konnte aus dem Reaktionsgemisch unverändert zurückgewonnen werden. Somit kann bei der Umwandlung des Phthalyl-malonesters zum Indandion die Phthalyl-essigsäure kaum als Zwischenprodukt angesehen werden. Sie ist vielmehr ein Nebenprodukt, das allerdings auch, und zwar unabhängig, weiter zum Indandion verändert wird.

Wieder anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man auf Phthalyl-malonsäure-ester verdünntere Schwefelsäure zur Einwirkung bringt. Bei Anwendung von 75-proz. Säure läßt sich Indandion im Reaktionsgemisch kaum noch nachweisen, wohl aber die Phthalyl-essigsäure. Daneben entstehen Phthalsäure und bemerkenswerterweise auch Acetophenon-*o*-carbonsäure (IV). Offenbar gewinnen dabei hydrolysierende Kräfte die Oberhand. Die Temperatur muß allerdings höher, auf Siedehitze, gehalten werden. Dann kann sich auch die Ausbeute an Acetophenon-*o*-carbonsäure mitunter befriedigend gestalten.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß bei Verwendung der Schwefelsäure-Konzentrationen von 50% abwärts auch die Phthalyl-essigsäure aus den Reaktionsprodukten verschwindet. Außer etwa unverändertem Ausgangsester findet man nur Acetophenon-*o*-carbonsäure und Phthalsäure — die letzte allerdings in wechselnden, schwer reproduzierbaren Ausbeuten. Die Ursache liegt in der Art der Aufarbeitung, daneben spielen zufällige Einflüsse eine Rolle.

Beschreibung der Versuche.

Indandion, Bindon und Truxenchinon.

1 Gew.-Tl. Phthalyl-malonsäure-ester wurde mit 10 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure (d 1.84) versetzt und auf 80° erwärmt. Die anfangs grünlich-gelbe Lösung wurde allmählich rot, wonach sie reichlich Gasblasen auszuscheiden begann. Nach 80 Min. war die Gasentwicklung nahezu beendet. Der Versuch wurde unterbrochen und die erkaltete Flüssigkeit in 50 Tle.

³⁾ B. 10, 1557 [1877].

Wasser gegossen. Sofort fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde.

Untersuchung des Filtrates: Die orange-gelbe Flüssigkeit wurde mit Äther (in anderen Versuchen mit Chloroform) erschöpfend ausgeschüttelt, wonach sie nahezu farblos wurde. Die vereinigten Extrakte wurden nach Entfernung des Lösungsmittels aus Alkohol krystallisiert. Lange, hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 129—131° (unt. Zers.); bereits bei 95—100° wurde Entwicklung violetter Dämpfe und später Bildung eines grünen Sublimates beobachtet. Durch dieses Verhalten wurde die Substanz als 1.3-Diketo-hydrinden erkannt. Die daraus nach J. Wislicenus⁴⁾ dargestellte Isonitroso-Verbindung bildete dreieckige Plättchen, die erwartungsgemäß bei 197—198° (unt. Zers.) schmolzen.

Untersuchung des Niederschlags: Der dunkle Rückstand wurde nach St. Kostanecki und L. Łączkowski⁵⁾ mit warmer Natronlauge behandelt. Ein Teil ging mit rotvioletter Farbe in Lösung und wurde aus dem Filtrat durch Ansäuern wiedergewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbe, würfelartige Krystalle vom Schmp. 203—205° (unt. Zers.) erhalten, die in allen Eigenschaften mit Anhydro-bis-indandion übereinstimmten.

Der in Alkalien unlösliche Anteil des Niederschlages war grün und behielt diese Farbe auch nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin. Er erwies sich als Truxenchinon, das nach wiederholtem Umlösen aus Benzol in Form hellgelber, haarähnlicher Krystalle vom Schmp. 423—425° (unt. Zers.) erhalten wurde, während G. Ferrera und A. Vaccarino⁶⁾ etwa 427° fanden. Auch die Orangefärbung der Substanz mit konz. Schwefelsäure stimmt mit den Angaben früherer Forscher⁵⁾ überein.

Bei Verwendung von Phthalyl-essigsäure an Stelle von Phthalyl-malonsäure-ester wurden die Reaktionsprodukte nach dem gleichen Schema isoliert und identifiziert.

Indandion und Phthalyl-essigsäure.

Phthalyl-malonsäure-ester wurde mit konz. Schwefelsäure (je 1 Gew.-Tl. Ester und 10 Vol.-Tle. Säure) bei 3 verschiedenen Temperaturen (35°, 50° und 75°) konstant gehalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel in allen Versuchen ein gelblicher Niederschlag aus, der aus Eisessig krystallisiert wurde. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 278—280° (unt. Zers.) und zeigten sich in allen Eigenschaften als mit Phthalyl-essigsäure identisch.

Die verdünnten schwefelsauren Mutterlaugen wurden mit Chloroform ausgeschüttelt. In den Auszügen wurde Indandion gefunden.

Phthalyl-essigsäure, Acetophenon-*o*-carbonsäure und Phthal-säure.

1 Gew.-Tl. Phthalyl-malonsäure-ester und 15 Vol.-Tle. 75-proz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade auf 90—95° unter öfterem Schütteln erwärmt. Als nach 35—40 Min. die letzten Reste Ester in Lösung gegangen waren, wurde der Versuch unterbrochen. Durch Zusatz von 25 Tln.

⁴⁾ A. 246, 347 [1888].

⁵⁾ B. 30, 2143 [1897].

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 39, I, 1 [1909].

Wasser zu der orangefarbenen Flüssigkeit wurde ein gelblicher Niederschlag erhalten, der nach üblicher Reinigung als Phthalyl-essigsäure (Blätter vom Schmp. 278—280°) erkannt wurde.

Die grünlichgelben, wäßrig-sauren Mutterlaugen wurden mit viel Äther ausgezogen. Schon beim Einengen der ätherischen Lösung wurde Krystallabscheidung beobachtet. Nach Abtreiben des Lösungsmittels wurde eine weiße, mit wenig Öl durchsetzte Substanz erhalten, die mit kaltem Äther verrieben wurde. Dabei ging ein Teil der Krystalle mit öligen Verunreinigungen in Lösung. Der weiße ungelöst gebliebene Rückstand erwies sich als Phthalsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in verschlossener Capillare bei 190—191° schmolz.

Aus der ätherischen Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen längliche Platten aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 114—116° schmolzen. Die Schmelztemperatur, sowie andere Eigenschaften charakterisieren den Körper als Acetophenon-*o*-carbonsäure.

In anderen Versuchen wurde 50- bzw. 20-proz. Schwefelsäure im Verhältnis von 50 Vol.-Tln. auf 1 Gew.-Tl. Ester verwendet. Nach der zuletzt beschriebenen Aufarbeitung ließ sich nur noch Acetophenon-*o*-carbonsäure in Gegenwart von Phthalsäure, oder Acetophenon-*o*-carbonsäure allein (neben wenig Öl) nachweisen.

Zur Orientierung sind die Versuche mit annähernden Ausbeuteangaben in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

A) Versuche mit Phthalyl-malonsäure-ester. B) Versuche mit Phthalyl-essigsäure.

Angew. H ₂ SO ₄	Temp. °	Ver- suchs- dauer	Ausbeute an:					
			Phthal- säure	Aceto- phenon- <i>o</i> -carbons.	Phthalyl- essigs.	Indan- dion	Bindon	Truxen- chinon
A)								
konz.	80	80 Min.	—	—	—	42 %	zusammen 44 %	
„	75	50 „	—	—	25 %	65 %	—	—
„	50	6 Stdn.	—	—	46 %	47 %	—	—
„	35	25 „	—	—	51 %	41 %	—	—
75 %	90	40 Min.	zusammen etwa		60 %	—	—	—
50 %	Koch- temp.	6 Stdn.	?	70 %	—	—	—	—
50 %	90	11 „ 7)	?	wenig	—	—	—	—
20 %	Koch- temp.	5 „	zusammen 90 %		—	—	—	—
B)								
konz.	80	80 Min.	—	—	—	42 %	zusammen 46 %	
„	50	6 Stdn. ⁸⁾	—	—	—	26 %	—	—

7) ...75 % unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

8) ...66 % unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.